

БКФ

Берклевский
Курс
Физики

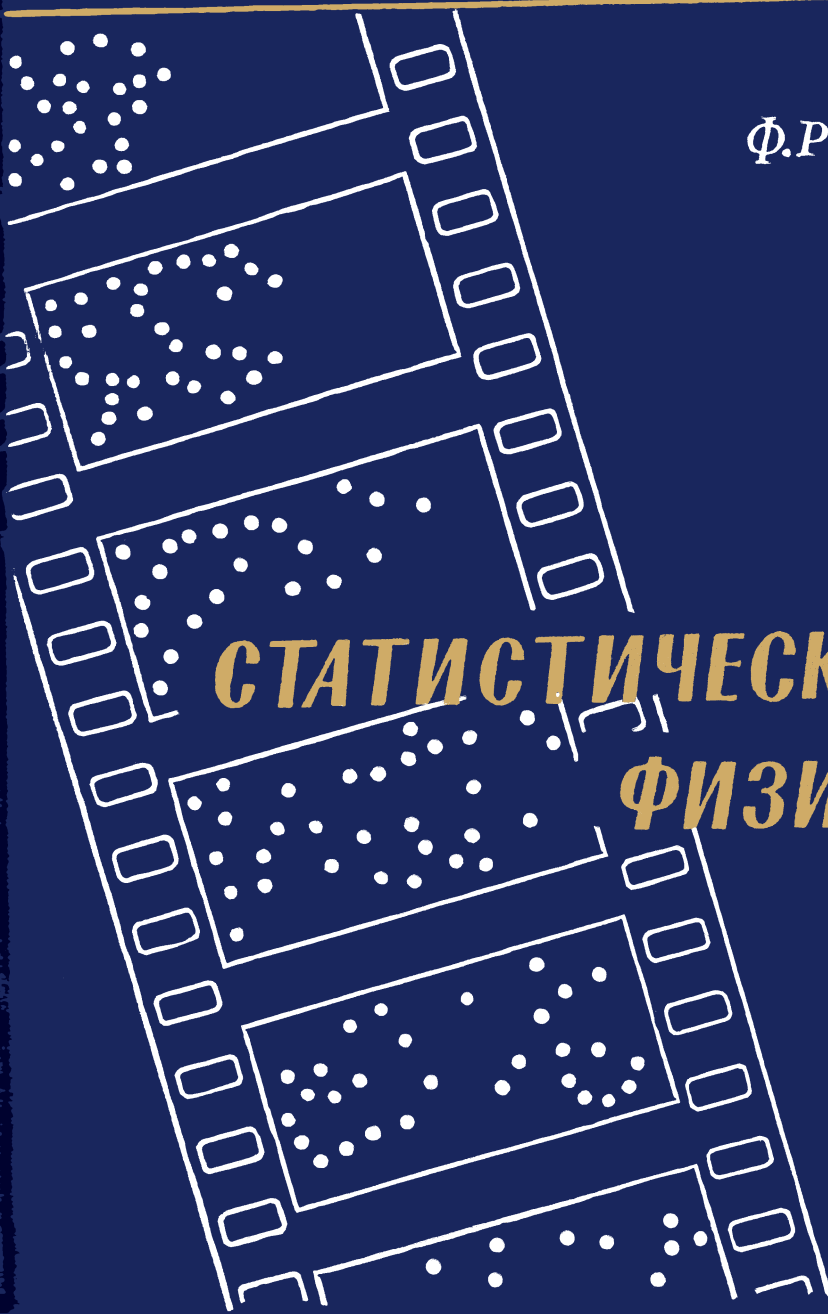
том V

Ф.РЕЙФ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА



*Берклевский
Курс
Физики*

ТОМ V

Ф. РЕЙФ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

Перевод с английского
под редакцией

А. И. ШАЛЬНИКОВА и А. О. ВАЙСЕНБЕРГА



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1986

ББК 22.3
Р35
УДК 53 (053.8)

РЕЙФ Ф. Статистическая физика: Учеб. руковод. Пер. с англ./Под ред. А. И. Шальникова и А. О. Вайсенберга.— 3-е изд., испр.— М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.— (Берклевский курс физики).— 336 с., ил.

Пятый том общего курса физики, созданного в Калифорнийском университете для подготовки физиков и инженеров. Более строго, интересно и наглядно, чем это возможно при традиционном порядке изложения, рассмотрены вопросы статистической физики, кинетики и термодинамики различных систем. Приведено большое число примеров и задач. Обновлены терминология и наименования единиц физических величин.

Для физических, физико-технических и инженерно-физических специальностей вузов; может быть полезно преподавателям физики в высшей и средней школах.

Фредерик Рейф

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Серия «Берклевский курс физики»

Редактор *Н. А. Михалина*

Художественный редактор *Т. Н. Кольченко*

Технический редактор *С. Я. Шкляр*

Корректоры *О. А. Сигал, Н. Д. Дорохова*

ИБ № 12933

Сдано в набор 04.11.85. Подписано к печати 29.04.86. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага для глубокой печати. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 21. Усл. кр.-от. 21. Уч.-изд. л. 24,13. Тираж 21 500 экз. Заказ № 1790. Цена 1 р. 10 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени
МПО «Первая Образцовая типография» имени А. А. Жданова
Союзполиграфпрома, при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
113054 Москва, Валовая, 28

Отпечатано во 2-й типографии издательства «Наука». Тип. зак. 2627. 121099 Москва Г-99,
Шубинский пер., 6.

Р 1704010000—088
053 (02)-86 125-86

© Mc Graw-Hill Book Co., 1968
© Издательство «Наука».
Главная редакция
физико-математической литературы.
Перевод на русский язык,
1972, 1977, 1986

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода курса	5
Предисловие редактора перевода V тома	6
Из предисловия к Берклеевскому курсу физики	7
Из предисловия к V тому	9
Указания для преподавателей и студентов	11
Г л а в а 1. Характерные особенности макроскопических систем	15
1.1. Флуктуации в состоянии равновесия (17). 1.2. Необратимость и приближение к равновесию (26). 1.3. Дополнительные примеры (37). 1.4. Свойства равновесного состояния (40). 1.5. Теплота и температура (44). 1.6. Численные оценки (48). 1.7. Основные проблемы макроскопической физики (54). Сводка определений (59). Задачи (59).	
Г л а в а 2. Основные понятия теории вероятностей	63
2.1. Статистические ансамбли (63). 2.2. Основные соотношения между вероятностями (69). 2.3. Биномиальное распределение (71). 2.4. Средние значения (79). 2.5. Средние значения для системы спинов (84). 2.6. Непрерывные распределения вероятностей (91). Сводка определений (95). Основные формулы (96). Задачи (96).	
Г л а в а 3. Статистическое описание систем, состоящих из частиц	101
3.1. Перечисление состояний системы (102). 3.2. Статистический ансамбль (109). 3.3. Статистические постулаты (112). 3.4. Вычисление вероятностей (117). 3.5. Число состояний, доступных макроскопической системе (119). 3.6. Ограничения, равновесие и необратимость (125). 3.7. Взаимодействие между системами (130). Сводка определений (135). Основные формулы (136). Задачи (136).	
Г л а в а 4. Тепловое взаимодействие	139
4.1. Распределение энергии между макроскопическими системами (139). 4.2. Приближение к тепловому равновесию (145). 4.3. Температура (146). 4.4. Перенос небольшого количества теплоты (152). 4.5. Система в контакте с тепловым резервуаром (154). 4.6. Парамагнетизм (158). 4.7. Средняя энергия идеального газа (161). 4.8. Среднее давление идеального газа (167). Сводка определений (170). Основные формулы (171). Задачи (171).	
Г л а в а 5. Макроскопическая теория и макроскопические измерения	181
5.1. Определение термодинамической температуры (181). 5.2. Высокие и низкие термодинамические температуры (185). 5.3. Работа, внутренняя энергия и теплота (190). 5.4. Теплоемкость (196). 5.5. Энтропия (199). 5.6. Интенсивные и экстенсивные параметры (201). Сводка определений (202). Основные формулы (202). Задачи (203).	

Глава 6. Каноническое распределение в классическом приближении	209
6.1. Классическое приближение (209). 6.2. Максвелловское распределение скоростей (216). 6.3. Свойства максвелловского распределения (219). 6.4. Эффузия и молекулярные пучки (225). 6.5. Теорема о равномерном распределении (230). 6.6. Приложения теоремы о равномерном распределении (232). 6.7. Молярная теплоемкость твердых тел (235). Сводка определений (240). Основные формулы (240). Задачи (240).	
Глава 7. Общее термодинамическое взаимодействие	246
7.1. Зависимость числа состояний от внешних параметров (246). 7.2. Общие соотношения для состояния равновесия (251). 7.3. Применения к идеальному газу (256). 7.4. Основные положения статистической термодинамики (260). 7.5. Условия равновесия (264). 7.6. Равновесие между фазами (269). 7.7. Переход беспорядка в порядок (275). Сводка определений (282). Основные формулы (283). Задачи (283).	
Глава 8. Элементарная кинетическая теория процессов переноса	289
8.1. Средняя длина свободного пробега (290). 8.2. Вязкость и перенос импульса (294). 8.3. Теплопроводность и перенос энергии (301). 8.4. Самодиффузия и перенос молекул (304). 8.5. Электропроводность и перенос заряда (308). Сводка определений (310). Основные формулы (311). Задачи (311).	
Приложения	316
П.1. Распределение Гаусса (316). П.2. Распределение Пуассона (320). П.3. Флуктуации энергии (322). П.4. Столкновения молекул и давление газа (324).	
Математические замечания	327
М.1. Обозначения суммирования (327). М.2. Сумма геометрического ряда (327). М.3. Производная от $\ln n!$ для больших n (328). М.4. Значение $\ln n!$ для больших n (328). М.5. Неравенство $\ln x \leq x-1$ (329).	
М.6. Вычисление интеграла $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$ (330). М.7. Вычисление интегралов типа $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$ (331). М.8. Математические символы (332).	
Дополнительные задачи	332
Список литературы	335

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА КУРСА

Мы являемся свидетелями возникновения новых отраслей физики и все более глубокого проникновения ее во все области современной науки и техники. Возникает вопрос: как при этом правильно поставить преподавание общей физики, являющейся основой мировоззрения и специальных знаний будущего ученого и инженера? Что действительно важно понять и знать и чем можно пренебречь?

Вопросы об улучшении преподавания общего курса физики часто обсуждаются, однако принимаемые решения обычно не идут дальше очередного изменения программ. Одной из попыток создания современного курса общей физики были «Фейнмановские лекции по физике», получившие у нас заслуженное признание. Другая попытка радикального решения этой проблемы была предпринята в университете Беркли (США, Калифорния), где в 1961 г. был создан специальный комитет, состоявший из ученых, поставивших своей целью создание учебника нового типа. Первые два тома этого учебника (механика, электричество и магнетизм) вышли в 1965 г., в последние годы закончено издание трех остальных томов (волны, квантовая и статистическая физика). Кроме того, три небольшие книги содержат описание тридцати шести работ Берклеевской физической лаборатории, идейно связанной с новым общим курсом.

Создатели Берклеевского курса стремились изложить в учебнике классическую физику, органически связав ее с основными идеями специальной теории относительности, квантовой физики и статистики;— именно в этом-то и заключены основные достоинства учебника.

Курс предназначен не только для физиков, но и для будущих инженеров, химиков и биологов. Объем его значительно превосходит претензии даже физиков и оставляет поэтому как преподавателю, так и студенту большую свободу в выборе материала.

Следует отметить прекрасную организацию курса. Превосходные рисунки, большое количество задач различной трудности (часто из смежных с физикой областей), описание классических опытов и выдержки из оригинальных работ увеличивают ценность и привлекательность курса.

Инициатива перевода на русский язык Берклеевского курса физики в значительной степени принадлежит проф. С. П. Капице.

Мы уверены, что Берклеевский курс физики окажется интересным и полезным широкому кругу учащихся и преподавателей.

А. И. Шальников

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА V ТОМА

Автор последнего, пятого, тома Берклеевского курса физики — Фредерик Рейф, профессор университета в Беркли, известный работами в области экспериментальной физики твердого тела и низких температур. Пятый том Берклеевского курса соответствует курсу термодинамики и кинетической теории вещества, обычно излагаемому сразу после механики. Перенос столь фундаментальных и тонких вопросов в конец курса общей физики имеет много преимуществ. Действительно, к этому времени студент успевает ознакомиться с основными идеями строения атома и квантовой механики и приобретает, таким образом, хорошую основу для понимания статистической физики. Отказавшись от традиционного изложения, автор подробно и с большой ясностью рассматривает основные идеи статистической физики и на базе последней излагает основные термодинамические законы. Эта программа выполнена весьма последовательно и на высоком педагогическом уровне. Особенно следует отметить тщательное и подробное рассмотрение флуктуаций, понятия температуры, рисунки распределения частиц, полученные с помощью электронной вычислительной машины, и систематическое использование системы спинов для иллюстрации статистического поведения частиц.

Мы надеемся, что книга будет полезна студентам различных специальностей и заинтересует преподавателей.

А. О. Вайсенберг

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К БЕРКЛЕЕВСКОМУ КУРСУ ФИЗИКИ

Данный учебник представляет собой двухгодичный курс общей физики, предназначенный для студентов, специализирующихся в области исследовательской работы, а также и для будущих инженеров. Авторы желали представить классическую физику, насколько это возможно, в том виде, в каком она используется физиками-профессионалами, работающими на «переднем крае» исследований. Мы пытались создать курс, который акцентировал бы основные положения физики. Нашей особой задачей было естественное введение в курс классической физики идей специальной теории относительности, квантовой физики и статистической физики.

Курс предназначен для любого студента, изучавшего физику в средней школе. Математика, включающая математический анализ, должна проходиться одновременно с данным курсом.

В настоящее время в США создается несколько новых курсов физики. Мысль написать новый курс физики овладевает многими учеными-физиками, с одной стороны, благодаря успехам развития естественных и прикладных наук, с другой стороны, под влиянием того возросшего интереса к науке, который теперь существует в средней и высшей школе.

Основные идеи данного курса были сформулированы Ф. Моррисоном из Корнелльского университета и Ч. Киттелем во время обсуждения, имевшего место в конце 1961 г. Мы пользовались поддержкой Дж. Мэйса и его коллег из Национального фонда науки и У. Мишеля, тогдашнего председателя комиссии по преподаванию физики в колледжах.

Для ведения работы на первых стадиях был создан неофициальный комитет, в который вначале входили: Л. Альварец, У. Фреттер, Ч. Киттель, В. Найт, Ф. Моррисон, Э. Парселл, М. Рудерман и Дж. Захариас. Комитет впервые собрался в мае 1962 г. в Беркли; в это время им и была намечена предварительная принципиально новая схема построения курса физики. Ввиду занятости некоторых членов комитета его состав был изменен в январе 1964 г., и ныне комитет состоит из авторов настоящего учебника. Вклад других участников отмечен в предисловиях к отдельным томам.

Предварительный план и его концепции оказали большое влияние на окончательную разработку материала курса. План раскрывал в деталях темы и их соотношения, которые, как мы полагаем,

должны и могут быть преподнесены студентам начальных курсов, специализирующимся по исследовательскому либо инженерному профилю. В наши намерения никак не входило создавать курс, предназначенный лишь для одаренных студентов или студентов, прошедших предварительную подготовку. Мы намеревались представить принципы физики с единой и необычной точки зрения, и потому отдельные части курса могут показаться новыми не только студентам, но и преподавателям.

Курс состоит из пяти томов: I. Механика (Киттель, Найт, Рудерман). II. Электричество и магнетизм (Парселл). III. Волны (Крауфорд). IV. Квантовая физика (Вихман). V. Статистическая физика (Рейф). Авторы каждого тома были свободны выбирать стиль и метод изложения, которые казались наиболее подходящими для их предмета. Первоначальная разработка данного курса привела А. Портиса к мысли о создании нового практикума по классической физике, ныне известного как Берклеевская физическая лаборатория.

Может показаться, что в нашем курсе, излагающем основы физики, эксперименту уделено недостаточное внимание. Дело, однако, в том, что важнейшие эксперименты выполняются в лаборатории, которая создана специально для того, чтобы дополнить курс лекций.

*Ю. Комминс, Ф. Крауфорд, В. Найт, Ф. Моррисон,
А. Портис, Э. Парселл, Ф. Рейф, М. Рудерман,
Э. Вихман, Ч. Киттель (председатель)*

Беркли, Калифорния

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К V ТОМУ

Последний, пятый, том Берклеевского курса физики посвящен изучению больших (т. е. макроскопических) систем, состоящих из огромного числа атомов или молекул, и является введением к статистической механике, кинетической теории и термодинамике.

При рассмотрении материала автор не придерживался исторического подхода и отошел от традиционных методов изложения. Его целью было рассмотреть предмет с современной точки зрения и показать, с возможно большей ясностью и последовательностью, что главные идеи атомной теории образуют базу, которой достаточно для описания и предсказания основных свойств макроскопических систем.

Создавая эту книгу, автор имел в виду студента, который прошел курсы элементарной физики и строения атома и впервые приступает к статистической физике. Все изложение основано на единственном принципе, а именно на стремлении изолированной системы достичь состояния наименьшей упорядоченности. Хотя внимание сосредоточено на простейших системах, их рассмотрение производится с помощью весьма общих методов, имеющих широкое применение. Автор старался получить важнейшие соотношения наиболее быстрым и прямым путем, стремясь пробудить этим физическую интуицию читателя.

Автор подробно обсуждает физические идеи, не вдаваясь в математическую сторону проблемы, широко использует простые примеры для иллюстрации общих и абстрактных концепций, и постоянно производит численные оценки наиболее важных величин, с тем, чтобы связать теорию с реальным миром наблюдения и опыта.

Содержание этого тома тщательно отобрано, так как целью автора было рассмотреть наиболее фундаментальные идеи, которые необходимы не только будущему физiku, но и химику, биологу или инженеру. Указания для преподавателей и студентов являются путеводителем по книге. Необычный способ расположения материала объясняется тем, что макроскопическое и атомное рассмотрение явлений проводятся параллельно. Разумеется, такой подход ни в коей мере не лишает студента преимуществ традиционного способа изложения. В частности, следует отметить следующее:

1. Прочтя главу 7 (и даже пропустив главу 6), студент будет так же хорошо знаком с основными идеями и приложениями клас-

сической термодинамики, как если бы он следовал традиционным методам изучения. Его преимуществом будет, однако, лучшее понимание физического смысла энтропии и знакомство с методами статистической физики.

2. Автор старался показать, что в ряде случаев статистическая теория приводит к результатам, которые совершенно не зависят от микроскопической модели строения рассматриваемой системы. Этим подчеркивается общий характер законов классической термодинамики и их независимость от конкретных моделей.

Чтобы изучить эту книгу, студенту, кроме элементарных познаний в области классической механики и электромагнетизма, необходимо знакомство с основными атомными представлениями и понимание следующих идей квантовой механики: смысла квантовых состояний и уровней энергии, принципа неопределенностей Гейзенберга, волн де Бройля, спина и задачи о частицах в сосуде.

Математические требования не выходят за пределы умения вычислить производные и простые интегралы и знания рядов Тейлора. Любой студент, знакомый с основным содержанием предыдущих томов Берклеевского курса, будет хорошо подготовлен к изучению этого тома.

Как было сказано в начале предисловия, целью автора было сделать доступными начинающему студенту весьма сложные и тонкие понятия статистической физики. Эту цель легко сформулировать, но выполнить ее трудно. Книга потребовала от автора весьма значительных усилий, и он получит удовлетворение, если поставленная задача окажется выполненной.

Ф. Рейф

УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ И СТУДЕНТОВ

Организация книги. Книга состоит из трех основных частей.

Часть А. Предварительные замечания (главы 1 и 2).

Глава 1 (Характерные особенности макроскопических систем). Эта глава посвящена предварительному и качественному рассмотрению главных принципов, на которых основано изложение. Ее цель — познакомить студента с основными свойствами макроскопических систем и приучить его к соответствующему способу мышления.

Глава 2 (Основные понятия теории вероятностей). В этой главе довольно много математики, что связано с необходимостью ознакомить читателя с основными идеями теории вероятности. Предполагается, что студент встречается с этими идеями впервые. Через всю главу проходит идея ансамбля. Примеры имеют целью рассмотреть несколько физически важных ситуаций.

Изучение этих глав не требует много времени. Возможно, что некоторые студенты в какой-то мере знакомы с идеями первых двух глав. Автор советует, однако, не перепрыгивать через эти главы, а рассматривать их как необходимое введение.

Часть Б. Основы теории (гл. 3—5). Это центральная часть книги. С главы 3 начинается последовательное изложение основного содержания.

Глава 3 (Статистическое описание систем, состоящих из частиц). Здесь рассмотрен вопрос о статистическом описании системы, состоящей из большого числа частиц, и изложены основные постулаты статистической теории. К концу главы студент должен понять, что количественный подход к свойствам макроскопических систем основан на подсчете числа доступных состояний.

Глава 4 (Тепловое взаимодействие). Это центральная глава книги. Она начинается с исследования простой ситуации, когда взаимодействие двух систем осуществляется благодаря обмену теплом. Это исследование весьма быстро приводит, однако, к понятиям энтропии, термодинамической температуры и к каноническому распределению (больцмановскому множителю). К концу главы студент оказывается в состоянии перейти к практическим проблемам. Так, например, он может, исходя из основных принципов, вычислить парамагнитные свойства вещества или давление идеального газа.

Глава 5 (Макроскопическая теория и макроскопические измерения). В этой главе идеи теории получают практическое применение. Здесь обсуждается связь атомных представлений с макроскопическими измерениями и вопрос об экспериментальном определении таких величин, как термодинамическая температура и энтропия.

В условиях сильного недостатка учебного времени преподаватель может, без угрызений совести, ограничиться пятью рассмотренными главами. При этом студент будет хорошо знаком с термодинамической температурой, энтропией и больцмановским множителем, т. е. с основными идеями статистической механики и термодинамики. (Единственным термодинамическим результатом, пропущенным при этом, будет утверждение, что при квазистатическом адиабатическом процессе энтропия остается неизменной.) Автору кажется, что части А и Б книги отвечают определенному минимуму преследуемых им целей.

Часть В. Применение теории (гл. 6—8). Эта часть книги состоит из трех независимых глав, каждая из которых может быть изучена отдельно. Кроме того, при недостатке времени в каждой главе можно ограничиться рассмотрением нескольких первых параграфов. Такой способ изложения позволит преподавателю отобрать материал в соответствии со своими склонностями и с потребностями студентов. Седьмая глава имеет особое значение, так как в ней завершено изложение основных принципов термодинамики. В ней рассмотрены также некоторые применения теории, особенно важные для студентов-химиков и биологов.

Глава 6 (Каноническое распределение в классическом приближении). Здесь рассмотрены некоторые частные случаи применения канонического распределения, которые допускают классический подход. Основным содержанием главы является распределение Максвелла и теорема о равномерном распределении. В качестве примеров рассмотрены молекулярные пучки, разделение изотопов и удельная теплоемкость твердых тел.

Глава 7 (Общее термодинамическое взаимодействие). Она начинается с доказательства неизменности энтропии в адиабатическом и квазистатическом процессах. Этим завершается обсуждение термодинамических законов в их наиболее общей форме. Затем рассмотрены некоторые применения теории, имеющие большое значение: общие условия равновесия, включая свойства гиббсовской свободной энергии, равновесие между фазами, тепловые машины и биологические организмы.

Глава 8 (Элементарная кинетическая теория процессов переноса). Эта последняя глава книги иллюстрирует свойства систем, не находящихся в состоянии равновесия. В ней рассмотрены явления переноса в разреженном газе, а именно вязкость, теплопроводность, самодиффузия и электропроводность. Рассмотрение производится с помощью простой модели, основанной на понятии о среднем свободном пробеге.

На этом мы закончим наши замечания об организации книги.

Из изложенного следует, что хотя книга отличается необычным расположением материала, ее логическая структура тщательно обдумана. Принятая логика изложения может показаться более последовательной и естественной неискушенному студенту, чем преподавателю, связанному своими собственными привычками и традициями преподавания. Автор советует преподавателю привыкнуть к новому подходу, так как смесь традиционного способа изложения с пред-

лагаемым курсом нарушит логическую структуру курса и затруднит его понимание.

Другие особенности книги.

Приложения. Четыре раздела приложений содержат вспомогательный материал. В частности, подробно рассмотрены имеющие большую область применения и широко используемые в лабораторной части курса распределения Гаусса и Пуассона.

Математические замечания. Здесь собрана часть математического аппарата, использованного в тексте книги или в задачах. Математические символы и некоторые константы приведены в конце книги.

Сводки определений. Они даны в конце каждой главы и имеют цель облегчить ссылки и повторение материала.

Задачи. Приведенные в книге 160 задач являются весьма важной ее частью. Автор не надеется, что студент решит все задачи, но он советует после изучения каждой главы решить значительную их часть. В противном случае книга не принесет большой пользы. Звездочкой обозначены наиболее трудные задачи. Дополнительные задачи предназначены главным образом для овладения материалом приложений.

Ответы на задачи. Даны ответы на большинство задач, что должно облегчить студенту самостоятельную работу над книгой. Разумеется, студент должен решить задачу и лишь после этого посмотреть ответ, но возможность немедленно обнаружить свою ошибку имеет определенную педагогическую ценность.

Дополнительный материал. Примеры и различные замечания напечатаны мелким шрифтом, с целью выделить их из основного изложения. При первом чтении их не следует пропускать, так как разбор этих примеров существенно облегчает понимание.

Нумерация формул. Формулы нумеруются самостоятельно в пределах каждой главы. Одно число, например (8), означает восьмую формулу данной главы. Двойной символ обозначает формулу из другой главы. Например, (3.8) обозначает восьмую формулу третьей главы, (П.8) — восьмую формулу из приложений, (М.8) — восьмую формулу из математических замечаний.

Советы студенту. Обучение является активным процессом. Простое чтение и даже запоминание практически ничего не дает. Представьте себе, что вы сами пытаетесь раскрыть законы, изложенные в книге, и считайте ее вашим помощником и руководителем. Цель науки — найти способ мышления, который позволил бы объяснить и предсказать свойства окружающего нас мира. Единственный метод нахождения новых способов мышления заключается в мышлении. Старайтесь развить свою интуицию, чтобы найти новые соотношения и простоту там, где вы их раньше не видели. Не пытайтесь запоминать формулы, изучайте и запоминайте способы мышления. Формулы, которые необходимо помнить, помещены в конце каждой главы под рубрикой «основные формулы». Если их недостаточно, чтобы в течение нескольких десятков секунд восстановить в памяти остальные важные формулы данной главы, то вы плохо изучили ее содержание.

Заметим в заключение, что цель обучения — овладеть основными фундаментальными представлениями, а не загрузить память смесью фактов и формул. В книге подробно и тщательно рассмотрены исключительно простые примеры, например

система спинов или идеальный газ. Это сделано преднамеренно. В статистической физике и термодинамике оказывается, что некоторые положения, кажущиеся весьма простыми и наивными, ведут к замечательным следствиям, обладающим большой общностью. В то же время многие задачи могут приводить к парадоксам и вызывать большие трудности в попытках вычислений. Рассмотрение простых примеров часто разрешает такие парадоксы и открывает путь к новым способам расчета или к разумным приближениям. Последний совет автора сводится к тому, что вы должны хорошо понять основные идеи и решить большое число задач. Часть этих задач помещена в книге, другие сами возникнут у вас в процессе изучения. Только таким способом вы научитесь размышлять и сможете полагаться на результаты размышлений.

ГЛАВА I

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ

...А понял бы, уединясь,
Вселенной внутреннюю связь,
Постиг все сущее в основе
И не вдавался в суесловье.

Гете «Фауст»

Мир, познаваемый нами с помощью ощущений, состоит из макроскопических объектов, т. е. из объектов, которые велики по сравнению с атомными размерами и образованы огромным числом молекул. Этот мир чрезвычайно разнообразен и сложен, он включает в себя газы, жидкости, твердые тела и биологические организмы самых разных степеней развития и состава. Изучением этих объектов занимаются физика, химия, биология и многие другие науки. В этой книге нам предстоит трудная и интересная задача установления фундаментальных законов, характеризующих любые макроскопические системы. Основной нашей целью будет выяснить, каким образом, исходя из нескольких основных положений атомной теории, можно прийти к пониманию наблюдаемого на опыте поведения макроскопических систем, узнать, как связаны между собой величины, описывающие непосредственно измеряемые свойства таких систем, и как получить эти величины, зная атомные характеристики вещества.

Научный прогресс первой половины нашего столетия весьма расширил понимание строения вещества на микроскопическом уровне, т. е. для размеров порядка размеров атома (10^{-8} см). Огромное число твердо установленных экспериментальных фактов явилось надежной основой теории, которая дала количественное описание поведения атома. Мы знаем, что вещество построено из молекул, молекулы состоят из атомов, которые в свою очередь состоят из ядер и электронов. Нам известны также квантовые законы микрофизики, управляющие поведением атомных частиц. Совокупность этих сведений о микромире является хорошей основой для проникновения в свойства макроскопических объектов.

Поясним нашу цель и наши надежды более подробно. Любая макроскопическая система состоит из очень большого числа атомов. Законы квантовой механики, описывающие динамическое поведение атомных частиц, надежно установлены, а в понимании природы электромагнитных сил, ответственных за взаимодействие между атомными частицами, мы достигли весьма высокого уровня. Это

единственные силы, которые необходимо принимать во внимание, так как гравитационными силами, действующими между атомными частицами, обычно можно пренебречь. Нам даже нет необходимости знать природу ядерных сил, поскольку в обычных макроскопических физических системах и во всех химических и биологических системах атомные ядра не разрушаются *). Таким образом, мы приходим к выводу, что нашего понимания физических законов микромира должно быть, в принципе, достаточно, чтобы, зная микроскопический состав любой макроскопической системы, получить свойства последней.

Было бы, однако, большой ошибкой ограничиться этим оптимистическим утверждением. Типичные макроскопические объекты, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, содержат порядка 10^{25} взаимодействующих атомов, и наша научная программа заключается в понимании и предсказании свойств таких объектов на основании минимального числа фундаментальных идей. Мы можем быть уверены, что законы квантовой механики и электромагнетизма дают полное описание атомов любой системы, будь то жидкость, твердое тело или живой организм. Однако для выполнения нашей программы знания этих законов совершенно не достаточно, пока мы не располагаем методами, которые находились бы в соответствии с необычайной сложностью таких систем. Возникающие здесь трудности не могут быть разрешены с помощью применения все больших и лучших вычислительных машин. Задача о 10^{25} взаимодействующих частицах превосходит возможности наиболее фантастических проектов машины будущего, и даже если машина могла бы дать нам ответ о поведении любой частицы, он был бы столь сложен, что его никогда нельзя было бы прочесть и использовать.

Легко, однако, понять, что сложность системы означает гораздо большее, чем невозможность интересоваться поведением каждой молекулы. Во многих случаях сложность приводит к появлению новых качеств, которые могут оказаться весьма неожиданными.

Рассмотрим, например, газ, состоящий из одинаковых атомов (например, атомов гелия), взаимодействующих друг с другом с помощью простых и известных нам сил. Совершенно не ясно, как из этой микроскопической информации следует, что такой газ может быть внезапно сконденсирован в жидкость. В действительности же именно такая внезапная конденсация и происходит. Еще более поразительным примером является поведение биологических объектов. Можно ли, опираясь на знание атомной структуры, ожидать, что несколько простых атомов, образующих молекулы определенного типа, дадут начало биологическим системам, способным к росту и самовоспроизведению?

Для понимания макроскопических систем, состоящих из огромного числа частиц, необходимо прежде всего сформулировать но-

*) Гравитационные и ядерные взаимодействия могут, однако, играть решающую роль в некоторых астрофизических проблемах.

вые понятия, отвечающие такому новому качеству, как необычайная сложность системы. Эти понятия, основанные на фундаментальных законах микрофизики, позволят указать параметры, наиболее удобные для описания макроскопических систем, установить закономерности, действующие в макроскопических системах, и дадут нам относительно простые методы для количественного определения и предсказания свойств таких систем. Установление этих понятий, несомненно, является огромным интеллектуальным достижением, даже если законы микрофизики известны заранее. Не удивительно поэтому, что изучение сложных систем, состоящих из многих атомов, находится на переднем фронте физической науки.

С другой стороны, замечательно, что очень простые концепции приводят к столь большому успеху в понимании свойств макроскопических систем. Мы увидим, что основная причина такого успеха в том, что наличие большого числа частиц дает возможность эффективно использовать статистические методы.

Итак, мы знаем цель нашего исследования, но как приступить к ее осуществлению? Ведь сложность макроскопических систем кажется устрашающей. Поэтому осуществление нашей программы мы начнем с того, что, следуя обычно принятым в науке методам, рассмотрим и изучим некоторые особенно простые примеры. На этой стадии наше воображение не будет ограничено необходимостью проводить строгие рассуждения.

Целью первой главы является установление существенных особенностей макроскопических систем, качественное рассмотрение основных задач и получение представления о порядке величин важнейших микроскопических параметров. Такое предварительное рассмотрение поможет нам освоить некоторые приближенные методы, с помощью которых в последующих главах мы исследуем проблему макроскопических систем более систематически и более подробно.

1.1. Флуктуации в состоянии равновесия

Простым примером системы, состоящей из множества частиц, является однородный газ, например аргон (Ar) или азот (N_2). Если газ разрежен (т. е. если число молекул в единице объема мало), то среднее расстояние между молекулами велико и их взаимодействие друг с другом незначительно. Газ называется идеальным, если он разрежен настолько, что взаимодействием между молекулами можно пренебречь *). Идеальный газ является, таким образом, чрезвычайно простой системой. Любая его молекула большую часть времени движется как свободная частица, на которую не оказывают влияния другие молекулы или стенки сосуда. Только изредка мо-

*) Взаимодействие почти отсутствует, если полная потенциальная энергия взаимодействия между молекулами пренебрежимо мала по сравнению с их полной кинетической энергией, но достаточно велика для того, чтобы молекулы могли взаимодействовать и таким образом обмениваться энергией друг с другом.

лекула настолько близко подходит к другой молекуле или к стенкам сосуда, что между ними может возникнуть взаимодействие. Кроме того, если газ сильно разрежен, среднее расстояние между молекулами значительно больше, чем дебройлевская длина волны

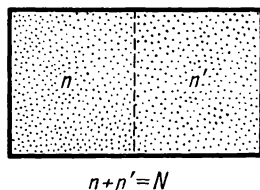


Рис. 1.1. Сосуд, в котором находится идеальный газ из N молекул, разделен на две равные части воображаемой плоскостью

молекулы. В этом случае квантовомеханические эффекты пренебрежимо малы, и молекулы можно считать обособленными частицами, движущимися по классическим траекториям *).

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N молекул и занимающий определенный объем. Для того чтобы обсудить простейшие

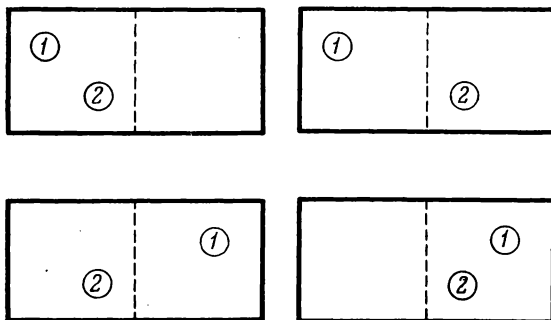


Рис. 1.2. На этой схеме показаны четыре различных способа, которыми две молекулы могут быть распределены между двумя половинами сосуда

возможные ситуации, предположим, что вся система была изолирована (т. е. что она не взаимодействует с любой другой системой) и долгое время оставалась невозмущенной. Представим себе, что мы можем наблюдать молекулы газа, не воздействуя на их движение, например, с помощью соответствующей кинокамеры. Последовательные кадры фильма будут показывать положение молекул в определенные моменты времени, отличающиеся на малый промежуток времени τ_0 . Мы можем рассматривать отдельные кадры или воспользоваться проектором. В последнем случае мы увидим на экране фильм, показывающий постоянное движение молекул газа. Мы обнаружим, что молекула движется по прямой линии, пока не столкнется с другой молекулой или со стенками сосуда. После столкновения она движется по другой прямой до следующего столкнове-

*) Законность такого приближения будет подробно рассмотрена в п. 6.3.

ния и т. д. Каждая молекула движется в соответствии с законами механики, но N молекул, движущихся в сосуде и сталкивающихся друг с другом, представляют собой настолько сложную систему, что картина на экране кажется хаотичной (даже если N очень мало).

Таблица 1.1

1	2	3	4	n	n'	$C(n)$
Л	Л	Л	Л	4	0	1
Л	Л	Л	П	3	1	4
Л	Л	П	Л	3	1	
Л	П	Л	Л	3	1	
П	Л	Л	Л	3	1	
Л	Л	П	П	2	2	6
Л	П	Л	П	2	2	
Л	П	П	Л	2	2	
П	Л	Л	П	2	2	
П	Л	П	Л	2	2	
П	П	Л	Л	2	2	
Л	П	П	П	1	3	4
П	Л	П	П	1	3	
П	П	Л	П	1	3	
П	П	П	Л	1	3	
П	П	П	П	0	4	1

Здесь указаны 16 различных способов (конфигураций), какими четыре молекулы (обозначенные 1, 2, 3, 4) могут быть распределены между двумя половинами сосуда. Буква Л показывает, что молекула находится в левой половине сосуда, а буква П — что молекула в правой половине. Число молекул в каждой из половин обозначено соответственно через n и n' . Символ $C(n)$ обозначает число возможных конфигураций молекул, когда n из них находятся в левой половине сосуда.

Рассмотрим внимательно расположение молекул и их распределение в пространстве. Разделим мысленно сосуд с газом на две равные части (рис. 1.1). Обозначим число молекул в левой половине сосуда n , а число молекул в правой половине n' . Конечно, сумма

$$n + n' = N, \quad (1)$$

т. е. равна полному числу молекул. Если N велико, то обычно оказывается, что $n \approx n'$, т. е., грубо говоря, в каждой части сосуда находится половина общего числа молекул. Заметим, что это утверждение справедливо лишь в некотором приближении. Двигаясь в сосуде и сталкиваясь друг с другом или со стенками, некоторые молекулы проникают в левую половину, в то время как другие покидают ее. Поэтому число молекул, заключенных в левой половине сосуда, постоянно флуктуирует со временем. Обычно эти флуктуации незначительны, так что n мало отличается от $N/2$. Однако ничто не может препятствовать всем молекулам

собраться в левой половине; при этом $n = N$ и $n' = 0$. Конечно, это может случиться. Но какова вероятность такого события?

Чтобы ответить на этот вопрос, посмотрим, как могут молекулы распределяться между двумя половинами сосуда. Будем называть каждое возможное распределение молекул *конфигурацией*. Одной молекуле соответствуют две возможные конфигурации, т. е. она может находиться в левой либо в правой части сосуда. Так как обе эти части имеют одинаковый объем и полностью эквивалентны, молекула с одинаковой вероятностью может находиться в любой

половине сосуда *). Если рассматривать две молекулы, то каждая из них может оказаться в любой из двух частей сосуда (рис. 1.2). Поэтому полное число возможных конфигураций (т. е. число, равное всем возможным вариантам распределения молекул между обеими половинами сосуда) равно $2 \times 2 = 2^2 = 4$, так как для каждой возможной конфигурации одной молекулы существуют две возможные конфигурации другой. Для трех молекул полное число возможных конфигураций равно $2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$, так как для каждой из возможных конфигураций первых двух молекул существуют две возможные конфигурации третьей. Поэтому в общем случае N молекул полное число возможных конфигураций равно $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^N$. В табл. 1.1 показаны возможные конфигурации для случая $N=4$.

Заметим, что для N молекул существует только одна конфигурация, отвечающая нахождению всех молекул в левой половине сосуда. Она приходится на 2^N возможных конфигураций. Поэтому можно ожидать, что среди большого числа кадров нашего фильма в среднем только на одном кадре из 2^N кадров все молекулы окажутся в левой половине сосуда. Если обозначить через P_N долю кадров, на которых все N молекул находятся в левой половине, т. е. если через P_N выразить относительную частоту, или *вероятность*, нахождения всех N молекул в левой части, то

$$P_N = 1/2^N. \quad (2)$$

Точно так же случай, когда в левой части нет ни одной молекулы, является весьма необычным, так как он соответствует только одной из 2^N возможных конфигураций, и вероятность такого события также определяется формулой

$$P_0 = 1/2^N. \quad (3)$$

Рассмотрим более общий случай, когда n из N молекул газа находятся в левой части сосуда. Обозначим через $C(n)$ число возможных конфигураций, отвечающих такому случаю. [$C(n)$ равно числу возможных способов распределения молекул, при которых n молекул находятся в левой части ящика.] Так как полное число возможных конфигураций равно 2^N , то можно ожидать, что среди большого числа кадров в среднем у $C(n)$ кадров из 2^N кадров n молекул будет находиться в левой половине сосуда. Если через P_n обозначить долю кадров, на которых n молекул находится в левой половине (т. е. относительную частоту, или вероятность, нахождения n молекул в левой половине), то

$$P_n = C(n)/2^N. \quad (4)$$

Рассмотрим специальный случай, когда газ состоит из четырех молекул. Число $C(n)$ возможных конфигураций каждого рода указано в табл. 1.1. Предположим, что кинограмма этого газа состоит из большого числа кадров. Тогда мы ожи-

*) Мы предполагаем, что вероятность обнаружения одной молекулы в какой-либо половине сосуда не зависит от числа других молекул, находящихся там. Это справедливо, если объем, занимаемый самими молекулами, значительно меньше объема сосуда.

даем, что доля P_n этих кадров, соответствующая n молекулам в левой части сосуда (и соответственно $n' = N - n$ в правой части), определяется соотношениями

$$P_4 = P_0 = 1/16, \quad P_3 = P_1 = 4/16 = 1/4, \quad P_2 = 6/16 = 3/8. \quad (4a)$$

Рисунки, полученные с помощью вычислительной машины. Рис. 1.3, 1.4 — рисунки, полученные с помощью электронной цифровой вычислительной машины. Исследуемая ситуация представляет собой движение нескольких частиц в сосуде. Частицы представлены маленькими дисками, движущимися в двух измерениях. Силы, действующие между любыми двумя частицами или между частицей

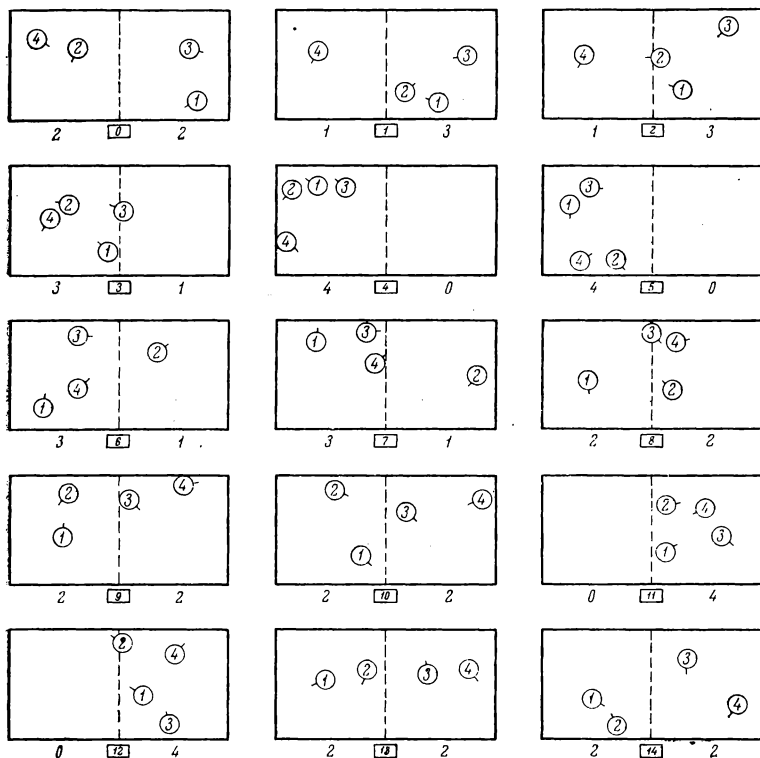


Рис. 1.3. Положения четырех частиц, находящихся в сосуде, полученные с помощью вычислительной машины. Пятнадцать последовательных кадров (обозначенных индексами $j=0, 1, 2, \dots, 14$) представляют собой фотографии, сделанные после длительного времени работы машины с заданными начальными условиями. Цифры, расположенные внизу, под каждой половиной сосуда, указывают на число частиц, находящихся в этой половине. Маленькая черточка около каждой частицы указывает направление ее скорости

и стенок сосуда, похожи на силы, действующие между тяжелыми объектами (т. е. они отсутствуют, когда частицы не соприкасаются, и становятся очень большими при соприкосновении). Таким образом, столкновения между частицами являются упругими. Вычислительной машине задаются начальные положения «молекул» и их скорости. Машина должна численно решить уравнения движения «молекул» для последующего (или предшествующего) времени и показать на осциллографе расположение «молекул» в моменты текущего времени $t = j\tau_0$, где τ_0 — малый фиксированный интервал времени и $j=0, 1, 2, 3, \dots$ — номер кадра. Кинокамера фотографирует экран осциллографа. Полученные результаты даны на рис. 1.5, 1.6. Временной интервал τ_0 был выбран таким, чтобы два последовательных кадра были разделены несколькими молекулярными

столкновениями. Таким образом, вычислительная машина была использована для исследования проблемы динамического взаимодействия между многими частицами.

Мы видели, что ситуации, когда $n=N$ (или $n=0$), соответствует лишь одна возможная конфигурация. В более общем случае, если N велико, то $C(n) \ll 2^N$, даже если n умеренно близко к N (или к 0).

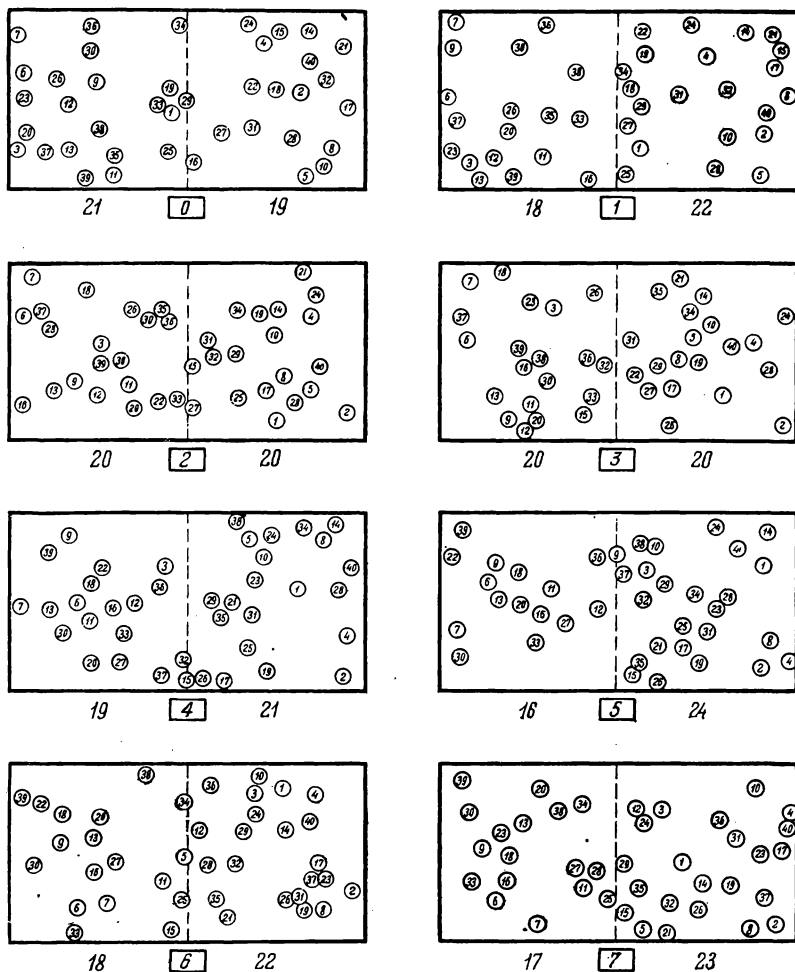


Рис. 1.4. Положения сорока частиц, находящихся в сосуде, полученные с помощью вычислительной машины. Восемь последовательных кадров (обозначенных индексами $j=0, 1, 2, \dots, 7$) представляют собой фотографии, сделанные после длительного времени работы машины с заданными начальными условиями. Цифры, расположенные внизу, под каждой половиной сосуда, указывают на число частиц сосуда в этой половине. Скорости частиц не показаны

Другими словами, ситуация, когда распределение молекул настолько неоднородно, что $n \gg N/2$ (или $n \ll N/2$), соответствует всего лишь нескольким конфигурациям. Такого рода ситуация, осуществляемая относительно малым числом способов, является весьма специфичной и ее называют *упорядоченной* или *нестрашной*. В соответ-

ствии с формулой (4) она возникает довольно редко. С другой стороны, ситуация, при которой распределение молекул почти однородно, так что $n \approx n'$, соответствует многим возможным конфигурациям. Действительно, как показано в табл. 1.1, $C(n)$ достигает максимума при $n = n' = N/2$. Ситуация, осуществляемая многими различными способами, называется *беспорядочной* или *случайной*. В соответствии с (4) она возникает достаточно часто. Таким образом, беспорядочные (или равномерные) распределения молекул в газе

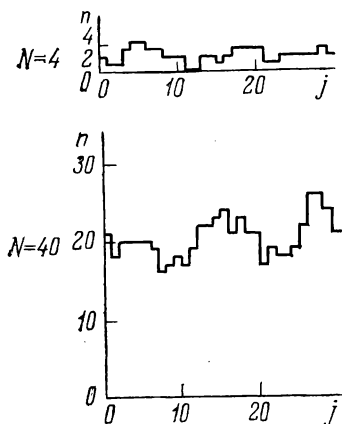


Рис. 1.5. Число n частиц в левой половине сосуда в зависимости от номера кадра j или текущего времени $t = jt_0$. Число частиц на кадре представлено горизонтальной чертой, простирающейся от j до $j+1$. Графики иллюстрируют рис. 1.3 для $N=4$ и рис. 1.4 для $N=40$, но содержат информацию о большем числе кадров, чем показано на этих рисунках

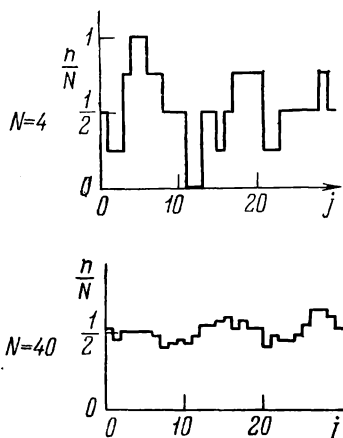


Рис. 1.6. Относительное число n/N частиц в левой половине сосуда в зависимости от номера кадра j или текущего времени $t = jt_0$. Эти графики содержат ту же информацию, что и рис. 1.5

образуются чаще, чем упорядоченные. Физическое объяснение этого явления состоит в следующем: все молекулы должны двигаться по строго специальным траекториям, чтобы собраться в одной половине сосуда, и точно так же, если все они оказались в одной половине сосуда, то их движение должно носить весьма специфический характер, чтобы они могли остаться в этой половине.

Чтобы придать сделанным выше рассуждениям количественный характер, следует воспользоваться равенством (4). Оно позволяет вычислить вероятность возникновения ситуации, когда любое число n молекул находится в левой части сосуда. Отложим вычисление числа молекулярных конфигураций $C(n)$ для общего случая до следующей главы. Однако уже сейчас довольно легко исследовать предельный случай и спросить, какова вероятность того, что все молекулы окажутся в левой половине сосуда. Уравнение (2) показывает, что подобная ситуация возникает в среднем на одном из 2^N кадров нашего фильма.

Рассмотрим несколько специальных примеров, которые позволят сделать количественные оценки. Если газ состоит только из

четырёх молекул, все они будут находиться в левой половине сосуда в среднем только на одном кадре из 16. Флуктуация такого рода будет иметь умеренную частоту. С другой стороны, если газ состоит из 80 молекул, то все они будут находиться в левой половине сосуда в среднем только на одном кадре из $2^{80} \approx 10^{24}$ кадров нашего фильма. Это означает, что если мы даже делаем миллион кадров каждую секунду, то, чтобы получить реальную возможность найти кадр, на котором все молекулы будут в левой половине сосуда,

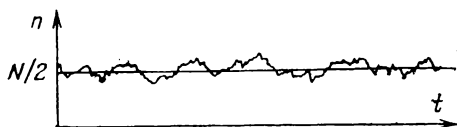


Рис. 1.7. Диаграмма, показывающая флуктуации числа молекул n в левой половине сосуда в зависимости от времени t . Полное число молекул равно N

нам понадобится для съемки фильма время существенно большее, чем возраст Вселенной *).

Теперь предположим, что у нас есть сосуд объемом 1 см^3 , содержащий воздух при атмосферном давлении и комнатной температуре. Такой сосуд содержит около $2,5 \cdot 10^{19}$ молекул [см. уравнение (27) этой главы]. Флуктуация, при которой все молекулы окажутся в одной половине сосуда, в среднем возникает в одном кадре из

$$2^{2,5 \cdot 10^{19}} \approx 10^{7,5 \cdot 10^{18}}.$$

(Это число кадров так фантастически велико, что их не получить даже в том случае, если бы мы снимали фильм в течение времени, которое значительно превосходит возраст Вселенной.) Такие флуктуации, когда не все, а только большая часть молекул находится в одной из половин сосуда, будут возникать чаще, но их частота будет все же чрезвычайно малой. Теперь мы можем сделать следующий общий вывод. Если полное число частиц велико, то флуктуации, соответствующие существенно неоднородному распределению, почти никогда не возникают.

Итак, подведем итоги обсуждению проблемы изолированного идеального газа, который оставался невозмущенным в течение длительного времени. Число молекул n в одной половине сосуда флуктуирует во времени относительно постоянного уровня $N/2$, который является наиболее вероятным. Частота возникновения какого-то определенного значения n быстро уменьшается по мере роста абсолютного значения разности n и $N/2$, т. е. по мере роста величины

$$|\Delta n| \equiv |n - N/2|. \quad (5)$$

Для больших N достаточно часто осуществляются только такие значения n , для которых $|\Delta n| \ll N$. Положительные и отрицательные значения Δn возникают одинаково часто. Характер зависимости n от времени показан на рис. 1.7. Поведение газа может быть описано во всех деталях, если известно его микроскопическое состояние (микросостояние) в любой момент времени, т. е. если мы распола-

*) В году приблизительно $3,15 \cdot 10^7$ с, а возраст Вселенной оценивается в 10^{10} лет.

гаем максимумом возможной информации о молекулах (например, о расположении и скорости каждой молекулы). С этой микроскопической точки зрения наш воображаемый фильм о газе кажется очень сложным, так как на каждом кадре фильма расположение молекул различное и движение каждой молекулы сложным образом меняет микроскопическое состояние газа. Однако при крупномасштабном, или *макроскопическом*, рассмотрении этой проблемы мы описываем газ в меньших деталях и нас не интересует поведение каждой отдельной молекулы.

Действительно, *макроскопическое состояние* (или *макросостояние*) газа может быть достаточно точно определено указанием *числа* молекул, находящихся в какой-то части сосуда в данный момент *). С такой макроскопической точки зрения изолированный газ, который в течение долгого времени находился в невозмущенном состоянии, является очень простым объектом, так как его макроскопическое состояние не меняется со временем. В самом деле, допустим, что, начиная с момента времени t_1 , мы наблюдаем за поведением газа в течение достаточно длительного интервала времени τ и снимаем кинограмму поведения газа. Предположим далее, что, начиная с момента времени t_2 , мы опять наблюдаем за поведением газа в течение такого же интервала времени τ и также используем для этих целей кинокамеру. С макроскопической точки зрения два этих фильма не должны отличаться друг от друга. В обоих случаях число n частиц в левой половине сосуда будет флуктуировать относительно одного и того же уровня $N/2$ и наблюдаемые флуктуации будут одного и того же характера. Если не обращать внимания на некоторые исключительные особенности (они будут рассмотрены в следующем параграфе), то наблюдаемое макроскопическое состояние газа не зависит от момента начала наблюдений. Это означает, что макроскопическое состояние газа не меняется со временем. В частности, и тот уровень, относительно которого флуктурует n (или, более точно, его *среднее* значение), также не меняется со временем. Говорят, что система, состоящая из многих частиц (такая, как наш газ), *находится в равновесии*, если ее макроскопическое состояние не имеет тенденции к изменению со временем.

З а м е ч а н и е. Дадим точное определение понятию о среднем во времени. Обозначим через $n(t)$ число молекул в левой половине сосуда в какой-то момент времени t . Среднее во времени значение $n(t)$, взятое во временном интервале τ , обозначается через $[\bar{n}(t)]_\tau$ и определяется как

$$[\bar{n}(t)]_\tau \equiv \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} n(t') dt'. \quad (6)$$

Соответственно, если съемка, начатая во время t , продолжалась в течение всего интервала времени τ и содержала $g = \tau/\tau_0$ кадров, снятых в последовательные моменты времени $t_1 = t$, $t_2 = t + \tau_0$, $t_3 = t + 2\tau_0$, ..., $t_g = t + (g-1)\tau_0$, то выражение (6)

*) Чтобы быть точными, мы должны представить, что сосуд разделен на множество разных ячеек, имеющих достаточный объем для вмещения большого числа молекул. Тогда макроскопическое состояние газа будет определено точным заданием числа молекул, находящихся в каждой ячейке.

примет вид

$$[n(t)]_{\tau} = \frac{1}{\tau} [n(t_1) + n(t_2) + \dots + n(t_g)].$$

Если не указывать, какой интервал времени τ рассматривается, то под $\bar{n}(t)$ понимают среднее значение в течение какого-то разумного интервала времени τ . Для случая равновесного состояния газа \bar{n} почти все время равно $N/2$.

1.2. Необратимость и приближение к равновесию

Рассмотрим изолированный газ, состоящий из большого числа N молекул. Флуктуации, возникающие в газе, который находится в состоянии равновесия, таковы, что n мало отличается от наиболее вероятного значения $N/2$. Нас будет интересовать, при каких условиях можно ожидать ситуации, когда n значительно отличается от $N/2$. Такие ситуации могут возникать в двух различных случаях, которые мы и рассмотрим.

Редко возникающие большие флуктуации в равновесном состоянии. Хотя в газе, находящемся в состоянии равновесия, n обычно близко к $N/2$, все же, хотя и редко, значения n могут отличаться от $N/2$. Наблюдая за газом достаточно долго, мы можем обнаружить, что в некоторый момент времени значение n существенно отклонилось от $N/2$.

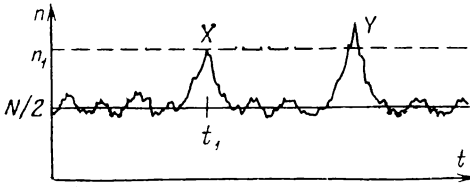


Рис. 1.8. Диаграмма, показывающая редко возникающие большие флуктуации числа молекул n в одной половине сосуда относительно равновесного значения $N/2$

Предположим, что в какой-то момент времени t_1 мы обнаружили такое большое отклонение $|\Delta n|$ от $N/2$, т. е. что n_1 намного больше,

чем $N/2$. Что можно сказать о наиболее вероятном поведении n_1 с течением времени? При очень большом значении разности $|n_1 - N/2|$ величина n_1 соответствует весьма неравномерному распределению молекул, которое в равновесном состоянии возникает крайне редко. Наиболее вероятной причиной появления такого n_1 является флуктуация, максимальное значение которой близко к n_1 (на рис. 1.8 этот максимум обозначен буквой X). Однако такое большое значение n_1 может возникнуть в результате еще большей флуктуации с максимумом, значительно превышающим X (на рис. 1.8 максимум такой флуктуации обозначен буквой Y). Однако возникновение такой большой флуктуации значительно менее вероятно, чем возникновение уже достаточно редкой флуктуации X. Таким образом, наиболее вероятно, что время t_1 , при котором $n = n_1$, соответствует пику X, при котором n максимально. Поведение n в зависимости от времени показано на рис. 1.8. С течением времени n стремится к уменьшению (этот процесс сопровождается небольшими флуктуациями) до тех пор, пока не будет достигнуто обычное состояние равновесия, при котором величина n будет флуктуировать относительно среднего постоянного уровня $N/2$. Время, необходимое для

того, чтобы большая флуктуация (для которой $n=n_1$) перешла в состояние равновесия (для которого $n \approx N/2$), называется *временем релаксации* для данной флуктуации. Заметим, что среди большого числа кинограмм кинограмму, описывающую такое поведение газа, можно встретить крайне редко. Но если мы заметили эту кинограмму, то ее легко отличить от других, так как изображаемое на ней состояние газа стремится к изменению со временем *).

Теперь можно сделать некоторые выводы. Если известно, что n имеет значение n_1 , которое существенно отличается от среднего равновесного уровня $N/2$, то изменения n_1 почти **) всегда происходят в сторону приближения к равновесному значению $N/2$. С более физической точки зрения можно сказать, что значение n_1 соответствует весьма неравномерному распределению молекул и что молекулы должны двигаться по очень специальным траекториям, чтобы такое распределение сохранилось. Постоянное движение молекул почти всегда приводит к такому перемешиванию молекул, при котором их распределение внутри сосуда становится максимально равномерным. (См. рис. 1.15—1.20 в конце этого раздела.)

З а м е ч а н и я. Заметим, что утверждения, сделанные выше, в равной степени справедливы для больших флуктуаций обоих знаков. Если флуктуация положительна, то n_1 почти всегда будет соответствовать максимуму возможной флуктуации $n_1 = N/2$ (это показано на рис. 1.8, где пик флуктуации обозначен буквой X). Если же флуктуация отрицательна, то она почти всегда будет соответствовать минимуму возможной флуктуации. Однако заключение, сделанное выше, является общим для обоих случаев.

Заметим также, что утверждения этого параграфа остаются в силе, независимо от направления изменения времени (т. е. независимо от того, как мы смотрим фильм, вперед или назад). Если максимум n_1 , обозначенный через X , приходится на момент времени t_1 , то n_1 должно уменьшаться как для $t > t_1$, так и для $t < t_1$.

Случай специально приготовленного начального распределения. Хотя упорядоченная ситуация, при которой n значительно отличается от $N/2$, может возникнуть как результат спонтанной флуктуации газа в состоянии равновесия, все же такая большая флуктуация появляется настолько редко, что практически она никогда не может быть обнаружена [вспомните численные оценки, основанные на уравнениях (2) или (3)]. Большинство макроскопических систем, с которыми мы имеем дело, не могут оставаться изолированными и невозмущенными в течение долгого времени и поэтому не находятся в состоянии равновесия. Упорядоченная ситуация в данном случае возникает не как результат спонтанных флуктуаций, происходящих в состоянии равновесия, а как результат воздействия на систему, которое происходило в недалеком прошлом. Безусловно, создать упорядоченную ситуацию при помощи внешних воздействий на систему довольно просто.

*) Это не противоречит утверждению, что газ долго находится в состоянии равновесия, так как такие флуктуации, как n_1 , могут быть замечены лишь при очень длительном наблюдении за газом.

**) Мы использовали слово «почти», так как значение n_1 может не только соответствовать пику X , но и (крайне редко) лежать на восходящей стороне пика Y . В последнем случае n_1 будет вначале возрастать, т. е. удаляться от равновесного уровня $N/2$.

Пример 1. Если сделать одну стенку сосуда подвижной, то она превратится в поршень. С помощью такого поршня можно сжать газ в левую половину сосуда (как показано на рис. 1.9). Если затем внезапно вернуть поршень в крайнее положение, то все молекулы в первый момент времени останутся в левой половине сосуда. Таким способом можно получить крайне неоднородное распределение молекул в сосуде.

Теперь рассмотрим сосуд, разделенный перегородкой на две равные половины (рис. 1.10). В левой половине сосуда находятся все молекулы газа, в то время как правая половина пуста. Если при этих условиях газ находится в состоянии равновесия, то можно считать, что распределение молекул в левой половине

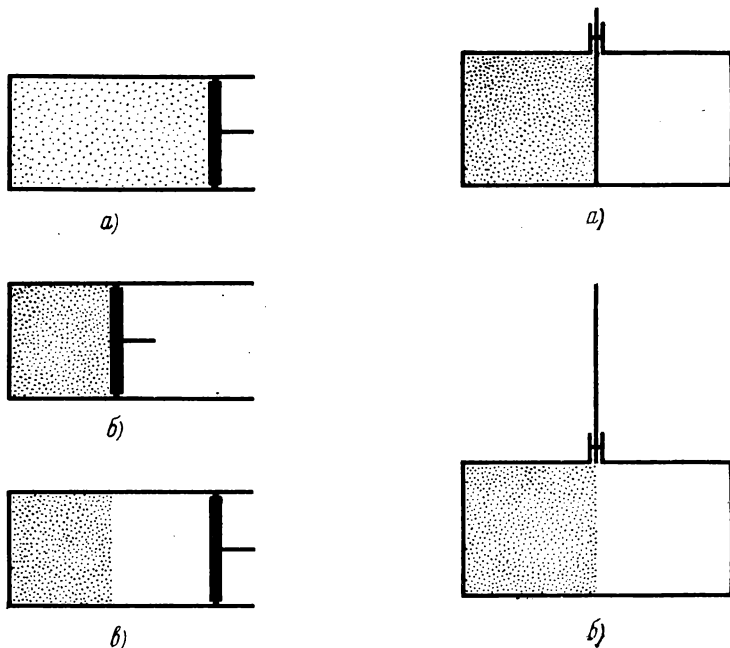


Рис. 1.9. Поршень из положения (на рис. а) смещается в положение на рис. б), сжимая газ в левой половине сосуда. Если внезапно вернуть поршень в первоначальное положение, как показано на рис. а), то все молекулы сразу после расширения останутся в левой половине, в то время как правая половина будет пустой

Рис. 1.10. Когда перегородка неожиданно убирается (а), все молекулы в первый момент остаются в левой половине сосуда (б)

сосуда однородно. Представим, что перегородка быстро убирается. В первый момент времени распределение молекул в левой половине сосуда не нарушится. Однако это распределение является чрезвычайно неоднородным для новых условий, при которых молекулы могут свободно двигаться внутри всего сосуда.

Предположим, что у нас имеется изолированная система с очень неоднородным распределением молекул, а именно большинство молекул газа находится в левой половине сосуда, так что n существенно отличается от $N/2$. Нас не интересует способ, каким система оказалась в таком состоянии. Это может быть как спонтанная флуктуация, возникающая из состояния равновесия, так и какое-нибудь внешнее воздействие. Независимо от прошлого системы,

ее поведение будет аналогично поведению системы при рассасывании большой флуктуации. Так как все возможные способы движения молекул в системе приводят к более случайному распределению молекул, то это распределение будет стремиться к максимально

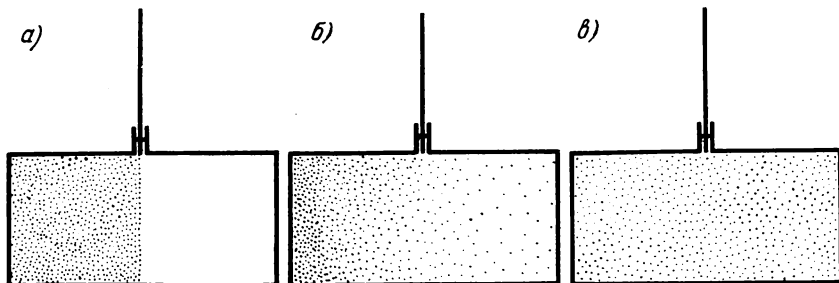


Рис. 1.11. Сосуд из рис. 1.10 сразу же после того, как была убрана перегородка (а), через небольшой промежуток времени (б) и после того, как прошло достаточно много времени (в). Кинограмма, рассматриваемая в обратном направлении, будет показывать обратный порядок: в), б), а)

случайному. После того как максимально случайное распределение достигнуто, состояние системы не будет иметь тенденции к изменению, что соответствует предельному состоянию равновесия. Например, на рис. 1.11 показано, что произойдет, если неожиданно убрать перегородку, разделяющую сосуд на две равные части. Число молекул n в левой половине сосуда будет меняться от начального значения $n=N$ (соответствующего крайне неравномерному распределению молекул в сосуде) до предельного состояния равновесия, при котором $n \approx N/2$ (соответствующего совершенно равномерному распределению молекул). (См. рис. 1.12 и 1.18.)

Таким образом, мы пришли к важному выводу:

Если изолированная система находится в крайне неоднородном состоянии, то она будет стремиться с течением времени к предельно случайному состоянию (мы не обращаем внимания на небольшие флуктуации), которое отвечает равновесию.

(7)

Заметим, что это утверждение ничего не говорит о *времени релаксации*, т. е. о времени, необходимом системе для возвращения в состояние равновесия. В зависимости от свойств рассматриваемой системы это время может лежать в пределах от микросекунд до веков.

Вернемся к рис. 1.10 и снова рассмотрим сосуд, разделенный перегородкой на две равные части. Левая часть сосуда содержит N молекул газа, правая пустая. Внезапно, но лишь частично, уберем перегородку (рис. 1.13). В этом отличие этого мысленного опыта от опыта, показанного на рис. 1.10, где перегородка убрана полностью. В обоих опытах неравновесная ситуация, возникшая немедленно после удаления перегородки (когда число молекул в левой части равно N), начинает меняться во времени, пока число молекул в обеих частях сосуда не выравняется ($n \approx N/2$). Опыт, иллюстрируемый рис. 1.13, отличается от опыта, иллюстри-

руемого рис. 1.10, лишь тем, что он требует большего времени для установления окончательного равновесия.

Необратимость. Утверждение (7) означает, что если в системе происходят изменения, то они происходят в весьма определенном направлении, т. е. от менее случайного к более случайному распределению. Мы можем наблюдать за процессом изменения распределения молекул в сосуде с помощью кинограммы. Предположим теперь, что мы смотрим фильм в обратном направлении (т. е. прокручиваем фильм в направлении, противоположном тому, в котором снимались процессы, происходящие в системе). В этом случае мы увидим на экране процесс, обращенный во времени (т. е. процесс, который имел бы место при изменении хода времени на обратный). Картина на экране будет выглядеть весьма своеобразно. Мы увидим процесс, при котором распределение молекул в системе изменяется от случайного к упорядоченному, что в действительности можно наблюдать крайне редко. Поэтому теперь, наблюдая за экраном, мы почти с полной уверенностью можем сказать, что фильм прокручивается через проектор в обратном направлении.

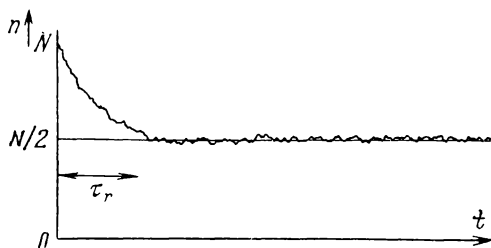
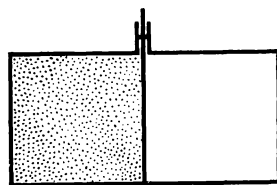
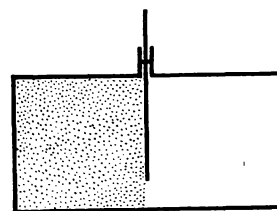


Рис. 1.12. Диаграмма, показывающая изменение со временем числа молекул n в левой половине сосуда на рис. 1.11 после поднятия перегородки. Время релаксации обозначено через τ_r .



а)



б)

Рис. 1.13. Перегородка неожиданно поднята, но не до конца

Пример 2. Предположим, что мы смотрим фильм, на котором заснят процесс, начавшийся в сосуде сразу же после поднятия перегородки (см. рис. 1.10). Если прокручивать фильм в прямом направлении, то мы увидим, как газ будет распространяться по всему объему сосуда до тех пор, пока не будет достигнуто относительно равномерное распределение молекул (см. рис. 1.11). Такое поведение газа вполне обычно. С другой стороны, прокручивая фильм в обратном направлении, мы увидим, как газ, равномерно распределенный по всему объему, неожиданно начинает концентрироваться в левой половине сосуда до тех пор, пока в правой половине не останется ни одной молекулы. В действительности такой процесс никогда не наблюдается. Это, однако, не означает, что он невозможен: такой процесс просто чрезвычайно невероятен. То, что мы видим на экране, прокручивая фильм в обратном направлении, могло бы произойти в действительности лишь в том случае, если бы молекулы двигались по совершенно особым траекториям*), что чрезвычайно маловероятно. В самом деле, это так же

*) Действительно, рассмотрим молекулы в некоторый момент времени t_1 , после того как они равномерно распределились по объему сосуда. Теперь допус-

невероятно, как возникновение флуктуации, при которой $n=N$ (в случае, когда газ равномерно распределен по объему сосуда).

Итак, мы говорим, что процесс *необратим*, если обратный во времени процесс (т. е. процесс, который можно наблюдать при просмотре кинограммы в обратном направлении) в действительности

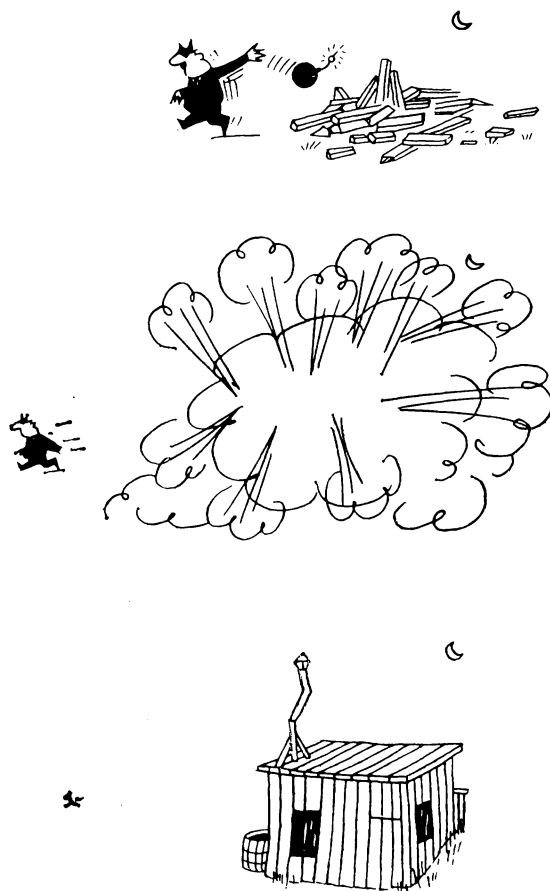


Рис. 1.14. На этом юмористическом рисунке необратимый процесс показан в обратном порядке. Такая последовательность событий *в принципе* возможна, но чрезвычайно невероятно, чтобы это когда-либо случилось

почти никогда не возникает (рис. 1.14). Все макроскопические системы, не находящиеся в состоянии равновесия, стремятся приблизиться к этому состоянию, т. е. приблизиться к наиболее случайным

тим, что в некоторый последующий момент времени t_2 каждая молекула заняла точно то же положение, что и в момент t_1 , и имеет скорость, равную по модулю, но направленную противоположно скорости в момент t_1 . Тогда каждая молекула совершит обратный путь и газ сам по себе снова соберется в левой половине сосуда.

ситуациям. Отсюда мы можем заключить, что все такие системы ведут себя как необратимые во времени. В повседневной жизни мы окружены системами, которые не находятся в состоянии равновесия. Поэтому понятно, что время имеет вполне определенное направление, позволяющее отличить прошедшее от будущего. Например, мы знаем, что люди рождаются, растут и умирают. Однако мы никогда не сможем наблюдать процесс, обратный во времени (который в принципе возможен, но фантастически невероятен), когда человек поднимается из могилы, становится постепенно все моложе и моложе и затем исчезает во чреве матери.

Заметим, что законы, определяющие движение частиц системы, не задают никакого преимущественного направления времени. Предположим, что мы снимаем кинограмму изолированного газа, находящегося в равновесии (см., например, рис. 1.4), или рассматриваем временную зависимость числа молекул n в одной из половин сосуда (как показано на рис. 1.5).

Рассматривая эту кинограмму на экране, мы не сможем указать, в каком направлении пленка пропускается через проектор. Направление времени становится определенным только в том случае, если известно, что в какой-то момент времени t_1 в изолированной макроскопической системе было очень специальное, неслучайное распределение. Однако, если система была невозмущенной в течение очень долгого времени и попала в такую специальную ситуацию в результате крайне редкой флуктуации из состояния равновесия, то мы опять не можем сказать ничего определенного о направлении времени. Как уже указывалось в связи с пиком X на рис. 1.8, в этом случае система будет стремиться к наиболее случайному распределению независимо от направления времени (т. е. как в случае, когда пленка прокручивается в прямом направлении, так и в случае обратного направления прокручивания. Отсчет времени ведется от t_1). Другим способом, при помощи которого система может оказаться в очень специальной неслучайной ситуации в момент t_1 , является взаимодействие системы с какой-то другой системой в предшествующий момент времени. В этом случае мы можем точно определить направление времени, так как известно, что прежде чем система была оставлена в покое она находилась во взаимодействии с другой системой во время, *предшествовавшее моменту t_1* .

И наконец, следует заметить, что степень необратимости спонтанно возникающих процессов может иметь различную величину. Например, с увеличением числа частиц степень необратимости возрастает, так как при этом вероятность возникновения неслучайной ситуации чрезвычайно сильно уменьшается по сравнению с вероятностью возникновения случайной.

Пример 3. Рассмотрим сосуд, содержащий одну молекулу, которая движется и упруго сталкивается с его стенками. Если снять кинограмму такой системы и затем рассмотреть ее на экране, то мы никогда не сможем сказать, в каком направлении пленка пропускается через проектор.

Пусть теперь сосуд содержит N молекул идеального газа. Предположим, что мы рассматриваем кинограмму газа на экране и обращаем особое внимание на кадры, где все молекулы, первоначально распределенные равномерно по всему

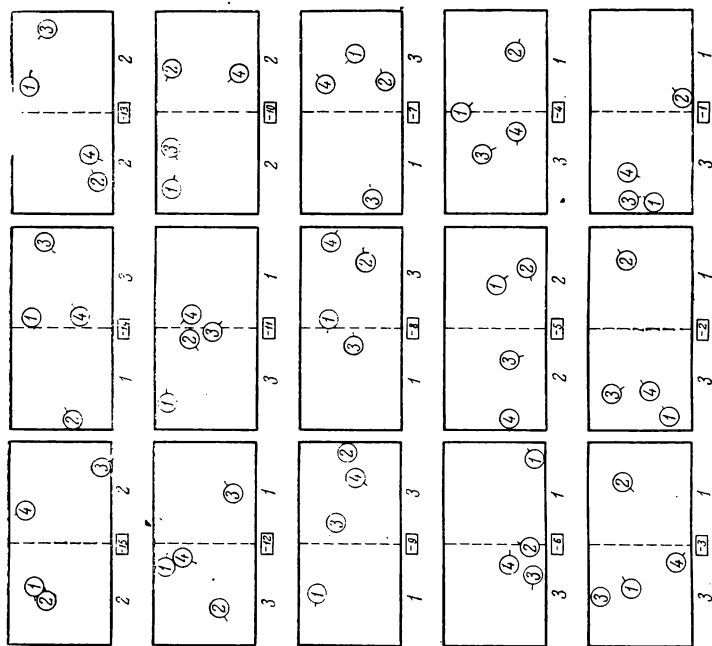


Рис. 1.15. Здесь показана возможная предистория событий, рассматриваемых на рис. 1.16. Рисунки получены из исходного кадра $j=0$ (см. рис. 1.16), на котором скорости всех четырех частиц (находящихся в левой половине сосуда) изменены на обратные. Эволюция системы во времени представлена последовательностью кадров $j=-1, -2, \dots, -15$. Короткая черточка у каждой частицы показывает направление ее скорости. Если теперь представить себе, что скорости всех частиц на этом рисунке изменены на противоположные, то последовательность кадров $j=-15, -14, \dots, -1, 0, 1, \dots, 14$ (т. е. кадры на рис. 1.15 и 1.16) представляет собой возможное движение частиц

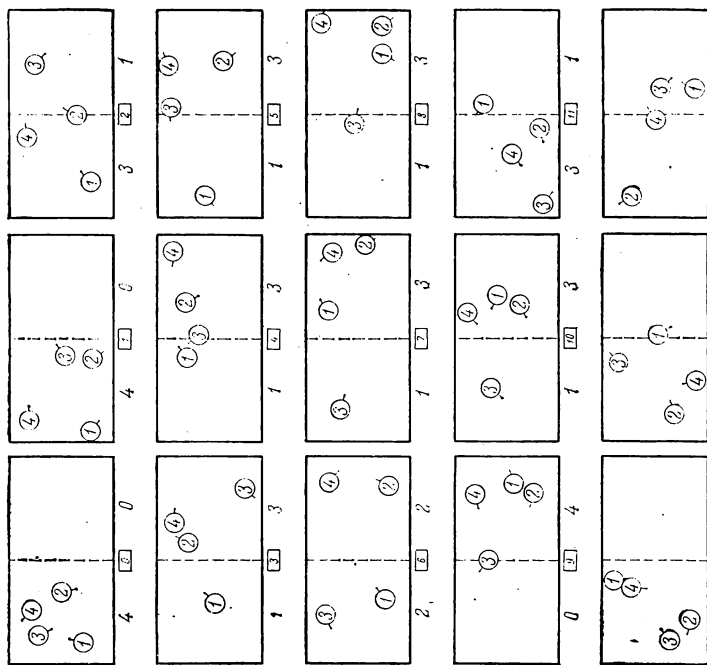


Рис. 1.16. Кадры, полученные с помощью электронной вычислительной машины, показывают положения четырех частиц в сосуда. Началом этой последовательности кадров является специальный случай, когда частицы находятся в левой половине сосуда и имеют некоторые произвольно заданные скорости (кадр $j=0$). Эволюция системы во времени показана последовательностью кадров $j=0, 1, 2, \dots, 14$. Число частиц в каждой половине сосуда записано непосредственно под кадром. Короткая черточка у каждой частицы показывает направление ее скорости

объему сосуда, оказались в левой половине сосуда. Какие можно сделать выводы? Если $N=4$, то такие кадры в результате спонтанных флуктуаций будут появляться относительно часто. (В среднем на одном кадре из шестнадцати все молекулы

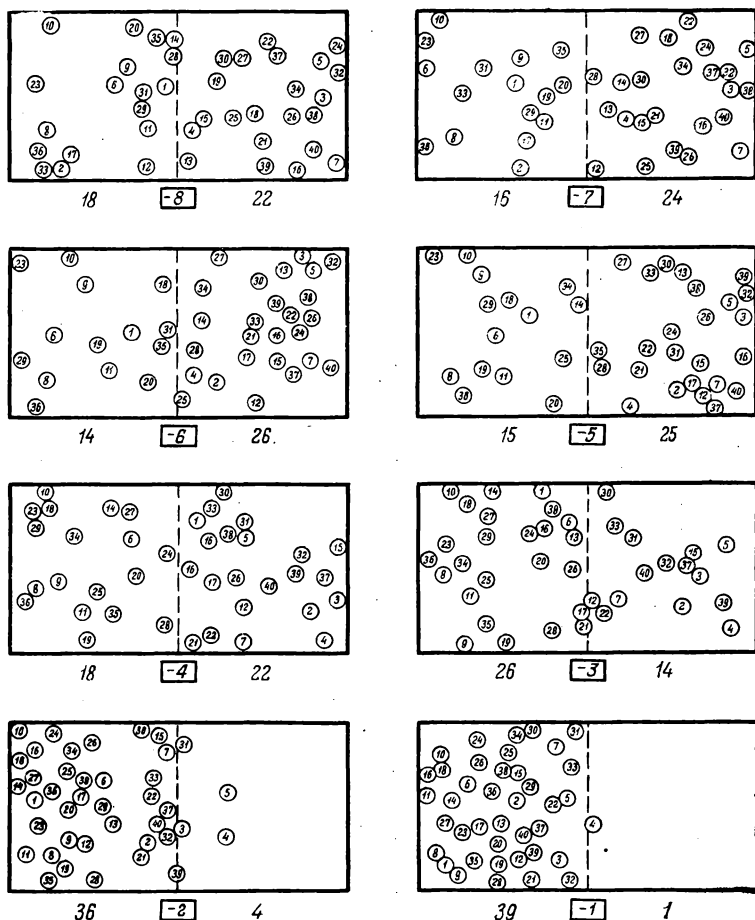


Рис. 1.17. Здесь показана возможная предыстория событий, рассматриваемых на рис. 1.18. Рисунки получены из исходного кадра $j=0$ (на рис. 1.18), на котором скорости всех сорока частиц (находящихся в левой половине сосуда) изменены на обратные. Эволюция системы во времени показана последовательностью кадров $j=-1, -2, \dots, -8$. Скорости не указаны. Если теперь представить себе, что скорости всех частиц на этом рисунке изменены на противоположные, то последовательность кадров $j=-8, -7, \dots, -1, 0, 1, \dots, 7$ (т. е. кадры на рис. 1.17 и 1.18) представляет собой возможное движение частиц. Это движение, начавшись с распределения молекул, показанного на кадре $j=-8$, затем приходит к флуктуации, заключающейся в том, что все молекулы оказываются в левой половине сосуда (кадр $j=0$)

будут находиться в левой половине сосуда.) Поэтому мы не можем с полной уверенностью сказать, в какую сторону прокручивается фильм (рис. 1.15, 1.16). Но если $N=40$, распределение молекул, при котором все они будут находиться в левой половине сосуда в результате спонтанной флуктуации, будет возникать очень редко. (В среднем только на одном кадре из $2^N=2^{40} \approx 10^{12}$ мы будем наблюдать такое распределение.) Поэтому, когда мы видим на экране такую ситуацию,

то с достаточно большой вероятностью можем сказать, что фильм прокручивается в обратном направлении, а данное распределение молекул есть результат предшествующего воздействия. Например, такая ситуация могла возникнуть при использовании перегородки, при помощи которой в первоначальный момент все

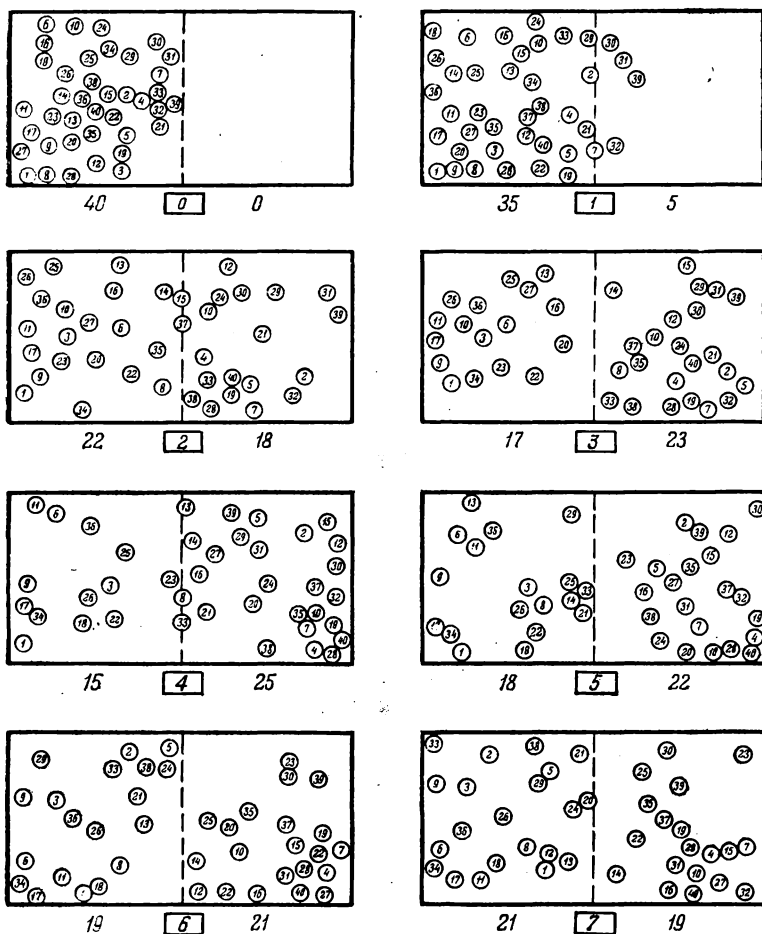


Рис. 1.18. Кадры, полученные с помощью электронной вычислительной машины, для сорока частиц, помещенных в сосуд. Началом последовательности кадров является специальный случай, когда все частицы находятся в левой половине сосуда в положениях, показанных на кадре $j=0$, и имеют некоторые, произвольно заданные, скорости. Эволюция системы во времени показана последовательностью кадров $j=0, 1, 2, \dots, 7$. Число частиц в каждой половине сосуда записано непосредственно под кадром. Скорости не указаны

молекулы были собраны в левой части сосуда (рис. 1.17, 1.18). В обычных условиях, когда $N \sim 10^{20}$, спонтанные флуктуации, приводящие к концентрации молекул в одной из половин сосуда, никогда не возникают. Увидав такую ситуацию на экране, мы почти с полной уверенностью можем сказать, что фильм прокручивается в обратном направлении (рис. 1.19, 1.20).

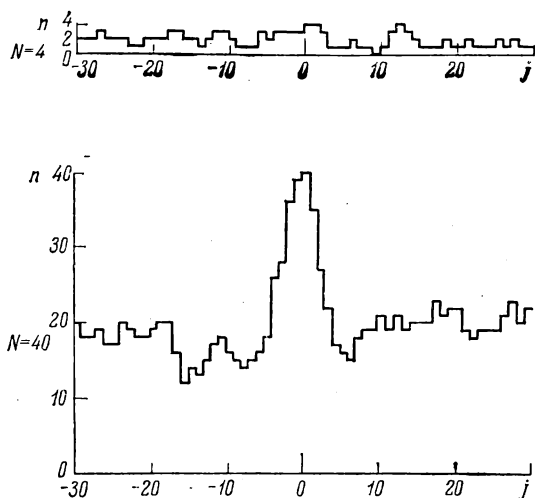


Рис. 1.19. Число n частиц в левой половине сосуда в зависимости от номера кадра j или текущего времени $t=j\tau_0$. Число частиц n на j -м кадре указано горизонтальной чертой, идущей от j до $j+1$. Графики иллюстрируют рис. 1.15 и 1.16 для $N=4$ и рис. 1.17 и 1.18 для $N=40$ частиц, но содержат информацию о большем числе кадров, чем показано на этих рисунках. Правая половина каждого рисунка показывает приближение системы к равновесию. Весь рисунок иллюстрирует возникновение редкой флуктуации, возможной в состоянии равновесия

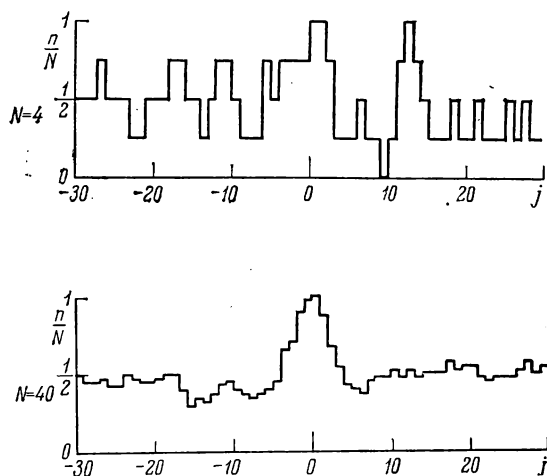


Рис. 1.20. Относительное число n/N частиц в левой половине сосуда в зависимости от номера кадра j или текущего времени $t=j\tau_0$. Эти графики содержат ту же информацию, что и рис. 1.19

1.3. Дополнительные примеры

Простой пример идеального газа, содержащего N молекул, столкнул нас со всеми проблемами, возникающими при исследовании систем, состоящих из многих частиц. В дальнейшем мы займемся систематическим развитием и усовершенствованием рассмотренных идей. Покажем вначале на нескольких простых примерах макроскопических систем, что рассмотренные нами основные идеи имеют универсальный характер.

Идеальная система из N спинов. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц, каждая из которых имеет спин, равный $1/2$, и магнитный момент μ_0 . Такими частицами являются электроны и атомы, имеющие один непарный электрон, или ядра, например, протоны. Наличие у частицы механического момента, т. е. спина, является квантовым эффектом. Так, например, утверждение, что спин частицы равен $1/2$, означает, что измерение составляющей момента количества движения (относительно какого-то выделенного направления в пространстве) может дать только два возможных значения: $+\hbar/2$ или $-\hbar/2$ (где \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π). Поэтому спин либо параллелен, либо антипараллелен выбранному направлению. Для простоты мы будем говорить, что спин ориентирован либо «вверх», либо «вниз» (рис. 1.21)*).

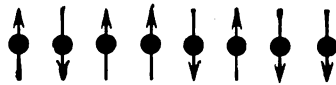


Рис. 1.21. Простая система, состоящая из нескольких частиц со спином, равным $1/2$. Каждый спин направлен либо вверх, либо вниз

Система из N частиц со спином, равным $1/2$, очень похожа на N намагниченных стержней, имеющих магнитный момент μ_0 , направленный либо вверх, либо вниз. Для простоты мы можем считать, что частицы закреплены в каком-то положении подобно атомам в решетке твердого тела**). Будем считать систему спинов *идеальной*, если взаимодействие между ними почти отсутствует. (Это возможно, если среднее расстояние между частицами, имеющими спин, настолько велико, что полем, создаваемым магнитным моментом любой частицы в месте расположения других частиц, можно пренебречь.)

Идеальная система из N спинов полностью описывается квантовой механикой, но, с другой стороны, она аналогична идеальному газу, состоящему из N молекул. В газе каждая молекула в результате столкновений с другими молекулами может оказаться как в левой половине сосуда, так и в правой. В случае системы из спинов незначительное взаимодействие каждого магнитного момента с другими магнитными моментами приводит к изменению его ориентации. Поэтому магнитные моменты могут быть направлены как

*) Магнитный момент частицы может быть антипараллелен механическому моменту (так обычно бывает, когда частица имеет отрицательный заряд). В этом случае, когда магнитный момент направлен «вверх», механический момент направлен «вниз», и наоборот.

**) Если частицы могут свободно перемещаться в пространстве, то их переносное движение можно рассматривать отдельно от ориентации их спинов.

вверх, так и вниз. В изолированном газе в состоянии равновесия молекула может с равной вероятностью находиться как в левой половине сосуда, так и в правой. Точно так же, в случае системы со спинами, находящейся в равновесии при отсутствии внешнего магнитного поля, магнитный момент с равной вероятностью может быть направлен как вверх, так и вниз. Обозначим через n число спинов, направленных вверх, а через n' — число спинов, направленных вниз. В равновесии наиболее случайная ситуация, когда $n \approx n' \approx N/2$, будет возникать очень часто, в то время как флуктуации, при которых n значительно отличается от $N/2$, будут редки (и если N велико, то неслучайные ситуации, при которых n сильно отличается от $N/2$, почти всегда будут являться результатом воздействия на изолированную систему спинов со стороны другой системы).

Распределение энергии в идеальном газе. Рассмотрим опять изолированный идеальный газ, состоящий из N молекул. Мы пришли к общему выводу, что состояние равновесия, характеризующееся независимостью распределения молекул от времени, достигается системой после достаточно большого промежутка времени, необходимого для установления наиболее случайного распределения. В наших предыдущих рассуждениях мы обращали внимание главным образом на положение молекул. Было показано, что состояние равновесия газа соответствует наиболее случайному распределению молекул в пространстве, т. е. существенно однородному распределению молекул по объему сосуда. Но что можно сказать о скоростях молекул? Нам следует воспользоваться фундаментальным законом механики, утверждающим, что если газ представляет собой изолированную систему, то его полная энергия E должна оставаться постоянной. Полная энергия газа E равна сумме энергий отдельных молекул, так как потенциальная энергия взаимодействия между молекулами пренебрежимо мала. Поэтому основным интересующим нас вопросом является распределение полной энергии газа по отдельным молекулам. (Энергия ϵ одноатомной молекулы просто равна кинетической энергии: $\epsilon = mv^2/2$, где m — масса, а v — скорость молекулы.) Может случиться, что у одних молекул энергия будет очень велика, а у других очень мала. Но такая ситуация является исключительной и не сохраняется долго, так как молекулы сталкиваются, обмениваясь при этом энергией. В конце концов будет достигнуто состояние равновесия, не зависящее от времени, когда распределение полной энергии газа будет наиболее случайным. Каждая молекула будет иметь в среднем одну и ту же энергию и одну и ту же скорость *).

В заключение заметим, что поскольку все направления движения в пространстве равновероятны, то наиболее случайным распре-

*) Это не значит, что в любой момент времени энергия молекулы будет одна и та же. В результате столкновения с другими молекулами энергия отдельной молекулы может достаточно сильно флуктуировать с течением времени. Но когда мы наблюдаем за поведением молекулы в течение значительного интервала времени t , ее средняя энергия в течение этого интервала будет такой же, как и у любой другой молекулы.

делением скоростей будет такое, когда любое направление движения молекул равновероятно.

Колебания маятника в газе. Рассмотрим маятник, находящийся в сосуде, наполненном идеальным газом (рис. 1.22). В отсутствие

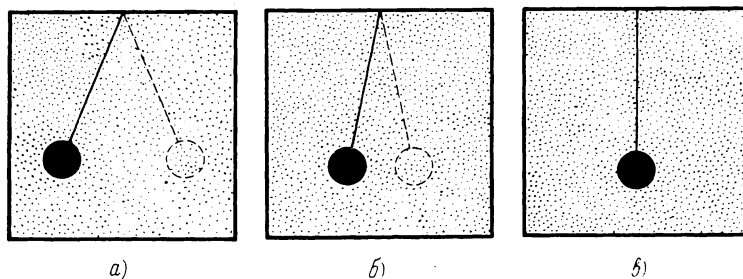


Рис. 1.22. Колебания маятника в газе: а) сразу же после начала колебаний, б) через некоторое время и в) после очень большого промежутка времени. Кинограмма, прокрученная назад, будет показывать обратную последовательность кадров, т. е. в), б), а)

газа колебания маятника продолжались бы бесконечно долго без изменений амплитуды. (Мы пренебрегаем трением в точке подвеса маятника.) При наличии газа положение резко меняется. Молекулы газа постоянно сталкиваются с гирей маятника. При каждом таком ударе происходит обмен энергией между гирей маятника и молекулами. К чему приведут эти удары? Мы ответим на этот вопрос, используя общие принципы и не рассматривая детально процесс соударения *). Так как система изолирована, то сумма энергии маятника E_m (кинетическая плюс потенциальная) и полной энергии всех молекул газа E_r должна оставаться постоянной. Если энергия маятника передается молекулам газа, то она распределится между многими молекулами самым различным способом и уже не будет полностью заключена в гире маятника. Результатом такого взаимодействия будет максимально случайное состояние системы. Так как изолированная система стремится к этому состоянию, то маятник постепенно отдает всю свою энергию молекулам газа, и амплитуда его колебаний постепенно уменьшается. Это опять пример типичного необратимого процесса. После того как будет достигнуто состояние равновесия, маятник повиснет вертикально. При этом, однако, возможны очень небольшие колебания относительно положения равновесия.

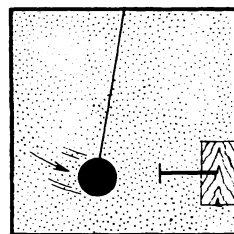


Рис. 1.23. Устройство, позволяющее использовать энергию маятника для выполнения полезной работы, — гиря маятника забивает гвоздь в дерево

*) При детальном рассмотрении проблемы оказывается, что маятник чаще сталкивается с молекулами, расположенными на той стороне, куда движется гиря, чем с молекулами на противоположной стороне. В результате число столкновений, при которых маятник отдает энергию молекулам, будет больше числа столкновений, при которых он ее приобретает.

Рассмотрим один интересный пример. Если при начальной неслучайной ситуации энергия маятника достаточно велика, ее можно использовать для выполнения полезной работы. Например, гиря маятника может забить гвоздь в дерево (рис. 1.23). После достижения равновесия энергия маятника распределится между молекулами газа, и мы не сможем воспользоваться ею для выполнения полезной работы, например, для забивания гвоздя. Чтобы совершить такую работу, мы должны обладать методом, который позволил бы сконцентрировать энергию, распределенную случайным образом между молекулами газа, движущимися во многих направлениях. Это значит, что нужно найти способ заставить молекулы сместиться на значительное расстояние в одном направлении.

1.4. Свойства равновесного состояния

Простота равновесного состояния. Из рассуждений, приведенных в предыдущих параграфах, следует, что равновесная ситуация в макроскопической системе особенно проста. Причины этой простоты заключаются в следующем:

1. Макросостояние системы, находящейся в равновесии, не зависит от времени (за исключением всегда существующих флуктуаций) и почти всегда может быть описано несколькими макроскопическими параметрами, т. е. параметрами, которые характеризуют свойства системы в большом масштабе. (Примером такого макроскопического параметра может служить число n молекул, находящихся в левой половине сосуда с газом.) Когда система находится в состоянии равновесия, средние значения макроскопических параметров остаются постоянными во времени, однако сами параметры могут флуктуировать (обычно очень незначительно) относительно своих средних значений. Поэтому равновесное состояние системы проще более общего случая неравновесного состояния, когда некоторые макроскопические параметры изменяются со временем.

2. Макросостояние системы в равновесии является, если исключить флуктуации, наиболее случайным макросостоянием системы, находящейся в определенных условиях. Таким образом, система, находящаяся в равновесии, характеризуется однозначно. В частности, сказанное имеет следующий смысл:

а) Равновесное макросостояние системы не зависит от ее предистории. Рассмотрим, например, изолированный газ, состоящий из N молекул и заключенный в некотором сосуде. Первоначально молекулы могли быть заперты при помощи перегородки в одной половине сосуда или в одной его четверти (предполагается, что полная энергия молекул одна и та же в любом из этих случаев). Однако, после того как была убрана перегородка и достигнуто состояние равновесия, макросостояние газа становится одним и тем же для любого из двух случаев и соответствует равномерному распределению всех молекул по объему сосуда.

б) Равновесное макросостояние системы может быть полностью описано при помощи нескольких макроскопических параметров.

В качестве примера снова рассмотрим изолированный газ, состоящий из N одинаковых молекул и заключенный в сосуд. Предположим, что объем сосуда равен V и полная энергия молекул равна E . Если газ находится в состоянии равновесия, то молекулы должны быть равномерно распределены по всему объему V и в среднем должны поровну делить между собой полную энергию E . Поэтому знания макроскопических параметров V и E достаточно для утверждений, что среднее число молекул \bar{n}_s , находящихся в какой-то части объема V_s , равно $\bar{n}_s = N(V_s/V)$, и что средняя энергия $\bar{\epsilon}$, приходящаяся на одну молекулу, равна $\bar{\epsilon} = E/N$. Если же газ не находится в равновесии, то ситуация будет значительно сложнее. Распределение молекул в этом случае может быть очень неравномерным и знания полного числа молекул N в сосуде уже недостаточно для определения среднего числа молекул \bar{n}_s в любой части объема V_s .

Возможность наблюдения флуктуаций. Рассмотрим макроскопический параметр, который описывает систему, состоящую из многих частиц. Если число частиц очень велико, то относительная величина флуктуаций этого параметра очень мала, и почти всегда ею можно пренебречь по сравнению со средним значением параметра. Поэтому, имея дело с большими макроскопическими системами, мы обычно не осознаем факта существования флуктуаций. С другой стороны, всегда существующие флуктуации могут быть с легкостью обнаружены и иметь большое практическое значение, если макроскопическая система достаточно мала или если мы рассматриваем достаточно чувствительными методами наблюдения. Несколько рассматриваемых дальше примеров пояснят сказанное.

Флуктуации плотности в газе. Рассмотрим идеальный газ, находящийся в равновесии и состоящий из большого числа N молекул, заключенных в объеме V . Сконцентрируем наше внимание на числе молекул n_s в некотором выделенном объеме V_s внутри сосуда. Это число n_s флуктуирует во времени относительно среднего значения

$$\bar{n}_s = \frac{V_s}{V} N,$$

и флуктуация в любой момент времени определяется разностью

$$\Delta n_s = n_s - \bar{n}_s.$$

Если мы рассматриваем в качестве выделенного объема левую половину сосуда, то $V_s = V/2$ и $\bar{n}_s = N/2$. Если N велико, то среднее число молекул \bar{n}_s также велико. В соответствии со сказанным в п. 1.1, часто возникающие флуктуации будут невелики, так что $|\Delta n_s| \ll \bar{n}_s$.

Теперь предположим, что мы хотим исследовать рассеяние света веществом. Нам нужно знать, что случится в элементе объема V_s , линейные размеры которого одного порядка с длиной волны света. Длина волны видимого света (около $5 \cdot 10^{-5}$ см) значительно больше атомных размеров, и такой элемент объема еще является макроскопическим, хотя сам по себе очень мал. Если число молекул в каждом таком элементарном объеме одинаково (что справедливо в случае твердого тела, например стекла), то вещество пространственно однородно и будет просто отражать пучок света без рассеяния. Но в случае идеального газа среднее число молекул \bar{n}_s в таком небольшом объеме V_s очень мало и флуктуациями Δn_s числа молекул n_s внутри объема V_s уже нельзя пренебрегать по сравнению с ве-

личной \bar{n}_s . Поэтому можно ожидать, что газ будет в значительной степени рассеивать падающий на него свет. В самом деле, то, что небо не выглядит черным, объясняется тем, что свет от Солнца рассеивается молекулами газа в атмосфере. Таким образом, голубой цвет неба — явное доказательство важного значения флуктуаций.

Флуктуации крутильного маятника (рис. 1.24). Рассмотрим тонкую нить 1, закрепленную между двумя держателями 2 или закрепленную только сверху и свободно висящую), к которой прикреплено зеркало 3.

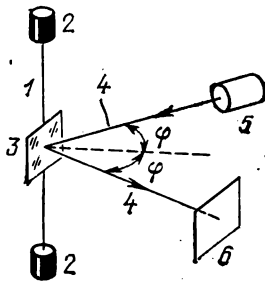


Рис. 1.24. Крутильный маятник, состоящий из тонкой нити и зеркала. Пучок света, отраженный от зеркала, указывает угол его поворота

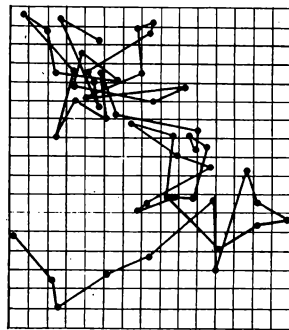


Рис. 1.25. Наблюдаемое под микроскопом броуновское движение частиц, взвешенных в капле воды. Диаметр частиц 10^{-4} см. На этой диаграмме показано положение частиц в поле зрения микроскопа через каждые 30 с

Если повернуть зеркало на некоторый угол, нить будет совершать крутильные колебания. Вся эта система является крутильным маятником. Так как крутильные колебания нити могут быть очень малы, а с помощью пучка света лампы 5, отраженного от зеркала, можно легко определить его небольшие угловые перемещения на экране 6, то такая система обычно используется для чувствительных измерений небольших моментов кручения. Например, крутильный маятник был использован Кавендишем для определения гравитационной постоянной и Кулоном для определения электрических сил, действующих между заряженными телами.

Когда чувствительный крутильный маятник находится в равновесии, его зеркало не остается неподвижным. Можно заметить, что оно совершает небольшие угловые колебания относительно среднего равновесного положения (то же самое мы наблюдали в п. 1.3, когда обычный маятник испытывал небольшие флуктуации относительно своего равновесного вертикального положения). Эти флуктуации обычно бывают вызваны взаимодействием молекул воздуха с зеркалом.

Флуктуации уменьшаются, но не исчезают даже в том случае, когда молекул не будет, т. е. если система находится в вакууме. В этом случае полная энергия крутильного маятника будет состоять из двух частей: из энергии E_ω , определяемой угловой скоростью движущегося зеркала, и энергии E_i , определяемой внутренним движением атомов зеркала и нити. (Атомы могут совершать небольшие колебания относительно своего положения в твердом теле.) Так как полная энергия $E_\omega + E_i$ остается постоянной, флуктуации связаны с распределением этой энергии между E_ω и E_i . Любая флуктуация, при которой E_ω увеличивается за счет внутренней энергии атомов, приводит к возрастанию угловой скорости зеркала, и наоборот.

Броуновское движение частиц. Если маленькие твердые частицы размером порядка 10^{-4} см поместить в каплю жидкости и наблюдать их движение под микроскопом, то оказывается, что частицы не находятся в покое, а постоянно движутся в разных направлениях (рис. 1.25). Это явление получило

название броуновского движения по имени английского ботаника Броуна, который впервые наблюдал его в прошлом веке, но не понял его причины. Только в 1905 г. Эйнштейн объяснил броуновское движение случайными флуктуациями, возникающими в состоянии равновесия. Движение твердых частиц подвержено воздействию флуктуаций силы, появляющейся в результате многих случайных столкновений частиц с молекулами жидкости. Так как частицы имеют небольшой размер, то число молекул, взаимодействующих с ними в единицу времени, также мало, и соответственно флуктуации велики. Следует также заметить, что масса частицы мала и столкновение с молекулой может заметно изменить движение частицы. Результирующее случайное движение частицы поэтому легко наблюдать.

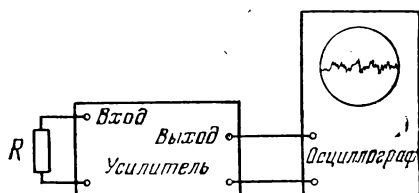


Рис. 1.26. Сопротивление R подключено ко входным зажимам чувствительного усилителя, выход которого подан на осциллограф

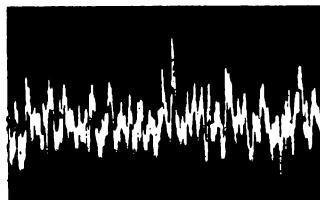


Рис. 1.27. Фотография шумов выходного напряжения, сделанная с помощью схемы, показанной на рис. 1.26

Флуктуации напряжения на сопротивлении. Если электрическое сопротивление присоединить ко входу чувствительного электронного усилителя (рис. 1.26), то на его выходе можно наблюдать случайные флуктуации напряжения (рис. 1.27). Если шумами самого усилителя можно пренебречь, то эти флуктуации вызваны случайным броуновским движением электронов в сопротивлении. Предположим, например, что такое движение электронов приводит к флуктуации, при которой число электронов в одной части сопротивления становится больше, чем в другой. Возникающая таким образом разность зарядов вызывает электрическое поле в сопротивлении и разность потенциалов между его концами. Вариации этой разности потенциалов и образуют флуктуации напряжения, которые усиливаются электронным прибором.

Флуктуации могут иметь большое практическое значение. Их необходимо иметь в виду при измерении слабых сигналов или эффектов, которые мало отличимы от флуктуаций самого измерительного прибора. (Такие флуктуации, создаваемые прибором, называют шумами, поскольку они затрудняют измерения.) Например, крутильный маятник трудно использовать для измерения моментов, значительно меньших, чем моменты, создаваемые внутренними флуктуациями самой измерительной системы. Точно так же, в случае сопротивления, присоединенного к усилителю, трудно измерить напряжение на сопротивлении, если оно меньше, чем величина внутренних флуктуаций напряжения, которые всегда существуют на самом сопротивлении *).

*) Например, напряжение в один микровольт и меньше уже трудно измерить. Однако усреднением большого числа измерений можно выделить полезный сигнал, используя то обстоятельство, что он не флуктуирует во времени.

1.5. Теплота и температура

Неизолированные макроскопические системы могут взаимодействовать и обмениваться энергией. Одним из простых очевидных примеров такого взаимодействия является совершение макроскопической работы одной системой над другой. Например, на рис. 1.28 показана пружина A' , которая давит на поршень, ограничивающий объем газа A . На рис. 1.29 газ A' , находящийся под большим



Рис. 1.28. Пружина A' совершает работу над газом A при макроскопическом смещении поршня

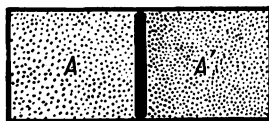


Рис. 1.29. Сжатый газ A' совершает работу над газом A при макроскопическом перемещении поршня

давлением, воздействует на поршень. Если поршень продвинется на некоторое расстояние, то система A' совершит некоторую работу *) над системой A .

Возможно, однако, и такое взаимодействие двух макроскопических систем, которое происходит без совершения макроскопической работы. Этот тип взаимодействий, который мы будем называть *тепловым*, возникает в результате обмена энергиями между системами в молекулярном масштабе. Энергия, переданная таким образом, называется *тепловой*. Предположим, что поршень на рис. 1.29 закреплен неподвижно. В этом случае одна система не может совершать макроскопическую работу над другой системой, независимо от того, какая сила действует на поршень. С другой стороны, атомы системы A постоянно взаимодействуют в момент соударений друг с другом и таким образом обмениваются энергией **). То же самое можно сказать и о системе A' . Но кроме того, система A взаимодействует с атомами поршня, который является общей границей для обеих систем, а атомы поршня взаимодействуют между собой и с атомами системы A' . Поэтому энергия может передаваться от A к A' (или от A' к A) как результат многих последовательных взаимодействий между атомами этих систем.

Рассмотрим любые две системы A и A' , находящиеся в тепловом взаимодействии (тепловом контакте) друг с другом (рис. 1.30). Это могут быть уже рассмотренные нами два газа, A и A' , или в качестве системы A можно взять, например, кусок меди, погруженный в систему A' , представляющую собой сосуд, наполненный водой. Обозначим через E энергию системы A (т. е. полную энергию,

*) Термин *работа* используется здесь в своем обычном механическом смысле, т. е. работа равна произведению силы на путь, на котором действует эта сила.

**) Если молекула газа состоит более чем из одного атома, то молекулы могут обмениваться энергией при соударениях; кроме того, энергия отдельной молекулы может быть по-разному распределена между ее атомами в результате взаимодействий между ними.

кинетическую плюс потенциальную, всех атомов в системе A), а через E' — энергию системы A' . Так как составная система $A^* \equiv A + A'$, состоящая из A и A' , предполагается изолированной, то полная энергия

$$E + E' = \text{const.} \quad (8)$$

Возникает вопрос, как эта полная энергия *) распределяется между системами A и A' . Предположим, что эти системы находятся в равновесии друг с другом (т. е. сложная система A^* тоже находится в равновесии). За исключением небольших флуктуаций, это равновесное состояние системы должно соответствовать наиболее случайному распределению энергии в системе. Рассмотрим сначала простой пример, когда системы A и A' представляют собой идеальный газ, состоящий из одинаковых молекул, например, молекул азота (N_2). Наиболее случайная ситуация в системе A^* будет соответствовать равномерному распределению полной энергии $E + E'$ между молекулами систем A и A' . Каждая молекула в A и в A' будет иметь при этом одно и то же среднее значение энергии. Это значит, что среднее значение энергии $\bar{\varepsilon}$ молекул газа A будет таким же, как и среднее значение энергии $\bar{\varepsilon}'$ молекул газа A' , т. е. в равновесии

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}'. \quad (9)$$

Если газ A содержит N молекул, а газ A' содержит N' молекул, то

$$\bar{\varepsilon} = E/N, \quad \bar{\varepsilon}' = E'/N'. \quad (10)$$

Поэтому равенство (9) принимает такой вид:

$$E/N = E'/N'.$$

Предположим, что газы A и A' первоначально отделены друг от друга и находятся в равновесии. Обозначим их энергии в этом случае соответственно через E_i и E'_i (рис. 1.31, а). Допустим, что теперь системы приведены в соприкосновение, так что они могут обмениваться энергией путем теплового взаимодействия (рис. 1.31, б). Могут возникнуть два случая, которые мы и рассмотрим:

1. В первый момент начальные значения энергий E_i и E'_i такие, что среднее начальное значение энергии $\bar{\varepsilon}_i = E_i/N$ молекул в A не равно среднему начальному значению энергии $\bar{\varepsilon}'_i = E'_i/N'$ молекул в A' , т. е. первоначально

$$\bar{\varepsilon}_i \neq \bar{\varepsilon}'_i. \quad (11)$$

*) В случае системы, показанной на рис. 1.29, мы для простоты полагаем, что стенки поршня и сосуда столь тонкие, что их энергией по сравнению с энергией газа можно пренебречь.

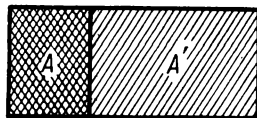


Рис. 1.30. Две системы A и A' , находящиеся в тепловом контакте друг с другом

В этом случае первоначальное распределение энергии в составной системе A^* не будет случайным и такая ситуация не останется неизменной. Системы A и A' будут обмениваться энергией до тех пор, пока не будет достигнута равновесная ситуация, соответствующая наиболее случайному распределению энергии, при котором средняя энергия молекулы одна и та же для обеих систем. Энергии E_f и E_i систем A и A' в конечной равновесной ситуации должны быть такими, чтобы

$$\bar{\varepsilon}_f = \bar{\varepsilon}_i, \text{ или } E_f/N = E'_i/N'. \quad (12)$$

В результате процессов взаимодействия, которые приводят составную систему к равновесию, система с меньшим значением начальной средней энергии на одну молекулу увеличивает эту энергию, а

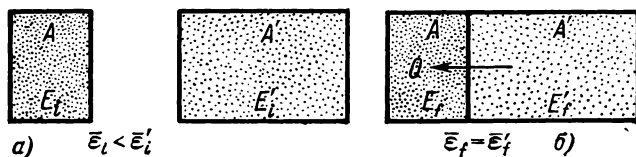


Рис. 1.31. Два газа A и A' , состоящие из одинаковых молекул, первоначально не находятся в контакте друг с другом (а). Затем их приводят в тепловой контакт (б), и они обмениваются теплом до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Энергия газа обозначена через E .
а средняя энергия одной молекулы — через $\bar{\varepsilon}$

система с большим значением этой средней энергии теряет ее. Конечно, полная энергия изолированной системы должна оставаться постоянной:

$$E_f + E_i = E'_i + E_t, \text{ т. е. } \Delta E + \Delta E' = 0 \quad (13)$$

или

$$Q + Q' = 0, \quad (14)$$

где мы обозначаем:

$$Q \equiv \Delta E \equiv E_f - E_i, \quad Q' \equiv \Delta E' \equiv E'_f - E'_i. \quad (15)$$

Здесь величина Q — *тепло, поглощенное системой A* в результате процессов теплового взаимодействия; оно равно увеличению энергии системы в результате этого взаимодействия. Такое же определение тепла, поглощенного системой, применимо и к системе A' . Заметим, что тепло $Q = \Delta E$, поглощенное системой, может быть как положительным, так и отрицательным. В самом деле, при тепловом взаимодействии между двумя системами одна система теряет энергию, а другая приобретает ее, таким образом, в уравнении (14) либо Q положительно, а Q' отрицательно, либо наоборот. По определению, система, у которой энергия увеличивается при поглощении положительного количества теплоты, называется *более холодной*. С другой стороны, система, которая теряет энергию, поглощая отрицательное количество теплоты (т. е. отдает положительное количество теплоты), называется *более горячей*, или *более теплой*, системой.

2. Рассмотрим частный случай, когда начальные значения энергий E_i и E'_i таковы, что средние энергии, приходящиеся на одну молекулу в системе A и в системе A' , равны:

$$\bar{\varepsilon}_i = \bar{\varepsilon}'_i. \quad (16)$$

В этом случае, когда системы A и A' приведены в тепловой контакт, они автоматически обеспечивают наиболее случайную ситуацию и в составной системе A^* . Таким образом, обе системы находятся в равновесии и между ними не происходит обмена теплом или энергией (на макроскопическом уровне).

Температура. Рассмотрим теперь общий случай теплового взаимодействия между двумя системами, A и A' . Эти системы могут быть различными газами, состоящими из молекул разной массы с различным числом атомов, или же одна или обе системы могут быть жидкостями или твердыми телами. Хотя закон сохранения энергии (8) и остается в силе, здесь нам уже труднее охарактеризовать равновесную ситуацию, соответствующую наиболее случайному распределению энергии между всеми атомами составной системы $A^* = A + A'$. Можно, однако, утверждать, что наши предыдущие рассуждения, касающиеся случая двух одинаковых газов, должны быть применены и здесь. То, чего мы можем ожидать (позже это будет доказано), заключается в следующем: каждая система характеризуется параметром T (называемым термодинамической температурой), который определяет среднюю энергию, приходящуюся на один атом в системе. В равновесной ситуации, соответствующей наиболее случайному распределению энергии, по аналогии с (9) можно ожидать, что

$$T = T'. \quad (17)$$

Невозможно дать более точное определение понятия термодинамической температуры, пока мы не уточнили понятие случайности (в применении к распределению энергии между неодинаковыми атомами). Однако легко ввести понятие температуры (но не термодинамической температуры), используя обычный термометр. Под термометром мы понимаем небольшую макроскопическую систему M , устроенную таким образом, что при отдаче или поглощении тепла у нее может изменяться только один макроскопический параметр. Этот параметр называется *термическим параметром* термометра и обозначается θ . Примерами термометров могут служить хорошо известные ртутные или спиртовые термометры. У этих термометров длина L столба жидкости в стеклянном капилляре зависит от энергии самой жидкости, которая изменяется при поглощении тепла. Итак, термическим параметром таких термометров является длина L (рис. 1.32). Если термометр M находится в тепловом контакте с какой-то системой A и сам термометр уже достиг состояния равновесия, то его термический параметр θ имеет определенное значение

θ_A , которое называется *температурой системы A*, измеренной с помощью термометра M *).

Использование термометра позволяет сделать следующие выводы. Допустим, что термометр M находился в тепловом контакте сначала с системой A, а затем с системой B. В каждом случае, после

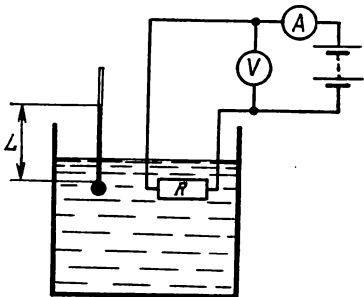


Рис. 1.32. Два различных термометра находятся в тепловом контакте с системой, состоящей из сосуда, наполненного жидкостью. Один термометр ртутный и его термическим параметром является длина L столбика ртути в стеклянном капилляре термометра. Другой термометр представляет собой электрическое сопротивление R , сделанное из платиновой проволоки или из угля. Его термическим параметром является электрическое сопротивление R (определяемое током, текущим через сопротивление, и напряжением на сопротивлении)

прихода термометра к равновесному состоянию, он будет показывать значения температур θ_A и θ_B . Возможны два случая: либо $\theta_A \neq \theta_B$, либо $\theta_A = \theta_B$. Из опыта известно (позже мы докажем это теоретически), что если $\theta_A \neq \theta_B$, то системы A и B при тепловом контакте будут обмениваться теплом, и если $\theta_A = \theta_B$, то теплового обмена не будет.

Таким образом, температура θ системы A, измеренная обычным термометром, является параметром, характеризующим систему. Знание температуры позволяет сделать следующее утверждение: если две системы находятся в тепловом контакте друг с другом, то в случае неравенства их температур они будут обмениваться теплом друг с другом; если же их температуры равны, то теплового обмена не будет.

1.6. Численные оценки

Мы показали, что поведение макроскопических систем становится понятным, если принять, что они состоят из молекул и атомов. Наше рассмотрение имело, однако, чисто качественный характер, и его следует дополнить выяснением порядка величин, с которыми мы имеем дело. Для ориентации мы произведем оценки скорости движения молекул и частоты их столкновений друг с другом. Обратимся опять к простому примеру идеального газа.

Давление идеального газа. Если газ находится в каком-то сосуде, то удары молекул газа о стенки сосуда (число таких ударов огромно) приводят к появлению силы, действующей на каждый элемент площади стенок. Сила, приходящаяся на единицу площади, называется

*) Считается, что система A значительно больше, чем термометр M, так что изменением температуры этой системы в результате контакта с термометром можно пренебречь. Заметим также, что, согласно нашему определению, температура, измеренная ртутным термометром, является длиной и поэтому измеряется в сантиметрах.

давлением p газа. Среднее давление \bar{p} газа легко измерить с помощью манометра (рис. 1.33). Его также можно вычислить, если известно число молекул, и обратно, по измеренному давлению можно судить о числе молекул. Итак, рассмотрим, как приблизительно вычислить давление идеального газа.

Пусть идеальный газ состоит из N молекул, каждая из которых имеет массу m . Предположим, что газ находится в равновесии и что

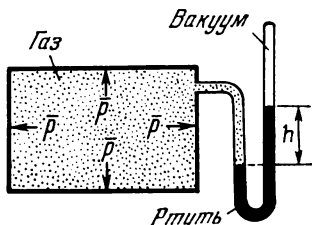


Рис. 1.33. Среднее давление газа \bar{p} измеряется при помощи манометра, состоящего из U-образной трубки, заполненной ртутью. В трубке устанавливается такая высота h столбика ртути, чтобы давление, оказываемое этим столбиком, уравновешивалось давлением газа

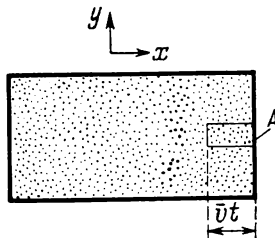


Рис. 1.34. Этот рисунок иллюстрирует столкновение молекул газа с площадкой A на одной из стенок сосуда. (Ось z перпендикулярна к плоскости чертежа.)

он заключен в сосуд, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда и объем V . Число молекул в единице объема будет равно $n \equiv N/V$ *). Боковые стороны сосуда могут быть параллельны декартовым осям координат x , y , z , как показано на рис. 1.34.

Рассмотрим одну из стенок сосуда, например, правую стенку, перпендикулярную к оси x . Выясним сначала, сколько молекул ударяет в поверхность стенки площадью A в течение короткого промежутка времени t . Молекулы имеют разные скорости, но так как нам достаточно приблизительного результата, мы можем считать, что все молекулы движутся с одинаковой скоростью, равной средней скорости \bar{v} . Поскольку молекулы движутся в разных направлениях, то в среднем можно считать, что одна треть молекул, находящихся в единице объема, движется вдоль оси x , одна треть — вдоль оси y и еще одна треть — вдоль оси z . Из молекул, движущихся вдоль оси x , половина (или $n/6$) молекул движется в направлении $+x$ к площадке A , в то время как другая половина движется в противоположном направлении, $-x$. Любая молекула, имеющая скорость \bar{v} , направленную по оси $+x$, за время t сместится вдоль этой оси на расстояние, равное $\bar{v}t$. Если такая молекула расположена на расстоянии $\bar{v}t$ от площадки A , то через время t она ударит в нее, но если она находится на большем расстоянии от этой площадки, то за время t она не успеет дойти до стенки **).

*) Через n раньше обозначалось число молекул в одной из половин сосуда, но это не должно нас смущать. В дальнейшем число молекул в единице объема мы будем называть концентрацией молекул.

**) Поскольку временной интервал t может быть выбран достаточно малым (например, его можно сделать значительно меньшим, чем среднее время между

Среднее число молекул, которые ударяют в площадку A за время t , будет определяться числом молекул, имеющих скорость, направленную вдоль оси $+x$, и содержащихся внутри цилиндра с площадью основания A и высотой $\bar{v}t$. Следовательно, это число равно произведению $n/6$ (среднего числа молекул в единице объема, имеющих скорость, направленную вдоль оси $+x$) на объем цилиндра $A\bar{v}t$:

$$(n/6) A\bar{v}t.$$

Если мы разделим это выражение на A и на время t , то получим приближенное значение величины J_0 , показывающей, какое число молекул ударяет в единичную площадку за единицу времени. (Эта величина называется *плотностью потока* молекул.) Таким образом,

$$J_0 \approx (n/6) \bar{v}. \quad (18)$$

Вычислим теперь среднюю силу, действующую на единичную площадку в результате ударов молекул. Когда молекула, движущаяся по направлению $+x$, ударяет в стенку, ее кинетическая энергия $m\bar{v}^2/2$ остается неизменной. (Это должно быть справедливо хотя бы в среднем, так как газ находится в состоянии равновесия.) *Модуль* импульса молекулы должен также в среднем оставаться неизменным: молекула, приблизившаяся к стенке с импульсом $+m\bar{v}$ в направлении оси $+x$, отскочит от стенки, имея импульс $-m\bar{v}$, направленный вдоль оси $-x$. В результате столкновения со стенкой импульс молекулы вдоль оси $+x$ изменяется на $-m\bar{v} - m\bar{v} = -2m\bar{v}$. Согласно закону сохранения импульса, в результате соударения стенка получает импульс, равный $+2m\bar{v}$ и направленный вдоль оси $+x$. Но по второму закону Ньютона средняя сила, действующая на стенку со стороны молекул газа, равна средней скорости изменения импульса, испытываемого стенкой в результате столкновения с молекулами. Поэтому среднюю силу, действующую на единичную площадку стенки (т. е. среднее давление \bar{p} на стенку), можно получить простым умножением:

$$\bar{p} = \left[\begin{array}{l} \text{средний импульс } 2m\bar{v}, \text{ переданный} \\ \text{стенке при одном} \\ \text{столкновении с молекулой} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{l} \text{среднее число ударов} \\ \text{молекул в единичную} \\ \text{площадку за одну} \\ \text{секунду} \end{array} \right].$$

Таким образом,

$$\bar{p} \approx (2m\bar{v}) J_0 = 2m\bar{v} \left(\frac{1}{6} n\bar{v} \right),$$

столкновениями самих молекул), то столкновения данной молекулы с другими молекулами в течение этого интервала маловероятны и ими можно пренебречь.

или

$$\bar{p} \approx \frac{1}{3} n m \bar{v}^2. \quad (19)$$

Как можно было ожидать, давление \bar{p} возрастает при увеличении концентрации молекул, так как при этом увеличивается число ударов о стенку, и при увеличении скорости молекул, так как быстрые молекулы чаще взаимодействуют со стенкой и при каждом ударе передают ей больший импульс.

Так как средняя кинетическая энергия молекулы приблизительно равна *)

$$\overline{\varepsilon^{(K)}} \approx \frac{1}{2} m \bar{v}^2, \quad (20)$$

то соотношение (19) может быть переписано в виде

$$\bar{p} \approx \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon^{(K)}}. \quad (21)$$

Заметим, что как выражение (19), так и выражение (21) зависят только от концентрации молекул и не зависят от их природы. Поэтому эти выражения справедливы для любых молекул, например молекул He, Ne, O₂, N₂ или CH₄. Таким образом, среднее давление идеального газа, заключенного в сосуде с фиксированным объемом, однозначно определяет среднее значение кинетической энергии молекул этого газа.

Численные оценки. Прежде чем перейти к численным оценкам, полезно напомнить некоторые важные определения. Массу m атома или молекулы удобно выражать в некоторых стандартных единицах массы m_0 . В соответствии с существующим международным соглашением (принятым в 1960 г. и названным *единой шкалой атомных масс*), эта единица массы равна одной двенадцатой части массы атома определенного изотопа углерода, а именно изотопа ¹²C **):

$$m_0 = m_{^{12}\text{C}}/12. \quad (22)$$

Таким образом, масса атома ¹²C содержит ровно 12 единиц массы, а масса атома водорода *приблизительно* равна одной единице массы.

Отношение массы m атома (или молекулы) к единице массы m_0 называется относительной атомной (или молекулярной) массой и обозначается буквой μ :

$$\mu \equiv m/m_0. \quad (23)$$

Из этого определения следует, что атомная масса ¹²C равна 12.

*) Мы пренебрегаем здесь различием между \bar{v}^2 , средним квадратом, и \bar{v}^2 , квадратом среднего.

**) Напомним, что данный изотоп ядра X обозначается символом ⁿX. Это обозначение показывает, что ядро атома состоит из n нуклонов (протонов + нейтронов). Атомы, имеющие ядра с различным числом нейтронов, но с одним и тем же числом протонов, химически подобны, так как их электронная оболочка имеет одинаковое число электронов.

Удобным макроскопическим числом атомов (или молекул) является число N_A атомов (молекул) массой m_0 , которые вместе имеют массу 1 грамм. Поэтому N_A равно

$$N_A \equiv 1/m_0. \quad (24)$$

Это выражение может быть переписано в виде

$$N_A = m/m_0 = \mu/m. \quad (25)$$

Здесь мы использовали соотношение (23). Из (25) следует, что число N_A равно также числу молекул с молекулярной массой m , общая масса которых составляет μ граммов. Число N_A называется *постоянной Авогадро*.

Один *моль* вещества определяется как количество вещества, состоящего из N_A молекул или атомов этого вещества. Экспериментально доказано, что постоянная Авогадро равна

$$N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (26)$$

Воспользуемся теперь выражениями (19) и (21) для давления газа, чтобы оценить молекулярные величины для азота N_2 , газа, являющегося основной компонентой воздуха. Экспериментально установлено, что при комнатной температуре и атмосферном давлении (10^6 дин/см²) масса азота, находящегося в сосуде объемом в один литр (10^3 см³), равна 1,15 г. Так как относительная атомная масса азота N равна 14, то относительная молекулярная масса равна $2 \cdot 14 = 28$. Это значит, что в 28 г азота содержится число молекул, равное постоянной Авогадро. Полное число молекул в сосуде, таким образом, равно

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1,15}{28} = 2,47 \cdot 10^{22},$$

так что

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2,47 \cdot 10^{22}}{10^3} \approx 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. \quad (27)$$

Используя (21), можно получить выражение для средней кинетической энергии молекул азота:

$$\overline{\epsilon^{(K)}} \approx \frac{3}{2} \frac{\bar{p}}{n} = \frac{3}{2} \frac{10^6}{2,5 \cdot 10^{19}} \approx 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}. \quad (28)$$

Так как N_A молекул азота имеют массу, равную 28 г, то масса одной молекулы азота равна

$$m = \frac{28}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,65 \cdot 10^{-23} \text{ г}. \quad (29)$$

Используя выражение (20), мы получаем, что

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{2\overline{\epsilon^{(K)}}}{m} \approx \frac{2(6,0 \cdot 10^{-14})}{4,65 \cdot 10^{-23}} \approx 2,6 \cdot 10^9 \text{ (см/с)}^2, \\ \bar{v} &\approx 5,1 \cdot 10^4 \text{ см/с}. \end{aligned} \quad (30)$$

Средняя длина свободного пробега. Оценим среднее расстояние l , которое пролетает молекула газа, прежде чем она столкнется с другой молекулой. Величина l называется *средней длиной свободного пробега* молекулы (иногда для краткости мы будем писать: свободный пробег). Упрощая задачу, мы можем считать, что каждая молекула имеет форму сферы и что между любыми двумя молекулами

действуют те же силы, что и между двумя твердыми сферами радиусом a . Это значит, что молекулы не взаимодействуют друг с другом, пока расстояние R между их центрами больше $2a$, и взаимодействуют (т. е. сталкиваются), как только $R < 2a$. Рис. 1.35 иллюстрирует взаимодействие двух таких молекул. Здесь молекула A' считается неподвижной, а молекула A приближается к ней с некоторой

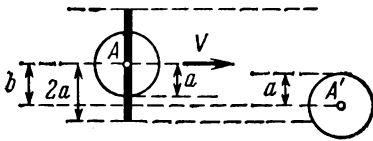


Рис. 1.35. Столкновение двух тяжелых молекул радиусом a

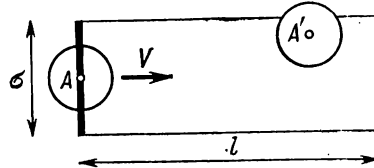


Рис. 1.36. Столкновение молекулы A с молекулой A' , центр которой находится внутри объема, образованного воображаемым диском, движущимся вместе с молекулой A

относительной скоростью V таким образом, что центры молекул находятся на расстоянии b друг от друга. Очевидно, что молекулы не столкнутся, если $b > 2a$, и столкновение произойдет, если $b < 2a$. Столкновение двух молекул можно пояснить следующим образом. Представим, что с молекулой A жестко связан диск радиусом $2a$, центр которого находится в центре молекулы A , и вектор скорости V перпендикулярен к плоскости этого диска (рис. 1.36). Столкновение между молекулами произойдет только в том случае, если центр молекулы A' лежит внутри объема, образуемого диском, движущимся вместе с молекулой A .

Площадь σ такого воображаемого диска, движущегося вместе с молекулой, равна

$$\sigma = \pi (2a)^2 = 4\pi a^2 \quad (31)$$

и называется *полным сечением рассеяния* для двух сталкивающихся молекул. Объем, образуемый диском при передвижении молекулы на расстояние l , равен σl . Предположим, что в этом объеме в среднем находится только одна молекула, т. е.

$$\sigma l n \approx 1,$$

где n — число молекул в единице объема. Тогда расстояние l , проходимое молекулой до столкновения с другой молекулой, и будет средней длиной свободного пробега. Таким образом, мы получили

$$l \approx 1/n\sigma. \quad (32)$$

Как и следовало ожидать, средний пробег молекулы увеличивается с уменьшением n (так как при этом уменьшается число молекул, с которыми данная молекула может взаимодействовать) и с уменьшением радиуса молекулы (так как при этом расстояние, на которое молекулы могут приблизиться друг к другу, не испытывая соударения, уменьшается).

Чтобы сделать численные оценки, вернемся к ранее рассмотренному азоту N_2 , находящемуся при комнатной температуре и атмосферном давлении. Радиус молекулы имеет порядок 10^{-8} см, т. е.

$$a \sim 10^{-8} \text{ см.}$$

Из выражения (31) можно получить поперечное сечение:

$$\sigma = 4\pi a^2 \approx 12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Используя (27) и (32), находим оценку средней длины свободного пробега:

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{1}{(2,5 \cdot 10^{19})(12 \cdot 10^{-16})} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см.} \quad (33)$$

Заметим, что средняя длина свободного пробега молекулы значительно больше ее радиуса, т. е. $l \gg a$. Это является достаточно хорошим приближением к идеальному газу, так как молекулы взаимодействуют друг с другом достаточно редко. С другой стороны, средний пробег молекулы очень мал по сравнению с линейными размерами литрового сосуда, в котором находится газ.

1.7. Основные проблемы макроскопической физики

Несмотря на то, что рассуждения в этой главе имели большей частью качественный характер, нам удалось понять ряд важных свойств макроскопических систем. Теперь мы обладаем достаточным опытом, чтобы рассмотреть некоторые проблемы, имеющие большое значение.

Основные принципы. Нашей первой задачей является использование качественных представлений о макроскопических системах для создания ясных теоретических принципов, позволяющих делать количественные предсказания. Например, мы знаем, что некоторые состояния макроскопических систем являются более вероятными (или более случайными), чем другие. Но каким образом можно точно определить вероятность данного макросостояния и как измерить степень его случайности? Это вопрос первостепенной важности. Мы выяснили также, что не зависящее от времени состояние равновесия соответствует наиболее случайной ситуации в изолированной системе.

Таким образом, снова возникает проблема точного определения случайности. Трудности возникают и в том случае, когда мы рассматриваем две произвольные системы, находящиеся в тепловом контакте друг с другом. Мы предполагаем, что в состоянии равновесия, соответствующем максимальной случайности (неупорядоченности), некоторый параметр T (характеризующий среднюю энергию атома в системе) должен быть одним и тем же для обеих систем. Но так как мы не знали, как определить понятие случайности в общем случае, то мы не могли дать какое-либо ясное определение параметру T (который условно был назван «термодинамическая температура»). Таким образом, возникает следующий основной вопрос: как использовать вероятностные понятия для последовательного описания макроскопических систем, при котором станет ясным смысл случайности и термодинамической температуры?

В примере с маятником в п. 1.3 мы видели, что вовсе не очевидно, как энергия, распределенная случайным образом между многими

молекулами, может переходить в менее случайное распределение, при котором будет производиться работа, выполняемая макроскопической силой на некотором макроскопическом расстоянии. Этот пример вскрывает вопросы большой важности. Во-первых, в какой степени можно использовать энергию, распределенную случайным образом между многими молекулами вещества (например, угля или бензина), и концентрировать ее таким образом, чтобы она приводила в движение поршень? Иначе, каков коэффициент полезного действия парового или бензинового двигателя, осуществивших промышленную революцию? Во-вторых, в какой степени можно использовать энергию, распределенную случайным образом между молекулами некоторых химических соединений, и переводить ее в менее случайные формы, пригодные для создания мускульных усилий или для синтеза высокополимерных молекул, например таких, как белок? Другими словами, в какой степени химическую энергию можно использовать для обеспечения биологических процессов? Ясное представление о понятии случайности позволит нам ответить на все эти вопросы.

Свойства систем в состоянии равновесия. Так как свойства макроскопических систем в состоянии равновесия особенно просты, то они должны легко поддаваться количественному описанию. Существует много равновесных состояний, которые представляют большой интерес. Рассмотрим некоторые из них.

Однородное вещество является одним из простейших примеров системы, чьи равновесные свойства можно надеяться описать количественно. Предположим, например, что некоторый газ или жидкость при заданной температуре находится в состоянии равновесия. Как зависит давление от температуры и объема этой среды? Или предположим, что некоторое вещество содержит атомы железа, имеющие определенный магнитный момент. Пусть это вещество, температура которого задана, помещено в магнитное поле. Чему равна намагниченность, т. е. какой магнитный момент приходится на единицу объема данного вещества? Как эта намагниченность зависит от температуры и магнитного поля? В качестве другого примера допустим, что некоторое вещество (это может быть жидкость, твердое тело или газ) поглощает небольшое количество теплоты. На какую величину возрастет температура вещества?

Мы интересуемся, однако, не только макроскопическими параметрами систем, находящихся в равновесии, нас интересует также поведение атомов, из которых эта система состоит. Рассмотрим, например, сосуд с газом, находящийся при определенной температуре. Очевидно, что скорость молекул газа не будет одинаковой. Нас может интересовать, какая часть молекул имеет скорость, лежащую в заданном интервале. Если в сосуде сделать отверстие, то некоторые молекулы покинут сосуд и проникнут в окружающий его вакуум, где их скорость может быть непосредственно измерена (рис. 1.37). Таким образом, предсказания теории можно будет сравнить с экспериментом. Рассмотрим пустой сосуд, стенки которого нагреты до высокой температуры. Так как атомы стенок сосуда испускают

электромагнитное излучение, то сосуд наполнен излучением (фотонами), находящимся в равновесии со стенками сосуда. Какова энергия этого электромагнитного излучения, заключенная в заданном интервале энергий? Если в сосуде сделать небольшое отверстие, через которое излучение может проникать в окружающее пространство, и с помощью спектрометра измерить его энергию в данном интервале частот, то предсказания теории можно будет проверить на

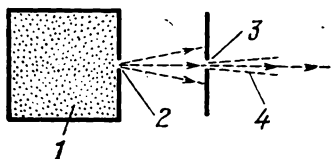


Рис. 1.37. Сосуд, наполненный газом, 1 имеет очень маленькое отверстие 2, через которое молекулы могут выходить в окружающий вакуум. С помощью коллиматорной щели 3 можно выделить молекулярный пучок 4. Распределение молекул по скоростям в пучке определяется распределением в сосуде. Метод молекулярного пучка позволяет изучать поведение изолированных атомов или молекул. Его очень часто используют в современных физических экспериментах

опыте. Эта проблема имеет большое значение для понимания процесса испускания излучения нагретым телом, например солнцем или нитью осветительной лампы.

Другой проблемой, представляющей большой интерес, является возможность химических реакций между молекулами разного рода. Рассмотрим сосуд объемом V , наполненный двуокисью углерода CO_2 . В соответствии с химической реакцией



молекулы CO_2 можно превратить в молекулы окиси углерода CO и в молекулы кислорода O_2 , или наоборот. Если повышать температуру сосуда, содержащего молекулы CO_2 , то некоторые из них будут диссоциировать в молекулы CO и O_2 . В результате сосуд будет содержать молекулы CO_2 , CO и O_2 , находящиеся в равновесии друг с другом. Возникает вопрос, каким образом можно подсчитать относительное число молекул CO_2 , CO и O_2 , находящихся в сосуде при заданной температуре?

Даже рассмотрение простого вещества, состоящего из изолированных молекул одного типа, приводит к ряду интереснейших проблем. Такое вещество существует в различных формах, или фазах, т.е. может быть газом, жидкостью либо твердым телом. Простым примером служит вода, имеющая все три фазы: водяной пар, жидкая вода и лед. В любой фазе вещество состоит из одних и тех же молекул (в случае воды это молекулы H_2O), но расположенных по-разному. В газе молекулы находятся сравнительно далеко друг от друга и движение их носит случайный и почти независимый характер. В твердой фазе расположение молекул весьма упорядоченно. Они расположены в узлах правильной кристаллической решетки и могут совершать лишь небольшие колебания относительно этих положений. В жидкой фазе расположение молекул имеет промежуточный характер, так как они связаны не так жестко, как в твердом теле, но и не обладают свободой молекул газа. В жидкости молекулы достаточно близки, чтобы оказывать сильное влияние друг на друга, но в то же время они достаточно

удалены, чтобы перемещаться друг относительно друга на большие расстояния. Изучение рассеяния рентгеновского излучения подтверждает сказанное нами о характере расположения молекул в этих различных фазах.

Хорошо известно, что вещество переходит из одной фазы в другую при вполне определенной температуре (принимая или отдавая тепло в результате такого перехода). Например, вода при 0°C переходит из твердой фазы (лед) в жидкую (воду), которая в свою очередь (при давлении в одну атмосферу) переходит в газ при 100°C . При некоторых условиях возможно одновременное существование двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом (например, лед и вода при 0°C). Теория, описывающая поведение систем в равновесии, позволяет сделать предсказание о давлении и температуре, при которых возможно равновесие двух фаз (рис. 1.38). Используя эту теорию, мы можем предсказать, при какой температуре данное твердое вещество превращается в жидкость и при какой температуре жидкость испаряется и становится газом.

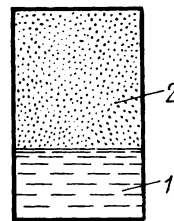


Рис. 1.38. Здесь показано совместное существование двух фаз: воды 1 и пара 2, находящихся в равновесии при некоторой определенной температуре. Давление пара зависит только от температуры

Все это очень трудные и интересные задачи. Их решение опять связано с понятиями о степени случайности и упорядоченности. При возрастании температуры вещества (или средней энергии атомов) оно переходит из относительно упорядоченного (или менее случайного) твердого состояния в жидкое состояние, обладающее промежуточной степенью порядка. При еще большем увеличении температуры жидкость переходит в газообразное состояние, которому соответствует наибольший беспорядок. Удивительно, однако, что такие изменения в степени порядка происходят скачком, при вполне определенной температуре. Причиной этого является своего рода критическая нестабильность молекул в веществе. Предположим, например, что температура твердого тела достаточно велика, так что молекулы имеют относительно большую энергию и могут совершать около своих узлов в кристаллической решетке колебания, амплитуда которых сравнима с расстояниями между узлами. Предположим далее, что в результате флуктуации несколько соседних молекул одновременно покидают регулярную кристаллическую решетку. Это облегчает близлежащим молекулам возможность покинуть свои узлы в решетке, и т. д. В результате мы наблюдаем процесс, который очень похож на обвал домика из домино, т. е. высокий порядок в расположении молекул в твердом теле неожиданно начинает уменьшаться и твердое тело превращается в жидкость. Такая нестабильность, результатом которой является плавление твердого тела, вовлекает в процесс все молекулы вещества. Мы называем такие явления *коллективными процессами*. К ним принадлежит, например, таяние или парообразование. Для анализа таких явлений необходимо одновременное рассмотрение вза-

имодействия всех молекул. Решение подобных проблем на микроскопическом уровне является очень трудной теоретической задачей.

Системы, не находящиеся в равновесии. Рассмотрение систем, не находящихся в равновесии, значительно сложнее рассмотрения равновесных систем. Здесь мы имеем дело с процессами, изменяющимися во времени, и нас прежде всего интересует, насколько быстро или медленно такие изменения происходят. Изучение этих вопросов требует детального рассмотрения взаимодействия молекул друг с другом. За исключением довольно простого случая разреженного газа такой анализ поведения молекул очень сложен.

Рассмотрим несколько интересных примеров. Первым из них будет химическая реакция (34). Предположим, в сосуде при определенной температуре находится газ CO_2 . Через какое время будет



Рис. 1.39. Два тела с различной температурой T_1 и T_2 соединены стержнем, проводящим тепло от одного тела к другому

достигнута равновесная концентрация CO и O_2 ? Для ответа на этот вопрос нам нужно определить скорость, с которой химическая реакция (34) протекает в обоих направлениях.

В качестве другого примера рассмотрим два больших тела, имеющих различные температуры T_1 и T_2 , и соединенных между собой стержнем (рис. 1.39). Такая система не находится в равновесии, и через соединяющий стержень тепло будет переходить от одного тела к другому. Нас интересует, насколько эффективно передается энергия по стержню, т. е. как быстро данное количество теплоты может перейти от одного тела к другому. Это зависит от внутренних свойств стержня, а именно, от его теплопроводности. Например, стержень, сделанный из меди, проводит тепло лучше, чем стержень из нержавеющей стали, т. е. медь обладает более высокой теплопроводностью, чем сталь. Задачей теории является точное определение понятия теплопроводности и ее вычисление.

Некоторые выводы. Примеры, рассмотренные в предыдущем параграфе, показывают, что существует ряд макроскопических явлений, количественное рассмотрение которых может быть выполнено на основе фундаментальных микроскопических понятий. Однако нашей целью не будет детальное рассмотрение этих проблем. Действительно, некоторые из рассмотренных нами вопросов (например, расчет фазовых переходов, таких, как таяние или парообразование) не решены еще до конца и являются областью интенсивного научного исследования. С другой стороны, мы уже достаточно подготовлены, чтобы использовать качественные замечания этой главы для более глубокого количественного изучения макроскопических систем. Это изучение будет длиться достаточно долго, но в конце концов мы получим ответ на большую часть поднятых здесь проблем.

Сводка определений

Изолированная система. Система, которая не взаимодействует с любой другой системой.

Идеальный газ. Газ, взаимодействие между молекулами которого почти пренебрежимо мало (т. е. оно достаточно велико, чтобы молекулы могли обмениваться энергией, но пренебрежимо мало в других отношениях).

Идеальная система спинов. Система, состоящая из спинов, взаимодействие между которыми почти пренебрежимо мало (т. е. оно достаточно велико для того, чтобы спины могли обмениваться энергией, но пренебрежимо мало в других отношениях).

Микроскопическая величина. Величина порядка атомных размеров или меньше.

Макроскопическая величина. Величина, значительно большая атомных размеров.

Микроскопическое состояние (или микросостояние). Состояние системы, для которого указано детальное состояние всех атомов системы, допускаемое законами механики.

Макроскопическое состояние (или макросостояние). Состояние системы, описанное с помощью величин, которые могут быть определены макроскопическими измерениями.

Макроскопический параметр. Параметр, который может быть определен измерениями в больших масштабах и который описывает макроскопическое состояние системы.

Равновесие. Макроскопическое состояние, которое не меняется со временем, за исключением случайных флуктуаций.

Время релаксации. Примерное время, которое требуется системе, чтобы из неравновесного состояния перейти в состояние равновесия.

Необратимый процесс. Процесс, который при изменении направления времени (представьте себе, что кинофильм прокручивается в обратном направлении) почти никогда не происходит.

Тепловое взаимодействие. Взаимодействие, при котором не совершается работа в макроскопическом масштабе.

Тепло. Энергия, передаваемая на микроскопическом уровне и не связанная с выполнением макроскопической работы.

Термометр. Небольшая макроскопическая система, устроенная таким образом, что при получении или отдаче тепла у нее изменяется только один из ее макроскопических параметров.

Термометрический параметр. Изменяющийся при поглощении или отдаче тепла макроскопический параметр термометра.

Температура системы, измеренная данным термометром. Значение температурного параметра термометра, находящегося в тепловом контакте с системой в состоянии равновесия.

Средняя длина свободного пробега (средний пробег). Среднее расстояние, которое молекула газа проходит без соударения с другой молекулой.

Задачи

1.1. Флуктуации в системе спинов. Рассмотрим идеальную систему из пяти спинов при отсутствии внешнего магнитного поля. Предположим, что снимается кинограмма этой системы в состоянии равновесия. В какой части кадров мы увидим n спинов, направленных «вверх»? Рассмотрите случаи, когда $n=0, 1, 2, 3, 4$ и 5 . Ответ. $1/32, 5/32, 10/32, 5/32, 1/32$.

1.2. Диффузия жидкости. Предположим, что капля краски (имеющая ту же плотность, что и вода) упала в стакан с водой. Система находится при постоянной температуре и не подвержена никаким механическим воздействиям. Предположим, что мы снимаем кинофильм процессов, которые возникли в стакане после падения капли. Что мы увидим на экране при просмотре кинофильма? Что будет происходить на экране, если фильм прокручивать в обратном направлении? Является ли этот процесс обратимым или необратимым? Опишите его, рассматривая поведение молекул краски. Ответ. Процесс является обратимым.

1.3. *Микроскопическое объяснение трения.* Деревянному бруску сообщают некоторый импульс. Брусек начинает двигаться по полу и постепенно останавливается. Обратим или необратим этот процесс? Опишите, что мы увидим на экране, если кинофильм этого движения прокрутить в обратном направлении. Рассмотрите течение этого процесса на молекулярно-атомном уровне.

1.4. *Приближение к тепловому равновесию.* Рассмотрим два газа A и A' , находящиеся в различных сосудах. Первоначально средняя энергия молекул газа A отлична от средней энергии молекул газа A' . Сосуды приводятся в соприкосновение, так что они могут обмениваться энергией, передаваемой в форме тепла газом A стенкам сосуда и уже потом газу A' . Будет ли такой процесс обратимым или необратимым? Дайте молекулярное описание того, что мы увидим на экране, если кинограмму процесса прокручивать в обратном направлении.

1.5. *Изменение давления газа с объемом.* При помощи перегородки сосуд разделен на две части. Одна из них имеет объем V_f и наполнена разреженным газом, другая часть пуста. Удалим перегородку и подождем, пока не будет достигнуто равновесное состояние, при котором молекулы равномерно распределятся по всему объему V_f сосуда.

а) Изменится ли полная энергия газа? Сравните среднюю энергию молекул и их среднюю скорость до и после удаления перегородки. **О т в е т.** Энергия не меняется.

б) Каково отношение давлений газа в начальной и конечной ситуациях? **О т в е т.** $p_f/p_i = V_i/V_f$.

1.6. *Число молекул, ударяющихся о поверхность.* Рассмотрим азот (N_2), находящийся при комнатной температуре и атмосферном давлении. Используя численные оценки, данные в этой главе, оцените среднее число молекул азота, ударяющихся о площадку в 1 см^2 в течение 1 с. **О т в е т.** $2,1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

1.7. *Скорость утечки.* В некотором опыте используется стеклянная колба вместимостью 1 л, которая содержит азот (N_2) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Колба помещена в сосуд, в котором должен быть вакуум. Экспериментатор не знает, что в колбе имеется небольшая дыра размером порядка 10^{-5} см . Оцените время, необходимое для того, чтобы 1% азота вышел в окружающий вакуум. **О т в е т.** $\sim 45 \text{ сут}$.

1.8. *Среднее время между столкновениями молекул.* Азот находится при комнатной температуре и атмосферном давлении. Используя численные данные, приведенные в этой главе, вычислите среднее время, которое проходит между столкновениями молекул. **О т в е т.** $6 \cdot 10^{-10} \text{ с}$.

1.9. *Равновесие между атомами с различной массой.* Рассмотрим столкновение между двумя атомами, имеющими массы m_1 и m_2 . Обозначим скорости атомов до соударения \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , а скорости атомов после соударения \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 . Нас интересует, какая энергия передается от одного атома к другому в результате столкновения.

а) Написав условия сохранения импульса и энергии, покажите, что

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}'_2 \quad (1)$$

[полезно воспользоваться формулой

$$\mathbf{v}'^2 - \mathbf{v}^2 = (\mathbf{v}' - \mathbf{v})(\mathbf{v}' + \mathbf{v}).$$

б) Используя закон сохранения импульса и выражение (1), исключите из них \mathbf{v}'_2 , так чтобы выражение для \mathbf{v}'_1 содержало только начальные скорости \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 .

в) Покажите, что изменение энергии

$$\Delta \varepsilon_1 = m_1 (\mathbf{v}'^2 - \mathbf{v}^2)/2$$

первого атома в результате столкновения равно

$$\Delta \varepsilon_1 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{1}{2} (m_1 - m_2) \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \right], \quad (2)$$

где $\varepsilon_1 = m_1 \mathbf{v}_1^2/2$, $\varepsilon_2 = m_2 \mathbf{v}_2^2/2$ — начальные значения энергий атомов.

г) Рассмотрим два таких атома среди атомов вещества, находящегося в равновесии. В состоянии равновесия энергия любого атома в среднем постоянна, т. е., в частности, $\overline{\Delta \epsilon_1} = 0$. Начальные скорости всех атомов должны иметь беспорядочные направления, так что косинус угла между \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 будет положительным так же часто, как и отрицательным, т. е. $\overline{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2} = 0$. Взяв среднее от обеих частей уравнения (2), докажите, что в равновесии

$$\overline{\epsilon_1} = \overline{\epsilon_2}. \quad (3)$$

Этот важный результат показывает, что средние энергии атомов в равновесии равны, даже если массы атомов различны.

1.10. *Сравнение скоростей молекул в смеси газов.* Рассмотрим газ, состоящий из одноатомных молекул с различными массами m_1 и m_2 , находящийся в некотором сосуде в состоянии равновесия.

а) Используя результаты предыдущей задачи, найдите отношение средней скорости молекул массой m_1 к средней скорости молекул массой m_2 . Ответ. $\overline{v_1}/\overline{v_2} = (m_2/m_1)^{1/2}$.

б) Предположим, что такими молекулами являются гелий (He) и аргон (Ar) с атомными массами соответственно 4 и 40. Каково отношение средних скоростей атомов гелия и аргона?

1.11. *Давление смеси газов.* Рассмотрим идеальный газ, состоящий из атомов двух типов. Пусть на единицу объема приходится n_1 атомов массой m_1 и n_2 атомов массой m_2 . Предположим, что газ находится в равновесии, т. е. средняя энергия каждого атома одна и та же независимо от типа атома. Получите выражение для давления такой газовой смеси. Объясните ваши результаты с помощью средней энергии $\overline{\epsilon}$. Ответ. $\overline{p} = (2/3)(n_1 + n_2)\overline{\epsilon}$.

1.12. *Перемешивание двух газов.* Сосуд разделен перегородкой на две равные части. В одной из них находится один моль гелия (He), в другой один моль аргона (Ar). Энергия в форме тепла может передаваться через перегородку от одного газа к другому. Через некоторое время эти газы достигнут состояния равновесия.

Обозначим среднее давление гелия через \overline{p}_1 , а аргона через \overline{p}_2 .

а) Сравните давления \overline{p}_1 и \overline{p}_2 этих газов.

б) Что случится, если убрать перегородку? Опишите, как будет выглядеть процесс, если его кинограмму прокручивать в обратном направлении. Является ли он обратимым или необратимым?

в) Каким будет среднее давление газа в конечном равновесном состоянии?

Ответ. $\overline{p} = \overline{p}_1 = \overline{p}_2$.

1.13. *Случай полупрозрачной перегородки («осмос»).* Стеклянная колба содержит аргон (Ar) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Она помещается в большую камеру, содержащую гелий (He) при тех же условиях. Колба сделана из стекла, которое пропускает маленькие атомы He, но не пропускает большие атомы Ar.

а) Опишите происходящий процесс.

б) Что представляет собой наиболее случайное распределение молекул, которое установится в конечном равновесном состоянии?

в) Каким станет среднее давление газа внутри колбы после достижения равновесного состояния? Ответ. 2 атм.

1.14. *Тепловые колебания атомов в твердом теле.* Азот (N_2), заключенный в сосуд, находится в равновесии при комнатной температуре. В соответствии с результатами, полученными в задаче 1.9, естественно предположить, что средняя кинетическая энергия молекулы газа примерно равна средней кинетической энергии атома стенки сосуда. Каждый атом стенки сосуда расположен около узла кристаллической решетки. Атомы могут совершать свободные колебания около узлов, и в некотором приближении эти колебания можно считать гармоническими. В среднем потенциальная энергия атомов будет равна их кинетической энергии. Предположим, что стенки сосуда сделаны из меди, плотность которой $8,9 \text{ г/см}^3$ и атомная масса 63,5.

а) Оцените среднюю скорость колебаний атомов меди относительно равновесного положения. Ответ. $3,4 \cdot 10^4 \text{ см/с}$.

б) Оцените расстояние между атомами меди. (Можно считать, что они расположены в вершинах кубической решетки.) Ответ. $2,3 \cdot 10^{-8}$ см.

в) Если сила F приложена к медному стержню с площадью поперечного сечения A и длиной L , то увеличение длины стержня ΔL определяется формулой

$$F/A = E (\Delta L)/L,$$

где постоянную E называют *модулем Юнга*. Ее значение для меди равно $E = 1,28 \cdot 10^{12}$ дин/см². Используя эту формулу, оцените силу, действующую на атом меди, когда он смещен из своего узла в решетке на некоторое небольшое расстояние x . Ответ. $(2,9 \cdot 10^4)x$ [дин/см].

г) Чему равна потенциальная энергия атома, смещенного на расстояние x от своего равновесного положения? Используйте полученный результат для оценки средней величины $|x|$ амплитуды колебаний атома меди относительно равновесного положения. Ответ. $2 \cdot 10^{-9}$ см.

Сравните величину $|x|$ с расстоянием между атомами меди в решетке.

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

В первой главе мы убедились, что соображения, связанные с вероятностью, имеют важнейшее значение для понимания свойств макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц. Поэтому необходимо рассмотреть основные понятия теории вероятностей и выяснить, как их использовать для решения некоторых простых, но важных задач. Идеи, с которыми мы встретимся, имеют значение, выходящее за рамки этих задач. Например, они неотделимы от проблем, возникающих при анализе азартных игр, в страховом деле (теория вероятностей позволяет получить вероятность смерти или болезни страхующихся) или при выборочных опросах, проводимых с целью оценки общественного мнения. Идеи теории вероятностей имеют огромное значение и для генетики. Особенно велико их значение в физике, в таких, например, проблемах, как радиоактивный распад, падение космического излучения на поверхность Земли или случайное испускание электронов нагретой нитью электронной лампы. Наконец, вероятностные идеи чрезвычайно важны при квантовомеханическом описании атомов и молекул. Эти идеи являются основой нашего рассмотрения макроскопических систем.

2.1. Статистические ансамбли

Рассмотрим систему A , с которой мы производим какие-то опыты или наблюдения *). Часто результат данного одиночного опыта не может быть предсказан с полной определенностью либо по принципиальным соображениям, связанным с внутренней сущностью явления **), либо потому, что доступная нам информация недостаточна для такого предсказания. Однако, если результат данного одиночного опыта и не может быть указан, все же иногда можно сделать весьма важные выводы о результатах большого числа идентичных опытов. В таком случае мы говорим о *статистическом описании* системы и используем для такого описания методы *теории вероятностей*. Это описание можно выполнить следующим образом.

*) Акт наблюдения можно трактовать как опыт, результат которого совпадает с результатом наблюдения. Поэтому нет необходимости проводить различие между опытом и наблюдением.

**) Такая ситуация имеет место, например, в квантовой механике, где результат измерений, совершаемых в микроскопической системе, не может быть предсказан с полной однозначностью.

Вместо того чтобы сконцентрировать наше внимание на данной системе A , которая нас интересует, рассмотрим набор систем (*ансамбль* в терминологии, принятой в статистике), состоящий из большого числа N «одинаковых» систем. В принципе N можно представить себе сколь угодно большим ($N \rightarrow \infty$). Системы предполагаются «одинаковыми» в том смысле, что каждая из них удовлетворяет тем же условиям, которым удовлетворяет система A . Это значит, что мы считаем каждую из систем приготовленной по тому же рецепту и подвергнутой тому же опыту, что и система A . Мы можем теперь спросить, в какой части случаев будет иметь место данный конкретный результат опыта? Чтобы быть точными, нам следует иметь возможность каким-то образом пронумеровать или обозначить различные и исключаяющие друг друга результаты опыта. (Полное число таких возможных результатов может быть конечным или бесконечным.) Обозначим теперь некоторый определенный результат опыта индексом r и предположим, что из N систем, образующих наш ансамбль, N_r систем дали такой результат. Тогда отношение

$$P_r \equiv N_r / N \quad \text{при} \quad N \rightarrow \infty \quad (1)$$

называется *вероятностью появления результата r* . Если N очень велико, то можно ожидать, что повторение того же опыта с данным ансамблем приведет к тому же отношению P_r . Поэтому отношение (1) дает однозначный результат в пределе, когда N может быть сделано произвольно большим.

Это рассуждение показывает, что для измерения вероятности любого возможного результата опыта с данной системой необходимо повторить этот опыт на большом числе одинаковых систем *). Несмотря на то, что результат данного частного опыта нельзя предсказать, *статистическая теория* позволяет предсказать *вероятность* появления каждого из возможных результатов опыта. Предсказанные вероятности можно сравнить с вероятностями, измеренными на опыте с ансамблем одинаковых систем.

Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Пример 1. Бросание монет или игральных костей. Пусть наш опыт заключается в бросании монеты. Он имеет два возможных исхода: «орел» или «решка». В принципе результат этого опыта может быть полностью предсказан, если нам известно все об условиях бросания монеты и об ее взаимодействии с поверхностью стола. Для такого предсказания необходимо произвести сложные вычисления, основанные на законах классической механики. На самом же деле мы не располагаем полными данными об условиях бросания монеты и не можем поэтому предсказать результат данного бросания. (Даже если бы мы имели полную информацию о начальных условиях и могли произвести все вычисления, нас не удовлетворил бы столь сложный способ получения результата.) Статистическая формулировка этого опыта очень проста. Достаточно рассмотреть ансамбль, состоящий из очень большого числа одинаковых монет (рис. 2.1). Будем бросать эти монеты одним и тем же приемом и подсчитывать число случаев выпадения «орла» (О) или

*) Если состояние системы не зависит от времени, то с равным успехом можно один и тот же опыт повторить N раз над одной данной системой. При этом, разумеется, нужно быть уверенным, что в начале каждого опыта система находится в одном и том же начальном состоянии.

«решки» (P)*). Доля таких случаев дает соответственно измеренную вероятность p появления «орла» или вероятность q появления «решки».

Статистическая теория должна уметь предсказывать эти вероятности. Например, если центр масс монеты совпадает с ее геометрическим центром, то из соображений симметрии следует, что в законах механики не содержится ничего, что позволило бы различить «орла» и «решку». В таком случае половина экспериментальных результатов должна дать «орла», другая половина — «решку», поэтому $p=q=1/2$. Сравнение с опытом может подтвердить или опровергнуть такую теорию. Например, если «орел» появляется чаще «решки», мы будем считать, что теория неверна в той части, которая предполагает совпадение центра масс с геометрическим центром.

Рассмотрим теперь несколько более сложный опыт бросания N монет. Бросание каждой монеты имеет два возможных исхода, поэтому бросание N монет приводит к появлению $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^N$ результатов**). Статистическая формулировка этого опыта заключается в том, что вместо одного набора из N монет мы рассматриваем ансамбль, состоящий из N^* таких наборов по N монет в каждом, и над каждым набором производим одинаковый опыт. Вопрос, который может представлять интерес при таком одинаковом бросании наборов монет, заключается, например, в вероятности появления одного из 2^N возможных результатов опыта. Примером менее детального вопроса является нахождение вероятности того, что n монет из нашего набора выпадут «орлом», а остальные $N-n$ монет выпадут «решкой».

Задача о бросании набора из N одинаковых игровых костей имеет, конечно, аналогичный характер. Единственное различие связано с тем, что бросание любой кости дает шесть возможных исходов в зависимости от того, какая из шести граней смотрит вверх.

Исход некоторого опыта или результат бросения часто удобно обозначать простым словом *случай*. Заметим, что вероятность реализации данного случая существенным образом зависит от доступной нам информации относительно рассматриваемой системы. Действительно, эта информация определяет наш статистический ансамбль, состоящий из систем, свойства которых совпадают со свойствами рассматриваемой системы. Поясним это на следующем примере.

Пример 2. Нас интересует следующий вопрос: какова вероятность того, что житель Соединенных Штатов окажется в больнице в возрасте между 23 и 24 годами. В этом случае мы должны рассмотреть ансамбль, состоящий из большого числа жителей Соединенных Штатов, и определить, какая их доля между 23 и 24 годами жизни окажется в больнице. Предположим, что существует дополнительное условие, заключающееся в том, что это женщины. Ответ на наш вопрос изменится, так как теперь мы должны будем рассмотреть ансамбль женщин — жительниц Соединенных Штатов и определить, какая их часть оказалась в больнице в возрасте от 23 и 24 лет. (Очевидно, что благодаря деторождению женщины этого возраста будут находиться в больнице чаще, чем мужчины.)

) Мы можем поступить иначе, бросая N^ раз одну и ту же монету и подсчитывая случаи «орла» и «решки».

**) В частном случае $N=4$ имеем $2^4=16$ возможных результатов. Они перечислены в табл. 1.1 (с. 19), где букву L можно принять за «орла», а букву P за «решку».

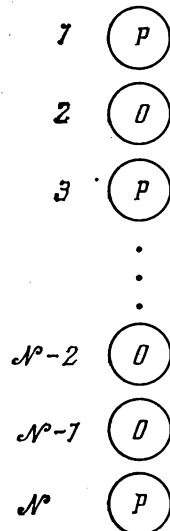


Рис. 2.1. Чтобы сделать предсказания о вероятных результатах бросания данной монеты, рассмотрим ансамбль, состоящий из большого числа одинаковых монет. На рисунке показано состояние ансамбля после бросания всех монет

Системы с большим числом частиц. Рассмотрим макроскопическую систему A , состоящую из многих частиц. Такой системой может быть, например, идеальный газ, содержащий N молекул, или система из N спинов, или жидкость, или кусок меди. Ни в одном из этих случаев мы не можем предсказать поведение каждой частицы, образующей систему, к тому же такое предсказание не представляет интереса *) и поэтому следует обратиться к статистическому рассмотрению системы A (рис. 2.2). Вместо того

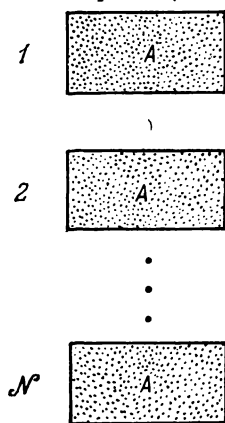


Рис. 2.2. Статистическое описание системы A , представляющей собой газ, заключенный в сосуд. На рисунке схематически показан статистический ансамбль из N систем, подобных рассматриваемой системе A

чтобы исследовать одну такую систему, рассмотрим ансамбль, состоящий из большого числа N систем, аналогичных системе A . Чтобы высказать некоторые статистические утверждения о нашей системе в момент времени t , мы произведем в этот момент времени наблюдения над N системами. Это даст нам вероятность $P_r(t)$ наблюдения определенного результата опыта в момент времени t . Предполагаемая процедура станет значительно более ясной, если мы вообразим, что имеем фильмы, на которых снята каждая система нашего ансамбля. Поведение любой, скажем, k -й, системы ансамбля в зависимости от времени мы можем теперь изучать, рассматривая k -й фильм (для этого нужно смотреть соответствующую горизонталь на рис. 2.3). С другой стороны, для получения каких-то вероятностных утверждений о системе в некоторый момент времени t необходимо рассмотреть те кадры на всех фильмах, которые относятся к определенному моменту времени t (для этого нужно изучить кадры, расположенные на

рис. 2.3 вдоль вертикали, и сосчитать долю кадров, на которых обнаружен интересующий нас результат опыта).

Мы говорим, что свойства статистического ансамбля не зависят от времени, если число систем, отвечающих данному случаю, одно и то же в любой момент времени (или, что то же самое, если вероятность появления любого данного случая в ансамбле не зависит от времени). Тем самым статистическое описание позволяет дать очень ясное определение понятия равновесия: *изолированная макроскопическая система находится в равновесии, если свойства статистического ансамбля из таких систем не зависят от времени.*

Пример 3. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N молекул. В некоторый начальный момент времени t , сразу после того, как убрана перегородка, все молекулы этого газа находятся в левой половине сосуда. Каким образом можно произвести статистическое описание поведения газа в последующие моменты времени? Мы должны рассмотреть ансамбль, состоящий из большого числа

*) В точном квантовомеханическом описании системы нестатистические предсказания невозможны принципиально. При классическом описании точные предсказания о системе требуют знания положения и скорости каждой частицы в некоторый момент времени. Такая информация нам недоступна.

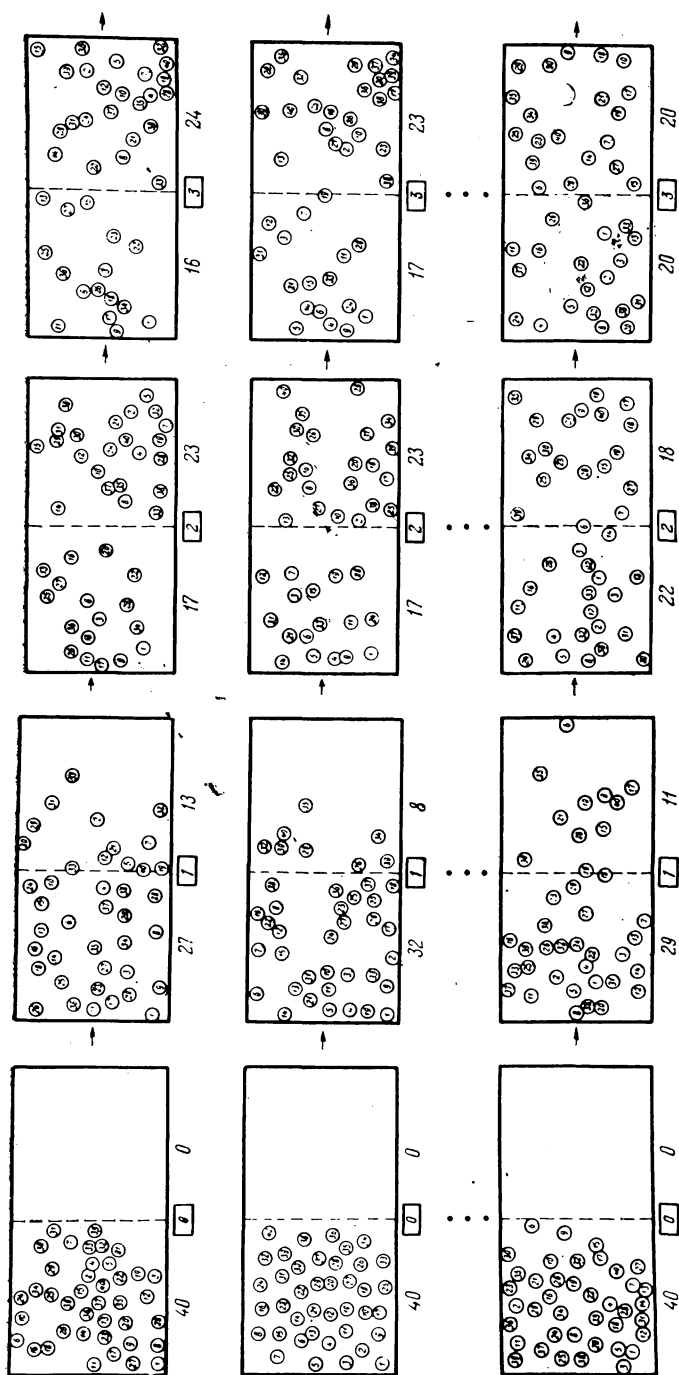


Рис. 2.3. Полученные с помощью вычислительной машины рисунки образуют статистический ансамбль систем. Этот ансамбль должен отразить поведение системы, состоящей из сотен частиц, заключенных в сосуд. Доступная нам информация о системе заключается в следующем: в начальный момент времени (кадр $j=0$) все частицы находятся в левой половине сосуда, но ничего больше об их положении и скорости мы не знаем. Чтобы проследить эволюцию во времени k -й системы ансамбля, нужно рассмотреть горизонтально расположенные в k -м ряду кадры $j=0, 1, 2, \dots$. Чтобы высказать какие-нибудь статистические утверждения о системе в момент времени, отвечающий j -му кадру, необходимо рассмотреть расположенные по вертикали j -е кадры и произвести счет числа систем, необходимых для определения вероятности

аналогичных сосудов с газом, в каждом из которых в начальный момент времени все молекулы находятся в левой половине сосуда. Такой ансамбль схематически показан на рис. 2.3. Затем мы должны исследовать наш ансамбль в определенный момент времени t , с тем чтобы получить ответ на интересующие нас вопросы. Например, если сосредоточить внимание на определенной молекуле, то нас может интересовать, какова вероятность $p(t)$ того, что эта молекула находится в левой части сосуда, или вероятность $q(t)$ того, что она находится в его правой части,

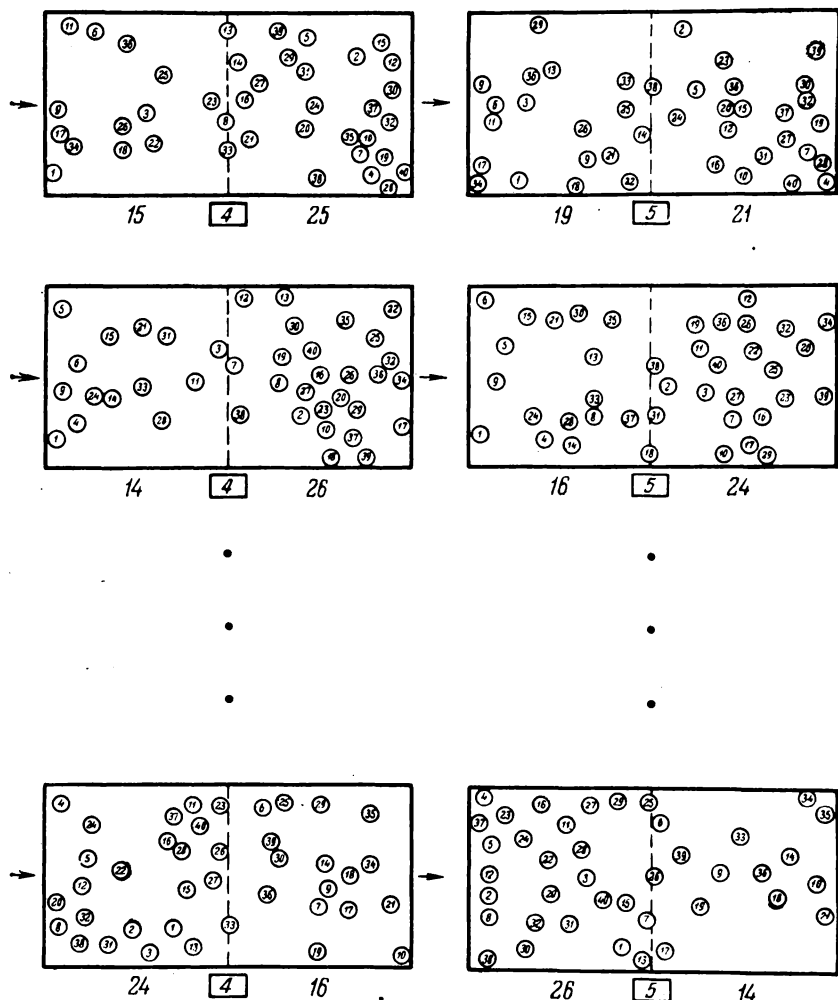


Рис. 2.4. Продолжение рис. 2.3. Теперь, когда прошло достаточно времени, ансамбль является не зависящим от времени. Это означает, что система достигла состояния равновесия

или, например, какова вероятность $P(n, t)$, что в данный момент n из общего числа N молекул оказались в левой части сосуда. Мы знаем, что в начальный момент времени t_0 вероятность $p(t_0) = 1$ и $q(t_0) = 0$. Точно так же $P(N, t_0) = 1$ и $P(n, t_0) = 0$ для $n \neq N$. С течением времени эти вероятности меняются до тех пор, пока молекулы окажутся равномерно распределенными по объему сосуда, так что $p = q = 1/2$. После этого вероятности не меняются во времени, т. е. ансамбль стано-

вится независимым от времени, и система достигает равновесия (рис. 2.4)*). Состояние, при котором поведение системы не зависит от времени, оказывается особенно простым. Действительно, в этом случае задача о газе, состоящем из N молекул, аналогична рассмотренной выше задаче о наборе N монет. В частности, вероятность p нахождения молекул в левой части сосуда совпадает с вероятностью того, что брошенная монета выпадает «решкой»; аналогично, вероятность q нахождения молекулы в правой части сосуда совпадает с вероятностью выпадения «орла». Точно так же, как в примере с монетами, эти вероятности не зависят от времени и $p=q=1/2$.

З а м е ч а н и е. В гл. 1 [см. уравнение (1.4)] мы вычисляли различные вероятности, рассматривая одну-единственную систему. Такой метод годится для специального случая системы, находящейся в равновесии. Так как ансамбль таких систем не зависит от времени, то большое число последовательных наблюдений над одной системой эквивалентно большому числу одновременных наблюдений над системами ансамбля. Другими словами, предположим, что мы взяли фильм, на котором заснято поведение системы за время τ , и разрезали его на \mathcal{N} равных частей, каждая из которых длится $\tau_1 = \tau/\mathcal{N}$ (τ_1 достаточно велико, чтобы поведение системы на одном куске фильма можно было считать независимым от ее поведения на смежных кусках). В этом случае набор из \mathcal{N} разрезанных фильмов для данной системы будет неотличим от набора \mathcal{N} фильмов, снятых для систем ансамбля в течение интервала времени τ_1 .

2.2. Основные соотношения между вероятностями

Вероятности удовлетворяют некоторым простым соотношениям. Хотя они почти очевидны, их значение весьма велико. Проще всего их получить, исходя из основного определения вероятности (1). Дальше мы всегда будем считать, что число \mathcal{N} систем в ансамбле можно сделать бесконечно большим.

Предположим, что опыт, выполненный над системой A , приводит к некоторому числу α взаимно исключающих друг друга исходов (случаев). Обозначим каждый возможный исход опыта (или случай) индексом r ; этот индекс может принимать значения 1, 2, 3, ..., α . В ансамбле из одинаковых систем \mathcal{N}_1 систем отвечают случаю 1, \mathcal{N}_2 систем — случаю 2, ..., \mathcal{N}_α систем — случаю α . Так как эти случаи исключают друг друга и ими исчерпываются все возможности, то сумма

$$\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \mathcal{N}_3 + \dots + \mathcal{N}_\alpha = \mathcal{N}.$$

После деления на \mathcal{N} это равенство принимает вид

$$P_1 + P_2 + \dots + P_\alpha = 1; \quad (2)$$

здесь $P_r = \mathcal{N}_r/\mathcal{N}$ означает, в соответствии с определением (1), вероятность появления случая r . Равенство (2) показывает, что сумма всех возможных вероятностей равна единице. Это равенство называется *условием нормировки* вероятностей. Если воспользоваться обозначением суммы \sum , приведенным в (М.1), оно может быть

*) Заметим, что в любой данной системе с течением времени возникают случайные флуктуации, тогда как вероятность P для ансамбля в любой данный момент времени всегда имеет единственное и определенное значение, если число систем \mathcal{N} в ансамбле может быть сделано сколь угодно большим. Это замечание имеет целью показать, насколько рассмотрение ансамбля упрощает ситуацию по сравнению с рассмотрением отдельной системы.

записано короче:

$$\sum_{r=1}^{\alpha} P_r = 1. \quad (3)$$

Какова вероятность обнаружения случая r либо случая s ? В нашем ансамбле имеется \mathcal{N}_r систем, отвечающих случаю r , и \mathcal{N}_s систем, отвечающих случаю s . Таким образом, либо случаю r , либо случаю s соответствует $\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s$ систем ансамбля. Соответственно вероятность $P(r \text{ или } s)$ появления случая r или s равна

$$P(r \text{ или } s) = \frac{\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s}{\mathcal{N}}.$$

Таким образом,

$$P(r \text{ или } s) = P_r + P_s. \quad (4)$$

Рассмотрим снова бросание игральных костей. Благодаря симметрии вероятность выпадения любой грани куба одинакова и равна $1/6$. Так, вероятность выпадения единицы равна $1/6$, и этому же равна, например, вероятность выпадения двойки. Из равенства (4) следует, что вероятность выпадения либо единицы, либо двойки будет равна $1/6 + 1/6 = 1/3$. Это, разумеется, очевидный результат, так как случаи 1 и 2 соответствуют одной трети общего числа всех возможных исходов 1, 2, 3, 4, 5 и 6.

Соотношение (4) можно немедленно обобщить для большего числа исключаящих друг друга исходов. Так, вероятность появления любого одного из нескольких исходов просто равна сумме соответствующих вероятностей. В частности, из условия нормировки вероятностей следует очевидный результат, что сумма вероятностей, написанная слева в равенстве (2), представляющая собой вероятность наступления *либо* исхода 1, *либо* исхода 2, ..., *либо* исхода α , равна 1, т. е. является достоверностью. Действительно, все возможные исходы опыта исчерпаны случаями, пронумерованными от 1 до α .

Совместные вероятности. Предположим, что в исследуемой системе возможны два различных типа событий, например α возможных событий типа r (где индекс $r=1, 2, \dots, \alpha$) и β возможных событий типа s ($s=1, 2, \dots, \beta$). Обозначим через P_{rs} вероятность совместного появления события r и события s . Это означает, что в ансамбле, состоящем из большого числа \mathcal{N} одинаковых систем, \mathcal{N}_{rs} таких систем характеризуются совместным появлением события r и события s . Тогда $P_{rs} \equiv \mathcal{N}_{rs}/\mathcal{N}$. Обозначим, как обычно, через P_r вероятность появления события r (независимо от появления события типа s). Для этого в нашем ансамбле мы не должны обращать внимания на события типа s и подсчитывать число \mathcal{N}_r систем, в которых обнаружено событие r , при этом $P_r = \mathcal{N}_r/\mathcal{N}$. Аналогично, через P_s обозначим вероятность появления события s (независимо от появления события типа r).

Обратим внимание на специальный, но очень важный случай, когда вероятность появления события типа r ничем не связана с появлением или отсутствием события типа s . Такие события называются *статистически независимыми* или *некоррелированными*.

Рассмотрим теперь те системы ансамбля, в которых обнаружено данное событие r . Число таких событий равно \mathcal{N}_r . Независимо от характера события r , некоторая доля P_s этих систем обнаруживает также событие s . Таким образом, число \mathcal{N}_{rs} систем, для которых обнаружены совместно события r и s , равно

$$\mathcal{N}_{rs} = \mathcal{N}_r P_s.$$

Соответственно, вероятность совместного появления события r и события s равна

$$P_{rs} \equiv \frac{\mathcal{N}_{rs}}{N} = \frac{\mathcal{N}_r P_s}{N} = P_r P_s.$$

Мы получили, что

если события r и s статистически независимы, то

$$P_{rs} = P_r P_s.$$

(5)

Заметим, что вывод (5) не верен, если события r и s не являются статистически независимыми. Равенство (5) легко обобщить: совместная вероятность наступления более чем двух статистически независимых событий равна произведению отдельных вероятностей.

Пример 4. Предположим, что рассматриваемая система A состоит из двух игральных костей A_1 и A_2 . Событием, или случаем, типа r может быть выпадение любой из шести сторон кости A_1 ; аналогично, событие типа s заключается в выпадении некоторой стороны кости A_2 . Конкретное событие в нашей системе A заключается в выпадении какой-то заданной стороны кости A_1 и заданной стороны другой кости A_2 . Опыт, заключающийся в бросании обеих костей, будет иметь 36 возможных событий. Чтобы высказать какие-то вероятностные утверждения, необходимо рассмотреть ансамбль, состоящий из большого числа N одинаковых пар игральных костей. Допустим, что каждая кость совершенно симметрична, так что выпадение любой стороны равновероятно. Очевидно, что вероятность выпадения данной стороны r равна $1/6$. Если кости не взаимодействуют между собой (например, они не намагничены, так что нет сил, стремящихся ориентировать одну кость относительно другой) и их бросают в точности одинаковым способом, результаты бросания можно считать статистически независимыми. Тогда совместная вероятность P_{rs} того, что кость A_1 выпадет стороной r , а кость A_2 стороной s , равна

$$P_{rs} = P_r P_s = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}.$$

Этот результат вполне очевиден, так как рассматриваемый случай является одним из $6 \cdot 6 = 36$ возможных.

2.3. Биномиальное распределение

Мы достаточно подробно познакомились со статистическими методами, чтобы перейти к количественному рассмотрению некоторых физически важных задач. Рассмотрим, например, идеальную систему из N спинов, каждый из которых равен $1/2$. С каждым спином связан магнитный момент μ_0 . Этот пример особенно интересен,

так как здесь мы имеем дело с наиболее простой системой, описываемой законами квантовой механики. Ее часто используют в качестве модели более сложных систем. Для общности допустим, что система спинов находится во внешнем магнитном поле \mathbf{B} . Каждый магнитный момент может быть направлен либо по полю («вверх», параллельно полю \mathbf{B}), либо против поля («вниз», антипараллельно полю) (рис. 2.5). Предположим, что система спинов находится в

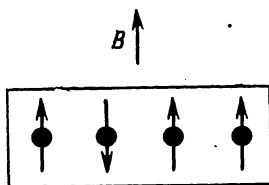


Рис. 2.5. Система из N спинов, равных $1/2$, в частном случае $N=4$. Каждая стрелка показывает направление магнитного момента спина

равновесии. Статистический ансамбль, состоящий из \mathcal{N} таких систем, будет независим от времени. Рассмотрим какой-то спин и обозначим через p вероятность того, что магнитный момент направлен вверх, а через q — вероятность того, что он направлен вниз. Так как этими двумя ориентациями исчерпаны все возможности, то условие нормировки (3) дает

$$p+q=1, \quad (6)$$

или $q=1-p$. Если поля нет, т. е. $\mathbf{B}=0$, то нет и выделенного направления в пространстве, так что $p=q=1/2$. Но в присутствии магнитного поля магнитный момент чаще ориентирован по полю, чем против поля, поэтому $p>q$ *). Мы имеем дело с идеальной системой спинов. Это значит, что взаимодействием между спинами можно полностью пренебречь и ориентации спинов статистически совершенно независимы. Вероятность того, что любой из данных магнитных моментов направлен вверх, не зависит от ориентации любых других магнитных моментов системы.

Предположим, что n магнитных моментов нашей системы направлены вверх, а n' вниз. Так как полное число спинов в системе равно N , то

$$n+n'=N, \quad n'=N-n. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь ансамбль, состоящий из большого числа таких систем. Число n магнитных моментов, направленных вверх, не одинаково для каждой системы ансамбля и может принимать значения $0, 1, 2, \dots, N$. Нас интересует следующий вопрос: какова вероятность $P(n)$ того, что n из N магнитных моментов направлены вверх?

Эта задача легко решается с помощью следующих соображений. Вероятность того, что любой из магнитных моментов направлен

*) Здесь мы считаем p и q величинами, определяемыми на опыте. В гл. 4 мы узнаем, как вычислить p и q для любого значения поля B , если система спинов находится при определенной температуре.

вверх или вниз, равна соответственно p или q . Так как магнитные моменты статистически независимы, то с помощью формулы (5) легко получить вероятность такого состояния, когда n моментов направлены вверх, а остальные $N-n$ моментов направлены вниз:

$$\left. \begin{array}{l} \text{вероятность образования} \\ \text{одной конфигурации спи-} \\ \text{нов, в которой } n \text{ моментов} \\ \text{направлено вверх, а осталь-} \\ \text{ные } N-n \text{ направлены вниз} \end{array} \right\} =$$

$$= \underbrace{p \dots p}_n \underbrace{q \dots q}_{n'} = p^n q^{n'}. \quad (8)$$

Но конфигурация, при которой n магнитных моментов направлены вверх, может быть осуществлена различными способами. Это показано в табл. 2.1. Обозначим поэтому:

$C_N(n)$ — число различных конфигураций, при которых n магнитных моментов из общего числа N направлены вверх (а остальные $N-n=n'$ направлены вниз *).

Искомая вероятность $P(n)$ того, что n из N моментов направлены вверх, равна вероятности осуществления либо первой, либо второй, ..., либо, наконец, последней из $C_N(n)$ возможных конфигураций. В соответствии с общей теоремой (4), искомая вероятность $P(n)$ равна сумме вероятностей (8), взятой по всем таким возможным конфигурациям, когда n магнитных моментов направлены вверх. Эта сумма равна произведению вероятности (8) на коэффициент $C_N(n)$. Таким образом,

$$P(n) = C_N(n) p^n q^{N-n}, \quad (10)$$

где $n' = N - n$.

Нам осталось подсчитать возможное число конфигураций в общем случае произвольных значений N и n . Предположим, что

*) Коэффициент $C_N(n)$ иногда называют числом комбинаций из N объектов по n .

Таблица 2.1

1	2	3	4	n	n'	$C_N(n)$
U	U	U	U	4	0	1
U	U	U	D	3	1	4
U	U	D	U	3	1	
U	D	U	U	3	1	
D	U	U	U	3	1	
U	U	D	D	2	2	6
U	D	U	D	2	2	
U	D	D	U	2	2	
D	U	U	D	2	2	
D	U	D	U	2	2	
D	D	U	U	2	2	
U	D	D	D	1	3	4
D	U	D	D	1	3	
D	D	U	D	1	3	
D	D	D	U	1	3	
D	D	D	D	0	4	1

Здесь указаны все возможные ориентации N магнитных моментов для частного случая $N=4$. Буквой U обозначен момент, направленный вверх. Буквой D — момент, направленный вниз. Число моментов, направленных вверх и вниз, обозначено через n и n' соответственно. Число $C_N(n)$ возможных конфигураций, в которых n моментов из N направлены вверх, указано в последнем столбце. (Заметьте, что эта таблица аналогична табл. 1.1.)

мы имеем таблицу T , аналогичную табл. 2.1, где обозначены все конфигурации, которые можно образовать из N магнитных моментов, причем символом U обозначен момент, направленный вверх, а символом D — вниз. В этом случае коэффициент $C_N(n)$ определяется числом рядов, в которых символ U повторяется n раз. Чтобы подсчитать число таких рядов, рассмотрим n различных направленных вверх моментов и обозначим их U_1, U_2, \dots, U_n . Каким числом конфигураций мы можем осуществить эту ситуацию? В табл. 2.2 ответ на этот вопрос дан для частного случая $N=4$ и $n=2$.

Таблица 2.2

1	2	3	4		1	2	3	4	
U_1	U_2	D	D	a	U_2	D	U_1	D	b
U_1	D	U_2	D	b	D	U_2	U_1	D	d
U_1	D	D	U_2	c	D	D	U_1	U_2	f
U_2	U_1	D	D	a	U_2	D	D	U_1	c
D	U_1	U_2	D	d	D	U_2	D	U_1	e
D	U_1	D	U_2	e	D	D	U_2	U_1	f

Здесь указаны все возможные конфигурации из $N=4$ идентичных моментов, два из которых направлены вверх. Эти моменты обозначены через U_1 и U_2 , хотя физически они неразличимы. Поэтому конфигурации, отличающиеся только местами индексов 1 и 2, эквивалентны. Они обозначены одинаковыми буквами в последнем столбце. Таким образом, таблица содержит в $n!=2$ раза больше конфигураций, чем в том случае, если бы она содержала лишь физически различимые конфигурации.

Символ U_1 в строке таблицы может появиться на N различных местах. При каждом возможном положении символа U_1 символ U_2 можно поставить на одно из $N-1$ оставшихся мест. Для каждого возможного положения U_1 и U_2 символ U_3 можно поставить на любое из $N-2$ оставшихся мест.

Для каждого возможного положения U_1, U_2, \dots, U_{n-1} последний направленный вверх момент можно поместить на одно из $N-n+1$ оставшихся свободных мест.

Таким образом, возможное число $J_N(n)$ рядов в таблице равно произведению числа возможных положений символов U_1, U_2, \dots, U_n , т. е.

$$J_N(n) = N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1). \quad (11)$$

Это можно записать короче с помощью факториалов. Например *),

$$J_N(n) = \frac{N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1)(N-n) \dots 2 \cdot 1}{(N-n) \dots 2 \cdot 1} = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (12)$$

*) По определению $N! = N(N-1) \dots 2 \cdot 1$; кроме того, $0! = 1$.

Теперь мы должны ввести в этот расчет поправку. Все моменты, направленные вверх, эквивалентны, и поэтому те ряды таблицы T' , которые отличаются только перестановкой индексов, отвечают физически неразличимым ситуациям (см., например, табл. 2.2). Число возможных перестановок из n индексов равно $n!$ и поэтому таблица T' содержит в $n!$ большее число рядов, чем их должно быть, если принимать во внимание только ряды, отвечающие физически неэквивалентным состояниям. Поэтому *) искомое число $C_N(n)$ различных конфигураций для n направленных вверх моментов мы получим, разделив $J_N(n)$ на $n!$, т. е.

$$C_N(n) = \frac{J_N(n)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (13)$$

Вычисляемая вероятность (10) теперь имеет вид

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (14)$$

Более симметричный вид этого выражения:

$$P(n) = \frac{N!}{n! n'!} p^n q^{n'}, \quad (15)$$

где $n' \equiv N - n$. В частном случае,

$$\text{когда } p = q = 1/2, \quad P(n) = \frac{N!}{n! n'!} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (16)$$

Для данного значения N вероятность $P(n)$ зависит от n . Функция $P(n)$ называется *биномиальным распределением*.

З а м е ч а н и е. При разложении бинома степени n , равного $(p+q)^N$, по степеням n мы замечаем, что коэффициент такого разложения при $p^n q^{N-n}$ равен числу членов, содержащих p в качестве множителя n раз и q в качестве множителя $N-n$ раз. Мы имеем, таким образом, чисто математическую *теорему разложения бинома*:

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (17)$$

Сравнивая (17) с (14), мы видим, что каждый член справа равен вероятности $P(n)$. Это объясняет термин «биномиальное распределение». В нашем случае, когда сумма интересующих нас вероятностей равна единице: $p+q=1$, уравнение (17) эквивалентно следующему:

$$1 = \sum_{n=0}^N P(n).$$

Тем самым мы показали, что сумма вероятностей для всех возможных значений n действительно равна 1, как это требует условие нормировки (3).

*) Первый индекс может принимать n возможных значений, второй индекс — любое из остальных $n-1$ значений, ..., и для n -го индекса остается одно значение. Поэтому индексы могут быть расположены $n(n-1) \dots 2 \cdot 1 = n!$ различными способами.

Обсуждение. Чтобы понять, как вероятность $P(n)$ зависит от n , рассмотрим прежде всего свойства коэффициентов $C_N(n)$, определенных выражением (13). Заметим, что они симметричны относительно замены n и $N-n=n'$. Таким образом,

$$C_N(n') = C_N(n). \quad (18)$$

Кроме того,

$$C_N(0) = C_N(N) = 1. \quad (19)$$

Мы замечаем также, что

$$\frac{C_N(n+1)}{C_N(n)} = \frac{n! (N-n)!}{(n+1)! (N-n-1)!} = \frac{N-n}{n+1}. \quad (20)$$

Начиная с $n=0$, мы замечаем, что отношение соседних коэффициентов $C_N(n)$ сначала велико и имеет порядок N , затем оно монотонно уменьшается с увеличением n , оставаясь больше единицы

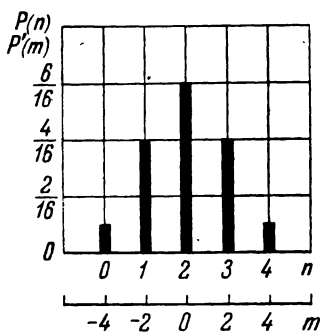


Рис. 2.6. Биномиальное распределение для $N=4$ магнитных моментов при $p=q=1/2$. На графике показана вероятность $P(n)$ того, что n магнитных моментов направлены вверх, или, что эквивалентно, вероятность $P'(m)$ того, что полный магнитный момент, направленный вверх, равен m (если измерять его в единицах μ_0)

(или равным ей), пока $n < N/2$, а затем становится меньше единицы при $n \geq N/2$. Отсюда, если еще принять во внимание формулу (19), следует, что $C_N(n)$ проходит через максимум вблизи $n=N/2$ и что значение $C_N(n)$ в этом максимуме очень велико по сравнению с единицей, если, разумеется, N велико.

Теперь мы можем понять поведение вероятности $P(n)$. Из (16) следует, что

$$\text{если } p=q=1/2, \text{ то } P(n') = P(n). \quad (21)$$

Этот результат вытекает также и из соображений симметрии, так как при $p=q=1/2$ (т. е. в отсутствие магнитного поля \mathbf{B}) не может быть преимущественной пространственной ориентации магнитных моментов. В этом случае вероятность $P(n)$ имеет максимум *) вблизи $n=N/2$. С другой стороны, если $p > q$, то максимум все равно существует, но он теперь смещен к значениям $n > N/2$. Рис. 2.6 и 2.7 иллюстрируют поведение вероятности $P(n)$ для нескольких простых случаев.

*) Максимум приходится на $N/2$ при четном N , а при нечетном N имеются два наибольших и равных значения по обе стороны от $N/2$.

Полный магнитный момент системы спинов в направлении поля *) (т. е. в направлении «вверх») является величиной, которую можно измерить на опыте. Обозначим его через M . Так как M просто равно алгебраической сумме магнитных моментов, направленных «вверх» и «вниз», мы получаем $M = n\mu_0 - n'\mu_0 = (n - n')\mu_0$, или

$$M = m\mu_0, \quad (22)$$

где

$$m \equiv n - n' \quad (23)$$

и через μ_0 обозначен модуль магнитного момента, связанного со спином $1/2$. Из (22) следует, что $m = M/\mu_0$ представляет собой полный

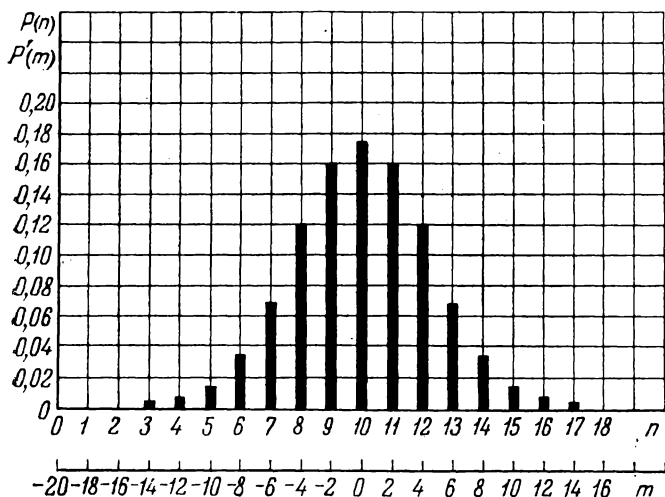


Рис. 2.7. Биномиальное распределение для $N=20$ магнитных моментов при $p=q=1/2$. На графике показана вероятность $P(n)$ того, что n магнитных моментов направлены вверх, или, что эквивалентно, вероятность $P'(m)$ того, что полный магнитный момент, направленный вверх, равен m (если измерять его в единицах μ_0)

магнитный момент, измеренный в единицах μ_0 . Выражение (23) можно записать в виде

$$m = n - n' = n - (N - n) = 2n - N. \quad (24)$$

Отсюда следует, в частности, что возможные значения m будут четными при четном N и нечетными, если N нечетно. Согласно (24) определенному значению n отвечает единственное значение m , и наоборот,

$$n = (N + m)/2. \quad (25)$$

Вероятность $P'(m)$ того, что m принимает определенное значение, должна поэтому совпадать с вероятностью $P(n)$ того, что n принимает значение, следующее из (25). Итак,

$$P'(m) = P(N + m)/2. \quad (26)$$

*) В дальнейшем для краткости иногда будем называть M полным магнитным моментом.

Это выражение дает вероятность появления любого возможного значения полного магнитного момента системы спинов. В частном случае $p=q=1/2$ из формул (16) и (26) следует

$$P'(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]! [(N-m)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

Наиболее вероятная ситуация соответствует $m=0$, когда $M=0$.

Обобщение биномиального распределения. Наше рассмотрение касалось частной задачи о системе, состоящей из спинов. Ей можно, однако, придать более общее значение. Действительно, нами была решена следующая задача. Имеем N статистически независимых случаев. Предположим, что вероятность возникновения каждого такого случая равна p ; тогда вероятность того, что этот случай не возникнет, будет $q=1-p$. Какова вероятность $P(n)$ возникновения n таких случаев (остальные $N-n$ случаев не возникают)? Биномиальное распределение (14) дает немедленный ответ на этот вопрос. Действительно, в нашем частном примере системы, состоящей из N независимых спинов, возникновение случая отвечает спину, направленному вверх, тогда как отсутствие случая отвечает спину, направленному не вверх, а вниз.

Мы рассмотрим еще несколько примеров, когда биномиальное распределение дает непосредственное решение задачи.

Пример 5. Идеальный газ из N молекул. Рассмотрим идеальный газ из N молекул, находящихся в сосуде объемом V_0 . Для идеального газа взаимодействием молекул можно пренебречь и их движение можно считать статистически независимым. Предположим, что сосуд мысленно разделен на две части с объемами V и V' , так что

$$V + V' = V_0. \quad (27)$$

Рассмотрим ансамбль из большого числа таких сосудов с газом. Пусть p — вероятность того, что некоторая молекула находится в объеме V , а q — вероятность ее нахождения в объеме V' . Если газ находится в равновесии, то молекулы равномерно распределены по объему и

$$p = V/V_0, \text{ а } q = V'/V_0. \quad (28)$$

При этом $p+q=1$, как требует условие нормировки. Какова вероятность $P(n)$ того, что в ансамбле из N молекул в объеме V окажутся n молекул (при этом остальные $n'=N-n$ молекулы будут находиться в объеме V')? Ответ заключен в биномиальном распределении (14). В частности, если $V=V'$, так что $p=q=1/2$, то решение этой задачи получено в п. 1.1, где нужно было найти вероятность того, что n из N молекул находятся в левой половине сосуда.

Пример 6. Бросание монет или игральные кости. Рассмотрим бросание N монет, поведение которых будем считать статистически независимым. Пусть p есть вероятность того, что любая данная монета выпадет «орлом», а q есть вероятность выпадения «решки». Из соображений симметрии мы можем считать $p=q=1/2$. Какова вероятность того, что n из N брошенных монет выпадут «орлом»?

Бросание N игровых костей представляет собой аналогичную задачу. Их поведение опять можно считать статистически независимым. Предположим, p есть вероятность того, что любая кость выпадет стороной «6» вверх, тогда $q=1-p$ есть вероятность того, что этого не произойдет. У игровой кости шесть сторон и из соображений симметрии следует, что $p=1/6$, а $q=1-p=5/6$. Какова вероятность $P(n)$ того, что n из N костей выпадут стороной «6»? Биномиальное распределение (14) отвечает и на этот вопрос.

2.4. Средние значения

Предположим, что переменная u , характеризующая некоторую систему, принимает α возможных дискретных значений:

$$u_1, u_2, \dots, u_\alpha,$$

которым соответствуют вероятности

$$P_1, P_2, \dots, P_\alpha.$$

Это значит, что в ансамбле из \mathcal{N} аналогичных систем (где $\mathcal{N} \rightarrow \infty$) переменная u имеет значение r для следующего числа систем: $\mathcal{N}_r = \mathcal{N}P_r$.

Указание вероятности наблюдения P_r для всех α возможных значений является наиболее полным статистическим описанием системы. Удобно, однако, иметь некоторые параметры, которые характеризуют распределение возможных значений u в ансамбле менее детальным образом. Такими параметрами являются, например, *средние значения*. Их смысл весьма прост. Например, результат экзамена группы студентов можно описать наиболее полным образом (если нам не интересны фамилии студентов), указав, сколько студентов получили каждую из возможных оценок. Менее подробно результат экзамена можно представить указанием среднего балла. Для этого каждый возможный балл следует умножить на число заслуживших его студентов, результаты сложить и сумму разделить на число экзаменовавшихся. Аналогично, чтобы получить среднее значение величины u в ансамбле, мы должны умножить каждое значение u_r на число систем \mathcal{N}_r , в которых это значение осуществилось, сложить эти произведения для всех возможных значений r и результат разделить на полное число \mathcal{N} систем в ансамбле. *Среднее значение* величины (или *усредненное по ансамблю*), которое мы обозначим \bar{u} , равно, таким образом:

$$\bar{u} \equiv \frac{\mathcal{N}_1 u_1 + \mathcal{N}_2 u_2 + \dots + \mathcal{N}_\alpha u_\alpha}{\mathcal{N}} = \frac{\sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{N}_r u_r}{\mathcal{N}}. \quad (29)$$

Но $\mathcal{N}_r/\mathcal{N} \equiv P_r$ есть вероятность появления значения u_r , и определение (29) принимает вид *)

$$\boxed{\bar{u} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r u_r.} \quad (30)$$

*) Среднее значение \bar{u} зависит от времени, если от него зависит поведение ансамбля, т. е. некоторые вероятности. Заметим, однако, что *среднее значение* или *усредненное по ансамблю значение* \bar{u} есть среднее по всем системам ансамбля в данный момент. Оно отличается от среднего по времени для одной системы, которое было определено формулой (1.6), за исключением специального случая ансамбля, не зависящего от времени, когда усреднение производится по очень большому интервалу времени.

Аналогично, если $f(u)$ есть любая функция u , то *среднее значение* (или *усредненное по ансамблю*) $\overline{f(u)}$ определяется выражением

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r). \quad (31)$$

Из этого определения среднего значения следуют некоторые простые его свойства. Например, если $f(u)$ и $g(u)$ — любые две функции u , то

$$\overline{f+g} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r [f(u_r) + g(u_r)] = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} P_r g(u_r),$$

или

$$\overline{f+g} = \overline{f} + \overline{g}. \quad (32)$$

Этот результат показывает в самом общем виде, что среднее значение суммы членов равно сумме средних значений каждого члена. Поэтому следующие одна за другой операции образования суммы и получения среднего значения дают одинаковый результат, независимо от порядка, в котором мы их выполняем *).

Если c — некоторая константа, то

$$\overline{cf} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r [cf(u_r)] = c \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r),$$

или

$$\overline{cf} = c\overline{f}. \quad (33)$$

Таким образом, операции умножения на постоянную и усреднения также могут быть выполнены в любой последовательности и это не влияет на результат. Если $f=1$, то формула (33) дает очевидный результат: среднее значение постоянной равно самой постоянной.

Пример 7. Рассмотрим систему из четырех спинов, и пусть $p=q=1/2$. Число магнитных моментов, которые могут быть направлены «вверх», может быть равно $n=0, 1, 2, 3, 4$. Вероятности появления этих чисел следуют непосредственно из формулы (16). Из рис. 2.6 видно, что эти вероятности равны соответственно

$$P(n) = 1/16, \quad 4/16, \quad 6/16, \quad 4/16, \quad 1/16.$$

Среднее число магнитных моментов, направленных вверх, равно

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^4 P(n) \cdot n = \left(\frac{1}{16} \cdot 0\right) + \left(\frac{4}{16} \cdot 1\right) + \left(\frac{6}{16} \cdot 2\right) + \left(\frac{4}{16} \cdot 3\right) + \left(\frac{1}{16} \cdot 4\right) = 2.$$

Заметим, что это среднее просто равно $Np=4(1/2)$.

*) На языке математики мы говорим, что эти операции «коммутируют».

Так как $p=q$, то преимущественное направление в пространстве отсутствует. Это значит, что среднее число моментов, направленных вверх, должно быть равно среднему числу моментов, направленных вниз, т. е.

$$\bar{n'} = \bar{n} = 2.$$

Этот результат следует также и из формулы (32), которая дает

$$\bar{n'} = \overline{N-n} = \bar{N} - \bar{n} = 4 - 2 = 2.$$

Так как нет преимущественного направления в пространстве, то среднее значение магнитного момента должно быть равно нулю:

$$\bar{m} = \overline{n-n'} = \bar{n} - \bar{n'} = 2 - 2 = 0.$$

Значение m можно вычислить и непосредственно, если использовать вероятности $P'(m)$ того, что m принимает возможные значения $m = -4, -2, 0, 2, 4$. Тогда, по определению среднего,

$$\bar{m} = \sum_m P'(m) m = \frac{1}{16} \cdot (-4) + \frac{4}{16} \cdot (-2) + \frac{6}{16} \cdot 0 + \frac{4}{16} \cdot 2 + \frac{1}{16} \cdot 4 = 0.$$

Мы приведем еще одно, часто очень важное, свойство среднего значения. Предположим, что мы имеем дело с двумя переменными, u и v , которые принимают значения

$$u_1, u_2, \dots, u_\alpha \text{ и } v_1, v_2, \dots, v_\beta$$

соответственно. Обозначим через P_r вероятность того, что переменная u принимает значение u_r ; аналогичный смысл относительно переменной v имеет вероятность P_s . Пусть вероятность любых значений u не зависит от значений, которые принимает переменная v (это означает, что переменные u и v статистически независимы). В этом случае совместная вероятность того, что u принимает значение u_r , а v принимает значение v_s , равна

$$P_{rs} = P_r P_s. \quad (34)$$

Предположим теперь, что $f(u)$ есть некоторая функция переменной u , а $g(v)$ — функция v . Тогда из (31) следует, что среднее значение произведения $f g$ равно

$$\overline{f(u) g(v)} = \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} P_{rs} f(u_r) g(v_s), \quad (35)$$

где суммирование производится по всем возможным значениям переменных r и s . Если переменные статистически независимы, так что формула (34) справедлива, то из (35) следует

$$\begin{aligned} \overline{f g} &= \sum_r \sum_s P_r P_s f(u_r) g(v_s) = \sum_r \sum_s [P_r f(u_r)] [P_s g(v_s)] = \\ &= \left[\sum_r P_r f(u_r) \right] \left[\sum_s P_s g(v_s) \right]. \end{aligned}$$

Но первый множитель справа есть просто среднее значение $f(u)$.

а второй равен среднему значению $f(g)$. Поэтому мы получаем:

$$\overline{fg} = \bar{f}\bar{g}, \quad (36)$$

если f и g статистически независимы,

т. е. среднее значение произведения равно произведению средних значений.

Дисперсия. Предположим, что мы имеем переменную u , и вероятность того, что она принимает значения u_r , равна P_r . Существует несколько параметров, с помощью которых обычно характеризуют общие свойства распределения вероятности. Одним из них является среднее значение переменной, т. е. величина \bar{u} , определение которой дано формулой (30). Этот параметр указывает на некоторое центральное значение, около которого распределены значения переменной u . Часто бывает нужно измерять отклонения переменной от этого среднего значения, т. е. величину

$$\Delta u \equiv u - \bar{u}. \quad (37)$$

Заметим, что среднее значение этой величины равно нулю. Действительно, из (32) имеем

$$\overline{\Delta u} = \overline{u - \bar{u}} = \bar{u} - \bar{u} = 0. \quad (38)$$

Удобно иметь параметр, который характеризовал бы величину разброса возможных значений u около среднего значения \bar{u} . Среднее значение самой величины Δu не может быть таким параметром, так как Δu в среднем одинаково часто принимает как положительные, так и отрицательные значения, и среднее значение Δu равно нулю согласно (38). Однако квадрат этой величины не может быть отрицательным. Его среднее значение равно

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \sum_{r=1}^n P_r (\Delta u_r)^2 \equiv \sum_{r=1}^n P_r (u_r - \bar{u})^2 \quad (39)$$

и называется *дисперсией* величины u . Дисперсия не может быть отрицательной, так как все слагаемые в (39) положительны *). Итак,

$$\overline{(\Delta u)^2} \geq 0. \quad (40)$$

Дисперсия равна нулю только в том случае, если все возможные значения u_r равны \bar{u} . Она тем больше, чем больше вероятность получить значения u , заметно отличающиеся от среднего. Таким образом, дисперсия является удобной мерой разброса значений переменной u .

Дисперсия имеет размерность квадрата величины u . Линейной мерой разброса возможных значений u является квадратный корень

*) Заметим, что $\overline{(\Delta u)^2}$ не совпадает с величиной $(\overline{\Delta u})^2$. Это значит, что возвести в квадрат и затем усреднить — совсем не то же самое, что усреднить, а затем возвести в квадрат.

из дисперсии, т. е. величина

$$\Delta u \equiv [(\overline{\Delta u^2})^{1/2}], \quad (41)$$

размерность которой совпадает с размерностью u . Эта величина называется *стандартным отклонением* Δu . Из определения дисперсии (39) следует, что даже несколько значений u , далеких от \bar{u} , дают большой вклад в Δu , если они наблюдаются с заметной вероятностью. Большая часть значений u находится в пределах значений порядка Δu , лежащих вблизи среднего значения \bar{u} .

Вернемся к примеру с четырьмя спинами, когда $p=q=1/2$. Здесь $\bar{n}=2$ и дисперсия n равна, по определению,

$$(\overline{\Delta n^2}) \equiv \sum_n P(n) (n-2)^2 = \frac{1}{16} \cdot (-2)^2 + \frac{4}{16} \cdot (-1)^2 + \frac{6}{16} \cdot (0)^2 + \frac{4}{16} \cdot (1)^2 + \frac{1}{16} \cdot (2)^2 = 1.$$

Стандартное отклонение от \bar{n} равно

$$\Delta n = \sqrt{1} = 1.$$

Аналогично можно вычислить дисперсию магнитного момента. Так как $\bar{m}=0$, то мы имеем, по определению,

$$(\overline{\Delta m^2}) = \sum_m P'(m) (m-0)^2 = \frac{1}{16} \cdot (-4)^2 + \frac{4}{16} \cdot (-2)^2 + \frac{6}{16} \cdot (0)^2 + \frac{4}{16} \cdot (2)^2 + \frac{1}{16} \cdot (4)^2 = 4,$$

так что

$$\Delta m = \sqrt{4} = 2.$$

Проверим справедливость этого результата. Так как $\bar{m}=0$, а $\bar{n}=\bar{n'}=2$, то для любых значений m или n мы имеем

$$\Delta m = m = n - n' = n - (4 - n) = 2n - 4 = 2(n - 2),$$

или

$$\Delta m = 2(n - \bar{n}) = 2\Delta n.$$

Таким образом,

$$(\overline{\Delta m^2}) = 4 (\overline{\Delta n^2}),$$

что совпадает с прямым расчетом.

Знание вероятности P , различных значений u , дает полную статистическую информацию о распределении значений u в ансамбле. С другой стороны, знание нескольких средних величин, таких как, например, \bar{u} и $(\overline{\Delta u^2})$, дает только часть информации о распределении вероятности, которой недостаточно для получения всего распределения. Однако эти средние часто можно вычислить простыми методами, без применения вероятностей. Это особенно важно в тех случаях, когда точное вычисление вероятностей является трудной задачей. В следующем разделе мы поясним это на примерах.

2.5. Средние значения для системы спинов

Рассмотрим идеальную систему из N спинов, равных $1/2$. Эти спины статистически независимы, что позволяет нам весьма просто вычислить некоторые средние значения в весьма общих случаях. Для этого нет необходимости знать вероятности, подобные тем, которые следуют из формулы (14) для $P(n)$.

Начнем с изучения такой физически интересной величины, как полный магнитный момент M в направлении магнитного поля. Обозначим через μ_i составляющую полного магнитного момента, возникшую от i -го спина. Эта величина может быть равна либо μ_0 , либо $-\mu_0$. Полный магнитный момент равен сумме магнитных моментов от всех спинов:

$$M = \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N,$$

или, в более краткой записи,

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i. \quad (42)$$

Мы хотим вычислить среднее значение и дисперсию полного магнитного момента.

Чтобы получить среднее значение M , нам достаточно усреднить обе части равенства (42). Общее правило (32) позволяет менять порядок усреднения и суммирования, поэтому мы можем написать

$$\overline{M} = \overline{\sum_{i=1}^N \mu_i} = \sum_{i=1}^N \overline{\mu_i}. \quad (43)$$

Но вероятность того, что магнитный момент ориентирован вверх или вниз, одна и та же для всех магнитных моментов. Поэтому среднее значение магнитного момента одинаково для всех спинов (т. е. $\overline{\mu_1} = \overline{\mu_2} = \dots = \overline{\mu_N}$), и мы обозначим это среднее через $\overline{\mu}$. Сумма (43) состоит, таким образом, из N одинаковых слагаемых и может быть написана в виде

$$\boxed{\overline{M} = N\overline{\mu}}. \quad (44)$$

Этот результат почти очевиден. Он означает, что среднее значение магнитного момента системы из N спинов в N раз больше среднего значения магнитного момента одного спина.

Вычислим теперь дисперсию M , т. е. величину $\overline{(\Delta M)^2}$, где

$$\Delta M \equiv M - \overline{M}. \quad (45)$$

Вычитая из (42) среднее (43), имеем

$$M - \overline{M} = \sum_{i=1}^N (\mu_i - \overline{\mu}), \quad (46)$$

или

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N \Delta \mu_i, \quad (47)$$

где $\Delta \mu_i \equiv \mu_i - \bar{\mu}$. Чтобы найти $(\Delta M)^2$, умножим сумму (46) саму на себя. Получаем

$$\begin{aligned} (\Delta M)^2 &= (\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N)(\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N) = \\ &= [(\Delta \mu_1)^2 + (\Delta \mu_2)^2 + \dots + (\Delta \mu_N)^2] + (\Delta \mu_1 \Delta \mu_2 + \Delta \mu_1 \Delta \mu_3 + \dots \\ &\quad \dots + \Delta \mu_1 \Delta \mu_N + \Delta \mu_2 \Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 \Delta \mu_3 + \dots + \Delta \mu_N \Delta \mu_{N-1}), \end{aligned}$$

или

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta \mu_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N (\Delta \mu_i) (\Delta \mu_j). \quad (48)$$

Первый член справа возникает при возведении каждого слагаемого суммы (46) в квадрат. Второй член справа образуется от перемножения *разных* членов суммы (46). Образует среднее значение (48). При этом мы снова используем свойство (32), позволяющее менять порядок усреднения и суммирования. Имеем

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta \mu_i)^2} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \overline{(\Delta \mu_i) (\Delta \mu_j)}. \quad (49)$$

Во втором члене, где $j \neq i$, все произведения относятся к различным спином, которые, как мы знаем, статистически независимы. Поэтому, на основании свойства (36), среднее значение каждого такого произведения равно произведению средних значений. Имеем

$$\text{для } i \neq j \quad \overline{(\Delta \mu_i) (\Delta \mu_j)} = \overline{(\Delta \mu_i)} \overline{(\Delta \mu_j)} = 0, \quad (50)$$

так как

$$\overline{\Delta \mu_i} = \bar{\mu}_i - \bar{\mu} = 0.$$

Таким образом, каждый перекрестный член в (49) после усреднения исчезает (он одинаково часто бывает положительным и отрицательным) и (49) сводится к сумме *квадратичных* членов (ни один из них не может быть отрицательным):

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta \mu_i)^2}. \quad (51)$$

Дальше наши рассуждения будут аналогичны тем, которые следовали за формулой (43). Вероятность того, что данный магнитный момент имеет определенную ориентацию, одна и та же для всех моментов, поэтому дисперсия $\overline{(\Delta \mu_i)^2}$ для всех спинов также одинакова (т. е. $\overline{(\Delta \mu_1)^2} = \overline{(\Delta \mu_2)^2} = \dots = \overline{(\Delta \mu_N)^2}$), и мы обозначим ее $\overline{(\Delta \mu)^2}$. Сумма (51) состоит из N равных членов и сводится к

$$\boxed{\overline{(\Delta M)^2} = N \overline{(\Delta \mu)^2}}. \quad (52)$$

Из этого выражения следует, что дисперсия полного магнитного момента просто в N раз больше дисперсии магнитного момента

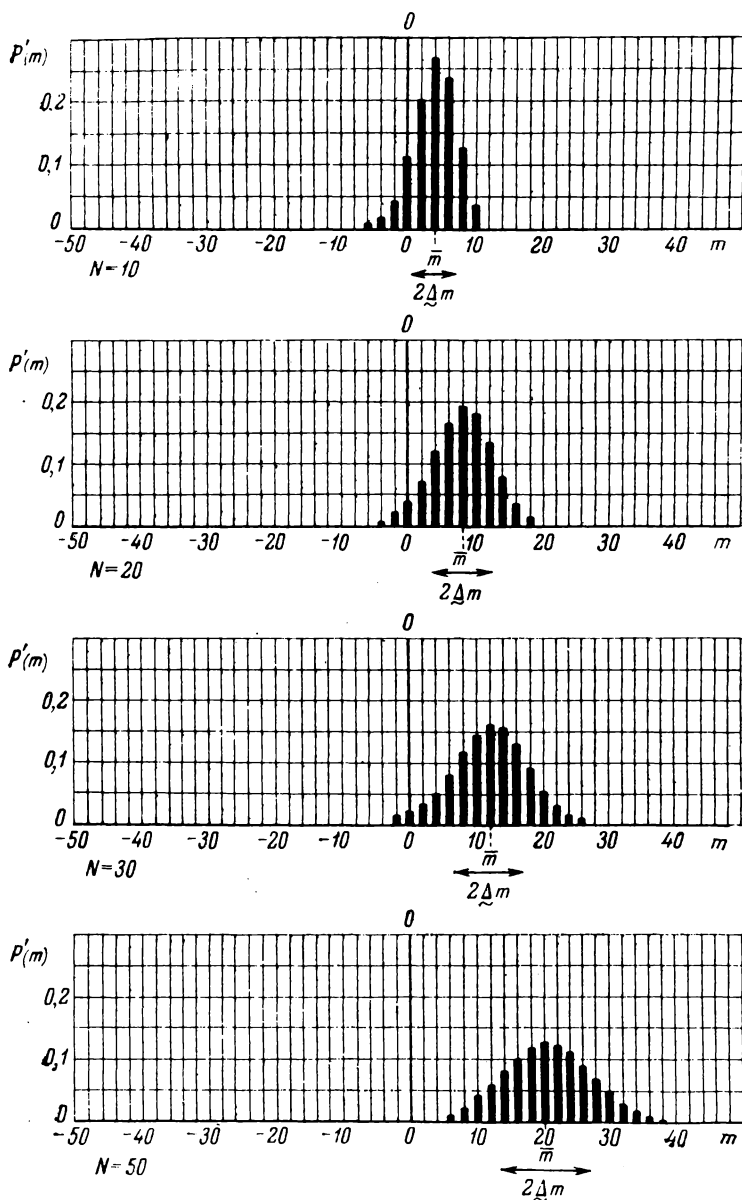


Рис. 2.8. Вероятность $P'(m)$ того, что полный магнитный момент системы из N спинов, равных $1/2$, равен m (если его измерять в единицах μ_0). Из-за наличия магнитного поля $p=0.7$ и $q=0.3$. Графики дают значение $P'(m)$ для четырех различных случаев, соответствующих $N=10, 20, 30$ и 50

отдельного спина. Из (52) находим

$$\boxed{\Delta M = \sqrt{N} \Delta \mu,} \quad (53)$$

где величины $\Delta M \equiv [(\Delta M)^2]^{1/2}$ и $\Delta \mu \equiv [(\Delta \mu)^2]^{1/2}$ представляют собой, в согласии с общим определением (41), стандартные отклонения полного магнитного момента и магнитного момента отдельного спина соответственно.

Формулы (44) и (53) показывают, каким образом величины \bar{M} и ΔM зависят от полного числа спинов в системе. Если $\bar{\mu} \neq 0$, то среднее значение полного магнитного момента системы растет пропорционально N . Стандартное отклонение ΔM (оно измеряет разброс значений M около среднего значения \bar{M}) также растет при увеличении N , но этот рост пропорционален только корню из N . Таким образом, *отношение $\Delta M / \bar{M}$ уменьшается* пропорционально $N^{-1/2}$. Действительно, из формул (44) и (53) следует, что

$$\text{если } \bar{\mu} \neq 0, \text{ то } \frac{\Delta M}{\bar{M}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\frac{\Delta \mu}{\bar{\mu}} \right). \quad (54)$$

Эту зависимость можно проследить на рис. 2.8.

Заметим весьма общий характер результатов (44) и (53). Они зависят только от закона сложения (43) и от того факта, что спины статистически независимы. Все наше рассмотрение поэтому остается в равной степени справедливым, когда компонента каждого магнитного момента имеет не два, а много возможных значений. (Так бывает, если спин каждой частицы больше $1/2$, так что ее магнитный момент имеет больше двух возможных ориентаций в пространстве.)

Система частиц со спином $1/2$. Полученные выше результаты легко применить к частному случаю частиц со спином $1/2$. Как и раньше, предположим, что вероятность того, что магнитный момент направлен «вверх», равна p , а вероятность обратного направления равна q . В первом случае $\mu_i = \mu_0$, а во втором случае $\mu_i = -\mu_0$. Среднее значение проекции момента на направление «вверх» равно, таким образом:

$$\bar{\mu} = p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p-q)\mu_0 = (2p-1)\mu_0. \quad (55)$$

В качестве проверки этого равенства заметим, что в симметричном случае, когда $p=q$, $\bar{\mu}=0$, что и следовало ожидать. Дисперсия магнитного момента спина равна

$$\overline{(\Delta \mu)^2} \equiv \overline{(\mu - \bar{\mu})^2} \equiv p(\mu_0 - \bar{\mu})^2 + q(-\mu_0 - \bar{\mu})^2. \quad (56)$$

Но

$$\begin{aligned} \mu_0 - \bar{\mu} &= \mu_0 - (2p-1)\mu_0 = 2\mu_0(1-p) = 2\mu_0q, \\ \mu_0 + \bar{\mu} &= \mu_0 + (2p-1)\mu_0 = 2\mu_0p. \end{aligned}$$

Поэтому (56) принимает вид

$$(\overline{\Delta\mu})^2 = p(2\mu_0 q)^2 + q(2\mu_0 p)^2 = 4\mu_0^2 pq(p+q),$$

или

$$(\overline{\Delta\mu})^2 = 4pq\mu_0^2, \quad (57)$$

так как $p+q=1$. Теперь из формул (44) и (52) следует

$$\overline{M} = N(p-q)\mu_0 \quad (58)$$

и

$$(\overline{\Delta M})^2 = 4Npq\mu_0^2. \quad (59)$$

Стандартное отклонение величины M равно

$$\Delta M = 2\sqrt{Npq}\mu_0. \quad (60)$$

Если мы напишем $M = t\mu_0$, где число $t = M/\mu_0$ выражает полный магнитный момент в единицах μ_0 , то результаты (58) — (60) примут вид

$$\overline{m} = N(p-q) = N(2p-1), \quad (61)$$

$$(\overline{\Delta m})^2 = 4Npq, \quad \Delta m = 2\sqrt{Npq}. \quad (62), (63)$$

Эти формулы содержат значительную информацию о распределении возможных значений M или t в ансамбле из систем спинов. Из них следует, например, что с заметной вероятностью могут наблюдаться лишь значения t , лежащие вблизи \overline{m} и не отличающиеся от этого среднего много больше, чем на Δm . Рис. 2.8 является иллюстрацией этого вывода.

Пример 8. Предположим, мы имеем какое-то магнитное поле \mathbf{B} и вероятность того, что магнитный момент отдельного спина направлен по полю, равна $p=0,51$, а против поля $q=1-p=0,49$. Среднее значение магнитного момента системы из N спинов будет равно

$$\overline{M} = 0,02N\mu_0.$$

Стандартное отклонение этой величины следует из (60):

$$\Delta M = 2\sqrt{Npq}\mu_0 \approx \sqrt{N}\mu_0.$$

Таким образом,

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} \approx \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0,02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}}.$$

Сначала предположим, что полное число спинов весьма мало. Допустим, что $N=100$. Тогда

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{100}} = 5$$

и, значит, $\Delta M > \overline{M}$. Рассеяние возможных значений M оказывается весьма заметным. Действительно, в этом случае весьма вероятно появление значений M , которые очень сильно отличаются от \overline{M} и даже имеют противоположный знак (рис. 2.9).

Рассмотрим теперь случай макроскопической системы спинов, когда N порядка постоянной Авогадро, например $N=10^{24}$. Имеем

$$\frac{\Delta M}{\bar{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{10^{24}}} = 5 \cdot 10^{-11},$$

так что $\Delta M \ll \bar{M}$. В этом случае рассеяние возможных значений M крайне мало по сравнению со средним значением \bar{M} полного магнитного момента. Если мы будем производить следующие друг за другом измерения магнитного момента системы, то почти всегда результатом измерения будет значение, очень близкое к \bar{M} . Действительно, если чувствительность нашего метода измерений недостаточна,

чтобы заметить относительные отклонения от среднего, меньшие чем, скажем, $1 : 10^{10}$, мы всегда будем получать постоянное значение магнитного момента, близкое к \bar{M} , и не сможем заметить статистических флуктуаций вокруг среднего значения. Этот пример является конкретной иллюстрацией общего вывода о том, что в макроскопической системе, состоящей из очень большого числа частиц, относительные флуктуации малы.

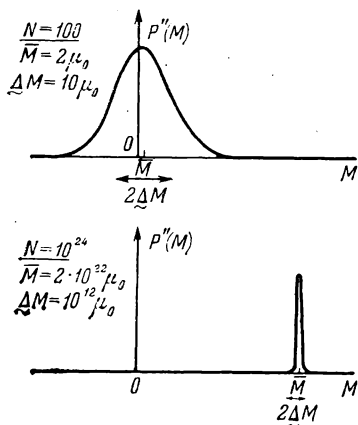


Рис. 2.9. Вероятность $P''(M)$ того, что полный магнитный момент системы спинов имеет значение M для $N=100$ и $N=10^{24}$. Магнитное поле таково, что $p=0,51$ и $q=0,49$. Графики имеют разные масштабы и являются огибающими кривыми возможных значений $P''(M)$



Рис. 2.10. Сосуд объемом V_0 содержит N молекул идеального газа. В данный момент времени в небольшой части объема V находится n молекул, тогда как остальное число молекул $n' = N - n$ находится в объеме $V' = V_0 - V$

Распределение молекул идеального газа. Рассмотрим идеальный газ из N молекул, помещенных в сосуд объемом V_0 . Мы интересуемся числом частиц в некоторой выделенной части этого сосуда объемом V (рис. 2.10). Если газ находится в равновесии, то вероятность p нахождения молекулы в этом объеме равна

$$p = V/V_0. \quad (64)$$

Мы уже отмечали это в формуле (28).

Вычисление среднего значения n и его дисперсии не представит трудностей. В конце п. 2.3 было указано, что задача об идеальном газе аналогична задаче о системе спинов. (Обе задачи приводят к биномиальному распределению.) Поэтому мы можем сразу использовать результаты (61) и (62) для получения желаемой информации о величине n . Пусть n' обозначает число молекул в оставшейся части сосуда $V_0 - V$. Обозначим $m \equiv n - n'$. Как следует из формулы (25),

$$n = (N + m)/2. \quad (65)$$

Используя результат (61) для \bar{m} , мы получаем

$$\bar{n} = (N + \bar{m})/2 = N(1 + p - q)/2,$$

или

$$\boxed{\bar{n} = Np,} \quad (66)$$

так как $q = 1 - p$.

Далее, из (65) мы находим

$$\Delta n \equiv n - \bar{n} = (N + m)/2 - (N + \bar{m})/2 = (m - \bar{m})/2,$$

или

$$\Delta n = \Delta m/2.$$

Поэтому $\overline{(\Delta n)^2} = \overline{(\Delta m)^2}/4$ и с помощью (62) мы получаем^{*})

$$\boxed{\overline{(\Delta n)^2} = Npq.} \quad (67)$$

Стандартное отклонение n равно, таким образом,

$$\boxed{\Delta n = \sqrt{Npq},} \quad (68)$$

а отношение

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (69)$$

Эти выражения опять показывают, что стандартное отклонение растет пропорционально $N^{1/2}$. Соответственно, относительная величина стандартного отклонения $\Delta n/\bar{n}$ уменьшается пропорционально $(N)^{-1/2}$ и становится очень малой при макроскопических значениях N . Эти выводы прекрасно иллюстрируются разобранным в гл. 1 примером, где рассматривалось число n молекул, заключенных в одной половине сосуда. В этом случае из (64) следует, что $p = q = 1/2$, и (66) сводится к соотношению

$$\bar{n} = N/2,$$

а (69) — к соотношению

$$\Delta n/\bar{n} = 1/\sqrt{N}.$$

Эти формулы придают количественный характер рассуждениям о флуктуациях в п. 1.1. То обстоятельство, что абсолютное значение флуктуации (измеряемое Δn) возрастает с ростом N , а ее относительное значение (измеряемое $\Delta n/\bar{n}$) уменьшается с ростом N , хорошо иллюстрируется рис. 1.5 и 1.6 для $N=4$ и $N=40$. Если сосуд содержит около моля газа, то число молекул имеет порядок постоянной Авогадро, т. е. $N \sim 10^{24}$. В этом случае относительная флуктуация $\Delta n/\bar{n} \sim 10^{-12}$ становится настолько малой, что ею почти всегда можно пренебречь.

^{*}) Формулы (66) и (67) могут быть получены и непосредственно на основании методов, рассмотренных в этом разделе, без обращения к величине m (см. задачу 2.14).

2.6. Непрерывные распределения вероятностей

Рассмотрим идеальную систему, состоящую из большого числа спинов, равных $1/2$. Такая система обладает большим числом возможных значений полного магнитного момента. Действительно, согласно (22) и (24)

$$M = m\mu_0 = (2n - N)\mu_0, \quad (70)$$

так что M может принимать любое из $N+1$ возможных значений:

$$M = -N\mu_0, -(N-2)\mu_0, -(N-4)\mu_0, \dots, (N-2)\mu_0, N\mu_0. \quad (71)$$

Вероятность $P''(M)$ того, что полный магнитный момент примет

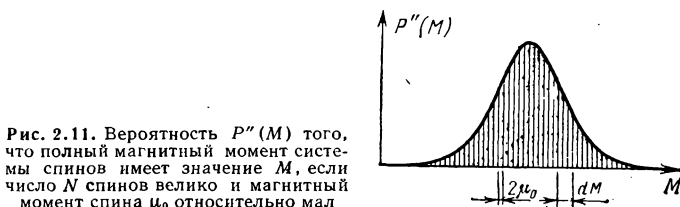


Рис. 2.11. Вероятность $P''(M)$ того, что полный магнитный момент системы спинов имеет значение M , если число N спинов велико и магнитный момент спина μ_0 относительно мал

данное значение M , равна вероятности появления соответствующих значений m или n , т. е. вероятности $P'(m)$, выражаемой формулой (26), или $P(n)$, выражаемой формулой (14). Таким образом,

$$P''(M) = P'(m) = P(n), \quad (72)$$

где $m = M/\mu_0$ и $n = (N + m)/2$. За исключением случаев, когда M находится вблизи своих экстремальных значений $\pm N\mu_0$ [здесь вероятность $P''(M)$ пренебрежимо мала], вероятность $P''(M)$ меняется незначительно при переходе от данного значения M к соседнему. Это значит, что $|P''(M + 2\mu_0) - P''(M)| \ll P''(M)$. Огибающая возможных значений $P''(M)$ образует при этом гладкую кривую, как это показано на рис. 2.11. Мы можем поэтому рассматривать $P''(M)$ как плавно меняющуюся функцию непрерывной переменной M , несмотря на то, что в действительности этой переменной доступны лишь дискретные значения (71).

Предположим, что μ_0 пренебрежимо мало по сравнению с наименьшим магнитным моментом, имеющим значение в наших макроскопических измерениях. В этом случае из-за недостаточной чувствительности наших измерений мы не сможем заметить, что M принимает дискретные значения, разделенные интервалом $2\mu_0$. Поэтому M действительно можно считать непрерывной переменной, и в таких условиях приобретает смысл величина dM , понимаемая как «макроскопическая бесконечно малая», т. е. как величина очень малая *макроскопически*, но большая в *микроскопическом смысле* (другими словами, dM предполагается пренебрежимо малой по сравнению с наименьшим магнитным моментом, имеющим значение при макроскопическом рассмотрении задачи, но значительно боль-

шей, чем μ_0) *). Какова вероятность того, что полный магнитный момент системы лежит в области значений от M до $M+dM$? Очевидно, что эта вероятность зависит от величины dM и становится исчезающе малой, если dM сделать пренебрежимо малой. Поэтому можно ожидать, что искомая вероятность будет просто пропорциональна dM , т. е. она может быть записана в следующем виде:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Вероятность того, что полный магнитный} \\ \text{момент находится между } M \text{ и } M+dM \end{array} \right] = \mathcal{P}(M) dM, \quad (73)$$

где величина $\mathcal{P}(M)$ не зависит от величины dM **). Величина $\mathcal{P}(M)$ называется *плотностью вероятности*, она становится вероятностью только после умножения на бесконечно малую dM .

Легко выразить вероятность (73) через вероятность $P''(M)$ того, что полный магнитный момент принимает данное дискретное значение M . Из (71) следует, что соседние значения M отстоят друг от друга на $2\mu_0$, а так как $dM \gg 2\mu_0$, то интервал между M и $M+dM$ содержит $dM/2\mu_0$ возможных значений M . В пределах малого интервала dM вероятность $\mathcal{P}(M)$ меняется очень мало и поэтому можно считать, что всем дискретным значениям M в пределах от M до $M+dM$ отвечает приблизительно одна и та же вероятность $P''(M)$. Теперь вероятность того, что полный магнитный момент лежит между M и $M+dM$, можно получить, суммируя $P''(M)$ по всем дискретным значениям M , лежащим в этом интервале (рис. 2.12). Это эквивалентно умножению почти постоянной величины $P''(M)$ на $dM/2\mu_0$. Вычисленная таким образом вероятность пропорциональна dM и равна вероятности (73):

$$\mathcal{P}(M) dM = P''(M) \frac{dM}{2\mu_0}. \quad (74)$$

В практических случаях вычисление $P''(M)$ может оказаться весьма трудоемким, если M/μ_0 велико, из-за необходимости подсчитывать факториалы больших чисел, входящие в биномиальное распределение (14). Эти затруднения можно, однако, обойти, если использовать рассмотренное в П.1 гауссовское приближение.

Существует много задач, где интересующая нас переменная, назовем ее u , действительно непрерывна. Например, u может обо-

*) Уместно отметить, что многие дифференциалы в физике являются макроскопическими бесконечно малыми. Например, при изучении электричества мы имели дело с зарядом тела Q и с приращением заряда dQ . Такое описание с помощью дифференциала годится лишь в том случае, когда dQ является величиной, значительно большей дискретного значения заряда электрона e и в то же время пренебрежимо малой по сравнению с самим зарядом Q .

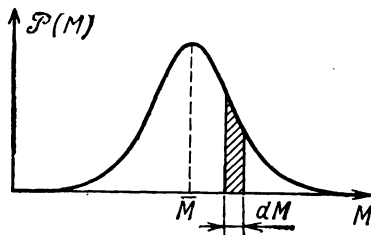
**) Так как вероятность есть гладкая функция dM , то вблизи любого значения M ее можно разложить в ряд Тейлора по степеням dM , если dM мало. Таким образом, мы имеем:

$$\text{Вероятность} = a_0 + a_1 dM + a_2 (dM)^2 + \dots,$$

где коэффициенты a_0, a_1, \dots зависят от M . Заметим, что $a_0 = 0$, так как вероятность должна стремиться к нулю, если dM стремится к нулю. Далее, члены, содержащие высшие степени dM , пренебрежимо малы по сравнению со вторым членом, который пропорционален dM . Следовательно, мы получаем формулу (73).

значать угол между некоторым вектором на плоскости и фиксированным направлением и может принимать любые значения между 0 и 2π . В общем случае u может принимать любое значение из области $a_1 \leq u \leq a_2$. Эта область может быть бесконечно большой, т. е. $a_1 \rightarrow -\infty$ или $a_2 \rightarrow \infty$, или обе границы области одновременно уходят в ∞ .

Рис. 2.12. Распределение вероятности, показанное на рис. 2.11, выражено через плотность вероятности $\mathcal{P}(M)$. Теперь $\mathcal{P}(M)dM$ (площадь под кривой, заключенная между координатами M и $M+dM$) есть вероятность того, что полный магнитный момент лежит в интервале значений от M до $M+dM$



Относительно такой переменной справедливы те же утверждения теории вероятностей, что и относительно переменной M . Так, например, нас может интересовать вероятность того, что переменная u находится в интервале значений между u и $u+du$. Если du достаточно мало, эта вероятность также пропорциональна величине du , так что ее можно записать в виде $\mathcal{P}(u)du$, где $\mathcal{P}(u)$ называется *плотностью вероятности* и не зависит от величины интервала du .

Рассмотрение вероятностных проблем в случае непрерывной переменной u легко свести к более простому случаю, когда переменная принимает дискретные значения и является, таким образом, счетной. Для этого всю область изменения переменной u следует разбить на произвольно малые и равные интервалы величиной du . Каждый такой интервал обозначается соответствующим индексом r . Значение u в этом интервале обозначим через u_r , а вероятность того, что u лежит в этом интервале, через P_r или $P(u_r)$. Такая операция дает нам возможность иметь дело со счетным числом значений переменной u ; каждое такое значение отвечает одному из интервалов $r=1, 2, 3, \dots$. Очевидно, что соотношения между вероятностями, полученные в случае дискретной переменной, остаются в силе и для переменных, принимающих непрерывные значения. Например, формулы (32) и (33), описывающие свойства среднего, применимы также и для непрерывной переменной u .

Заметим, что суммы, которые входят в условие нормировки или в выражение для средних значений, следует при переходе к непрерывной переменной заменить на интегралы. Так, условие нормировки заключается в том, что сумма вероятностей, взятая по всем возможным значениям переменной u , равна единице:

$$\sum_r P(u_r) = 1. \quad (75)$$

В случае непрерывной переменной мы исходим из вероятности того, что переменная лежит в интервале значений $u, u+du$

(рис. 2.13). Эта вероятность, как мы видели, равна $\mathcal{P}(u) du$ *). Чтобы выполнить операцию, указываемую формулой (75), надо произвести суммирование (интегрирование) по всем интервалам du . Таким об-

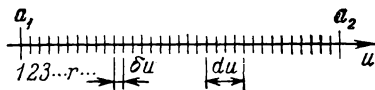


Рис. 2.13. Область изменения непрерывной переменной u разделена на счетное число малых интервалов одинакового размера du . Каждый такой интервал обозначен индексом, принимающим значения 1, 2, 3, ... r , ... На графике показан также макроскопически малый интервал du

разом, условие нормировки (75), выраженное через плотность вероятности, будет иметь вид

$$\int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u) du = 1. \quad (76)$$

Аналогично, в случае дискретной переменной среднее значение некоторой функции этой переменной равно

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_r P(u_r) f(u_r). \quad (77)$$

Переходя к непрерывной переменной, мы должны сначала произвести суммирование по всем значениям переменной r внутри интервала u , $u+du$. Это дает вклад в сумму, равный $\mathcal{P}(u) du f(u)$.

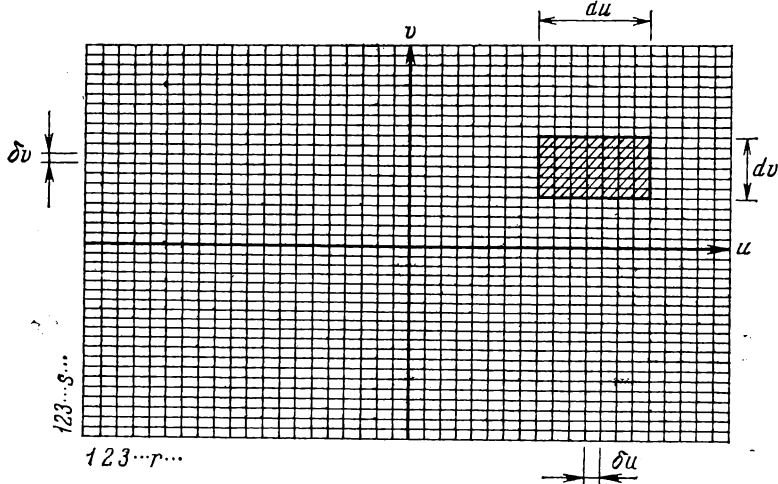


Рис. 2.14. Область изменения непрерывных переменных u и v разделена на малые интервалы величиной du и dv соответственно. Эти интервалы обозначены индексами r и s . Тем самым плоскость u, v оказывается разделенной на малые ячейки, обозначаемые парой индексов r и s

Теперь остается завершить суммирование, взяв интеграл по всем возможным значениям u . Таким образом, эквивалентом формулы

*) Здесь предполагается, что du велико по сравнению с произвольно малым интервалом δu ($du \gg \delta u$), но достаточно мало для того, чтобы $P(u_r)$ мало менялось в интервале du .

(77) является следующая *):

$$\overline{f(u)} = \int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u) f(u) du. \quad (78)$$

Обобщение на случай нескольких переменных. Обобщение сделанных выше замечаний на случай двух и более переменных не вызывает затруднений. Допустим, что мы имеем дело с двумя независимыми переменными u и v (рис. 2.14). Тогда совместная вероятность того, что переменная u лежит между u и $u+du$, а переменная v между v и $v+dv$, пропорциональна как du , так и dv , и может быть записана в виде $\mathcal{P}(u, v) du dv$, где $\mathcal{P}(u, v)$ представляет собой плотность вероятности, не зависящую от размеров интервалов du и dv . При желании ситуацию можно опять свести к случаю дискретных переменных. Для этого область изменения переменных du нужно разделить на очень большое число малых фиксированных интервалов одинаковой величины δu и пронумеровать эти интервалы индексом r . То же следует сделать и с другой переменной v , обозначив соответствующие интервалы индексом s . Затем для статистического описания ситуации можно вместо плотности вероятности $\mathcal{P}(u, v)$ воспользоваться вероятностью P_{rs} того, что переменные попадают в некоторую ячейку, обозначенную парой индексов r и s .

Сводка определений

Статистический ансамбль. Собрание большого числа взаимодействующих между собой систем, каждая из которых удовлетворяет тем же условиям, что и рассматриваемая нами система.

Ансамбль, не зависящий от времени. Ансамбль, в котором число систем с данными свойствами одно и то же в любое время.

Случай. Исход опыта или результат наблюдений.

Вероятность. Вероятность P_r осуществления данного случая в рассматриваемой системе определяется с помощью статистического ансамбля из \mathcal{N} таких систем. Если случай r осуществился в \mathcal{N}_r системах ансамбля, то

$$P_r = \mathcal{N}_r / \mathcal{N} \quad (\text{при } \mathcal{N} \rightarrow \infty).$$

Статистическая независимость. Два случая статистически независимы, если осуществление одного из них не зависит от осуществления или неосуществления другого.

Среднее значение (или среднее по ансамблю). Среднее значение u обозначают \bar{u} . Это среднее вычисляется по формуле

$$\bar{u} \equiv \sum_r P_r u_r,$$

где суммирование производится по всем возможным значениям переменной r , а P_r обозначает вероятность осуществления данного значения u_r .

Дисперсия (или вариация). Дисперсия переменной u определяется так:

$$(\Delta u)^2 \equiv \sum_r P_r (u_r - \bar{u})^2.$$

Стандартное отклонение. Стандартное отклонение переменной представляет собой квадратный корень из дисперсии:

$$\Delta u \equiv [(\Delta u)^2]^{1/2}.$$

*) Заметим, что для некоторых значений u плотность вероятности $\mathcal{P}(u)$ может быть бесконечной. Это не вызывает никаких трудностей, если только интеграл (76) (который дает вероятность того, что величина u лежит в произвольной области значений между a_1 и a_2) остается конечным.

Плотность вероятности. Определение плотности вероятности $\mathcal{P}(u)$ заключается в том, что после умножения этой величины на величину интервала du мы получаем $\mathcal{P}(u)du$ — вероятность того, что непрерывная переменная u находится в интервале значений между u и $u+du$.

Основные формулы

Имеем N статистически независимых опытов, вероятность появления данного исхода опыта равна p ($q = (1-p)$ — вероятность не появления исхода).

Вероятность появления n исходов при N испытаниях (биномиальное распределение):

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}.$$

Среднее число осуществившихся исходов опыта

$$\bar{n} = Np.$$

Стандартное отклонение

$$\Delta n = \sqrt{Npq}.$$

Задачи

2.1. *Простая задача об игральной кости.* Какова вероятность выпадания шестерки или меньшего числа при трех бросаниях? О т в е т. $5/54 \approx 0,092$.

2.2. Рассмотрим случайные числа между 0 и 1. Какова вероятность того, что ровно пять из десяти мест после запятой заняты числами, меньшими 5? О т в е т. $63/256 \approx 0,25$.

2.3. *Бросание игральной кости.* Предположим, что все стороны кости выпадают с одинаковой вероятностью. Рассмотрим игру, которая заключается в бросании пяти таких костей. Найдите вероятность выпадения шестерки:

- а) в одной кости,
- б) по крайней мере в одной кости,
- в) в двух костях.

О т в е т. а) $(5/6)^5 \approx 0,4$; б) $1 - (5/6)^5 \approx 0,6$; в) $(1/3) (5/6)^4 \approx 0,16$.

2.4. *Вероятность выжить.* Иногда можно слышать о странной игре (автор не рекомендует ее!), когда в шестизарядный барабан револьвера вкладывают один боевой патрон. Затем барабан крутят и стреляют в себя. Какова вероятность остаться живым после:

- а) одного испытания?
- б) двух испытаний?
- в) N испытаний? О т в е т. $(5/6)^N$.

г) Какова вероятность быть застреленным при N испытаниях? О т в е т. $(5/6)^{N-1} (1/6)$.

2.5. *Проблема случайных блужданий.* Человек начинает свое движение от фонаря посреди улицы, делая шаги равной длины l . Вероятность того, что он сделает шаг вправо, равна p , а вероятность того, что этот шаг будет сделан влево, равна $q = 1-p$. Человек настолько пьян, что, делая данный шаг, он совершенно не помнит о направлении предыдущего. Таким образом, его шаги статистически независимы. Предположим, что он сделал N шагов.

а) Какова вероятность $P(n)$ того, что n этих шагов сделаны вправо, а остальные $N-n$ шагов влево? О т в е т. $N! [n!n']^{-1} p^n q^{n'}$.

б) Какова вероятность $P'(m)$ того, что смещение человека от фонаря равно ml , где m — целое число?

2.6. *Вероятность возвращения в исходную точку.* Допустим, что в предыдущей задаче $p=q$, так что вероятности смещения влево и вправо при каждом шаге равны. Какова вероятность того, что человек снова окажется у фонаря после N шагов:

- а) если N четно? О т в е т. $N! [(N/2)!]^{-2} (1/2)^N$.
- б) если N нечетно? О т в е т. 0.

2.7. *Одномерная диффузия атома.* Представим себе тонкую медную проволоку, натянутую вдоль оси x . Несколько атомов меди, расположенных вблизи $x=0$, сделаны радиоактивными (предположим, например, что их бомбардировали быстрыми частицами). При увеличении температуры нити подвижность атомов возрастает. При этом каждый атом может перескочить на соседнее место в кристаллической решетке либо направо (в направлении $+x$), либо налево (в направлении $-x$). Соседние места, занимаемые атомом в решетке, разделены расстоянием l . Предположим, что время нахождение атома в данном месте решетки равно τ . Время τ есть быстро возрастающая функция термодинамической температуры решетки. Процесс перемещения атома вдоль нити в результате последовательных скачков между соседними местами решетки называют *диффузией*.

Предположим, что в момент времени $t=0$ температура нити быстро возрастает до некоторого большого значения и в дальнейшем остается неизменной.

б) Обозначим через $\mathcal{P}(x)dx$ вероятность того, что радиоактивный атом будет обнаружен по истечении времени t в интервале от x до $x+dx$. (Мы предполагаем, что $t \gg \tau$ для всех значений t , представляющих физический интерес, так как при высокой температуре нити τ достаточно мало.) Изобразите на графике примерный ход $\mathcal{P}(x)$ в зависимости от x для следующих трех случаев: 1) вскоре после $t=0$; 2) по прошествии относительно большого времени t ; 3) по прошествии очень большого времени t .

б) На какое среднее расстояние \bar{x} от начала координат смещается радиоактивный атом за время t ? О т в е т. 0.

в) Получите формулу для стандартного отклонения Δx смещения радиоактивного атома за время t . О т в е т. $(t/\tau)^{1/2}l$.

2.8. *Вычисление дисперсии.* Используя общие свойства среднего, покажите, что дисперсия может быть вычислена по формуле

$$(\Delta u)^2 = \overline{(u - \bar{u})^2} = \bar{u}^2 - \bar{u}^2. \quad (1)$$

Последнее выражение справа дает простой способ вычисления дисперсии. Покажите также, что из (1) следует общее неравенство

$$\bar{u}^2 \geq \bar{u}^2. \quad (2)$$

2.9. *Средние значения для одиночного спина.* Рассмотрим спин, равный $1/2$. Его магнитный момент μ с вероятностью p может быть направлен по полю и с вероятностью $q=1-p$ — против поля. В первом случае проекция момента на направление поля равна μ_0 , во втором она равна $-\mu_0$.

а) Найдите, чему равно $\bar{\mu}$ и $\bar{\mu}^2$. О т в е т. $\bar{\mu} = (2p-1)\mu_0$, $\bar{\mu}^2 = \mu_0^2$.

б) Вычислите $(\Delta \mu)^2$, используя для этого формулу (1) задачи 2.8. Покажите, что полученный результат согласуется с приведенной в тексте формулой (57).

2.10. *Неравенство $\bar{u}^2 \geq \bar{u}^2$.* Предположим, что переменная u принимает значения u_r с вероятностью P_r .

а) Используя определения \bar{u} и \bar{u}^2 и помня условие нормировки $\sum_r P_r = 1$, покажите, что

$$\bar{u}^2 - \bar{u}^2 = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_r P_s (u_r - u_s)^2, \quad (1)$$

где каждое суммирование производится по всем возможным значениям переменной u .

б) На том основании, что в сумме (1) нет отрицательных членов, покажите, что

$$\bar{u}^2 \geq \bar{u}^2, \quad (2)$$

причем знак равенства отвечает тому случаю, когда только одно значение u осуществляется с вероятностью, отличной от нуля. Результат (2) повторяет результат задачи 2.8.

2.11. Неравенство $(\overline{u^n})^2 \leq \overline{u^{n+1}} \overline{u^{n-1}}$. Результат (1) предыдущей задачи допускает немедленное обобщение. Рассмотрим выражение

$$\sum_r \sum_s P_r P_s u_r^m u_s^m (u_r - u_s)^2, \quad (1)$$

где m — любое целое число. При четном m это выражение не может быть отрицательным. При нечетном m это выражение положительно, если u_r и u_s отрицательны или положительны одновременно.

а) Выполнив указанные в (1) действия умножения, покажите, что

$$(\overline{u^n})^2 \leq \overline{u^{n+1}} \overline{u^{n-1}}, \quad (2)$$

• где $n = m + 1$. При нечетном n это неравенство справедливо всегда. При n четном оно выполняется, если возможные значения u все положительные или все отрицательные. Знак равенства в (2) означает, что имеется только единственное значение u , осуществляющееся с вероятностью, отличной от нуля.

б) Покажите, что частным случаем (2) является неравенство

$$\left(\overline{\frac{1}{u}} \right) \geq \frac{1}{\overline{u}}, \quad (3)$$

справедливое в том случае, если все возможные значения u положительны (или все отрицательны). Знак равенства отвечает специальному случаю, когда только одно значение u осуществляется с вероятностью, отличной от нуля.

2.12. Метод оптимальных вложений. Рассмотрим пример, который покажет, что различные способы усреднения одной и той же величины могут приводить к существенно различным результатам. Предположим, что кто-то хочет произвести вложение капитала, покупая в начале каждого месяца некоторое число акций какой-то компании. Стоимость одной акции c_t зависит от месяца покупки t и меняется от месяца к месяцу непредсказуемым образом. Рассмотрим два альтернативных метода вложений.

Метод A заключается в ежемесячной покупке одного и того же числа s акций, метод B означает ежемесячную покупку акций на одну и ту же сумму денег m . После N месяцев наш покупатель окажется обладателем S акций, за которые он заплатил M денег. Наилучшим методом вложений, очевидно, является тот, при котором за наименьшую сумму денег приобретается наибольшее число акций, т. е. метод, обеспечивающий большее значение отношения S/M .

а) Получите выражение для отношения S/M в методе A . О т в е т. $1/\bar{c}$.

б) Получите выражение для S/M в методе B . О т в е т. $1/\bar{c}$.

в) Покажите, что B является лучшим методом вложений независимо от того, каким образом стоимость акций флуктуирует от месяца к месяцу.

[У к а з а н и е. Воспользуйтесь неравенством (3) предыдущей задачи.]

2.13. Система ядер со спином 1. Рассмотрим ядро со спином 1 (это значит, что момент импульса ядра равен \hbar). Составляющие магнитного момента этого ядра вдоль данного направления могут иметь три возможных значения, а именно $+\mu_0$, 0 и $-\mu_0$. Предположим, что ядро не является сферически-симметричным, а имеет, например, форму эллипса. Тогда в кристаллической решетке твердого тела будет существовать направление преимущественной ориентации этого ядра. Пусть вероятность того, что $\mu = \mu_0$, будет p , и вероятность того, что $\mu = -\mu_0$, также p , тогда вероятность $\mu = 0$ равна $1 - 2p$.

а) Вычислите $\bar{\mu}$ и $\overline{\mu^2}$.

б) Вычислите $(\Delta\mu)^2$.

в) Предположим, что твердое тело содержит N таких ядер и их взаимодействием друг с другом можно пренебречь. Обозначим через M полную составляющую магнитного момента вдоль заданного направления. Выразите \bar{M} и стандартное отклонение ΔM через N , p и μ_0 . О т в е т. $\bar{M} = 0$, $(\Delta M)^2 = 2Np\mu_0^2$.

2.14. Прямое вычисление p и $(\Delta n)^2$. Рассмотрим идеальную систему из N одинаковых спинов, равных $1/2$. Число n магнитных моментов, направленных «вверх», можно записать так: $n = u_1 + u_2 + \dots + u_N$, где $u_i = 1$, если магнитный момент на-

правлен вверх, и $u_i=0$, если он направлен вниз. Используя это выражение и считая, что спины статистически независимы, покажите, что

а) $\bar{n} = Nu$,

б) $(\Delta n)^2 = N(\Delta u)^2$.

в) Предположим, что магнитный момент имеет вероятность p быть направленным вверх и вероятностью $q=1-p$ быть направленным вниз. Чему равны \bar{n} и $(\Delta n)^2$?

г) Сосчитайте \bar{n} и $(\Delta n)^2$ и покажите, что ваши результаты совпадают с формулами (66) и (67), полученными в тексте менее прямым методом.

2.15. *Флуктуации плотности в газе.* Рассмотрим идеальный газ из N молекул, находящийся в равновесном состоянии в сосуде объемом V_0 . Обозначим через n число молекул в какой-то части V объема. Вероятность p того, что данная молекула находится в этой части объема, равна $p=V/V_0$.

а) Чему равно среднее число \bar{n} молекул в части объема V ? Выразите ваш ответ через N , V_0 и V . О т в е т. $N(V/V_0)$.

б) Найдите стандартное отклонение Δn числа молекул в объеме V . Найдите $\Delta n/\bar{n}$, выразив результат через N , V_0 и V . О т в е т. $N^{-1/2} [(V_0/V)-1]^{1/2}$.

в) Каков ответ на вопрос б), если $V \ll V_0$?

г) Каково значение стандартного отклонения Δn при $V \rightarrow V_0$?

д) Согласуется ли ответ на вопрос б) с этим результатом?

2.16. *Дробовой эффект.* Рассмотрим случайное испускание электронов с зарядом e накаливаемой нитью вакуумной трубки. С хорошим приближением можно считать, что испускание данного электрона никак не влияет на вероятность испускания других электронов. Рассмотрим любой очень малый интервал времени Δt . Существует определенная вероятность p того, что электрон будет испущен из нити в этот интервал времени (тогда $q=1-p$ есть вероятность того, что электрон не будет испущен). Так как Δt очень мало, то вероятность испускания электрона в течение времени Δt также весьма мала (т. е. $p \ll 1$), а вероятностью испускания двух электронов в течение времени Δt можно пренебречь. Рассмотрим интервал времени t , который во много раз больше Δt . Он содержит $N=t/\Delta t$ малых интервалов Δt , в течение которых может быть испущен электрон. Полный заряд, испущенный нитью за время t , можно записать в виде $Q=q_1+q_2+q_3+\dots+q_N$, где q_i означает заряд, испущенный за время Δt . Таким образом, $q_i=e$ при испускании электрона и $q_i=0$, если электрон не был испущен.

а) Чему равен средний заряд \bar{Q} , испущенный нитью за время t ? О т в е т. $(t/\Delta t)pe$.

б) Чему равна дисперсия $(\Delta Q)^2$ заряда Q , испущенного нитью за время t ? Что-бы упростить ответ, воспользуйтесь тем, что $p \ll 1$. О т в е т. $(t/\Delta t) pe^2$.

в) Среднее значение тока I за время t равно Q/t . Получите отношение дисперсии $(\Delta I)^2$ к среднему току Q/t . Покажите, что это отношение равно $(\Delta I)^2/\bar{I} = eI/t$.

г) Ток испытывает флуктуации, которые тем сильнее выражены, чем меньше интервал времени t , т. е. чем меньше полное число электронов, участвующих в процессе эмиссии. Такие флуктуации называются *дробовым эффектом*. Вычислите стандартное отклонение тока ΔI , если среднее значение тока равно 1 мкА, а время измерения равно 1 с. О т в е т. $4 \cdot 10^{-13}$ А.

2.17. *Вычисление среднего квадратичного значения.* Батарея с электродвижущей силой V замкнута на сопротивление R . Мощность, рассеиваемая на этом сопротивлении, равна $P=V^2/R$. Сама батарея состоит из N индивидуальных элементов, соединенных последовательно, так что V равно сумме электродвижущих сил всех этих элементов. Так как батарея работала долго, то не все элементы находятся в хорошем состоянии. Пусть p — вероятность того, что э. д. с. отдельной ячейки имеет свое нормальное значение v , а $q=1-p$ есть вероятность того, что э. д. с. ячейки по каким-то причинам, например из-за внутреннего закорачивания, равна нулю. Отдельные ячейки статистически независимы. Вычислите при этих условиях среднюю мощность P , рассеянную в сопротивлении, и выразите результат через N , v , p и R . О т в е т. $(N^2 v^2 / R) p^2 [1 + (1-p)/Np]$.

2.18. *Оценка ошибок измерения.* Мы измеряем расстояние в 50 м, укладывая последовательно деревянный метр 50 раз. Эта операция сопряжена с ошибками. Поэтому нельзя гарантировать, что расстояние между двумя соседними метками

на земле будет в точности равно метру. Нам известно, однако, что расстояние между двумя последовательными метками с равной вероятностью лежит между 99,8 и 100,2 см и не выходит за эти пределы. Повторяя эту операцию 50 раз, мы проложим дистанцию, среднее значение которой равно 50 м. Найдите полную ошибку, вычислив стандартное отклонение в измеренной дистанции. **О т в е т.** 0,82 см.

2.19. Диффузия молекулы в газе. Молекула газа может свободно перемещаться в пространстве. Обозначим через \mathbf{s} ее смещение между двумя последовательными столкновениями. Пусть эти смещения в первом приближении будут статистически не зависимыми. Далее, так как нет преимущественного направления в пространстве, то молекула с равной вероятностью смещается в данном направлении и в противоположном. Таким образом, среднее смещение $\bar{\mathbf{s}} = \mathbf{0}$ (это значит, что равна нулю в среднем и каждая компонента этого смещения $\bar{s}_x = \bar{s}_y = \bar{s}_z = 0$).

Полное смещение \mathbf{R} молекулы после N последовательных столкновений можно записать в виде $\mathbf{R} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \dots + \mathbf{s}_N$, где \mathbf{s}_i обозначает смещение молекулы. Используя методы, рассмотренные в п. 2.5, ответьте на следующие вопросы:

а) Каково среднее смещение молекулы $\bar{\mathbf{R}}$ после N последовательных смещений? **О т в е т.** 0.

б) Каково стандартное отклонение $\Delta R = [(\overline{R^2} - \bar{R}^2)]^{1/2}$ этого смещения после N столкновений? В частности, чему равно ΔR , если каждое смещение одинаково и равно l ? **О т в е т.** $N^{1/2}l$.

2.20. Распределение смещений случайных осцилляторов. Смещение простого классического гармонического осциллятора в зависимости от времени имеет вид $x = A \cos(\omega t + \varphi)$, где ω — круговая частота колебаний, A — их амплитуда, а φ — произвольная постоянная, которая может принимать любое значение в интервале $0 \leq \varphi < 2\pi$. Рассмотрим ансамбль, состоящий из таких осцилляторов с заданной частотой ω и амплитудой A . Пусть фаза этих осцилляторов является случайной величиной, причем вероятность того, что фаза находится в интервале от φ до $\varphi + d\varphi$, равна просто $d\varphi/2\pi$. Найдите вероятность $\mathcal{P}(x)dx$ того, что смещение данного осциллятора в момент времени t находится в интервале значений между x и $x + dx$. **О т в е т.** $(A^2 - x^2)^{-1/2} (dx/\pi)$ для $-A \leq x \leq A$; 0 для остальных x .

ГЛАВА 3

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ЧАСТИЦ

В предыдущей главе мы рассмотрели основные вероятностные идеи. Теперь мы подготовлены к переходу от качественного рассмотрения проблемы, выполненного в гл. 1, к последовательной количественной теории систем, состоящих из очень большого числа частиц. Нашей задачей является описание макроскопических систем, основанное на применении законов статистики и механики. Созданная таким образом теория носит название *статистической механики*. Ее принципы отличаются большой общностью и простотой, и достоинство теории состоит в том, что, исходя из простых и общих идей, она предсказывает результаты, охватывающие огромную и разностороннюю область явлений.

Идеи, на которых основано рассмотрение макроскопических систем, совершенно аналогичны идеям, использованным при анализе простых опытов с монетами. Вспомним их.

I. *Перечисление состояний системы*. Мы должны иметь возможность указать разнообразные результаты опыта, производимого над системой. Например, состояние данного набора монет после каждого бросания будет описано, если мы укажем, какой стороной выпала каждая монета.

II. *Статистический ансамбль*. Мы никогда не сможем обладать достаточной информацией о всех условиях бросания монет, чтобы на основании общих законов механики предсказать исход любого опыта. Поэтому мы используем статистическое описание. Вместо данного набора монет мы рассматриваем ансамбль, состоящий из очень большого числа идентичных наборов монет, над которыми производятся одинаковые опыты. При этом нас интересует вероятность появления данного экспериментального результата. Эту вероятность можно измерить, определив, в каком числе систем нашего ансамбля обнаружен данный экспериментальный результат. Задачей теории является предсказание такой вероятности.

III. *Статистические постулаты*. Теоретическое рассмотрение задачи основано на ряде постулатов. В случае обычных монет, обладающих однородной плотностью, законы механики не дают никаких преимуществ одной стороне монеты перед другой. Поэтому мы постулируем, что *априори* (т. е. на основании наших предварительных соображений, еще не проверенных опытом) вероятности выпадения той или другой стороны монеты одинаковы. Такой постулат вполне разумен и, во всяком случае, не противоречит законам механики, но его справедливость будет проверена, если мы его ис-

пользуем для таких-то теоретических предсказаний и сравним эти предсказания с опытом. Мы сможем принять наш постулат лишь в том случае, если основанные на нем предсказания подтверждаются опытом.

IV. *Вычисления вероятности.* Приняв основной постулат, мы можем вычислить вероятность появления любого экспериментального результата, касающегося бросания нашего набора монет. Мы можем также вычислить любые интересующие нас средние значения. Таким образом, мы в состоянии ответить на любые вопросы, которые имеют смысл в статистической теории нашего опыта.

Наш подход к изучению систем, состоящих из очень большого числа частиц, весьма близок к задаче о наборе монет. В следующих разделах мы сделаем эту аналогию более ясной.

3.1. Перечисление состояний системы

Изучение атомных частиц приводит нас к выводу, что любая система таких частиц описывается законами квантовой механики. Их справедливость подтверждена всей совокупностью известных экспериментов, и эти законы образуют основу нашего рассмотрения проблемы.

Из квантовомеханического описания системы следует, что в результате точных измерений ее можно обнаружить в одном из

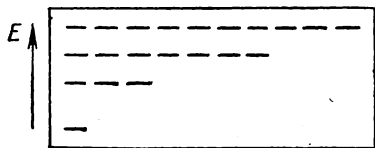


Рис. 3.1. Весьма упрощенная диаграмма первых уровней энергии для произвольной системы. Каждая черта обозначает возможное квантовое состояние системы, а положение черты по вертикали указывает на энергию системы в этом состоянии. Заметим, что на этой схеме много состояний имеют одну и ту же энергию

ряда возможных дискретных *квантовых состояний*. Полное микроскопическое описание системы заключается поэтому в указании тех квантовых состояний, в которых система находится.

Каждое квантовое состояние изолированной системы обладает определенным значением энергии, которое называется *уровнем энергии* *).

Возможно, что одной и той же энергией обладает несколько различных квантовых состояний системы. (Такие квантовые состояния называются *вырожденными*.) Каждая система имеет наименьшее возможное значение энергии. Этому значению энергии обычно отвечает одно квантовое состояние; оно называется *основным состоянием* системы **).

*) Типичным примером системы с определенными уровнями энергии является водородный атом. Переход атома из состояния с данной энергией в состояние с меньшей энергией вызывает появление резких линий в спектре испускания атома. Описание, основанное на понятии об энергетических уровнях, в равной степени применимо к любой молекуле, атому или системе, состоящей из многих атомов.

**) В некоторых случаях наименьшему из возможных значений энергии системы отвечает относительно небольшое число квантовых состояний. В этом случае основное состояние системы называется *вырожденным*.

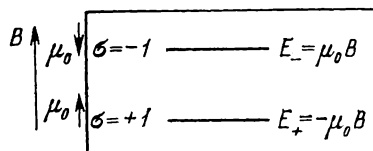
Кроме основного система обладает большим (часто бесконечно большим) числом возможных состояний с большей энергией, которые называются *возбужденными состояниями* системы (рис. 3.1).

Предыдущие замечания имели весьма общий характер. Они применимы к любой системе, независимо от степени ее сложности. Чтобы сделать их более ясными, мы рассмотрим несколько простых систем, имеющих большое практическое значение.

Пример 1. Одиночный спин. Рассмотрим одну-единственную частицу, положение которой будем считать фиксированным. Пусть ее спин равен $1/2$, а магнитный момент равен μ_0 . Мы говорили уже в п. 1.3, что этот магнитный момент может быть направлен либо вверх, либо вниз (т. е. параллельно или антипараллельно некоторому заданному направлению). Система, которой является наш спин, имеет только два квантовых состояния — обозначим их квантовым числом σ . Мы можем приписать этому квантовому числу значение $\sigma = +1$, если магнитный момент частицы направлен вверх, и значение $\sigma = -1$ для противоположного направления магнитного момента.

Если частица находится в магнитном поле \mathbf{B} , то направление, представляющее физический интерес, задается полем. Если магнитный момент направлен параллельно полю, то энергия E системы оказывается меньше, чем энергия системы

Рис. 3.2. На диаграмме показаны два уровня энергии, принадлежащие спину, имеющему магнитный момент μ_0 и находящемуся в магнитном поле \mathbf{B} . Состояние, помеченное $\sigma = +1$ (или просто $+$), отвечает магнитному моменту, направленному вверх, т. е. параллельно магнитному полю \mathbf{B} . Состояние, помеченное $\sigma = -1$ (или $-$), соответствует направлению магнитного момента вниз



в случае антипараллельного направления магнитного момента. Аналогичная ситуация возникает при помещении полосового магнита во внешнее магнитное поле. В этом случае, если магнитный момент направлен вверх (т. е. параллельно полю

Таблица 3.1

r	σ	M	E
1	$+1$	μ_0	$-\mu_0 B$
2	-1	$-\mu_0$	$+\mu_0 B$

Квантовые состояния частицы со спином, равным $1/2$, и магнитным моментом μ_0 , находящейся в магнитном поле \mathbf{B} . Каждое состояние системы можно обозначить индексом r или квантовым числом σ . Составляющая магнитного момента (вдоль направления «вверх», задаваемого полем \mathbf{B}) обозначена через M , полная энергия системы — через E .

\mathbf{B}), его магнитная энергия равна $-\mu_0 B$. Наоборот, когда магнитный момент направлен вниз (т. е. антипараллельно полю \mathbf{B}), магнитная энергия равна $\mu_0 B$. Двум квантовым состояниям системы отвечают две различные энергии (рис. 3.2, табл. 3.1).

Пример 2. Идеальная система из N спинов. Рассмотрим систему из N частиц, положения которых фиксированы. Пусть спин каждой частицы равен

$1/2$, а магнитный момент — μ_0 . Система находится во внешнем магнитном поле **B**. Взаимодействием между частицами можно пренебречь*).

Магнитный момент каждой частицы может быть направлен либо по полю, либо против поля. Ориентацию частицы можно задать квантовым числом σ_i так, что $\sigma_i = +1$, если магнитный момент направлен вверх, и $\sigma_i = -1$ в противоположном случае. Чтобы описать некоторое состояние всей системы, необходимо указать ориентацию каждого из N моментов. Для этого нужно задать значения последовательности квантовых чисел $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$. Это позволит нам пронумеровать и

Т а б л и ц а 3.2

r	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	M	E
1	+	+	+	+	$4\mu_0$	$-4\mu_0 B$
2	+	+	+	—	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
3	+	+	—	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
4	+	—	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
5	—	+	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
6	+	+	—	—	0	0
7	+	—	+	—	0	0
8	+	—	—	+	0	0
9	—	+	+	—	0	0
10	—	+	—	+	0	0
11	—	—	+	+	0	0
12	+	—	—	—	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
13	—	+	—	—	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
14	—	—	+	—	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
15	—	—	—	+	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
16	—	—	—	—	$-4\mu_0$	$4\mu_0 B$

Квантовые состояния идеальной системы из четырех спинов, равных $1/2$, помещенных в магнитное поле **B**. Каждому спину соответствует магнитный момент μ_0 . Каждое квантовое состояние всей системы обозначается индексом r или, эквивалентно, последовательностью четырех чисел $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$. Для краткости мы обозначаем знаком \pm число $\sigma = \pm 1$. Полный магнитный момент (точнее, его составляющая по полю **B**) обозначается через M , полная энергия системы — через E .

обозначить каким-нибудь индексом r все возможные состояния полной системы, что и сделано в табл. 3.2 для частного случая $N=4$. Полный магнитный момент системы равен сумме магнитных моментов отдельных спинов. Так как мы пренебрегаем взаимодействием между спинами, то полная энергия E системы равна просто сумме энергий отдельных спинов.

П р и м е р 3. Одинокая частица в одномерном сосуде. Рассмотрим частицу с массой m , свободно перемещающуюся в одном направлении. Пусть, например, эта частица находится в сосуде длиной L , так что ее координата лежит в пределах $0 \leq x \leq L$. Внутри сосуда на частицу не действуют никакие силы.

Квантовомеханическое описание приписывает частице некоторые волновые свойства. Так, если частица находится в сосуде и может свободно перемещаться

*) Это означает, что можно пренебречь магнитным полем, которое все остальные частицы создают в точке, где расположена данная частица.

между стенками сосуда, то этой частице соответствует волновая функция ψ , имеющая форму стоячей волны. Амплитуда этой волны обращается в нуль на границах сосуда (так как ψ исчезает за пределами сосуда)*). Таким образом, волновая функция должна иметь вид

$$\psi(x) = A \sin Kx \quad (1)$$

(где A и K — константы) и удовлетворять граничным условиям

$$\psi(0) = 0 \quad \text{и} \quad \psi(L) = 0. \quad (2)$$

Очевидно, что выражение (1) удовлетворяет условию $\psi(0) = 0$. Чтобы оно удовлетворяло также и условию $\psi(L) = 0$, константу K следует выбрать такой, чтобы

$$KL = \pi n, \quad K = \frac{\pi}{L} n, \quad (3)$$

где n может принимать любые целые значения**):

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (4)$$

Постоянная K в (1) играет роль *волнового числа*, характеризующего частицу. Этому волновому числу соответствует длина волны λ (так называемая *дебройлевская длина волны*):

$$K = 2\pi/\lambda. \quad (5)$$

Таким образом, (3) эквивалентно равенству

$$L = n\lambda/2,$$

которое выражает знакомое условие образования стоячей волны: длина сосуда должна быть равна целому числу полуволен.

Импульс частицы p связан с длиной волны знаменитым соотношением де Бройля

$$p = \hbar K = h/\lambda, \quad (6)$$

где $\hbar = h/2\pi$, а h — постоянная Планка. Энергия частицы в данном случае равна ее кинетической энергии, так как потенциальная энергия, связанная с действием внутренних сил, отсутствует. Выраженная через импульс или скорость частицы, ее энергия E равна

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (7)$$

Возможным значениям (3) постоянной K отвечают следующие значения энергии:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} n \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n^2}{L^2}. \quad (8)$$

Мы пришли бы к аналогичным результатам, рассмотрев эту задачу более строго, исходя из фундаментального уравнения Шредингера для волновой функции ψ . Для свободной частицы в нашем одномерном сосуда это уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi.$$

*) Физический смысл волновой функции заключается в том, что $|\psi(x)|^2 dx$ дает вероятность того, что частица находится в пределах между x и $x+dx$.

**) Значение $n=0$ не годится, так как ему отвечает $\psi=0$, т. е. отсутствие волновой функции (а значит, отсутствие частиц в сосуда). Отрицательные целые значения n не ведут к появлению новых волновых функций, так как изменение знака n , а значит, и знака K , вызывает лишь изменение знака ψ в (1), тогда как вероятность $|\psi|^2 dx$ не изменяется. Таким образом, положительные целые значения n исчерпывают все возможные волновые функции вида (1). Физически это означает, что в данной задаче имеет значение только *величина* $\hbar K$ импульса частицы, так как в результате последовательных отражений частицы от стенок сосуда импульс имеет равную вероятность быть положительным или отрицательным.

Волновая функция (1) удовлетворяет этому уравнению и обеспечивает связь между энергией и величиной K , описываемую формулой (7). Действительно, условие (2), заключающееся в том, что волновая функция должна исчезать на границах сосуда, опять приводит к (3) и, таким образом, к выражению (8) для энергии.

Итак, мы видим, что все возможные квантовые состояния частицы в сосуде могут быть заданы указанием возможных значений (4) квантового числа n . Соответствующие этим значениям n энергии состояний (т. е. соответствующие уровни энергии частицы) даны формулой (8).

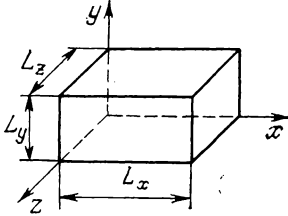


Рис. 3.3. Сосуд в форме прямоугольного параллелепипеда со сторонами длинны L_x , L_y и L_z

Из (8) следует, что расстояние между соседними уровнями энергии частицы очень мало, если длина сосуда L имеет макроскопический размер. Наименьшее из возможных значений энергии частицы, т. е. ее основное энергетическое состояние, отвечает значению $n=1$. Заметим, что это значение энергии отлично от нуля*).

Пример 4. Частица в трехмерном сосуде.

Обобщение рассмотренной выше задачи на случай свободной частицы в пространстве трех измерений не представляет затруднений. Предположим, что частица находится в сосуде, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами L_x , L_y и L_z (рис. 3.3). Таким образом, координаты, характеризующие положение частицы, лежат в пределах

$$0 \leq x \leq L_x, \quad 0 \leq y \leq L_y, \quad 0 \leq z \leq L_z.$$

Частица имеет массу m и, находясь в сосуде, не испытывает действия сил. В этом случае волновая функция частицы представляет собой трехмерную стоячую волну:

$$\psi = A (\sin K_x x) (\sin K_y y) (\sin K_z z), \quad (9)$$

где постоянные K_x , K_y , K_z можно считать тремя компонентами вектора K , который называется *волновым вектором* частицы. Согласно де Бройлю связь между импульсом частицы и волновым вектором имеет вид

$$p = \hbar K. \quad (10)$$

Таким образом, величины p и K (или длина волны) по-прежнему связаны формулой (6). Энергия частицы теперь равна

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2). \quad (11)$$

Легко проверить, что формула (9) действительно является решением не зависящего от времени уравнения Шредингера для свободной частицы в трехмерном случае:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi.$$

Это уравнение дает связь энергии с волновым вектором, выражаемую формулой (11).

Из того факта, что функция ψ должна исчезать на границах сосуда, вытекают следующие граничные условия $\psi=0$ на плоскостях

$$\begin{aligned} x=0, \quad y=0, \quad z=0, \\ x=L_x, \quad y=L_y, \quad z=L_z. \end{aligned} \quad (12)$$

*) Такой вывод находится в согласии с принципом неопределенности Гейзенберга ($\Delta x \Delta p > \hbar$), согласно которому частица, положение которой ограничено линейным размером L (т. е. $\Delta x \sim L$), имеет некоторое минимально возможное значение импульса порядка $p \sim \hbar/L$. Поэтому минимально возможное значение энергии частицы в сосуде — это кинетическая энергия порядка $p^2/2m = \hbar^2/2mL^2$.

Выражение (9) для волновой функции действительно обращается в 0 при $x=0$, $y=0$, $z=0$. Чтобы оно исчезло и при $x=L_x$, $y=L_y$, $z=L_z$, постоянные K_x , K_y , K_z должны удовлетворять следующим условиям:

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \quad (13)$$

где каждое из чисел n_x , n_y , n_z может принимать любое из целых положительных значений:

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (14)$$

Таким образом, каждое данное квантовое состояние частицы может быть задано указанием набора квантовых чисел (n_x , n_y , n_z). Этим квантовым числам отвечает определенная энергия, равная, согласно (11) и (13),

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (15)$$

Пример 5. Идеальный газ из N частиц в сосуде. Пусть система, состоящая из N частиц, помещена в сосуд, рассмотренный в предыдущем примере. Допустим, что взаимодействием между частицами можно пренебречь, так что частицы образуют идеальный газ. В таком случае полная энергия газа просто равна сумме энергий отдельных частиц, т. е.

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N, \quad (16)$$

где ε_i означает энергию i -й частицы. Из рассмотренного выше примера следует, что состояние каждой частицы определяется заданием трех квантовых чисел (n_{ix} , n_{iy} , n_{iz}); при этом энергия частицы определяется выражением, аналогичным (15). Каждое возможное квантовое состояние *всего* газа в *целом* будет определено, если мы укажем $3N$ квантовых чисел:

$$\{n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \dots; n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}\}.$$

Соответствующая этому состоянию газа энергия следует из суммы (16), где каждое слагаемое имеет вид (15).

Рассмотренные выше примеры типичны для квантовомеханического описания, и мы привели их для иллюстрации общих замечаний, сделанных в начале главы. Мы можем следующим образом подвести итог сказанному. Каждое возможное квантовое состояние системы определяется заданием f квантовых чисел. Число f называется числом *степеней свободы* системы, и оно равно числу независимых координат (включая спиновые координаты), необходимых для описания системы*). Любое из возможных квантовых состояний системы может быть указано заданием соответствующих квантовых чисел. Для простоты каждое такое состояние можно обозначить одним индексом r , и, таким образом, все возможные квантовые состояния могут быть перечислены в определенном порядке: $r=1, 2, 3, 4, \dots$. Наш вопрос о наиболее полном квантовомеханическом описании системы имеет следующий ответ:

Микроскопическое состояние системы определяется указанием квантового состояния r , в котором находится система.

*) Например, в случае N частиц, не обладающих спином, число степеней свободы равно $f=3N$.

Полное и точное описание поведения изолированной системы должно учитывать *все* взаимодействия между частицами и давать в качестве результата точное квантовое состояние системы. Если система находится в каком-то из таких состояний, она останется в нем навсегда. В действительности не существует таких полностью изолированных систем, которые не взаимодействовали бы со своим окружением. Далее, нет ни возможности, ни смысла рассматривать задачу с такой точностью, чтобы принимать во внимание все возможные взаимодействия между частицами, независимо от их относительного значения. Поэтому квантовые состояния, практически применяемые для описания системы, являются *приближенными* квантовыми состояниями, определенными с учетом всех важных динамических свойств частиц, но в пренебрежении некоторыми менее важными остаточными взаимодействиями. Система, первоначально находившаяся в одном из своих приближенных квантовых состояний, не останется в нем навсегда. Действительно, с течением времени под влиянием малых остаточных взаимодействий система перейдет в другие квантовые состояния (за исключением тех, в которые она не может перейти без нарушения известных ограничений, налагаемых законами механики).

Атом водорода является хорошо известным примером, иллюстрирующим эти рассуждения. Квантовые состояния, используемые для описания атома водорода, получены при рассмотрении одного лишь кулоновского притяжения между ядром и электроном. Остаточные взаимодействия атома с окружающим его электромагнитным полем вызывают переходы между этими состояниями. Результатом этих переходов является испускание или поглощение электромагнитного излучения, в результате чего возникают резкие спектральные линии.

Примером, имеющим для нас большее значение, является изолированная идеальная система спинов или изолированный идеальный газ. Если в такой системе частицы совсем не взаимодействуют друг с другом, то квантовые состояния, определенные в примерах этого раздела, являются точными квантовыми состояниями и никаких переходов не происходит. Однако такая ситуация не соответствует действительности. Следует иметь в виду, что даже в идеальной системе спинов или в идеальном газе взаимодействие между частицами *почти* отсутствует, но не отсутствует полностью. В системе спинов эти небольшие взаимодействия существуют благодаря тому, что каждый магнитный момент создает какое-то магнитное поле, действующее на соседние магнитные моменты. Аналогично и в газе существуют небольшие взаимодействия между частицами, проявляющиеся в тех случаях, когда две частицы приходят в достаточно близкое соприкосновение (мы называем это столкновением). Если принять во внимание эти взаимодействия, то квантовые состояния, определенные в примерах 2 и 5, окажутся приближенными квантовыми состояниями. Взаимодействия вызовут переходы между этими состояниями (частота этих переходов будет тем меньше, чем слабее взаимодействие). Рассмотрим, например, систему,

состоящую из четырех спинов. Ее квантовые числа приведены в табл. 3.2. Допустим, что эта система вначале находилась в состоянии $+-++$. Существует конечная, не исчезающе малая, вероятность того, что в результате взаимодействия между спинами через некоторое время система окажется в каком-то другом состоянии, например $++-+$, в которое она может перейти без нарушения законов сохранения энергии.

Мы рассматривали состояния системы, исходя из квантовой механики. Действительно, атомы и молекулы, составляющие любую систему, описываются законами квантовой механики. В некоторых условиях достаточно хорошим приближением может оказаться описание системы в рамках классической механики. Применение такого приближения рассматривается в гл. 6.

3.2. Статистический ансамбль

Если бы мы точно знали микроскопическое состояние, в котором система частиц находится в данный момент времени, то в принципе можно было бы, применив законы механики, вычислить все возможные свойства нашей системы в любой последующий момент времени. В действительности мы не располагаем точным знанием микроскопического состояния макроскопической системы и нас даже не интересует столь детальное описание ее свойств. Поэтому мы перейдем к рассмотрению свойств систем с точки зрения понятия о вероятности. Вместо единственной интересующей нас макроскопической системы мы сосредоточим внимание на ансамбле, состоящем из очень большого числа систем, удовлетворяющих тем же условиям, которым, как мы знаем, удовлетворяет наша система. С помощью такого ансамбля мы сможем высказать различные вероятностные утверждения относительно нашей системы.

Полное макроскопическое описание системы из многих частиц определяет так называемое *макроскопическое состояние* или *макросостояние* системы. Такое описание заключается в указании величин, которые можно определить с помощью макроскопических измерений. Поэтому макроскопическое описание содержит лишь весьма ограниченную информацию относительно частиц, образующих систему. Рассмотрим примеры макроскопического описания.

Информация о внешних параметрах системы. Существуют некоторые макроскопически измеримые параметры системы, которые влияют на движение входящих в ее состав частиц. Эти параметры называются *внешними параметрами* системы. Например, система может быть помещена во внешнее магнитное поле \mathbf{B} или электрическое поле \mathbf{E} . Так как существование этих полей влияет на движение частиц системы, то \mathbf{B} и \mathbf{E} являются внешними параметрами. В качестве другого примера рассмотрим газ, заключенный в сосуд размерами L_x, L_y, L_z . Эти величины также являются внешними параметрами газа.

Так как внешние параметры влияют на движение частиц системы, они должны влиять на уровни энергии этих частиц. Поэтому

обычно энергия каждого квантового состояния системы зависит от ее внешних параметров. Например, в случае системы спинов из табл. 3.1 следует, что энергии квантовых состояний зависят от магнитного поля B . Аналогично, в случае частиц, находящихся в сосуде, из выражения (15) непосредственно следует, что любое квантовое состояние определяется квантовыми числами $\{n_x, n_y, n_z\}$ и энергия этого состояния зависит от размеров L_x, L_y, L_z сосуда.

Таким образом, для определения возможных значений энергии квантовых состояний системы нужно знать ее внешние параметры.

Информация о начальном состоянии системы. Ввиду наличия законов сохранения механики начальные условия, существующие в системе, накладывают определенные ограничения на последующее движение частиц системы. Предположим, например, что мы имеем дело с изолированной системой, которая не взаимодействует ни с какими другими системами. Тогда законы механики требуют, чтобы полная энергия такой системы (т. е. полная кинетическая и потенциальная энергия всех частиц системы) оставалась постоянной. Другим возможным случаем является система, приготовленная таким образом, что ее полная энергия определена лишь с некоторой конечной точностью. Это значит, что полная энергия системы лежит в некотором небольшом интервале значений, заключенном между E и $E + \delta E$. В этом случае закон сохранения энергии требует, чтобы полная энергия системы *всегда* оставалась в этом интервале значений.

Следствием указанного ограничения будет то, что систему всегда можно обнаружить только в квантовых состояниях, энергия которых лежит в интервале от E до $E + \delta E$ *).

Мы будем называть *доступными состояниями* системы те квантовые состояния, в которых она может пребывать без нарушения заданных условий ее существования. Статистический ансамбль, созданный в соответствии с этими условиями, состоит, таким образом, из систем, находящихся в доступных состояниях. Как было сказано выше, определение макроскопического состояния системы, состоящей из большого числа частиц, содержит в себе весьма ограниченную информацию о системе. Если система находится в каком-то заданном *макросостоянии*, то обычно число доступных макросостояний очень велико (так как велико число частиц в системе). Например, в случае системы, о которой нам известно, что ее энергия лежит в пределах от E до $E + \delta E$, системе будут доступны все квантовые состояния, энергия которых лежит в этих пределах.

*) В некоторых случаях мы можем встретиться с другими ограничениями, на пример с сохранением полного импульса (количества движения) системы. Обычно такое ограничение не представляет интереса по следующим причинам. В большинстве лабораторных опытов мы можем считать, что система находится в некотором сосуде, жестко связанным с полом лаборатории, а следовательно, с большой массой Земли. Любое столкновение частиц системы с сосудом приводит к пренебрежимо малому изменению скорости Земли, так как последняя может поглотить любое количество движения системы, приобретя при этом пренебрежимо малую энергию (положение аналогично удару мяча о Землю).

Принципиально проще начать с рассмотрения *изолированной* системы, которая не обменивается энергией ни с какой другой системой *).

Предположим, что макроскопическое состояние такой изолированной системы задано тем, что нам известны значения внешних параметров и узкого интервала энергии системы. Эта информация определяет энергии различных квантовых состояний системы.

Для иллюстрации сделанных замечаний мы рассмотрим некоторые простые системы, состоящие из небольшого числа частиц.

Пример 6. Рассмотрим систему из четырех частиц, обладающих половинными спинами (магнитный момент частицы равен μ_0). Частицы помещены в магнитное поле \mathbf{B} . В табл. 3.2 перечислены возможные квантовые состояния этой системы. Допустим, система изолирована и нам известно, что ее полная энергия равна $-2\mu_0 B$. В этом случае система может находиться в любом из следующих четырех доступных состояний:

$$+++-, ++-+, +-++, -+++.$$

Пример 7. Рассмотрим систему A^* , которая состоит из двух подсистем, A и A' . Эти подсистемы могут в небольшой степени взаимодействовать и обмениваться энергией. Система A состоит из трех спинов $1/2$, которым соответствуют магнитные моменты μ_0 . Система A' образована двумя частицами со спинами $1/2$ и магнитными моментами $2\mu_0$. Вся система A^* находится в магнитном поле \mathbf{B} . Обозначим через M полный магнитный момент системы A в направлении поля \mathbf{B} , а через M' — ту же величину для системы A' . Взаимодействие между спинами будем считать пренебрежимо малым. При этом полная энергия всей системы A^* равна

$$E^* = -(M + M') B.$$

Система A^* состоит из пяти спинов и обладает поэтому $2^5=32$ возможными квантовыми состояниями, каждое из которых может быть обозначено пятью

Таблица 3.3

r	σ_1	σ_2	σ_3	σ'_1	σ'_2	M	M'
1	+	+	+	+	—	$3\mu_0$	0
2	+	+	+	—	+	$3\mu_0$	0
3	+	—	—	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
4	—	+	—	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
5	—	—	+	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$

Здесь перечислены и обозначены индексом r все состояния, доступные A^* , когда ее полная энергия в магнитном поле \mathbf{B} равна $-3\mu_0 B$. Система A^* состоит из подсистемы A с тремя спинами $1/2$, каждый из которых имеет магнитный момент μ_0 , и подсистемы A' с двумя спинами $1/2$, причем магнитный момент каждого спина равен $2\mu_0$.

квантовыми числами. Три таких числа, σ_1 , σ_2 и σ_3 , указывают ориентацию трех магнитных моментов системы A и два квантовых числа, σ'_1 и σ'_2 , — ориентацию магнитных моментов системы A' . Предположим, что полная энергия изолированной

*) Каждую неизолрованную систему можно считать частью большей, изолированной системы.

системы A^* равна — $3\mu_0 B$. В этом случае система A^* может находиться лишь в любом из пяти доступных состояний, перечисленных в табл. 3.3. Только эти состояния совместимы с указанным значением полной энергии системы.

Теперь мы можем точно сформулировать, для чего вводится статистическое описание макроскопических систем. Мы знаем, что в статистическом ансамбле таких систем каждая система находится в одном из доступных квантовых состояний. Мы хотели бы иметь возможность предсказать вероятность обнаружить систему в любом из этих доступных состояний. В частности, различные макроскопические параметры системы (например, ее полный магнитный момент или давление, под которым она находится) имеют значения, которые зависят от того, в каком квантовом состоянии находится система. Зная вероятность нахождения системы в любом из доступных квантовых состояний, мы могли бы ответить на следующие вопросы, представляющие большой физический интерес: Какова вероятность того, что данный параметр системы имеет заданное значение? Каково среднее значение этого параметра? Каково стандартное отклонение от этого среднего?

3.3. Статистические постулаты

Чтобы иметь возможность сделать некоторые теоретические предсказания относительно различных вероятностей и средних значений, нам следует ввести некоторые статистические постулаты. Рассмотрим простой случай *изолированной* системы (с заданными внешними параметрами), энергия которой лежит в заданном небольшом интервале значений от E до $E + \delta E$. Как указывалось, такая система может находиться в одном из большого числа доступных состояний. Рассмотрим статистический ансамбль таких систем и попробуем выяснить, что можно сказать относительно *вероятности* нахождения системы в любом из таких доступных состояний?

Для решения этой проблемы мы используем простые физические соображения, подобные тем, которые были рассмотрены в п. 1.1 и 1.2. Мы имели там дело с идеальным газом и рассуждали о том, как молекулы, находящиеся в сосуде, распределены по возможным положениям в пространстве. Аналогично, наши более абстрактные рассуждения касаются теперь вопроса о распределении систем ансамбля по их возможным состояниям. Эти рассуждения приведут к формулировке общих постулатов, являющихся основой статистической теории.

Начнем с простой ситуации, когда известно, что рассматриваемая система в некоторый момент времени имеет равную вероятность находиться в любом из доступных ей состояний. Другими словами, системы статистического ансамбля в некоторый момент времени равномерно распределены по доступным состояниям. Что будет происходить с ними по истечении некоторого времени? Система, разумеется, не будет всегда находиться в данном состоянии.

В конце п. 3.1 мы выяснили, что она будет совершать переходы между различными доступными состояниями. Таким образом,

мы имеем дело с динамическим процессом. Но в законах механики нет ничего, что давало бы преимущество любому из доступных состояний перед другими. Таким образом, рассматривая ансамбль систем во времени, мы не можем ожидать, чтобы число систем в данной подгруппе доступных состояний уменьшилось, а в другой подгруппе увеличилось бы *). Действительно, законы механики позволяют дать исчерпывающее доказательство того, что если системы изолированного ансамбля сначала были равномерно распределены по всем доступным состояниям, то они всегда будут равномерно распределены по этим состояниям **). Равномерное распределение остается, таким образом, неизменным во времени.

Пример 8. Чтобы рассмотреть очень простой случай, вернемся к примеру 6. Там мы имели дело с изолированной системой четырех спинов, полная энергия которых равна $-2\mu_0 B$. Предположим, нам известно, что в некоторый момент времени систему можно с равной вероятностью найти в каждом из четырех доступных состояний:

$$+++-, ++-+, +-++, -+++.$$

В соответствии с приведенными выше доводами законы механики не дают преимущества ни одному из этих состояний по сравнению с другими. Поэтому нет оснований ожидать, что в более позднее время окажется более вероятным найти систему преимущественно в каком-то одном из указанных состояний, например в состоянии $+++-$. Начальная ситуация не будет, таким образом, меняться с течением времени, и систему с равной вероятностью можно будет обнаружить в любом из четырех доступных состояний.

Рассмотренные соображения позволяют высказать следующее утверждение об ансамбле изолированных систем: если системы такого ансамбля равномерно распределены по доступным состояниям, то ансамбль оказывается не зависящим от времени. В понятиях теории вероятностей это утверждение имеет следующий вид. Если изолированная система может быть с равной вероятностью найдена в любом из своих доступных состояний, то вероятность нахождения системы в каждом из этих состояний не зависит от времени.

Таким образом, изолированная система, по определению, находится в *равновесии*, если вероятность ее нахождения в любом из доступных состояний не зависит от времени. В этом случае среднее значение любого измеримого макроскопического параметра системы также оказывается не зависящим от времени ***). Имея такое опре-

*) Этот довод является обобщением сказанного в п. 1.1 об идеальном газе. Если молекулы газа сначала равномерно распределены по объему сосуда, то нельзя ожидать, что с течением времени они самопроизвольно окажутся в части этого сосуда. Иными словами, в законах механики нет ничего, что дало бы преимущество одной части сосуда перед другой.

**) Этот результат является следствием так называемой «теоремы Лиувилля». Ее рассмотрение требует знания аналитической механики и остается поэтому за пределами нашей книги. (Читатель может обратиться, например, к книгам: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— 3-е изд.— М.: Наука, 1976 или Голдстейн Г. Классическая механика.— М.: Гостехиздат, 1957, с. 289.— Примеч. ред.)

***) Действительно, чтобы экспериментально установить, что система находится в равновесии, мы должны убедиться в том, что все наблюдаемые макроскопические параметры системы не зависят от времени.

деление равновесия, мы можем представить высказанные выше выводы в виде следующего утверждения:

Если изолированная система с равной вероятностью находится в любом из доступных состояний, она находится в состоянии равновесия. (17)

Допустим теперь, что рассматриваемая изолированная система в некоторый начальный момент занимала лишь какую-то часть (*подгруппу*) доступных ей состояний. Статистический ансамбль таких систем содержал бы в этот же момент времени большое число систем в этой подгруппе доступных состояний и не имел бы систем в остальных доступных состояниях, не входящих в подгруппу. Что будет происходить с течением времени? Мы отмечали уже, что в законах механики нет ничего, что могло бы заставить систему отдать предпочтение одним состояниям перед другими. По определению, доступные состояния обладают тем свойством, что законы механики не ограничивают возможность системы находиться в любом из этих состояний. Поэтому крайне невероятно, чтобы с течением времени наша система продолжала оставаться в первоначальной подгруппе состояний и избегала бы других состояний, которые для нее в равной степени доступны *). Действительно, благодаря малым взаимодействиям между частицами, образующими систему, последняя с течением времени будет совершать переходы между всеми доступными состояниями. В результате каждая система ансамбля будет проходить через все доступные состояния. Конечный эффект этих непрерывно происходящих переходов аналогичен тому, что возникает при многократно повторяющемся тасовании колоды карт. Если такое тасование производить достаточно долго, карты перемешаются настолько, что каждая карта будет иметь равную вероятность занять любое положение в колоде, независимо от того, как была приготовлена колода перед началом тасования. Аналогично, в случае ансамбля систем следует ожидать, что системы ансамбля окажутся равномерно (т. е. случайно) распределенными по всем доступным состояниям **). После того как такое состояние достигнуто, распределение, в соответствии с положением (17), остается равномерным. Конечная ситуация отвечает, таким образом, не зависящему от времени состоянию равновесия.

*) Это рассуждение, основанное на понятиях о квантовых состояниях и о переходах между ними, опять представляет собой обобщение аргументов, рассмотренных в п. 1.2 в связи с идеальным газом. Ситуация, при которой все молекулы собраны в левой половине сосуда, очень невероятна, и в дальнейшем молекулы быстро заполняют весь объем сосуда.

**) В некоторых предположениях, присущих статистическому описанию, это ожидание вытекает из законов механики и является следствием так называемой «*H*-теоремы». Простое рассмотрение этой теоремы и дальнейшие ссылки можно найти в книге: *Кубо Р.* Статистическая механика/Пер. с англ.— М.: Мир, 1967.

Мы можем подвести итог приведенным выше рассуждениям:

Если изолированную систему нельзя обнаружить с равной вероятностью в любом из ее доступных состояний, то она *не находится в равновесии*. При этом она будет изменяться с течением времени таким образом, чтобы достичь равновесного состояния, при котором она может быть с равной вероятностью найдена в любом из доступных ей состояний. (18)

Заметим, что эти утверждения аналогичны утверждению (1.7). Они являются более точной и общей формулировкой свойства изолированной системы стремиться и достигать наиболее случайного распределения.

Пример 9. Сделанные выше замечания можно пояснить с помощью старого примера изолированной системы из четырех спинов. Предположим, что нам известно ее начальное состояние $+++-$. Полная энергия системы равна при этом $-2\mu_0 B$ и остается неизменной. Имеются, однако, еще три состояния:

$+-+ +$, $+--+ +$, $-+++ +$

с той же энергией, в равной мере доступные для системы. И действительно, в результате небольших взаимодействий между магнитными моментами возникнут процессы, когда один момент изменит свою ориентацию из положения «вверх» в положение «вниз», а другой из «вниз» — «вверх». (При этом полная энергия останется, конечно, неизменной.) В результате каждого такого процесса система переходит из одного начального состояния в другое состояние. После повторения многих переходов такого типа мы сможем в конце концов с равной вероятностью обнаружить систему в любом из четырех доступных состояний:

$+++-$, $+-+ +$, $+--+ +$, $-+++ +$.

Мы примем утверждения (17) и (18) за основные постулаты нашей статистической теории. Они могут быть получены из законов механики. Постулат (17) строго следует из законов механики, а постулат (18) требует, кроме положений механики, некоторых дополнительных предположений. Постулат (18) имеет особенно важное значение, так как из него, в частности, следует:

Если изолированная система находится в равновесии, то ее можно обнаружить с равной вероятностью в любом из доступных состояний. (19)

Это утверждение обратно утверждению (17). Справедливость (19) следует непосредственно из (18). Действительно, если вывод (19) неверен, то из (18) следует, что предпосылка утверждения (19) будет нарушена.

Совершенно ясно, что наиболее простой статистической ситуацией является ситуация, не зависящая от времени, которая соответствует состоянию равновесия изолированной системы. Утверждение

(19) дает для этого случая однозначное указание о вероятности обнаружения системы в каждом любом из доступных состояний. Поэтому утверждение (19) является основным постулатом, на базе которого мы можем построить полную теорию равновесных макроскопических систем. Этот основной постулат статистической механики равновесных систем иногда называют *постулатом равной априорной вероятности*. Заметим, что смысл этого постулата предельно прост. Действительно, он полностью аналогичен постулату (равная вероятность выпадания «орла» или «решки»), использованному нами при обсуждении эксперимента с бросанием монет. Справедливость постулата (19) может быть подтверждена сравнением следующих из него предсказаний с результатами опыта. Действительно, вычисления, сделанные на основе этого постулата, всегда дают результаты, находящиеся в очень хорошем согласии с опытом. Поэтому существует большая степень уверенности в том, что он справедлив.

При переходе к статистическим ситуациям, *меняющимся* во времени, т. е. к системам, *не находящимся* в состоянии равновесия, возникают значительно более сложные теоретические проблемы. В этом случае мы располагаем только утверждением (18). Этот постулат дает указание о *направлении*, в котором будет развиваться система (это направление таково, что система стремится достичь равновесного состояния, характеризующегося равномерным статистическим распределением по всем доступным состояниям). В постулате нет, однако, никаких указаний о времени, в течение которого система достигнет этого предельного равновесного состояния (так называемое *время релаксации*). Это время может быть меньше микросекунды или больше столетия, в зависимости от характера взаимодействия между частицами системы и от частоты, с которой совершаются переходы между различными доступными состояниями системы. Но статистическое описание неравновесной ситуации может оказаться весьма затруднительным, так как оно требует знания того, как вероятность нахождения системы в каждом доступном состоянии зависит от времени. С другой стороны, задачи о равновесных состояниях требуют всего лишь применения простого постулата (19) о равной априорной вероятности.

Замечания о применимости соображений о равновесии. Необходимо указать, что идеализированное понятие о равновесии на практике имеет относительный характер. Чтобы судить о наступлении равновесия, важно сравнить время релаксации τ_r (характеристическое время, которое необходимо системе, первоначально находившейся в неравновесном состоянии, чтобы достичь равновесия) и время τ_e , представляющее интерес в данной практической ситуации.

Допустим, что когда мы внезапно отодвинем поршень (рис. 3.4), газу потребуется около 10^{-3} с, чтобы равномерно распределиться по всему объему сосуда. Это значит, что $\tau_r \sim 10^{-3}$ с. Теперь предположим, что мы передвигаем поршень чрезвычайно медленно, как показано на рис. 3.5, скажем, с такой скоростью, что полное перемещение поршня происходит за $\tau_e \sim 100$ с. Строго говоря, все это время газ не будет в равновесии, так как его объем меняется. Но поскольку $\tau_e \gg \tau_r$, то в каждый данный момент молекулы имеют достаточно времени, чтобы равномерно распределиться по всему доступному им в данный момент объему. Поэтому,

несмотря на непрерывное перемещение поршня, практически газ в течение всего времени перемещения находится в состоянии равновесия.

В качестве обратного примера, когда $\tau_e \ll \tau_r$, рассмотрим кусок медленно ржавеющего железа. Допустим, что полное превращение его в окись железа произойдет за $\tau_r \sim 100$ лет. Строго говоря, этот кусок железа не находится в равновесном состоянии. Но если время τ_e , представляющее для нас практический интерес,

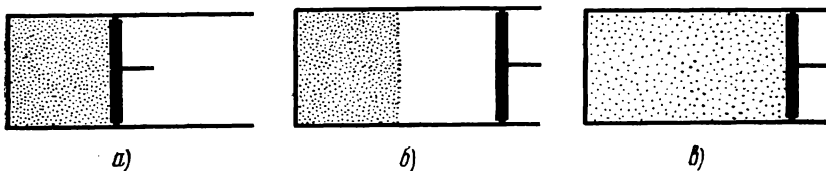


Рис. 3.4. Внезапное расширение газа: а) начальное положение, б) положение немедленно после удаления поршня, в) конечное положение

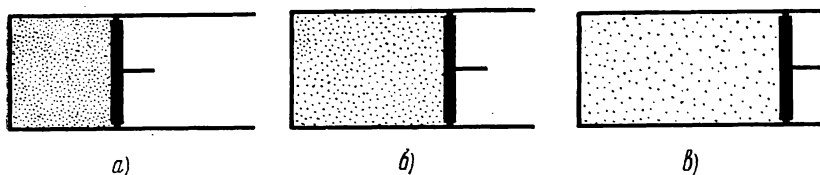


Рис. 3.5. Очень медленное (квазистатическое) расширение газа: а) начальное положение, б) промежуточное положение, в) конечное положение

равно, скажем, двум дням, то мы можем считать, что окисление приостановилось и кусок железа находится в равновесном состоянии.

Таким образом, зависимость поведения системы от времени имеет значение только в случае $\tau_e \sim \tau_r$ (т. е. когда время, представляющее практический интерес с точки зрения экспериментатора, сравнимо со временем релаксации системы), и задача оказывается более сложной, так как ее нельзя свести к рассмотрению равновесного или почти равновесного состояния.

3.4. Вычисление вероятностей

Основной постулат (19) о равной априорной вероятности дает возможность статистически вычислить все не зависящие от времени свойства любой системы, находящейся в равновесии. Эти вычисления в принципе весьма просты. Рассмотрим находящуюся в равновесии изолированную систему и обозначим через Ω число ее доступных состояний. Из нашего постулата следует, что вероятность нахождения системы в любом из доступных состояний одна и та же и равна $1/\Omega$ (очевидно, что вероятность нахождения системы в любом из недоступных ей состояний равна нулю). Предположим далее, что нас интересует некий параметр системы, который мы обозначим через y . Например, y может быть магнитным моментом системы или давлением. Когда система находится в данном состоянии, параметр y принимает определенное значение. Обозначим через y_1, y_2, \dots, y_n возможные значения y *). Среди Ω доступных

*) В случае непрерывных параметров мы должны поступить так же, как в п. 2.6, и разделить область возможных значений y на очень малые интервалы по-

состояний системы будет Ω_i состояний, когда параметр y принимает значение y_i . Поэтому вероятность P_i того, что параметр y примет значение y_i , просто равна вероятности обнаружить систему в Ω_i состояниях, которым отвечает значение параметра y_i . Эта вероятность может быть получена суммированием $1/\Omega$ (вероятность найти систему в одном из доступных состояний) по всем состояниям, для которых y принимает значение y_i . Таким образом, вероятность P_i просто в Ω_i раз больше вероятности нахождения системы в одном из доступных состояний *):

$$P_i = \Omega_i / \Omega. \quad (20)$$

Среднее значение параметра y равно теперь, по определению,

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n P_i y_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^n \Omega_i y_i, \quad (21)$$

где суммирование производится по всем возможным значениям y . Дисперсия величины y может быть сосчитана обычным образом. В принципе подобные статистические расчеты не более сложны, чем расчеты, выполненные нами при обсуждении задачи о бросании набора монет.

Пример 10. Рассмотрим опять систему из четырех спинов, состояния которой перечислены в табл. 3.2. Предположим, что полная энергия системы известна и равна $-2\mu_0 B$. Если система находится в равновесии, то ей в равной мере доступны все четыре возможных состояния:

$$+++-, ++-+, +-++, -+++.$$

Рассмотрим любое из этих состояний, например первое. Какова вероятность того, что в этом состоянии магнитные моменты спинов направлены вверх? Рассмотрим любой из этих четырех спинов, например первый. Какова вероятность того, что магнитный момент этого спина смотрит вверх? Так как он смотрит вверх в трех случаях из четырех равновероятных доступных состояний, то эта вероятность равна

$$P_+ = 3/4.$$

Чему равен средний магнитный момент этого спина в направлении приложенного поля B ? В трех случаях магнитный момент равен μ_0 , а в четвертом случае он равен $-\mu_0$. Поэтому среднее значение момента равно

$$\bar{M} = \frac{3\mu_0 + (-\mu_0)}{4} = \frac{1}{2} \mu_0.$$

Заметим, кстати, что для отдельного спина нашей системы вероятности быть направленным вверх и вниз не равны друг другу. Это значит, что вероятности найти его в любом из двух возможных состояний не одинаковы. Этот результат не

стоянной величины δy . Пронумеровав эти интервалы, мы можем обозначить через y_i значение параметра, попавшего в i -й интервал. После этого задача сводится к задаче с дискретным числом значений y .

*) Простая форма результата (20) объясняется нашим основным постулатом, который заключается в том, что система с равной вероятностью может находиться в любом из доступных состояний. В ансамбле из N систем число N_i систем со значением $y = y_i$ пропорционально числу состояний, доступных системе при $y = y_i$. Поэтому $P_i = N_i / N = \Omega_i / \Omega$.

противоречит, однако, нашему основному статистическому постулату. Дело в том, что этот отдельный спин не изолирован. Он является частью большой системы, в которой он может взаимодействовать с другими спинами и обмениваться с ними энергией.

Пример 11. Рассмотрим систему спинов, приведенную в табл. 3.3. Известно, что полная энергия этой системы равна $-3\mu_0 B$ и что система находится в равновесии. Это значит, что ее равновероятно найти в любом из пяти доступных состояний. Сосредоточим наше внимание на подсистеме A , состоящей из трех спинов, и обозначим через M их полный магнитный момент в направлении поля B . Мы видим, что M может принимать два возможных значения: $3\mu_0$ или $-\mu_0$. Вероятность этих двух значений можно сразу написать, воспользовавшись таблицей. Имеем

$$P(3\mu_0) = \frac{2}{5}, \quad P(-\mu_0) = \frac{3}{5}.$$

Среднее значение M следует из выражения

$$\bar{M} = \frac{2(3\mu_0) + 3(-\mu_0)}{5} = \frac{3}{5}\mu_0.$$

Рассмотренные примеры были очень просты, так как касались систем, состоящих всего из нескольких частиц. Их цель, однако, — дать представление об общем методе, который используется при вычислении вероятностей и средних значений для любых систем, независимо от степени их сложности. Единственное различие связано с тем, что в случае макроскопической системы, состоящей из огромного числа частиц, перечисление возможных состояний, характеризуемых определенным значением некоторого параметра, является существенно более трудным делом. В этом случае реальные вычисления могут быть весьма сложными.

3.5. Число состояний, доступных макроскопической системе

В первых четырех разделах этой главы были рассмотрены основные идеи, необходимые для построения количественной теории макроскопических систем, находящихся в равновесии, и для качественного описания приближения к равновесному состоянию. В оставшейся части главы мы познакомимся со значением этих идей и воспользуемся ими, чтобы уточнить некоторые рассуждения гл. 1, имевшие качественный характер. Это предварительное рассмотрение подготовит нас к систематическому применению основных идей в оставшейся части книги.

Мы видели, что для вычисления свойств находящейся в равновесии системы необходимо подсчитать число доступных состояний этой системы в различных условиях. Такой подсчет состояний кажется очень трудным, но часто эту трудность можно обойти. В физике иногда полезнее догадаться, чем делать трудные вычисления. В частности, сейчас нам нужно понять некоторые общие свойства числа доступных состояний любой системы, состоящей из очень большого числа частиц. Для нас достаточно качественного понимания этих свойств и некоторых довольно грубых оценок. Поэтому мы можем ограничиться приближенным рассмотрением задачи.

Рассмотрим макроскопическую систему с заданными внешними параметрами, которые определяют ее уровни энергии. Обозначим полную энергию системы через E . Чтобы подсчитать число доступных состояний, выясним, как это число зависит от энергии. Разделим шкалу энергии на малые и равные интервалы δE . Величина δE очень мала в *макроскопическом* смысле (это значит, что она очень мала по сравнению с полной энергией системы и по сравнению с ожидаемой точностью любых макроскопических измерений энергии). Но в *микроскопической* шкале величина δE огромна (она много больше энергии отдельной частицы системы и также много больше расстояния между соседними энергетическими уровнями системы). Поэтому любой интервал δE содержит очень большое число квантовых состояний. Введем обозначение:

$$\Omega(E) \equiv \text{число состояний, энергия которых лежит в интервале от } E \text{ до } E + \delta E. \quad (22)$$

Число состояний зависит от размера интервала, на который мы разбили нашу шкалу энергии. Так как δE — величина макроскопически малая, то $\Omega(E)$ просто пропорционально δE , и поэтому можно написать *)

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E, \quad (23)$$

где величина $\rho(E)$ не зависит от размера интервала δE . [Величина $\rho(E)$ называется *плотностью состояний*, так как она равна числу состояний, приходящихся на единичный интервал энергии при данном значении энергии E .] Так как на интервал δE приходится очень большое число состояний, величина $\Omega(E)$ меняется на небольшую свою часть при переходе от данного интервала энергии к соседним. Таким образом, мы можем считать величину $\Omega(E)$ медленно меняющейся функцией энергии. Нас будет интересовать, как величина $\Omega(E)$ зависит от энергии E макроскопической системы.

Заметим, что величину $\Omega(E)$ можно получить, если нам известна величина

$$\Phi(E) \equiv \text{полное число состояний, обладающих энергией, меньшей } E. \quad (24)$$

Действительно, число состояний, энергия которых лежит между E и $E + \delta E$, будет равно

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E. \quad (25)$$

Прежде чем рассмотреть общие свойства величины $\Omega(E)$ для макроскопической системы, полезно на нескольких примерах по-

*) Здесь мы имеем ситуацию, аналогичную рассмотренной в п. 2.6, где обсуждался вопрос о непрерывном распределении вероятности. Число состояний $\Omega(E)$ стремится к нулю, когда к нулю стремится δE , и величину $\Omega(E)$ можно разложить в ряд Тейлора по степеням δE . Когда δE достаточно мало, этот ряд сводится к (23), так как членами с высокими степенями δE можно пренебречь.

казать, как подсчитать число состояний крайне простых систем, состоящих всего лишь из одной частицы.

Пример 12. Одиночная частица в одномерном сосуде. Рассмотрим частицу массой m , которая может свободно двигаться в одном измерении в сосуде длиной L (рис. 3.6). Возможные уровни энергии такой системы [см. (8)] равны

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2, \quad (26)$$

где $n=1, 2, 3, 4, \dots$. Если L — макроскопическая величина, то коэффициент при n^2 очень мал, а квантовое число n очень велико*) для энергий, обычно представляющих интерес. Из (26) следует, что величина n для данной энергии E равна

$$n = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2}. \quad (27)$$

Соседние квантовые состояния соответствуют значениям n , отличающимся на единицу. Поэтому полное число квантовых состояний $\Phi(E)$, энергия которых меньше E , а квантовые числа соответственно меньше n , просто равно $(n/1)=n$:

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2}, \quad (28)$$

и с помощью (25) после дифференцирования мы получаем**) число доступных состояний в интервале энергии δE :

$$\Omega(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2} \delta E. \quad (29)$$

Пример 13. Одиночная частица в трехмерном сосуде. Рассмотрим частицу массой m , которая может свободно перемещаться в трехмерном сосуде. Для простоты допустим, что сосуд представляет собой куб с длиной ребра L . Возможные значения энергии такой системы следуют из формулы (15), если положить $L_x=L_y=L_z=L$:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (30)$$

где $n_x, n_y, n_z=1, 2, 3, \dots$. Вообразим «пространство чисел», заданное тремя взаимно перпендикулярными осями n_x, n_y, n_z . В таком пространстве возможные значения трех квантовых чисел изображаются точками, лежащими в центре кубиков единичных размеров, как это показано на рис. 3.7. Как и в предыдущем примере, эти квантовые числа очень велики, если сосуд имеет макроскопические размеры. Из (30) следует:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2 2mE \equiv R^2.$$

*) Например, если $L=1$ см и $m=5 \cdot 10^{-23}$ г [(масса молекулы азота, см. (1.29)], то этот коэффициент равен 10^{-32} эрг. В то же время среднее значение энергии такой молекулы при комнатной температуре имеет порядок 10^{-14} эрг. Таким образом, при таких энергиях n имеет порядок 10^9 .

**) Так как n очень велико, изменение n на единицу вызывает пренебрежимо малое относительное изменение n и E . Поэтому, несмотря на то, что n и E принимают только дискретные значения, мы можем считать эти переменные непрерывными. При дифференцировании нужно иметь в виду, что любое изменение n должно быть много больше единицы ($dn \gg 1$), но, с другой стороны, это изменение должно быть достаточно мало, чтобы выполнялось условие $dn \ll n$.

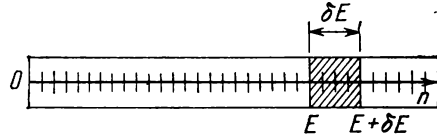


Рис. 3.6. Метки на прямой обозначают возможные значения $n=1, 2, 3, 4, \dots$ квантового числа n , определяющего состояние одиночной частицы в одномерном сосуде. Значения n , соответствующие энергиям E и $E+\delta E$, обозначены двумя вертикальными линиями, и область между этими линиями включает в себе все значения n , для которых энергия лежит в интервале от E до $E+\delta E$. Область слева от E включает в себе все значения n , для которых энергия частицы меньше E .

Значения n_x, n_y, n_z , удовлетворяющие этому равенству при данном значении E , лежат на сфере радиусом R , показанной на рис. 3.7:

$$R = \frac{L}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2}.$$

Число $\Phi(E)$ состояний с энергией, меньшей E , равно числу единичных кубиков,

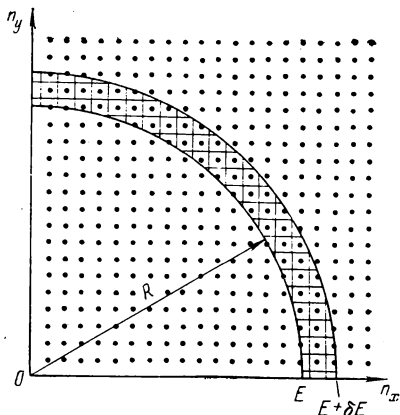


Рис. 3.7. Точками схематически (в двух измерениях) показаны возможные значения $(n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots)$ квантовых чисел, определяющих состояние одиночной частицы в трехмерном сосуде. (Ось n_z направлена перпендикулярно к плоскости рисунка.) Значения n_x, n_y и n_z , соответствующие энергии частицы в интервале от E до $E + \delta E$, лежат между двумя сферическими поверхностями. Точки внутри сферы соответствуют всем значениям n , для которых энергия меньше E .

лежащих внутри этой сферы и обладающих положительными значениями n_x, n_y, n_z , т. е. оно равно объему одного октанта сферы радиусом R . Таким образом,

$$\Phi(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar} \right)^3 (2mE)^{3/2}. \quad (31)$$

Как вытекает из (25), число состояний с энергией от E до $E + \delta E$ равно

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2\hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E, \quad (32)$$

где V — объем сосуда.

Теперь мы произведем грубую оценку, цель которой — получить зависимость числа $\Omega(E)$ доступных состояний макроскопической системы, состоящей из большого числа частиц, от полной энергии системы E . Любая такая система может быть описана с помощью набора f квантовых чисел. Число f носит название *числа степеней свободы* системы; по порядку величины оно близко к постоянной Авогадро. С каждым данным квантовым числом связан определенный вклад ϵ в полную энергию системы E . Обозначим через $\phi(\epsilon)$ полное число возможных значений этого квантового числа для энергий, *меньших* данной энергии ϵ . Число ϕ равно единице (или порядка единицы), когда ϵ принимает наименьшее из возможных значений ϵ_0 , и быстро растет с ростом ϵ (хотя может достигнуть постоянного значения в определенном случае *). Обычно величина ϕ растет

*) Исключением является система, имеющая конечное число возможных состояний и верхний предел для возможного значения энергии. (Такое положение возникает, если мы будем игнорировать кинетическую энергию частиц системы и рассматривать только спины.) В этом случае число возможных состояний с возрастанием ϵ — ϵ_0 вначале увеличивается, а затем достигает постоянного значения.

пропорционально отклонению энергии ϵ от ϵ_0 , и мы можем написать

$$\varphi(\epsilon) \propto (\epsilon - \epsilon_0)^\alpha, \quad (33)$$

где α — некоторое число порядка единицы *).

Рассмотрим теперь систему, имеющую f степеней свободы. Ее полная энергия (сумма кинетической и потенциальной энергией всех частиц, образующих систему) является суммой энергий, соответствующих каждой степени свободы. Поэтому полная энергия E (точнее, ее избыток над минимальным значением E_0) будет по порядку величины в f раз больше средней энергии ϵ , приходящейся на одну степень свободы (за вычетом минимальной энергии ϵ_0). Таким образом,

$$E - E_0 \sim f(\epsilon - \epsilon_0). \quad (34)$$

Если полная энергия системы равна или меньше E , то мы имеем приблизительно $\varphi(\epsilon)$ квантовых состояний, связанных с первым квантовым числом, $\varphi(\epsilon)$ возможных состояний, связанных со вторым квантовым числом, ..., и, наконец, $\varphi(\epsilon)$ возможных состояний, связанных с последним, f -м квантовым числом. Полное число возможных комбинаций этих квантовых чисел, т. е. полное число состояний, отвечающих энергии, равной и меньшей E , мы получим, если помножим число возможных состояний для первого квантового числа на число возможных состояний для второго квантового числа, на число возможных состояний для третьего квантового числа, ..., и, наконец, на число возможных состояний для f -го квантового числа. Таким образом,

$$\Phi(E) \sim [\varphi(\epsilon)]^f, \quad (35)$$

где ϵ связано с E выражением (34). Число $\Omega(E)$ состояний с энергией в пределах от E до $E + \delta E$ мы найдем согласно (25) дифференцированием:

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \sim f \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{dE} \delta E = \varphi^{f-1} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \delta E, \quad (36)$$

так как из (34) следует, что $d\varphi/dE = f^{-1}(d\varphi/d\epsilon)$.

Нашего приближенного рассмотрения задачи совершенно достаточно для некоторых замечательных выводов, основанных на том, что f — очень большое число. Действительно, если мы имеем дело с макроскопическими системами, то f — порядка постоянной Авогадро, т. е. $f \sim 10^{24}$. Числа такого порядка фантастически велики и их свойства трудно понять, если исходить из обычного доступного нам опыта.

При возрастании энергии системы E возрастает и энергия ϵ , приходящаяся на одну степень свободы [см. формулу (34)]. В соответствии с этим относительно медленно растет и число состояний

*) Например, при движении частицы в одномерном сосуде, как это следует из (28), $\varphi \propto \epsilon^{1/2}$. (В этом случае минимальное значение ϵ_0 возможной энергии пренебрежимо мало по сравнению с ϵ и его можно считать равным нулю.)

$\varphi(\epsilon)$, приходящихся на одну степень свободы. Но так как показатели степени в формулах (35) и (36) имеют порядок f , т. е. являются чрезвычайно большими числами, число возможных состояний $\Phi(E)$ или $\Omega(E)$ системы с f степенями свободы возрастает с фантастической скоростью. Мы приходим, таким образом, к следующему выводу:

Число состояний $\Omega(E)$, доступных любой обычной макроскопической системе, является крайне быстро возрастающей функцией ее энергии E .

(37)

Действительно, объединяя (36) с (33) и (34), мы получаем следующее приближенное выражение для зависимости Ω от E :

$$\Omega(E) \propto (\epsilon - \epsilon_0)^{\alpha f - 1} \propto \left(\frac{E - E_0}{f} \right)^{\alpha f - 1}.$$

Таким образом, мы можем принять, что для обычных систем *)

$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f.$

(38)

Здесь мы пренебрегли единицей по сравнению с f и положили $\alpha = 1$. Формула (38) дает приближенную зависимость Ω от E . На характер этой зависимости не влияет, равен ли показатель степени в (38) f , половине f или другому числу порядка f .

Мы можем высказать некоторые утверждения относительно величины $\ln \Omega$. Из (36) следует, что

$$\ln \Omega(E) = (f - 1) \ln \varphi + \ln \left(\frac{d\varphi}{d\epsilon} \delta E \right). \quad (39)$$

Заметим, что если мы имеем дело с таким большим числом, как f , то его логарифм будет порядка десятков, т. е. он пренебрежимо мал по сравнению с самим числом f . Например, если $f = 10^{24}$, то $\ln f = 55$, т. е. $\ln f \ll f$. Рассмотрим теперь члены в правой части (39). Первый член имеет порядок f **). Величина $(d\varphi/d\epsilon) \delta E$ (где δE — интервал энергии, большой по сравнению с расстоянием между уровнями энергии системы) представляет собой число возможных значений, которое может принимать отдельное квантовое число в интервале

*) Мы употребили выражение «для обычных систем», чтобы исключить особые случаи (см., например, примечание к с. 122), когда нас не интересует кинетическая энергия частиц системы и когда магнитная энергия спина достаточно велика. (Такое приближенное рассмотрение оказывается достаточным, если поступательное движение частиц слабо влияет на ориентацию их спинов. В этом случае ориентация спинов и поступательное движение частиц могут рассматриваться отдельно.)

**) Это всегда верно, если только энергия E системы не очень близка к энергии основного состояния E_0 , когда $\varphi \sim 1$ для всех степеней свободы. Действительно, из общих замечаний, сделанных в начале п. 3.1, нам известно, что когда система приближается к основному состоянию энергии, число доступных квантовых состояний имеет порядок единицы, так что $\Omega \sim 1$.

δE , и зависит от δE . Но при любом значении δE самые неблагоприятные оценки показывают, что величина $(d\phi/d\varepsilon)\delta E$ не может превышать, скажем, 10^{100} и не может быть меньше 1. Логарифм этой величины лежит, следовательно, где-то между 0 и 230 и пренебрежимо мал по сравнению с первым членом, который имеет порядок 10^{24} . Таким образом, в правой части (39) вторым членом можно пренебречь. Мы приходим к выводу, что для макроскопической системы число состояний в интервале энергий от E до $E+\delta E$ обладает следующими свойствами:

$$\text{Для } E \neq E_0 \quad \ln \Omega(E) \text{ не зависит от } \delta E; \quad (40)$$

$$\ln \Omega(E) \sim f. \quad (41)$$

Это значит, что если энергия E достаточно далека от энергии основного состояния системы, $\ln \Omega$ не зависит от выбранного интервала энергии и по порядку величины равен числу степеней свободы системы.

3.6. Ограничения, равновесие и необратимость

Подведем итог нашим выводам, которые будут неоднократно использованы при рассмотрении макроскопических систем. Исходной точкой наших рассуждений является изолированная система *).

Мы знаем, что такая система удовлетворяет определенным условиям, которые можно задать, указав значения некоторых макроскопических параметров системы. Эти условия ограничивают число возможных состояний, в которых может находиться система, сводя их к некоторому числу *доступных состояний*, согласующихся с ограничениями, наложенными на систему. Число доступных состояний Ω оказывается зависящим от наложенных на систему ограничений, так что $\Omega = \Omega(y)$ есть функция некоторых макроскопических параметров системы.

Пример 14. Рассмотрим показанную на рис. 3.8, а систему. Это идеальный газ, находящийся в левой части сосуда объемом V_l . Правая часть сосуда пуста. В этом случае перегородка, разделяющая обе части сосуда, действует как ограничение, уменьшающее число доступных состояний до значения, при котором все молекулы находятся в левой части сосуда. Поэтому число доступных состояний газа зависит от объема левой части сосуда, т. е. $\Omega = \Omega(V_l)$.

Статистическое описание системы заключается в вероятностных утверждениях об ансамбле систем, каждая из которых подвержена одинаковым ограничениям. Если система находится в равновесии, то с равной вероятностью ее можно найти в любом из Ω доступных состояний, и наоборот. Если систему нельзя обнаружить с равной вероятностью в любом из Ω доступных состояний, то ее статистическое описание будет зависеть от времени **). В этом случае в системе

*) Любую неизолированную систему можно считать частью изолированной системы.

**) Другими словами, в ансамбле систем вероятность найти систему в данном состоянии меняется со временем по крайней мере для некоторых состояний.

будут происходить изменения, направленные к тому, чтобы достичь равновесного состояния, при котором она с равной вероятностью будет находиться в каждом из Ω доступных состояний. Все эти утверждения составляют содержание наших основных постулатов (18) и (19).

Рассмотрим изолированную систему, находившуюся вначале в равновесии в условиях, когда она имела Ω_i доступных состояний. Она с равной вероятностью может быть найдена в любом из них.

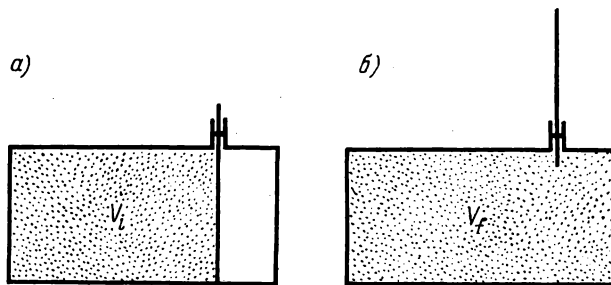


Рис. 3.8. Идеальный газ в сосуде: а) начальное положение: с помощью заслонки газ удерживается в левой половине сосуда объемом V_i ; б) конечное положение: в отсутствие заслонки газ распространился на весь объем V_f

Допустим, что мы сняли некоторые из первоначально существовавших ограничений (например, убрали перегородку в случае, изображенном на рис. 3.8). Так как теперь система подвержена меньшим ограничениям, чем раньше, то число доступных ей состояний не может уменьшиться. В обычных условиях оно должно сильно возрасти. Обозначив через Ω_f новое число доступных состояний, мы имеем

$$\Omega_f \geq \Omega_i. \quad (42)$$

Немедленно после снятия начальных ограничений вероятность нахождения системы в любом из состояний останется прежней. Так как сначала она с равной вероятностью находилась в любом из Ω_i состояний, то и немедленно после снятия ограничений она будет с равной вероятностью находиться в каждом из них. При этом возможны два случая:

1. *Особый случай*, когда $\Omega_f = \Omega_i$. В этом случае удаление ограничений не меняет равновесного состояния системы.

2. *Обычный случай*, когда $\Omega_f > \Omega_i$. Немедленно после снятия ограничений вероятность нахождения системы в новых $\Omega_f - \Omega_i$ состояниях равна нулю. Поэтому возникает неравновесное состояние и система начинает изменяться во времени. Это изменение будет продолжаться до наступления равновесия, когда вероятность пребывания системы в любом из доступных состояний станет одной и той же.

Пример 15. Предположим, что перегородка на рис. 3.8 убрана. Это не меняет энергии газа, но увеличивает число доступных состояний. Только в особом

случае, когда перегородка совпадает с правой стенкой сосуда (т. е. $V_f = V_i$), ее удаление оставит неизменным число доступных состояний и состояние газа останется равновесным. В общем случае, когда $V_f > V_i$, удаление перегородки увеличит доступный каждой молекуле объем в отношении V_f/V_i . Из формулы (32) следует, что число доступных молекуле состояний пропорционально объему сосуда, поэтому число доступных одной молекуле состояний также возрастает в отношении V_f/V_i , а число состояний, доступных всем молекулам, находящимся в сосуде, увеличится на множитель

$$\underbrace{\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \cdots \left(\frac{V_f}{V_i}\right)}_{N \text{ множителей}} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N.$$

Таким образом, конечное число доступных состояний оказывается связанным с начальным числом следующим выражением:

$$\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i. \quad (43)$$

Даже когда новый объем незначительно больше прежнего, все равно $\Omega_f \gg \Omega_i$, если N — большое число, близкое по порядку к постоянной Авогадро. Немедленно после удаления перегородки молекулы еще находятся в левой части сосуда. Но теперь это состояние уже не будет равновесным. Начнется процесс достижения нового равновесия, при котором молекулам станут в равной мере доступными все Ω_f конечных состояний. Это значит, что каждая молекула будет иметь равную вероятность находиться в любой части нового объема.

Предположим, что новое состояние равновесия достигнуто. Если $\Omega_f > \Omega_i$, то конечное распределение систем в ансамбле существенно отличается от начального распределения. Заметим, в частности, что начальное состояние в ансамбле систем нельзя восстановить простым возвратом к прежним ограничениям, оставляя систему изолированной, т. е. не заставляя ее взаимодействовать с любой другой системой, с которой она могла бы обмениваться энергией.

Действительно, если мы имеем дело с *единственной* системой ансамбля, то начальную ситуацию можно восстановить, если подождать достаточно долго, пока появится соответствующая флуктуация. Если эта флуктуация как раз такова, что система оказалась в данный момент времени в Ω_i первоначально доступных для нее состояниях, то мы можем именно в этот момент времени восстановить первоначальные ограничения и удержать систему в начальном состоянии. Но вероятность возникновения такой флуктуации обычно предельно мала. Действительно, рассмотрим ансамбль систем, находящихся в равновесии после удаления начальных ограничений. Вероятность появления в этом ансамбле системы, которая будет находиться в начальном состоянии, равна

$$P_i = \Omega_i / \Omega_f, \quad (44)$$

так как полное число доступных состояний равно Ω_f . Вероятность при повторяющихся наблюдениях над одной системой появления состояния, соответствующего желаемой флуктуации, также определяется выражением (44). Но в обычных случаях, когда $\Omega_f \gg \Omega_i$, из (44) следует, что вероятность возникновения спонтанной флук-

туации, возвращающей систему к начальным условиям, оказывается крайне малой.

Мы говорим, что процесс является *необратимым*, если в ансамбле изолированных систем, совершающих такой процесс, начальное состояние не может быть восстановлено простым возвратом ограничений. В соответствии с этим определением процесс, в результате которого система достигает нового равновесного состояния после снятия одного из ограничений (это меняет число доступных состояний от Ω_i до Ω_f), необратим, если $\Omega_f > \Omega_i$. Из этого определения следует, что процесс необратим, если после того, как он совершился, изолированная система имеет вероятность быть найденной в начальном микросостоянии меньше единицы. Действительно, в обычных случаях (когда $\Omega_f \gg \Omega_i$) эта вероятность чрезвычайно мала. Наше определение необратимости представляет собой простое уточнение формулировки, приведенной в п. 1.2. Старая формулировка была сделана с точки зрения флуктуаций в одиночной изолированной системе при большом времени наблюдений.

Мы можем теперь уточнить замечание о случайности, сделанное в гл. 1. В качестве статистической меры степени случайности в системе мы можем взять число доступных состояний, действительно занятых в ансамбле таких систем. Процесс достижения нового равновесного состояния после удаления ограничений в изолированной системе приводит к увеличению случайности, если $\Omega_f > \Omega_i$; такой процесс необратим.

Если газ, рассмотренный в предыдущем примере, достиг конечного равновесного состояния, при котором все молекулы равномерно распределены по объему сосуда, то простое восстановление перегородки не приведет к возникновению начального состояния в ансамбле таких сосудов. Молекулы, распространившиеся на правую часть сосуда, там и останутся. Поэтому процесс, развивавшийся после удаления перегородки, необратим.

Чтобы оценить флуктуации, которые могли бы восстановить начальные условия в одном из сосудов ансамбля, вычислим вероятность того, что все молекулы, находящиеся в сосуде, снова соберутся в его левой части после достижения конечного состояния равновесия. Как следует из (43) и (44), эта вероятность равна

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^N. \quad (45)$$

Она фантастически мала, если $V_f > V_i$ и если N велико *). Таким образом, удаление перегородки является примером типичного необратимого процесса, приводящего к увеличению случайного распределения молекул в газе.

Развитую здесь общую точку зрения можно с успехом пояснить на двух примерах макроскопических систем, между которыми существует взаимодействие.

Пример 16. Рассмотрим изолированную систему A^* , которая состоит из двух подсистем A и A' с фиксированными внешними параметрами. (Например, A и A' могут быть куском железа и куском льда соответственно.) Предположим, что A и A' настолько далеки друг от друга, что обмен энергией между ними невозможен. Пусть существует ограничение, заключающееся в том, что энергия E системы A и энергия E' системы A' в отдельности остаются неизменными. Поэтому

*) Заметим, что в частном случае, когда вначале сосуд был разделен перегородкой на две равные половины, $V_f = 2V_i$, так что $P_i = 2^{-N}$. Этот результат был уже получен в гл. 1 с помощью простых соображений.

доступными состояниями полной системы A^* будут такие состояния, которые удовлетворяют ограничениям, заключающимся в том, что системы A и A' имеют определенные значения, равные E_i и E'_i соответственно. Если число таких состояний, доступных для системы A^* , равно Ω^* и если система A^* находится в равновесии, то она будет с равной вероятностью находиться в любом из этих состояний.

Теперь допустим, что системы A и A' приведены в соприкосновение и между ними возможен обмен энергией (рис. 3.9). При этом установленные выше ограничения отпадают: энергии частей A и A' полной системы A^* не должны быть постоянными, постоянной теперь является лишь полная энергия $(E+E')$ всей системы A^* . В результате уменьшения ограничений обычное число доступных состояний системы A^* сильно возрастает и становится равным Ω_f^* . При этом (если только не оказывается, что $\Omega_f^* = \Omega_i^*$) немедленно после осуществления контакта между

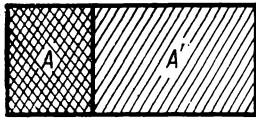


Рис. 3.9. Две системы A и A' с фиксированными внешними параметрами, которые могут обмениваться энергией. Объединенная система A^* , состоящая из систем A и A' , является изолированной

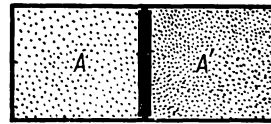


Рис. 3.10. Два газа A и A' , разделенные подвижной перегородкой. Объединенная система A^* состоит из двух систем A и A' и является изолированной

A и A' система A^* не находится в равновесии. Энергия систем A и A' меняется (энергия в форме тепла переходит от одной системы к другой) до тех пор, пока система A^* не достигнет своего равновесного состояния, когда с равной вероятностью она будет обнаружена в любом из доступных состояний.

Теперь предположим, что системы A и A' опять разделены и не могут больше обмениваться энергией (рис. 3.10). Несмотря на то, что первоначальные ограничения теперь восстановлены, начальное состояние системы A^* не восстановлено (если только не оказывается, что $\Omega_f^* = \Omega_i^*$). В частности, среднее значение энергии для ансамблей A и A' отличается от начальных значений E_i и E'_i . Рассмотренный процесс обмена теплом между системами является, таким образом, необратимым.

Пример 17. Рассмотрим изолированную систему A^* , состоящую из двух газов A и A' , разделенных закрепленной перегородкой. Эта перегородка действует как ограничение, ибо благодаря ей доступные состояния газов A и A' подчинены тому условию, что объем газов равен V_A и $V_{A'}$ соответственно. Пусть число доступных состояний системы A^* равно Ω_i^* ; если система A^* находится в равновесии, то она с равной вероятностью может находиться в любом из состояний Ω_i^* .

Предположим теперь, что перегородка освобождена и может перемещаться. Тогда индивидуальные объемы газов A и A' не будут ограничены значениями V_A и $V_{A'}$, а число доступных состояний системы A^* чрезвычайно сильно возрастет и станет равным Ω_f^* вместо начального значения Ω_i^* . Сразу после освобождения перегородки система A^* не будет в равновесии и перегородка начнет перемещаться. Объемы систем A и A' будут меняться до тех пор, пока система A^* не достигнет конечного равновесного состояния, где она с равной вероятностью может быть найдена в любом из новых доступных состояний. Можно ожидать (это будет показано в гл. 6), что в состоянии равновесия конечные объемы газов A и A' станут такими, что их средние давления совпадут и свободно перемещающаяся перегородка в конечном положении окажется в равновесии.

Рассмотренный процесс совершенно необратим, если $\Omega_f^* > \Omega_i^*$. Оставим систему A изолированной, но опять закрепим перегородку. Этим мы не восстановим начального состояния, в котором объемы обоих газов были равны V_A и $V_{A'}$.

3.7. Взаимодействие между системами

В двух предыдущих примерах были рассмотрены взаимодействующие друг с другом макроскопические системы. Изучение таких взаимодействий крайне важно *) и мы закончим эту главу рассмотрением различных способов взаимодействия.

Рассмотрим две макроскопические системы, A и A' , которые могут взаимодействовать и, следовательно, обмениваться энергией друг с другом. Система A^* , состоящая из двух систем, A и A' , изолирована и ее энергия должна оставаться постоянной. Для статистического описания взаимодействия между A и A' мы рассмотрим ансамбль из очень большого числа систем, аналогичных A^* и также состоящих из пар взаимодействующих систем A и A' . Взаимодействие между A и A' не приведет к обмену точно одинаковой энергией между каждой парой A и A' систем ансамбля. Имеет, однако, смысл спросить, какова вероятность передачи в процессе взаимодействия определенного количества энергии. Более простым является вопрос о среднем значении энергии, переданной в процессе взаимодействия. Обозначим через \bar{E}_i и \bar{E}'_i среднюю энергию систем A и A' до взаимодействия, а через \bar{E}_f и \bar{E}'_f — их среднюю энергию после взаимодействия. Так как полная энергия изолированной системы A^* , состоящей из A и A' , остается постоянной, мы имеем

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i. \quad (46)$$

Таким образом, из закона сохранения энергии следует

$$\Delta \bar{E} + \Delta \bar{E}' = 0, \quad (47)$$

где

$$\Delta \bar{E} \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i \quad \text{и} \quad \Delta \bar{E}' \equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i \quad (48)$$

означают изменение средней энергии каждой из двух систем, A и A' .

Теперь мы в состоянии уточнить рассуждения, сделанные в п. 1.5, произведя систематическое рассмотрение различных способов взаимодействия двух макроскопических систем, A и A' . Мы начнем с изучения поведения внешних параметров систем в процессе взаимодействия **).

Тепловое взаимодействие. Взаимодействие между системами имеет особенно простой характер, если фиксировать все внешние параметры. При этом уровни энергии остаются неизменными. Такое взаимодействие мы будем называть *тепловым взаимодействием*.

*) Этим занимается *термодинамика*, целью которой является макроскопический анализ тепловых и механических взаимодействий и рассмотрение возможных следствий этих взаимодействий.

**) Как сказано в п. 3.2, внешним параметром системы называется макроскопический параметр (например, магнитное поле B или объем V), влияющий на движение частиц в системе, а значит, и на ее уровни энергии. Энергия E_r каждого квантового состояния r системы зависит от всех ее внешних параметров.

Иллюстрацией теплового взаимодействия является пример 16 в конце п. 3.6. В результате теплового взаимодействия происходит увеличение (со знаком плюс или минус) средней энергии системы. Это увеличение мы называем *теплом, поглощенным* системой, и обычно обозначаем через Q . Соответственно уменьшение средней энергии системы (со знаком плюс или минус) называется *теплом, отданным* системой, и обозначается $-Q$. Мы можем, таким образом, написать

$$Q \equiv \Delta \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{Q}' \equiv \Delta \bar{E}', \quad (49)$$

где Q и Q' — тепло, поглощенное системами A и A' соответственно *). Сохранение энергии (47) требует, чтобы

$$Q + Q' = 0, \quad \text{или} \quad Q = -Q'. \quad (50)$$

Последнее выражение означает, что тепло, поглощенное системой A , равно теплу, отданному системой A' (рис. 3.11). В соответствии с определением, приведенным в связи с равенством (1.15), мы называем *более холодной* систему, поглощающую положительное количество теплоты, а систему, поглощающую отрицательное количество теплоты (т. е. отдающую положительное количество теплоты), называем *более горячей*.

Характерной особенностью теплового взаимодействия, когда все внешние параметры фиксированы, является неизменность уровней энергии системы (рис. 3.12). Средняя энергия одной системы возрастает за счет другой, но это возрастание *не* является следствием изменения возможных уровней энергии. Оно происходит потому, что в результате взаимодействия увеличивается вероятность нахождения системы в состояниях с большей энергией.

Тепловая изоляция (или **адиабатическая изоляция**). Тепловое взаимодействие между двумя системами можно предотвратить, тщательно изолировав их друг от друга. Мы говорим, что две системы *термически*, или *адиабатически*, *изолированы* друг от друга, если при фиксированных внешних параметрах обмен энергией между ними невозможен **). Существуют различные способы достичь тепло-

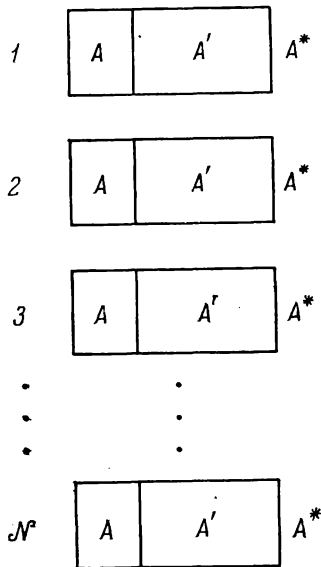


Рис. 3.11. Ансамбль систем A^* . Каждая система A^* состоит из двух систем A и A' , которые могут взаимодействовать друг с другом

*) Заметим, что уточнение рассуждений п. 1.5, связанное со статистическим рассмотрением проблемы, и заключается в том, что мы определяем тепло через изменение *средней* энергии системы.

**) Слово *адиабатический* означает «тепло не может проходить» и происходит от греческого *adiabatikos* (a=не+dia=через+bairein=проходить). Мы всегда будем употреблять его именно в таком смысле, хотя иногда в физике его используют для обозначения другого понятия.

вой изоляции: системы можно удалить друг от друга или разделить толстой оболочкой соответствующего вещества (например, асбест или эбонит). Оболочка называется *теплоизолирующей*, или *адиабатической*, если две разделенные такой оболочкой системы находятся в тепловой изоляции друг от друга, т. е. если такие системы, бывшие сначала в состоянии равновесия, остаются в этом состоянии, пока внешние параметры фиксированы *). Процесс, который происходит в системе, термически изолированной от других систем, называется *адиабатическим*.

Адиабатическое взаимодействие. Две термически изолированные системы, A и A' , все же могут взаимодействовать и обмениваться

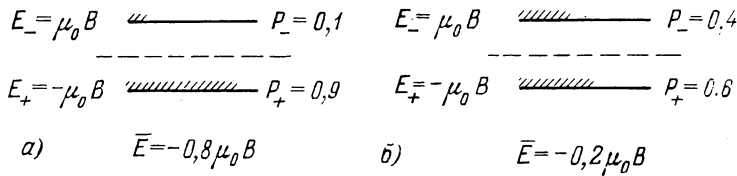


Рис. 3.12. Влияние теплового взаимодействия на весьма простую систему A , состоящую из единственного спина, равного $1/2$, с магнитным моментом μ_0 , помещенную в магнитное поле B . На диаграмме показаны два возможных уровня энергии системы A . Этим двум квантовым состояниям соответствуют энергии E_+ и E_- . Вероятность обнаружить A в соответствующих состояниях обозначена через P_+ и P_- и пропорциональна заштрихованной части горизонтальных линий. Уровни энергии остаются неизменными, если внешнее магнитное поле (единственный внешний параметр системы) фиксировано. Начальное равновесное состояние a) соответствует спину, помещенному в некое твердое тело. Твердое тело затем помещается в жидкость, и мы ждем наступления конечного равновесного состояния b). В этом процессе спин системы A поглощает тепло от системы A' , состоящей из твердого тела и жидкости. При указанных на диаграмме изменениях вероятности тепло Q , поглощенное системой A , равно $Q = 0.6\mu_0 B$

энергией, если изменяется хотя бы один из их внешних параметров. Мы называем такое взаимодействие *адиабатическим взаимодействием*. [Примером адиабатического взаимодействия будет пример из п. 3.6, если подвижную перегородку сделать из теплоизолирующего материала.] Возрастание (положительное или отрицательное) средней энергии адиабатически изолированной системы называется *макроскопической работой, совершенной над системой **)*; мы будем обозначать эту величину через W . Соответственно уменьшение (положительное или отрицательное) средней энергии системы носит название *макроскопической работы, совершенной системой*, и обозначается $-W$. Мы можем написать

$$W = \Delta \bar{E} \quad \text{и} \quad W' = \Delta \bar{E}' \quad (51)$$

для работы, совершенной над системами A и A' соответственно. Если составная система $A + A'$ изолирована, то сохранение энергии

*) Если оболочка не является теплоизолирующей, мы говорим, что она *теплопроводна*.

**) Макроскопическая работа, определенная через изменение *средней* энергии, является статистической величиной, равной среднему значению работы, совершенной над каждой системой ансамбля. Во всех случаях, когда это не может вызвать ошибки, мы будем называть определенную таким образом макроскопическую работу термином *работа*.

(47) требует, чтобы

$$W + W' = 0, \quad W = -W'. \quad (52)$$

Последнее из этих двух равенств означает, что работа, совершенная над одной системой, равна работе, совершенной другой системой.

Адиабатическое взаимодействие связано с изменением внешних параметров системы (рис. 3.13). Поэтому в процессе такого взаимодействия происходит изменение по крайней мере некоторых уровней энергии взаимодействующих систем. Средняя энергия взаимодействующих систем при этом изменяется, во-первых, потому, что

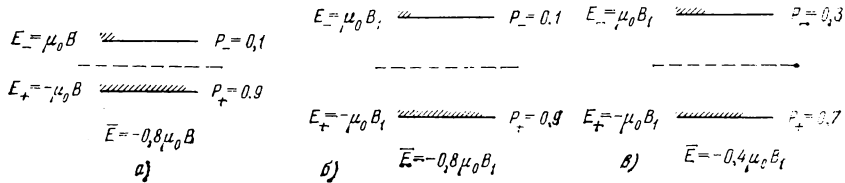


Рис. 3.13. Влияние адиабатического взаимодействия на очень простую систему A , состоящую из спина, равного $1/2$, с магнитным моментом μ_0 , помещенную в магнитное поле B . Начальное положение и обозначения те же, что и на рис. 3.12, но спин адиабатически изолирован. Предположим, что магнитное поле B изменяется с помощью электромагнита. Совершенная работа зависит от характера происходящего процесса. На рис. б) показано конечное равновесное состояние, образующееся при очень медленном изменении поля от B до B_1 . Работа, совершенная над системой A , в этом случае равна $W = -0.8\mu_0(B_1 - B)$. На рис. в) показано конечное равновесное состояние, образующееся в том случае, если изменение поля от B до B_1 происходит некоторым произвольным образом. Работа, совершенная в этом частном случае, равна $W = -0.4\mu_0 B_1 + 0.8\mu_0 B$.

меняется энергия всех квантовых состояний и, во-вторых, из-за изменения вероятности нахождения системы в любом из этих состояний *).

Взаимодействие в общем случае. В общем случае взаимодействующие системы не являются адиабатически изолированными и их внешние параметры не остаются постоянными. Тогда, очевидно, полное изменение средней энергии взаимодействующей системы, например системы A , можно записать в виде суммы:

$$\Delta \bar{E} = W + Q. \quad (53)$$

Здесь W означает изменение средней энергии, связанное с изменением внешних параметров системы, а Q — изменение средней энергии, не зависящее от изменения внешних параметров. Разложение величины $\Delta \bar{E}$ на работу W , произведенную над системой, и на тепло Q , поглощенное ею, имеет смысл, если эти составляющие можно разделить экспериментально. Допустим, что система A взаимодействует с двумя системами. Одна из них, A_1 , отделена от A термо-

*) Обратим внимание на специальный случай. Пусть система находится в точном квантовом состоянии, энергия которого зависит от внешних параметров. Тогда она просто останется в этом состоянии и ее энергия изменится в соответствии с изменением внешнего параметра, если последний будет меняться *достаточно медленно*.

изолирующей оболочкой, а у другой системы, A'_2 , внешние параметры фиксированы. В этом случае разложение (53) имеет простой смысл: его первый член равен работе, произведенной первой системой A'_1 (или уменьшению ее средней энергии), которая адиабатически изолирована, а второй член равен теплу, отданному системой A'_2 (или уменьшению ее средней энергии), внешние параметры которой фиксированы.

По историческим причинам выражение (53) носит название *первого закона термодинамики*. Оно устанавливает различие между работой и теплом, как формами энергии, передающимися системе различными способами. Так как работа и тепло являются формами энергии, эти величины измеряются в единицах энергии, например в эргах или джоулях.

Бесконечно малое изменение состояния в общем случае. Процесс взаимодействия особенно прост, если он приводит к бесконечно малым изменениям. Это означает, что начальное макроскопическое состояние системы бесконечно мало отличается от ее конечного состояния. При этом энергия и внешние параметры системы в ее конечном макросостоянии очень мало отличаются от значений этих величин в начальном макросостоянии. Бесконечно малое увеличение средней энергии системы мы обозначим через $d\bar{E}$. Для обозначения бесконечно малой работы, совершенной над системой, будем пользоваться символом dW вместо \dot{W} . Следует сразу отметить, что величина dW не является разностью (дифференциалом) двух работ. Действительно, работа есть величина, зависящая от самого процесса взаимодействия. Мы не можем говорить о работе до и после процесса или о разности этих величин. Аналогичное замечание относится и к величине dQ , которая является бесконечно малым количеством теплоты, поглощенным *в процессе*, но не будет разностью (дифференциалом) количества теплоты. Имея в виду эти замечания, мы можем записать первый закон термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в следующем виде:

$$d\bar{E} = dW + dQ. \quad (54)$$

З а м е ч а н и е. Поучительно рассмотреть бесконечно малое изменение состояния со статистической точки зрения. Допустим, что процесс происходит квазистатически, т. е. настолько медленно, что система все время очень близка к состоянию равновесия. Обозначим через P_r вероятность нахождения системы A в состоянии r , энергия которого E_r . Средняя энергия системы, по определению, равна

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r, \quad (55)$$

где суммирование производится по всем r возможным состояниям системы. В бесконечно малом процессе энергия E_r меняется на малую величину, во-первых, из-за изменения внешних параметров, и, во-вторых, из-за изменения вероятности P_r . Поэтому полное изменение энергии в таком процессе может быть записано в виде дифференциала

$$d\bar{E} = \sum_r (P_r dE_r + E_r dP_r). \quad (56)$$

Поглощение тепла означает возрастание средней энергии при фиксированных внешних параметрах и равно поэтому второму члену в правой части (56). Мы можем

записать

$$dQ = \sum_r E_r dP_r. \quad (57)$$

Бесконечно малая работа, произведенная над системой, равна

$$dW = d\bar{E} - dQ = \sum_r P_r dE_r, \quad (58)$$

что представляет собой изменение средней энергии, возникающее от сдвига уровней. Сдвиг уровней энергии происходит от бесконечно малого изменения внешних параметров. При этом вероятность P_r сохраняет свое первоначальное значение, отвечающее равновесному состоянию.

Сводка определений

(Некоторые из этих определений являются уточненным вариантом определений из предыдущих глав.)

Микросостояние (или просто состояние). Определенное квантовое состояние системы. Оно соответствует наиболее подробному описанию системы, допускаемому квантовой механикой.

Макросостояние (или макроскопическое состояние). Полное описание системы через макроскопически измеряемые параметры.

Доступное состояние. Любое микросостояние, в котором система может находиться без противоречия с данными о ее макроскопическом состоянии.

Число степеней свободы. Число различных квантовых чисел, необходимых для полного описания микросостояния системы. Оно равно числу независимых координат (включая спинные) всех частиц системы.

Внешний параметр. Макроскопический параметр, который влияет на движение частиц в системе, а тем самым и на энергию возможных квантовых состояний системы.

Изолированная система. Система, не взаимодействующая, а следовательно, и не обменивающаяся энергией с любыми другими системами.

Полная энергия системы. Сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц системы.

Внутренняя энергия системы. Полная энергия системы, измеренная в системе координат, в которой центр масс системы неподвижен.

Равновесие. Изолированная система находится в равновесии, если вероятность нахождения системы в любом из доступных состояний не зависит от времени. (При этом средние значения всех макроскопических параметров системы не зависят от времени.)

Ограничение. Макроскопическое условие, которому подчинена система.

Необратимый процесс. Процесс, при котором начальная ситуация, существовавшая в ансамбле изолированных систем, подверженных этому процессу, не может быть восстановлена простым наложением ограничений.

Обратимый процесс. Процесс, при котором начальная ситуация в ансамбле изолированных систем, подверженных этому процессу, может быть восстановлена простым наложением ограничений.

Тепловое взаимодействие. Взаимодействие, при котором внешние параметры (а следовательно, и уровни энергии) взаимодействующих систем остаются неизменными.

Адиабатическая изоляция (или тепловая изоляция). Система называется адиабатически изолированной, если она не находится в тепловом взаимодействии с другими системами.

Адиабатическое взаимодействие. Взаимодействие, при котором взаимодействующие системы адиабатически изолированы. В этом случае процесс взаимодействия вызывает изменение некоторых внешних параметров системы.

Тепло, поглощенное системой. Увеличение средней энергии системы, внешние параметры которой фиксированы.

Работа, совершенная над системой. Увеличение средней энергии адиабатически изолированной системы.

Холодный. Сравнительный термин, характеризующий объект (систему), который поглощает положительное тепло при тепловом взаимодействии с другим объектом (системой).

Теплый (или горячий). Сравнительный термин, характеризующий объект (систему), который отдает положительное тепло при тепловом взаимодействии с другим объектом (системой).

Основные формулы

Связь между энергией, работой и количеством теплоты:

$$\Delta \bar{E} = W + Q. \quad (I)$$

Задачи

3.1. Простой пример теплового равновесия. Рассмотрим систему спинов, приведенную в табл. 3.3. Допустим, что вначале, когда системы A и A' были разделены, изменения дали для полного магнитного момента систем A и A' значения, равные $-3\mu_0$ и $+4\mu_0$ соответственно. Затем между системами осуществляется тепловой контакт и они обмениваются энергиями, пока не наступит конечное равновесное состояние. Вычислите для этого состояния:

а) Вероятность $P(M)$ того, что полный магнитный момент системы A примет любое из возможных значений M . О т в е т. $P(-3\mu_0) = 1/7$, $P(4\mu_0) = 6/7$, $P(M) = 0$ для других значений.

б) Среднее значение \bar{M} полного магнитного момента системы A . О т в е т. $(3/7)\mu_0$.

в) Предположим, что теперь система снова разделена, так что обмен энергией стал невозможен. Каковы значения $P(M)$ и \bar{M} системы A после разделения? О т в е т. См. ответы а) и б).

3.2. Единственный спин в тепловом контакте с небольшой системой спинов. Пусть система A состоит из одного спина, равного $1/2$, с магнитным моментом μ_0 , а система A' содержит три таких спина. Обе системы находятся в магнитном поле B . Системы A и A' находятся в тепловом контакте и могут обмениваться энергией. Предположим, что, когда магнитный момент системы A направлен вверх (т. е. A находится в состоянии $+$), у системы A' два магнитных момента направлены вверх, а третий момент направлен вниз. Вычислите полное число доступных состояний сложной системы $A+A'$, когда момент системы A направлен вверх и когда он направлен вниз. Найдите отношение P_-/P_+ , где P_+ — вероятность того, что спин системы A направлен вверх, а P_- — вниз. Систему $A+A'$ считайте изолированной. О т в е т. $1/3$.

3.3. Единственный спин в тепловом контакте с большой системой спинов. Обобщим предыдущую задачу, рассмотрев случай, когда вторая система A' содержит произвольно большое число N спинов, равных $1/2$, каждый из которых имеет магнитный момент μ_0 . Обе системы A и A' помещены в магнитное поле B и находятся в тепловом контакте, обеспечивающем свободный обмен энергией. Если момент системы A направлен вверх, то n моментов системы A' направлены вверх, а остальные $n' = N - n$ направлены вниз.

а) Найдите число доступных состояний сложной системы $A+A'$, когда спин A направлен вверх. Это число равно числу способов, которым N спинов системы A' могут быть расположены так, чтобы n из них смотрело вверх и n' — вниз. О т в е т. $N! [n! (N-n)!]^{-1}$.

б) Пусть момент системы A направлен вниз. Полная энергия сложной системы $A+A'$ должна, разумеется, остаться неизменной. Сколько моментов системы A' теперь направлены вверх и сколько вниз? Найдите число доступных состояний для сложной системы $A+A'$ в этом случае.

в) Вычислите отношение P_-/P_+ , где P_- — вероятность того, что момент A направлен вниз, а P_+ — соответственно вверх. Упростите полученный результат, воспользовавшись тем, что $n \gg 1$ и $n' \gg 1$. Если $n > n'$, то будет ли отношение P_-/P_+ больше или меньше 1? О т в е т. n'/n .

3.4. Обобщение предыдущей задачи. Пусть в предыдущей задаче магнитный момент системы A равен $2\mu_0$. Вычислите отношение P_-/P_+ вероятностей того, что этот момент направлен вниз или вверх. О т в е т. $(n'/n)^2$.

3.5. Произвольная система в тепловом контакте с большой системой спинов. Рассуждения предыдущей задачи легко распространить на более общий случай. Рассмотрим любую систему A , которая может быть одиночным атомом или макроскопической системой. Пусть эта система A находится в тепловом контакте с системой A' , с которой она может обмениваться энергией. Допустим, что система A' находится в магнитном поле B и состоит из N спинов, равных $1/2$, каждый из которых обладает магнитным моментом μ_0 . Число N пусть будет очень большим по сравнению с числом степеней свободы относительно гораздо меньшей системы A . Предположим, что когда система A находится в наименьшем состоянии энергии E_0 , у системы A' n моментов направлены вверх, а остальные $n' = N - n$ моментов — вниз. Заметим, что $n \gg 1$ и $n' \gg 1$, так как все числа очень велики.

а) Для случая, когда система A находится в состоянии с наименьшей энергией E_0 , найдите полное число состояний, доступных составной системе $A + A'$. О т в е т. $N!/[n!(N-n)!]^{-1}$.

б) Предположим теперь, что система A находится в некотором другом состоянии r , где она имеет энергию E_r большую, чем E_0 . Чтобы полная энергия составной системы $A + A'$ не изменялась, в A' системе $(n + \Delta n)$ моментов должны быть направлены вверх, а $(n - \Delta n)$ — вниз. Выразите Δn через разность энергий $E_r - E_0$. Можете считать, что $E_r - E_0 \gg \mu_0 B$. О т в е т. $(E_r - E_0)/2\mu_0 B$.

в) Найдите полное число доступных состояний составной системы $(A + A')$, если система A находится в состоянии r с энергией E_r .

г) Обозначим через P_0 и P_r вероятность того, что система A находится в состояниях с энергией E_0 и E_r соответственно. Найдите отношение P_r/P_0 , используя приближение $\Delta n \ll n$ и $\Delta n \ll n'$. О т в е т. $(n'/n)^{\Delta n}$.

д) Воспользовавшись полученным результатом, покажите, что вероятность P_r нахождения системы A в состоянии с энергией E_r имеет вид

$$P_r = C e^{-\beta E_r},$$

где C — коэффициент пропорциональности. Выразите β через $\mu_0 B$ и отношение n/n' . О т в е т. $\beta = \ln(n/n')/2\mu_0 B$.

е) Каков знак β , если $n > n'$? Допустим, что соседние уровни энергии E_r системы A отстоят друг от друга на постоянную величину b (например, система A может быть гармоническим осциллятором). В этом случае $e_r = a + br$, где $r = 0, 1, 2, 3, \dots$, а величина a — некоторая постоянная. Сравните вероятность нахождения системы A в любом из состояний r с вероятностью ее нахождения в состоянии наименьшей энергии $r = 0$.

3.6. Давление, создаваемое идеальным газом (квантовомеханический расчет). Рассмотрим одиночную частицу с массой m , помещенную в сосуд со сторонами L_x, L_y, L_z . Предположим, что эта частица находится в квантовом состоянии r , определяемом тремя квантовыми числами n_x, n_y, n_z . Энергия этого состояния E_r дается формулой (15).

Частица, находящаяся в данном состоянии r , действует на правую стенку сосуда (т. е. на стенку с $x = L_x$) с силой F_r в направлении x . Эта стенка действует на частицу с силой $-F_r$ (т. е. в направлении $-x$). Если правая стенка сосуда медленно смещается вправо на расстояние dL_x , то работа, совершаемая над частицей в состоянии r , равна $-F_r dL_x$. Эта работа должна быть равна возрастанию энергии dE_r частицы в рассматриваемом состоянии. Таким образом,

$$dE_r = -F_r dL_x, \quad (1)$$

и сила F_r , испытываемая частицей в состоянии r , связана с ее энергией E_r в этом состоянии следующим выражением:

$$F_r = -\partial E_r / \partial L_x. \quad (2)$$

Мы написали здесь частную производную, так как в нашем рассуждении длины L_y и L_z оставались неизменными.

а) Воспользовавшись (2) и выражением (15) для энергии, вычислите силу F_r , с которой частица, находящаяся в состоянии с квантовыми числами n_x, n_y, n_z , действует на правую стенку. О т в е т. $(\pi^2 \hbar^2 / 2m) (n_x^2 / L_x^2) (2/L_x)$.

б) Предположим, что частица не изолирована, а является одной из многих частиц, образующих газ, заключенный в сосуде. Она в состоянии слабо взаимодействовать с другими частицами и поэтому может оказаться в любом из квантовых состояний, определяемых различными значениями n_x, n_y, n_z . Выразите среднюю силу \bar{F} , с которой частица действует на стенку, через $\overline{n_x^2}$. Допустите для упрощения задачи, что сосуд представляет собой куб, так что $L_x = L_y = L_z = L$. Из симметрии задачи следует, что $\overline{n_x^2} = \overline{n_y^2} = \overline{n_z^2}$. Воспользуйтесь результатом, чтобы связать \bar{F} со средней энергией \bar{E} частицы. О т в е т. $\bar{F} = (2/3) (\bar{E}/L)$.

в) Если газ состоит из N одинаковых частиц, средняя сила от всех этих частиц равна $N\bar{F}$. Покажите, что среднее давление газа (т. е. средняя сила, с которой газ действует на единицу поверхности стенки) равно

$$\bar{p} = (2/3) (N/V) \bar{E}, \quad (3)$$

где \bar{E} — средняя энергия одной частицы газа.

г) Заметьте, что результат (3) совпадает с (1.21), полученным в приближении классической механики.

3.7. Типичное число доступных состояний для молекулы газа. Формула (3) предыдущей задачи или формула (1.21) позволяют нам оценить среднюю энергию газовой молекулы, например молекулы азота (N_2), при комнатной температуре. Зная плотность и давление этого газа, мы найдем, что средняя энергия молекулы \bar{E} [см. (1.28)] близка к $6 \cdot 10^{-14}$ эрг.

а) Сосчитайте, воспользовавшись (31), число состояний $\Phi(\bar{E})$ с энергией, меньшей \bar{E} , доступных молекуле, заключенной в сосуд объемом 1 л (10^3 см³). О т в е т. $1.9 \cdot 10^{29}$.

б) Выберем небольшой интервал энергии $\delta E = 10^{-24}$ эрг, который во много раз меньше самой энергии E . Вычислите число состояний $\Omega(\bar{E})$, доступных молекуле, в интервале энергий от \bar{E} до $\bar{E} + \delta E$. О т в е т. $4.5 \cdot 10^{18}$.

в) Покажите, что полученное число состояний очень велико.

3.8. Число состояний идеального газа. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N частиц, находящихся в сосуде со сторонами L_x, L_y, L_z . Пусть N будет порядка постоянной Авогадро. Определите вклад в энергию от каждого квантового числа отдельно и, воспользовавшись приближениями, аналогичными тем, которые рассмотрены в п. 3.5, покажите, что число состояний $\Omega(E)$ в интервале энергий от E до $E + \delta E$ равно

$$\Omega(E) = C V^N E^{(3/2)N} \delta E,$$

где C — коэффициент пропорциональности и $V = L_x L_y L_z$ — объем сосуда.

***3.9. Число состояний в системе спинов.** Система, состоящая из N спинов с магнитным моментом каждого спина μ_0 , помещена во внешнее магнитное поле \mathbf{B} . Система имеет макроскопические размеры и N порядка постоянной Авогадро. Энергия системы равна $E = -(n - n') \mu_0 B$, где n и n' — числа магнитных моментов, направленных по полю и против поля соответственно.

а) Вычислите для этой системы спинов число состояний $\Omega(E)$, которые лежат в небольшом интервале энергий от E до $E + \delta E$. Имеется в виду, что δE очень велико по сравнению с энергией отдельных спинов, т. е. $\delta E \gg \mu_0 B$. О т в е т. $N! [n! (N - n)!]^{-1} (\delta E / 2\mu_0 B)$.

б) Найдите точное выражение для $\ln \Omega$ в зависимости от E . Так как и n и n' очень велики, используйте приближение $\ln n! \approx n \ln n - n$, полученное в (М.4), для вычисления $n!$ и $n'!$. Покажите, что с очень хорошим приближением

$$\ln \Omega(E) = N \ln (2N) - \frac{1}{2} (N - E') \ln (N - E') - \frac{1}{2} (N + E') \ln (N + E'),$$

где $E' = E / \mu_0 B$.

в) Нарисуйте в общих чертах ход $\ln \Omega$ в зависимости от E . Заметьте, что $\Omega(E)$ не растет монотонно с увеличением E . Причина в том, что система спинов имеет не только самое низкое состояние энергии $E = -N\mu_0 B$, но и самое высокое $E = N\mu_0 B$. С другой стороны, во всех обычных системах, где мы не игнорируем кинетическую энергию частиц (как это происходит в случае спинов), верхнего предела для кинетической энергии системы не существует.

ГЛАВА 4

ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В предыдущей главе мы рассмотрели постулаты и основные теоретические идеи, необходимые для количественного описания макроскопических систем. Теперь эти идеи и постулаты будут использованы для решения некоторых задач, имеющих большое физическое значение. Мы убедимся в том, что наш метод исследования обладает большой силой.

Мы начнем с подробного рассмотрения теплового взаимодействия между системами. Анализ теплового взаимодействия относительно прост, так как внешние параметры, а значит, и уровни энергии системы при таком взаимодействии не меняются. Кроме того, тепловое взаимодействие является одним из наиболее частых процессов в окружающем нас мире. Нас будут интересовать следующие вопросы: какие условия должны быть выполнены, чтобы две системы, находящиеся в тепловом взаимодействии друг с другом, оказались в состоянии равновесия? Какие вероятностные утверждения о процессе взаимодействия могут быть сделаны? На эти вопросы легко получить ответы, для которых характерна большая общность и широкая область применения. Действительно, в этой главе мы достигнем более полного понимания понятия температуры и получим точное определение термодинамической температуры. Далее, мы познакомимся с замечательно простым практическим методом вычисления свойств любой макроскопической системы в состоянии равновесия, на основании информации о свойствах атомов и молекул, из которых она состоит. В конце главы мы воспользуемся этим методом для получения макроскопических свойств некоторых специальных систем.

4.1. Распределение энергии между макроскопическими системами

Рассмотрим две макроскопические системы, A и A' . Обозначим их энергии через E и E' соответственно. Чтобы подсчитать число состояний, разделим, как это было сделано в п. 3.5, шкалу энергии на очень малые и равные интервалы δE . (Интервал δE все же достаточно велик, чтобы в нем уместилось большое число состояний.) Обозначим через $\Omega(E)$ и $\Omega'(E')$ число доступных состояний систем A и A' , когда их энергии лежат в пределах от E до $E + \delta E$ и от E' до $E' + \delta E$ соответственно. Задача подсчета состояний упрощается (и это очень хорошее приближение), если считать, что энергия принимает дискретные значения, разделенные малыми интервалами δE . Будем поэтому предполагать, что все состояния системы A в интервале $(E, E + \delta E)$ имеют энергию E и число таких состояний

равно $\Omega(E)$. Точно так же число состояний системы A' в интервале энергий $(E', E' + \delta E)$ равно $\Omega'(E')$. Такое утверждение физически означает, что энергия E лежит в пределах от E до $E + \delta E$. То же относится и к системе A' .

Внешние параметры систем A и A' фиксированы, но системы могут обмениваться энергией. (По определению, энергия, переходящая при таком обмене от одной системы к другой, имеет форму

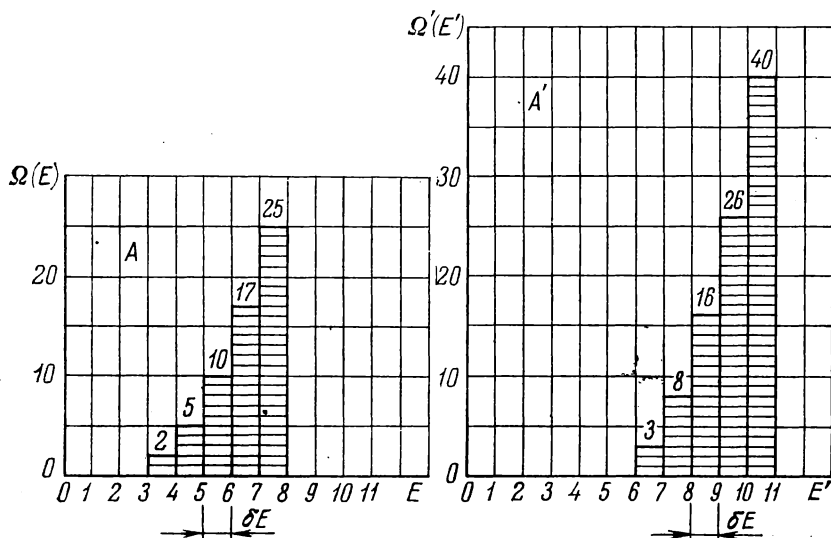


Рис. 4.1. На графиках показаны (для частного случая двух очень малых систем A и A') числа состояний $\Omega(E)$ и $\Omega'(E')$, доступных системам A и A' , в зависимости от энергии систем E и E' соответственно. Энергии измерены в произвольных единицах

тепла.) Хотя энергия каждой системы в отдельности не остается постоянной, составная система $A^* \equiv A + A'$ изолирована, так что полная энергия системы A^* не меняется. Имеем *)

$$E + E' = E^* = \text{const.} \quad (1)$$

Если известно, что энергия системы A равна E , то энергию системы A' можно получить из равенства

$$E' = E^* - E. \quad (2)$$

Теперь предположим, что системы A и A' находятся друг с другом в равновесии. При этом в равновесии будет и составная система A^* . Энергия системы A может принимать различные значения, и нам

) В нашем рассмотрении E обозначает энергию системы A , не зависящую от системы A' , а E' — энергию A' , не зависящую от A . Написав полную энергию E^ в виде простой суммы $E + E'$ (1), мы пренебрегаем энергией взаимодействия E_i обеих систем, которая зависит как от состояния системы A , так и от состояния системы A' . Это означает, что мы пренебрегаем работой, которая была затрачена на то, чтобы системы оказались вместе. Чтобы формула (1) была справедлива, необходимо, чтобы $E_i \ll E$ и $E_i \ll E'$.

необходимо разрешить следующий вопрос: какова вероятность $P(E)$ того, что энергия системы A равна данному значению энергии E (точнее, что она лежит между E и $E+\delta E$)? [При этом энергия системы A' также имеет определенное значение, как это видно из формулы (2).] Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим составную систему A^* . Из постулата (3.19) следует, что изолированная система A^* с равной вероятностью пребывает в любом из своих доступных состояний. Пусть Ω_{tot}^* — число доступных состояний составной системы A^* . Нас интересует, какая часть этих состояний $\Omega^*(E)$ соответствует значению энергии E для подсистемы A ? Из формулы (3.20) следует, что интересующая нас вероятность равна

$$P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega_{\text{tot}}^*} = C\Omega^*(E), \quad (3)$$

где $C = (\Omega_{\text{tot}}^*)^{-1}$ есть не зависящая от энергии E постоянная. Величину $\Omega^*(E)$ легко выразить через число состояний, доступных системам A и A' . Если система A имеет энергию E , она может находиться в любом из своих $\Omega(E)$ доступных состояний. То же можно сказать о системе A' , но нужно иметь в виду закон сохранения энергии (2), из которого следует, что если система A имеет энергию E , то энергия системы A' равна $E^* - E$. Поэтому число доступных состояний системы A' равно $\Omega'(E') = \Omega'(E^* - E)$ (рис. 4.1). Каждое состояние системы A можно комбинировать с любым из состояний системы A' , образуя одно из возможных доступных состояний сложной системы A^* . Поэтому полное число доступных состояний системы A^* , при которых энергия системы A равна E , выражается произведением

$$\Omega^*(E) = \Omega(E)\Omega'(E^* - E). \quad (4)$$

Соответственно вероятность (3) того, что система A имеет энергию E , равна

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^* - E). \quad (5)$$

Пример 1. В рассматриваемом ниже примере число частиц слишком мало, чтобы системы можно было считать макроскопическими. Тем не менее он позволяет проиллюстрировать основные идеи настоящего параграфа. Рассмотрим две

Таблица 4.1

E	E'	$\Omega(E)$	$\Omega'(E')$	$\Omega^*(E)$	E	E'	$\Omega(E)$	$\Omega'(E')$	$\Omega^*(E)$
3	10	2	40	80	6	7	17	8	136
4	9	5	26	130	7	6	25	3	75
5	8	10	16	160					

Числа возможных состояний, соответствующих полной энергии $E^* = 13$ систем A и A' (рис. 4.1.)

системы A и A' , которые имеют показанную на рис 4.1 зависимость числа доступных состояний от энергии. Здесь энергия измерена в некоторых произвольных единицах и шкала энергии разделена на единичные интервалы. Предположим, что полная энергия составной системы равна 13 единицам. Одной из возможных ситуаций, отвечающих указанной полной энергии, является, например, такая, когда энергия $E=3$, а энергия $E'=10$. В этом случае система A находится в одном из двух, а система A' — в одном из 40 возможных состояний, и полное число различных доступных для системы A^* состояний, когда ее энергия равна 13, будет $2 \cdot 40 = 80$.

В табл. 4.1 приведены все возможные ситуации, отвечающие полной энергии сложной системы A^* , равной 13. Мы видим, что вероятнее всего обнаружить систему A^* в таком состоянии, когда $E=5$ и соответственно $E'=8$. Такая ситуация возникает в два раза чаще, чем та, для которой $E=3$ и $E'=10$.

Выясним теперь, как $P(E)$ зависит от энергии E . Обе системы, A и A' , имеют очень большое число степеней свободы, и из формулы

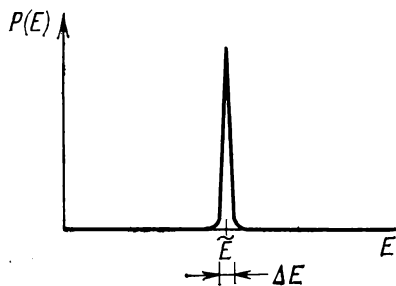


Рис. 4.2. Характер зависимости вероятности $P(E)$ от энергии E

(3.37) следует, что $\Omega(E)$ и $\Omega'(E')$ являются чрезвычайно быстро возрастающими функциями энергии. Рассматривая выражение (5) как функцию энергии E , мы можем сказать, что с ростом E первый множитель $\Omega(E)$ очень быстро *растет*, а второй $\Omega'(E^*-E)$ чрезвычайно быстро *уменьшается*. В результате произведение этих множителей, т. е. вероятность $P(E)$, проходит через очень острый максимум *) при некотором значении \tilde{E} энергии E . Общий характер поведения вероятности $P(E)$ показан на рис. 4.2. Мы видим, что ширина ΔE области заметных значений функции $P(E)$ гораздо меньше энергии \tilde{E} , т. е. $\Delta E \ll \tilde{E}$.

Вместо функции $P(E)$ значительно удобнее иметь дело с ее логарифмом $\ln P(E)$, который меняется с энергией гораздо медленнее. Кроме того, как следует из (5), в $\ln P(E)$ величины $\Omega(E)$ и $\Omega'(E')$ входят как слагаемые, а не как произведения, т. е.

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E'), \quad (6)$$

где $E' = E^* - E$. Значение $E = \tilde{E}$, отвечающее максимуму $\ln P(E)$ (рис. 4.3), мы найдем из условия **)

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0, \quad (7)$$

которое одновременно является условием максимума самой вероятности $P(E)$. С помощью (6) и (2) условие (7) принимает вид

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

*) Заметим, что поведение $P(E)$ аналогично предыдущему примеру, за исключением того, что у макроскопических систем, где $\Omega(E)$ и $\Omega'(E')$ — быстро меняющиеся функции, максимум $P(E)$ оказывается крайне узким.

**) Мы используем частные производные, чтобы обратить внимание на то, что все внешние параметры системы считаются фиксированными.

или

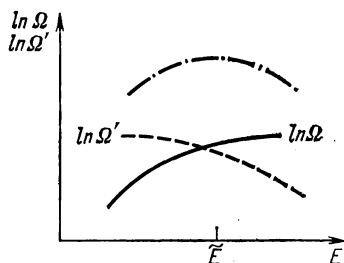
$$\beta(E) = \beta'(E'), \quad (8)$$

где функции β и соответственно β' определены так:

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}. \quad (9)$$

Равенство (8) является фундаментальным условием, которое определяет то значение \bar{E} энергии системы A (и соответственно значение $E^* - \bar{E} \equiv \bar{E}'$ энергии системы A'), которое осуществляется с наибольшей вероятностью $P(E)$.

Рис. 4.3. Зависимость $\ln \Omega(E)$ и $\ln \Omega'(E') \equiv \ln \Omega'(E^* - E)$ от энергии E . Из (3.38) следует, что $\ln \Omega(E) \sim f \ln(E - E_0) + \text{const}$. Обе кривые обращены выпуклостью вверх, и их сумма (показанная штрихпунктирной линией) имеет единственный максимум при некотором значении \bar{E} . Широкий максимум для медленно меняющегося логарифма $P(E)$ в формуле (6) соответствует крайне резкому максимуму самой величины $P(E)$.



Острота максимума $P(E)$. Чтобы оценить, как быстро уменьшается функция $\ln P(E)$ по мере отклонения энергии E от \bar{E} , нужно исследовать поведение вероятности $P(E)$ вблизи максимума. В П. 3 показано, что функция $P(E)$ становится пренебрежимо малой по сравнению со своим значением в максимуме, если отклонение E от \bar{E} заметно превышает величину ΔE , приблизительно равную

$$\Delta E \sim \bar{E} / \sqrt{f}, \quad (10)$$

где f — число степеней свободы меньшей из двух взаимодействующих систем, а \bar{E} намного превосходит наименьшую из возможных энергий (основное состояние) системы A . Если, например, меньшая из систем содержит моль атомов, то f — порядка постоянной Авогадро:

$$f \sim 10^{24},$$

и тогда

$$\Delta E \sim 10^{-12} \bar{E}. \quad (11)$$

Таким образом, вероятность $P(E)$ обычно имеет вблизи значения \bar{E} чрезвычайно резкий максимум. Величина $P(E)$ становится пренебрежимо малой, если относительное отклонение E от \bar{E} имеет порядок 10^{-12} . Это означает, что энергия E никогда практически не отличается от \bar{E} ; в частности, среднее значение энергии \bar{E} для системы A также должно быть равно \bar{E} , т. е. $\bar{E} = \bar{E}$. В этом примере мы опять имеем дело со случаем, когда система состоит из очень большого числа частиц, и поэтому относительная флуктуация энергии около ее среднего значения исключительно мала.

Некоторые определения. Мы видим, что при изучении теплового равновесия исключительно важны такие характеристики систем A и A' , как $\ln \Omega$ и β . Обычно для этих величин используют специальные обозначения и наименования.

Заметим, что параметр β , как это видно из (9), имеет размерность обратной энергии. Часто удобно выражать β^{-1} через некоторую положительную постоянную k , которая имеет размерность энергии и может быть выражена в эргах. (Эта постоянная называется *постоянной Больцмана* и может быть выбрана определенным образом раз и навсегда.) Параметр β^{-1} можно теперь записать в виде

$$1/\beta \equiv kT, \quad (12)$$

где величина T измеряет энергию в единицах k . Этот новый параметр T называется *термодинамической температурой* рассматриваемой системы и обычно выражается в кельвинах *). Физическая причина для термина «температура» станет более ясной из п. 4.3.

С помощью (9) мы можем связать T и $\ln \Omega$:

$$1/T \equiv \partial S / \partial E, \quad (13)$$

где S — новая величина, определенная следующим образом:

$$S \equiv k \ln \Omega. \quad (14)$$

Эта величина S называется *энтропией* рассматриваемой системы. Она имеет размерность энергии, так как содержит множитель k . Из определения энтропии (14) следует, что она является логарифмической мерой числа доступных состояний системы. В соответствии со сделанными в конце п. 3.6 замечаниями энтропия является количественной мерой степени молекулярного беспорядка в системе **).

Имея в виду сделанные выше определения, мы можем сказать, что условие максимума $P(E)$ благодаря равенству (3) эквивалентно утверждению, что энтропия $S^* \equiv k \ln \Omega^*$ составной системы имеет максимум по отношению к энергии E подсистемы A . Из (6) следует, что условие максимума вероятности эквивалентно утверждению, что

$$S^* = S + S' = \text{maximum}. \quad (15)$$

Это условие выполнено, если выполнено условие (8), т. е. если

$$T = T'. \quad (16)$$

Наше рассуждение показывает, что в состоянии равновесия энергия E системы A принимает такое значение, чтобы энтропия составной изолированной системы A^* стала максимальной. В этом случае система A^* будет распределена по наибольшему числу возможных состояний, т. е. она будет находиться в наиболее хаотическом макросостоянии.

*) Например, термодинамическая температура в 5 К отвечает энергии 5 k .

**) Заметим, что энтропия, заданная равенством (14), имеет определенное значение, которое, как это следует из равенства (3.40), не зависит от интервалов энергии δE . Кроме того, поскольку δE есть фиксированный и не зависящий от E интервал энергии, то производная (9), определяющая величину β (или T), также не зависит от δE .

4.2. Приближение к тепловому равновесию

Мы видели, что вероятность $P(E)$ имеет исключительно острый максимум при энергии $E = \bar{E}$. Поэтому, если A и A' находятся в тепловом контакте, в состоянии равновесия система A почти всегда имеет энергию, весьма близкую к \bar{E} , в то время как энергия системы A' предельно близка к $\bar{E}' = E^* - \bar{E}$. В исключительно хорошем приближении средние энергии этих систем также равны указанным величинам, т. е.

$$\bar{E} = \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{E}' = \bar{E}'. \quad (17)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда сначала системы A и A' изолированы друг от друга и находятся в равновесии, а их средние энергии равны \bar{E}_i и \bar{E}'_i соответственно. Затем между этими системами создается тепловой контакт и они приобретают возможность обмениваться энергией. В начале действия контакта ситуация является крайне мало вероятной, если только энергии обеих систем случайно не оказались очень близкими к \bar{E} и \bar{E}' . В согласии с постулатом (3.18), системы начнут обмениваться энергией, и обмен будет происходить до тех пор, пока они не достигнут равновесного состояния, рассмотренного в предыдущих параграфах. В равновесии конечные значения энергий будут равны согласно (17)

$$\bar{E}_f = \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{E}'_f = \bar{E}', \quad (18)$$

так что вероятность $P(E)$ достигнет максимума. При этом параметры β обеих систем сравняются:

$$\beta_f = \beta'_f, \quad (19)$$

где $\beta_f = \beta(\bar{E}_f)$ и $\beta'_f = \beta(\bar{E}'_f)$.

Из формулы (6) и определения (14) следует, что заключение о том, что системы обмениваются энергией до тех пор, пока вероятность $P(E)$ не станет максимальной, эквивалентно утверждению, что обмен энергии происходит до тех пор, пока полная энтропия системы не станет максимальной. Поэтому конечная энтропия не может быть меньше начальной, т. е.

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i),$$

или

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0, \quad (20)$$

где

$$\Delta S \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i), \quad \Delta S' \equiv S'(\bar{E}'_f) - S'(\bar{E}'_i)$$

означают разность энтропий систем A и A' соответственно.

В процессе обмена энергией *полная* энергия, разумеется, сохраняется. В соответствии с (3.49) и (3.50) мы можем написать, что

$$Q + Q' = 0, \quad (21)$$

где Q и Q' означают тепло, поглощенное системами A и A' соответственно. Соотношения (20) и (21) устанавливают условия, которым должен удовлетворять любой процесс теплового взаимодействия.

Наше рассмотрение показывает, что при этом взаимодействии могут иметь место два случая:

1. Начальные энергии обеих систем таковы, что $\beta_i = \beta'_i$, где $\beta_i \equiv \beta(\bar{E}_i)$ и $\beta'_i \equiv \beta(\bar{E}'_i)$. Две такие системы уже находятся в наиболее вероятном состоянии, т. е. их полная энтропия максимальна. Поэтому системы и дальше останутся в равновесии и обмена энергией между ними не происходит.

2. В более общем случае начальные энергии систем таковы, что $\beta_i \neq \beta'_i$. Обе системы находятся в мало вероятной ситуации, когда их полная энтропия не достигла максимума. Ситуация будет меняться по мере того как энергия (в форме тепла) переходит от одной системы к другой. Конечное состояние равновесия будет достигнуто при максимальном значении энтропии и $\beta_f = \beta'_f$.

4.3. Температура

В предыдущем пункте мы отметили, что параметр β [или, эквивалентно, параметр $T = (k\beta)^{-1}$] обладает следующими двумя свойствами:

1. Если две разделенные системы, находящиеся в равновесии, имеют *одно и то же* значение параметра β , то после установления теплового контакта равновесие сохранится и переноса тепла от одной системы к другой не будет.

2. Если параметры β обеих систем *различны*, то после установления теплового контакта равновесие не сохранится и начнется перенос тепла.

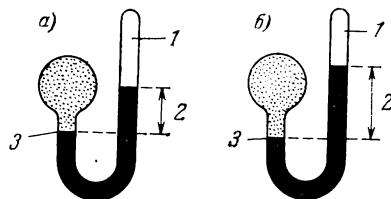
Эти два утверждения дадут нам возможность сделать очень важные выводы. В частности, с их помощью мы придем к точной количественной формулировке тех качественных рассуждений, которые были сделаны в п. 1.5.

Представим себе, например, три разделенные и находящиеся в равновесии системы A , B и C . Предположим, что когда система C приводится в тепловой контакт с A или с B , никакого переноса тепла не происходит. Тогда мы знаем, что $\beta_C = \beta_A$ и $\beta_C = \beta_B$ (где β_A , β_B и β_C означают параметры β систем A , B и C соответственно). Из этих двух равенств следует, что $\beta_A = \beta_B$, т. е. что переноса тепла не будет и при наличии теплового контакта у систем A и B . Таким образом, мы приходим к общему выводу:

Если две системы находятся в тепловом равновесии с третьей системой, то они должны быть в тепловом равновесии и друг с другом. (22)

Утверждение (22) называется *нулевым законом термодинамики*. Этот закон делает возможным применение пробных тел (называемых *термометрами*) для решения вопроса, будут ли обмениваться теплом любые две системы, приведенные в тепловой контакт друг с

Рис. 4.4. Газовые термометры: а) постоянного объема (1 — вакуум, 2 — измеряемая разность уровней, 3 — уровень ртути всегда приводится к этой высоте) и б) постоянного давления (1 — вакуум, 2 — разность уровней поддерживается постоянной, 3 — измеряемый уровень ртути)



другом. Таким термометром может быть любая макроскопическая система, обладающая следующими двумя особенностями:

1. Среди многих макроскопических параметров, характеризующих систему M , выберем один (назовем его θ), который заметно меняется в зависимости от количества теплоты, полученного или отданного M в процессе теплового взаимодействия. Все остальные параметры будем держать фиксированными. Меняющийся параметр θ называется *термометрическим параметром* системы M .

2. Система M должна быть значительно меньше (т. е. обладать много меньшим числом степеней свободы) системы, которую мы собираемся исследовать. Это условие необходимо для сведения к минимуму обмена энергией во время измерений. Такой обмен является возмущением, изменяющим состояние изучаемой системы.

Примеры термометров. Существует много систем, которые могли бы служить термометрами. Мы рассмотрим только несколько таких наиболее часто применяемых систем.

I. Жидкость, например ртуть или спирт, заключенная в стеклянную трубку небольшого диаметра. Это хорошо знакомый тип термометра, он был описан в п. 1.5. В этом случае термометрическим параметром θ является высота жидкости в трубке.

II. Газ, заключенный в сосуд, объем которого постоянен. Такая система является *газовым термометром постоянного объема*; термометрическим параметром θ здесь является давление газа (рис. 4.4, а).

III. Газ, заключенный в сосуд, в котором поддерживается постоянное давление. Это так называемый *газовый термометр постоянного давления*. Его термометрическим параметром θ является объем, занятый газом (рис. 4.4, б).

IV. Электрический проводник (например, платиновая проволока, находящаяся при постоянном давлении), по которому течет слабый ток. Здесь мы имеем дело с *термометром сопротивления*, термометрическим параметром θ которого является электрическое сопротивление проводника.

V. Некоторая масса парамагнитного вещества при постоянном давлении. Здесь параметром θ является магнитная восприимчивость образца (т. е. отношение его среднего магнитного момента в единице объема к приложенному магнитному полю). Для определения этой величины можно, например, измерить самоиндукцию обмотки, намотанной на образец.

Применение термометра происходит следующим образом. Он последовательно приводится в тепловой контакт с измеряемыми системами, например, с системами A и B , и остается в контакте до установления теплового равновесия.

1. Предположим, что для обеих систем термометрический параметр термометра θ (например, длина столбика жидкости в ртутном термометре) имеет одинаковое значение. Это значит, что термометр M , находящийся в равновесии с A , будет в равновесии и с B . Из нулевого закона следует, что A и B останутся в равновесии, если их привести в тепловой контакт друг с другом.

2. Допустим, что значение термометрического параметра θ различно для обеих систем. Тогда мы можем сказать, что системы A и B , приведенные в тепловой контакт, не будут в состоянии равновесия. Чтобы показать это, допустим, что они *будут* в равновесии. Но тогда согласно нулевому закону термометр M , достигший равновесия с A , должен оказаться в равновесии и с B . Но при этом термометрический параметр θ не должен измениться после того как M придет в контакт с B , что противоречит начальным условиям *).

Рассмотрим *некоторый* термометр M с *каким-то* термометрическим параметром θ . Значение параметра θ , которое показывает термометр, находящийся в тепловом равновесии с системой A , называется *температурой системы A , измеренной с помощью данного термометрического параметра θ данного термометра M* . Из такого определения следует, что температурой может быть длина, давление, сопротивление и другие величины. Заметим, что даже если два различных термометра имеют термометрические параметры одного типа, они не дадут одного и того же значения температуры данного тела **). Далее, если температура тела C , измеренная одним термометром, оказалась равной среднему значению температур двух тел, A и B , то это утверждение не обязательно останется справедливым при использовании какого-нибудь другого термометра. Тем не менее, из нашего обсуждения следует, что определенное нами понятие о температуре допускает следующее утверждение:

Две системы, между которыми осуществлен тепловой контакт, остаются в равновесии тогда и только тогда, когда их температуры, измеренные с помощью одного и того же термометра, одинаковы.

(23)

*) Все описанные измерения могли бы выполняться и с другим термометром M' , имеющим термометрический параметр θ' . При этом существовало бы однозначное соответствие между любым значением θ и соответствующим ему значением θ' . В исключительных случаях термометр M мог бы оказаться многозначным, так что данному значению θ соответствовало бы более чем одно-единственное значение θ' другого термометра M' . Такие, отличающиеся неоднозначностью показаний термометры применяются редко, и мы не будем их рассматривать (см. задачу 4.1).

**) Например, оба термометра могут представлять собой стеклянные трубки с жидкостью, так что в обоих случаях термометрическим параметром является длина столбика жидкости. Но в одной трубке такой жидкостью может быть, например, ртуть, в другой — спирт.

Введенное здесь понятие о температуре широко применяется и оказывается весьма полезным. Оно имеет, однако, один недостаток, заключающийся в том, что температура, приписываемая телу, зависит от свойств пробного тела, которое используется в качестве термометра. С другой стороны, было бы весьма удобно использовать свойства параметра β для определения температуры. Действительно, предположим, что мы располагаем термометром M , для которого известна связь между параметром β и термометрическим параметром θ .

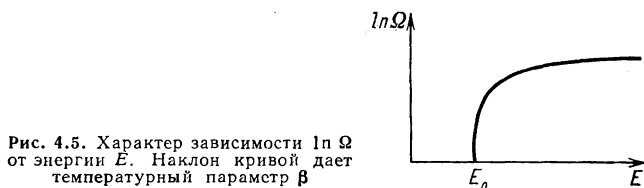


Рис. 4.5. Характер зависимости $\ln \Omega$ от энергии E . Наклон кривой дает температурный параметр β

Если этот термометр находится в тепловом контакте с некоторой системой A , то мы знаем, что в состоянии равновесия $\beta = \beta_A$. Таким образом, наш термометр будет измерять [как это следует из (9)] фундаментальное свойство системы A , а именно, величину β , характеризующую частную производную логарифма числа состояний по энергии. Предположим далее, что мы имеем другой термометр, M' , для которого также установлено соответствие между параметром β' и его термометрическим параметром θ' . Приведем этот термометр в тепловой контакт с A . Мы знаем, что в равновесии $\beta' = \beta_A$, а значит, $\beta' = \beta$, и мы приходим к следующему выводу:

Если в качестве термометрического параметра используется параметр β , то *любой* термометр, измеряющий температуру данной системы, покажет *одну и ту же* температуру. Эта температура является мерой фундаментального свойства системы: числа доступных состояний. (24)

Параметр β является поэтому особенно важным температурным параметром. В этом причина названия *термодинамическая температура*, используемого для величины $T \equiv (k\beta)^{-1}$, определяемой через β . Мы отложим до гл. 5 рассмотрение следующих вопросов: 1) практические способы нахождения числовых значений β и T по соответствующим измерениям и 2) международные соглашения о выборе числового значения величины k .

Свойства термодинамической температуры. Согласно (9) термодинамическая температура определяется следующим равенством:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \quad (25)$$

Мы знаем [см. (3.37)], что для всех обычных систем $\Omega(E)$ является крайне быстро возрастающей функцией энергии E (рис. 4.5).

Поэтому из (25) следует, что для обычных систем

$$\beta > 0, \text{ или } T > 0. \quad (26)$$

Другими словами,

Термодинамическая температура любой обычной системы положительна*).

(27)

Мы можем теперь оценить порядок термодинамической температуры системы. Формула (3.38) дает нам приближенную зависимость $\Omega(E)$ от энергии:

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f. \quad (28)$$

Здесь f — число степеней свободы рассматриваемой системы, E — энергия системы, E_0 — энергия ее основного состояния. Логарифмируя, имеем

$$\ln \Omega \sim f \ln (E - E_0) + \text{const},$$

откуда

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}. \quad (29)$$

Чтобы получить величину T , в этой формуле нужно положить $E = \bar{E}$ — средней энергии системы. Мы получаем, что для обычных систем

$$kT = \frac{1}{\beta} \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f}. \quad (30)$$

Другими словами,

Если обычная система имеет термодинамическую температуру T , то величина kT имеет порядок средней энергии (отсчитанной от энергии основного состояния), приходящейся на одну степень свободы системы.

(31)

Условие равновесия (8) между двумя системами, находящимися в тепловом контакте, требует, чтобы их термодинамические температуры были равны. Из (31) следует, что это условие, грубо говоря, эквивалентно утверждению, что полная энергия взаимодействующих систем распределяется между ними таким образом, чтобы в обеих системах средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, была одна и та же. Последнее утверждение совпадает с тем, которое мы уже использовали в наших качественных рассуждениях в п. 1.5.

*) Как уже было замечено в связи с формулой (3.38), выражение «любая обычная система» имеет в виду исключить специальные случаи, когда мы игнорируем кинетическую энергию частиц и когда магнитная энергия, обусловленная их спинами, достаточно велика.

Как меняются параметры β , или T , с изменением энергии системы? Величина β измеряет наклон кривой $\ln \Omega(E)$ относительно оси E . В подписи к рис. 4.3 мы уже обращали внимание на то, что эта кривая обращена выпуклостью вверх, так как только при этом будет выполнено физическое условие, заключающееся в том, что две системы, приведенные в тепловой контакт, имеют одно-единственное состояние максимальной вероятности. Отсюда следует, что величина $\partial\beta/\partial E$ монотонно уменьшается, и следовательно, для *любых* систем

$$\frac{\partial\beta}{\partial E} < 0. \quad (32)$$

В случае обычных систем этот результат следует также непосредственно из формулы (28), дифференцирование которой (29) дает

$$\frac{\partial\beta}{\partial E} \sim -\frac{f}{(E-E_0)^2} < 0. \quad (33)$$

Мы показали, что β уменьшается с ростом E . Но, по определению, $T \equiv (k\beta)^{-1}$ и, следовательно, термодинамическая температура растет, если β уменьшается. Таким образом, из (32) следует, что

Термодинамическая температура любой системы есть возрастающая функция ее энергии.

(34)

В математической форме

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k\beta} \right) = -\frac{1}{k\beta^2} \frac{\partial\beta}{\partial E}.$$

Имея в виду (32), мы получаем

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \quad (35)$$

Последнее неравенство позволяет нам установить общее соотношение между термодинамической температурой и направлением потока тепла. Рассмотрим две отдельные системы, A и A' , которые вначале находились в равновесии при температурах T_i и T'_i . Затем между системами был создан тепловой контакт, после чего одна из систем стала поглощать, а другая — отдавать тепло. Этот процесс продолжался до достижения равновесия, которому отвечает температура T_f . Предположим, что система A поглощала тепло и, следовательно, увеличивала свою энергию, тогда, как следует из (34), $T_f > T_i$. Соответственно система A' отдавала тепло и теряла энергию, и из (34) следует, что $T_f < T'_i$. Поэтому начальная и конечная температуры связаны неравенствами

$$T_i < T_f < T'_i.$$

Это значит, что начальная температура T_i системы A , которая поглощала тепло, меньше начальной температуры T'_i системы A' , отдававшей тепло. Мы приходим к следующему выводу:

Если любые две обычные системы находятся в тепловом контакте, то система с большей термодинамической температурой отдает тепло, а система с меньшей термодинамической температурой *) его поглощает.

(36)

Мы определим словом *горячая* систему, отдающую тепло, и словом *холодная* — систему, поглощающую тепло. Поэтому (36) эквивалентно утверждению, что *горячая система имеет более высокую температуру, чем холодная*.

4.4. Перенос небольшого количества теплоты

В предыдущем пункте мы закончили общее рассмотрение теплового взаимодействия между макроскопическими системами. Теперь мы перейдем к обсуждению нескольких простых случаев, имеющих важное значение.

Допустим, что система A , находящаяся в тепловом контакте с другой системой, поглощает небольшое количество теплоты, удовлетворяющее неравенству

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0. \quad (37)$$

Это означает, что результирующее изменение средней энергии $\Delta \bar{E} = Q$ системы A невелико по сравнению с превышением средней энергии \bar{E} над энергией основного состояния системы. При этом термодинамическая температура системы T изменится весьма незначительно. Действительно, полагая $E = \bar{E}$, мы получаем из (29) и (33) следующие оценки:

$$\Delta \beta = \frac{\partial \beta}{\partial E} Q \sim - \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} Q \sim - \frac{\beta}{\bar{E} - E_0} Q.$$

Теперь из (37) следует

$$|\Delta \beta| = \left| \frac{\partial \beta}{\partial E} Q \right| \ll \beta. \quad (38)$$

Так как $T = (k\beta)^{-1}$, или $\ln T = -\ln \beta - \ln k$, то $\Delta T/T = -\Delta \beta/\beta$, таким образом, (38) эквивалентно неравенству

$$|\Delta T| \ll T. \quad (39)$$

Мы должны сказать, что тепло Q , поглощенное системой, *мало*, если выполняется неравенство (38), т. е. если при поглощении тепла

*) В особом случае системы спинов это утверждение нуждается в пояснении, так как $T \rightarrow \pm \infty$, если $\beta \rightarrow 0$. (См. задачу 4.30.)

температура системы существенно не изменяется. Предположим, что система A поглощает малое количество теплоты. Тогда с подавляющей вероятностью начальные и конечные энергии системы равны соответственно средним значениям, \bar{E} и $\bar{E}+Q$. При поглощении этого тепла изменится также число доступных состояний $\Omega(E)$ системы A . С помощью разложения в ряд Тейлора мы находим

$$\ln \Omega(\bar{E}+Q) - \ln \Omega(\bar{E}) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) Q^2 + \dots = \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \dots$$

Мы предполагаем, что количество поглощенной теплоты Q мало. Поэтому термодинамическая температура системы A остается почти неизменной и в соответствии с (38) можно пренебречь членом, содержащим $\partial \beta / \partial E$. Таким образом, изменение величины $\ln \Omega(E)$ будет равно

$$\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial(\ln \Omega)}{\partial E} Q = \beta Q, \quad (40)$$

и мы приходим к следующему выводу: если система, находящаяся при термодинамической температуре $T = (k\beta)^{-1}$, поглощает количество теплоты Q , ее энтропия $S = k \ln \Omega$ меняется на малую величину ΔS , равную, если Q мало,

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (41)$$

Следует подчеркнуть, что даже если количество теплоты Q велико по абсолютному значению, оно может оставаться относительно малым в смысле неравенства (37) или (39), так что выражение (41) будет еще справедливо. Если количество поглощенной теплоты действительно бесконечно малая величина, мы можем обозначить ее dQ , и тогда бесконечно малое изменение энтропии будет равно

$$dS = dQ/T. \quad (42)$$

Заметим, что величина dQ является просто бесконечно малой, тогда как величина dS представляет собой дифференциал, т. е. бесконечно малую *разность* энтропий системы A в ее конечном и начальном состояниях.

Если осуществить тепловой контакт между системой A и любой системой B , которая существенно меньше A , то количество теплоты, поглощенное системой A , всегда будет очень мало в смысле, определяемом неравенствами (37) или (39). Действительно, даже самое большое количество теплоты Q , которое система A сможет взять у B , будет порядка полной энергии системы B (за вычетом энергии основного состояния). Но даже эта энергия много меньше разности $\bar{E} - E_0$ для самой системы A . Мы говорим, что система A действует как *тепловой резервуар* (или *тепловая баня*) по отношению к другим

системам, если она достаточно велика для того, чтобы тепловое взаимодействие с другими системами практически не изменило ее температуры. И в этом случае равенство (41), связывающее изменение энтропии ΔS теплового резервуара с поглощенным теплом Q , остается справедливым.

4.5. Система в контакте с тепловым резервуаром

Большинство встречающихся на практике систем не изолированы. Они могут обмениваться теплом со своим окружением. Если такая система мала по сравнению с окружающей ее средой, она может рассматриваться как система, находящаяся в тепловом контакте с тепловым резервуаром, каким является все окружение этой системы. (Например, любой предмет в комнате, скажем, стол, находится в тепловом контакте с резервуаром тепла, состоящим из комнаты с ее полом, потолком, мебелью, воздухом и т. п.) В этом разделе мы будем иметь дело с относительно малой системой A в контакте с тепловым резервуаром A' . Нас будет интересовать следующий вопрос: какова вероятность P_r того, что в состоянии равновесия мы обнаружим систему A в состоянии r , обладающем энергией E_r ?

Этот вопрос имеет весьма общий характер и ответ на него чрезвычайно важен. Заметим, что в нашем рассуждении системой A может быть любая система, число степеней свободы которой гораздо меньше, чем у теплового резервуара A' . Системой A может быть любая относительно малая *макроскопическая* система (например, если кусок меди погружен в озеро, последнее является тепловым резервуаром). С другой стороны, системой A может быть и любая *микроскопическая* система, если только она может быть идентифицирована *). (Например, если атом помещен в определенном месте решетки твердого тела, то последнее будет являться тепловым резервуаром.)

Чтобы подсчитать число состояний теплового резервуара A' , мы опять разделим шкалу энергии на небольшие фиксированные интервалы δE и обозначим через $\Omega'(E')$ число доступных состояний системы A' , когда ее энергия равна E' (т. е. лежит в интервале от E' до $E' + \delta E$). (Мы предполагаем, что интервал δE гораздо меньше расстояния между уровнями энергии A' , но достаточно велик, чтобы содержать много возможных состояний резервуара A' .) Чтобы получить ответ на интересующий нас вопрос о вероятности P_r нахождения системы в состоянии r , достаточно применить рассуждения п. 4.1. Закон сохранения энергии требует, чтобы энергия системы A и резервуара A' оставалась постоянной величиной. Обозначая эту полную энергию через E^* , имеем

$$E' = E^* - E_r. \quad (43)$$

Но если система A находится в одном определенном состоянии r , то число доступных состояний всей системы A^* просто равно числу

*) Последнее замечание существенно, так как при квантовомеханическом описании не всегда возможно отождествить данную частицу среди других не отличимых от нее частиц.

состояний $\Omega'(E^* - E_r)$, доступных A' . Из нашего основного статистического постулата следует, однако, что изолированную систему A^* можно с равной вероятностью обнаружить в любом из ее доступных состояний. Поэтому вероятность осуществления ситуации, когда система A находится в состоянии r , просто пропорциональна числу доступных состояний системы A^* , когда A находится в состоянии r :

$$P_r \propto \Omega'(E^* - E_r). \quad (44)$$

До сих пор наши рассуждения имели весьма общий характер. Теперь мы используем то обстоятельство, что система A гораздо меньше резервуара A' . Это значит, что интересующая нас энергия E_r удовлетворяет следующему неравенству:

$$E_r \ll E^*. \quad (45)$$

Мы получим хорошее приближение для (44), разлагая медленно меняющийся логарифм $\Omega'(E')$ около значения $E' = E^*$. Аналогично (40), мы получаем для теплового резервуара

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] E_r = \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r, \quad (46)$$

где

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] \quad (47)$$

равно значению производной при фиксированной энергии $E' = E^*$. Эта величина $\beta = (kT)^{-1}$ является постоянным температурным параметром *теплового резервуара* A' . Теперь из (46) мы получаем

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*) e^{-\beta E_r}. \quad (48)$$

Величина $\Omega'(E^*)$ является постоянной, не зависящей от r , поэтому вероятность (44) равна

$$P_r = C e^{-\beta E_r}, \quad (49)$$

где C — константа, не зависящая от r .

Займемся теперь изучением физического смысла результатов (44) и (49). Если система A находится в определенном состоянии r , то резервуар A' может быть в любом из большого числа состояний $\Omega'(E^* - E_r)$, доступных ему в этих условиях. Но мы знаем, что число доступных теплового резервуару состояний $\Omega'(E')$ обычно является быстро возрастающей функцией его энергии E' [т. е. β в (47) обычно положительно]. Допустим, что мы хотим сравнить вероятности нахождения системы A в *любых* двух состояниях, энергии которых различны. Если система A находится в состоянии с большой энергией, то из закона сохранения энергии следует, что на долю резервуара приходится соответственно меньшая энергия; поэтому число доступных состояний резервуара заметным образом уменьшается. В соответствии с этим уменьшением вероятность осуществления такой ситуации также уменьшается. Экспоненциаль-

ная зависимость P_r от E_r в формуле (49) выражает результат этих рассуждений в математической форме.

Пример 2. Поясним приведенные выше рассуждения простым примером. Рассмотрим систему A , некоторые уровни энергии которой показаны на верхней

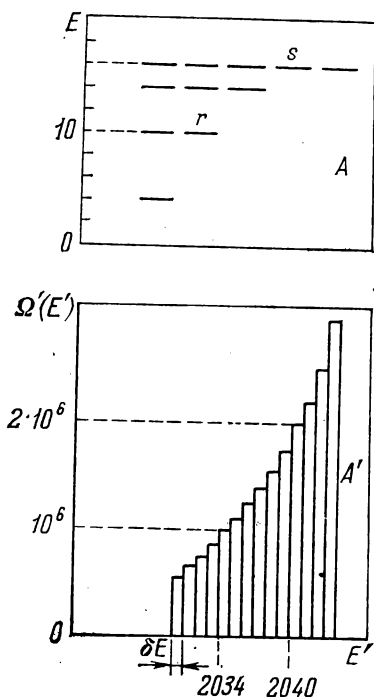


Рис. 4.6. Схема доступных состояний некоторой системы A и специального (очень маленького) теплового резервуара A' . На верхней части рисунка показаны уровни энергии для нескольких состояний системы A , на нижней — число доступных состояний $\Omega'(E')$ системы A' в зависимости от ее энергии E' . Энергия измерена в произвольных единицах

части рис. 4.6, и значительно большую систему A' . Шкала энергии системы A' разделена на равные интервалы $\delta E=1$, а число доступных состояний в каждом интервале $\Omega'(E')$ показано в нижней части рис. 4.6. Предположим, что система A находится в тепловом равновесии с резервуаром A' и что полная энергия E^* составной системы A^* равна $E^*=2050$ единицам. Допустим, что A находится в одном из состояний r , энергия которых $E_r=10$ единицам. Энергия резервуара в этом случае будет равна 2040 единицам и соответственно этому значению энергии резервуар может находиться в любом из $2 \cdot 10^6$ доступных состояний. В ансамбле из большого числа изолированных систем A^* (состоящем из систем A и A') число состояний, когда система A находится в состоянии r , будет пропорционально $2 \cdot 10^6$. Предположим теперь, что система A находится в состоянии s , энергия которого $E_s=16$ единицам. Тогда энергия резервуара будет равна $E=2034$ единицам и соответственно система может находиться в любом из $1 \cdot 10^6$ возможных состояний. В ансамбле систем число случаев, когда A будет обнаружено в состоянии s , будет пропорционально 10^6 и будет составлять только половину от числа случаев, когда A находится в состоянии r , имеющем меньшую энергию.

Выражение для вероятности (49) является весьма общим результатом, имеющим огромное значение в статистической физике. Экспоненциальный множитель $e^{-\beta E_r}$ называется *множителем Больц-*

мана; соответствующее распределение вероятностей (49) называется *каноническим распределением*. Ансамбль систем, находящийся в контакте с тепловым резервуаром известной температуры T [эти системы распределены по своим возможным состояниям в соответствии с (49)], называется *каноническим ансамблем*.

Постоянная C в (49) может быть легко определена из условия нормировки, которое заключается в том, что вероятность обнаружить систему в любом из возможных состояний равна 1:

$$\sum_r P_r = 1. \quad (50)$$

Здесь сумма распространяется на все возможные состояния A , независимо от энергии. Имея в виду (49), мы получаем из этого

условия

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1.$$

Теперь мы можем записать (49) в более явном виде:

$$P_r = e^{-\beta E_r} / \sum_r e^{-\beta E_r}. \quad (51)$$

Зная распределение вероятностей (49), легко вычислить средние значения различных параметров, характеризующих систему A , находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при температуре $T = (k\beta)^{-1}$. Действительно, обозначим через y некоторую физическую величину, значение которой в состоянии r равно y_r . Тогда среднее значение величины y равно

$$\bar{y} \equiv \sum P_r y_r = \sum e^{-\beta E_r} y_r / \sum_r e^{-\beta E_r}, \quad (52)$$

где суммирование производится по всем состояниям r системы A .

Замечания для случая, когда система A макроскопическая. Формула (49), имеющая фундаментальное значение, дает вероятность P_r нахождения системы A в некотором одном состоянии r с энергией E_r . Чтобы найти вероятность $P(E)$ обнаружить систему A в небольшом интервале энергий от E до $E + \delta E$, необходимо просуммировать вероятности для всех состояний r , энергии которых лежат в интервале $E < E_r < E + \delta E$, т. е.

$$P(E) = \sum'_r P_r,$$

где штрих при знаке суммы указывает на то, что суммирование производится по состояниям с близкими энергиями, заключенными в указанном интервале. Из формулы (49) следует, что в этом случае вероятность P_r , пропорциональная $e^{-\beta E}$, будет почти одинаковой для всех этих состояний. Поэтому интересующую нас вероятность $P(E)$ можно получить простым умножением вероятности нахождения A в одном из указанных состояний на число $\Omega(E)$ таких состояний в интервале энергии $E, E + \delta E$. Имеем, таким образом,

$$P(E) = C \Omega(E) e^{-\beta E}. \quad (53)$$

Если A — макроскопическая система (хотя и много меньшая, чем A'), то $\Omega(E)$ — быстро возрастающая функция энергии. Множитель $e^{-\beta E}$ быстро уменьшается с ростом энергии. Поэтому вероятность (53) имеет максимум, который тем острее, чем больше система A , т. е. быстрее $\Omega(E)$ растет с увеличением энергии (рис. 4.7). Мы опять приходим к тем же выводам, которые были получены в п. 4.1 для макроскопической системы.

Если находящаяся в контакте с тепловым резервуаром система является макроскопической, то относительные флуктуации ее энергии E настолько малы, что энергия системы практически всегда равна среднему значению энергии \bar{E} . С другой стороны, если устранить тепловой контакт системы с резервуаром и сделать ее термически изолированной, ее энергия вообще не будет флуктуировать. Различие обеих ситуаций настолько мало, что не имеет практического значения, в частности, средние значения всех физических параметров системы (таких, например, как среднее давление или средний магнитный момент) в обоих случаях совпадают. Поэтому эти средние могут быть вычислены двумя различными способами.

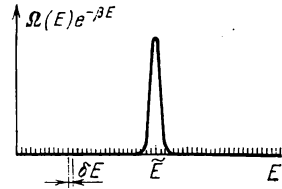


Рис. 4.7. Схема, показывающая зависимость функции $\Omega(E)e^{-\beta E}$ от энергии E для макроскопической системы, находящейся в контакте с тепловым резервуаром

1. Можно рассматривать изолированную макроскопическую систему, энергия которой фиксирована и находится в узком интервале от E до $E + \delta E$.

2. Можно вести расчет для системы, находящейся в тепловом контакте с тепловым резервуаром такой температуры, что средняя энергия \bar{E} системы равна E . Заметим, что второй способ упрощает вычисления, так как применение канонического распределения сводит вычисление средних значений к суммированию в (52) по всем состояниям без ограничений, тогда как подсчет числа состояний $\Omega(E)$, лежащих в заданном интервале энергий, является существенно более трудной задачей.

4.6. Парамагнетизм

Каноническое распределение можно использовать для решения ряда задач, представляющих большой физический интерес. В качестве первого применения мы исследуем магнитные свойства вещества, помещенного в магнитное поле \mathbf{B} и содержащего в единице объема N_0 магнитных атомов. Мы рассмотрим особенно простой случай, когда спин каждого атома равен $1/2$. Пусть магнитный момент атома равен μ_0 . При квантовомеханическом описании магнитный момент каждого атома может быть направлен либо «вверх» (т. е. параллельно внешнему полю), либо «вниз» (антипараллельно полю).

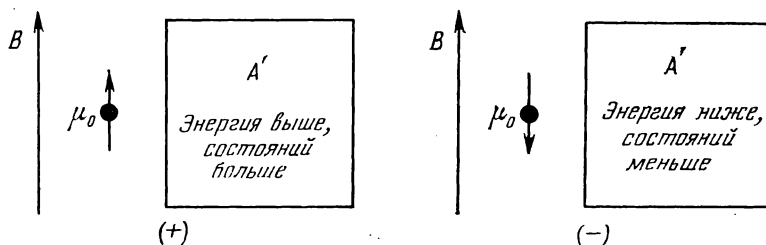


Рис. 4.8. Атом со спином $1/2$ в тепловом контакте с тепловым резервуаром A' . Когда магнитный момент атома направлен вверх, его энергия на $2\mu_0 B$ меньше энергии при противоположном направлении магнитного момента. Соответственно энергия теплового резервуара в первом случае на $2\mu_0 B$ больше его энергии во втором случае. Большей энергии резервуара отвечает большее число состояний, поэтому ситуация, соответствующая магнитному моменту, направленному вверх, осуществляется с большей вероятностью, чем ситуация с противоположным направлением магнитного момента

Вещество называется *парамагнитным*, если его магнитные свойства обусловлены ориентацией индивидуальных магнитных моментов. Допустим, что вещество находится при термодинамической температуре T . Нас интересует *среднее* значение $\bar{\mu}$ составляющей магнитного момента любого из атомов вдоль направления магнитного поля \mathbf{B} .

Предположим, что взаимодействие каждого магнитного момента со всеми остальными атомами вещества невелико. В частности, допустим, что расстояние между атомами настолько велико, что можно пренебречь магнитным полем, которое данный атом создает в местах расположения соседних атомов. При этих предположениях мы можем сосредоточить внимание на отдельном атоме, рассматривая его как малую систему, а остальные атомы вещества — как теп-

ловой резервуар, находящийся при термодинамической температуре T^*).

Обозначим два возможных состояния каждого атома: через (+) — магнитный момент направлен вверх и (—) — магнитный момент направлен вниз, и рассмотрим их одно за другим (рис. 4.8).

В состоянии (+) магнитный момент атома параллелен полю, так что $\mu = \mu_0$. Магнитная энергия атома при этом равна $\epsilon_+ = -\mu_0 B$. Каноническое распределение (49) дает следующее значение вероятности P_+ нахождения атома в этом состоянии,

$$P_+ = C e^{-\beta \epsilon_+} = C e^{\beta \mu_0 B}, \quad (54)$$

где C — постоянная, а $\beta = (kT)^{-1}$. Это состояние с наименьшей энергией и поэтому в нем атом находится с наибольшей вероятностью.

В состоянии (—) магнитный момент атома антипараллелен полю и поэтому $\mu = -\mu_0$, а энергия атома равна $\epsilon_- = +\mu_0 B$. Вероятность P_- найти атом в таком состоянии равна

$$P_- = C e^{-\beta \epsilon_-} = C e^{-\beta \mu_0 B}. \quad (55)$$

Это состояние обладает более высокой энергией и найти атом в таком состоянии менее вероятно (рис. 4.9).

Постоянную C легко найти из условия нормировки, заключающегося в том, что с вероятностью, равной 1, атом находится либо в состоянии (—), либо в состоянии (+). Имеем

$$P_+ + P_- = C (e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}) = 1,$$

откуда

$$C = \frac{1}{e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}}. \quad (56)$$

Атом с большей вероятностью находится в состоянии (+), где его магнитный момент параллелен полю B , поэтому *средний* магнитный момент атома $\bar{\mu}$ должен быть направлен по полю. Из формул (54) и (55) следует, что параметром, характеризующим ориентацию магнитного момента, является величина

$$\omega \equiv \beta \mu_0 B = \mu_0 B / kT, \quad (57)$$

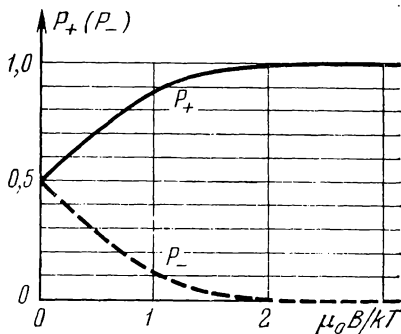


Рис. 4.9. Зависимость вероятности P_+ (P_-) того, что магнитный момент μ_0 направлен параллельно (антипараллельно) внешнему магнитному полю B при данной температуре T

*) Такое рассмотрение предполагает возможность однозначно идентифицировать отдельный атом. Для этого необходимо, чтобы атомы занимали определенные места в решетке твердого тела или образовывали разреженный газ, где расстояние между атомами велико. В достаточно плотном газе атомы сблизятся настолько, что квантовомеханическое описание лишит нас возможности идентифицировать отдельный атом. В этом случае нужно рассмотреть более сложную картину явления, заключающегося в том, что весь газ в целом является небольшой макроскопической системой, находящейся в контакте с тепловым резервуаром.

равная отношению магнитной энергии $\mu_0 B$ к параметру kT , характеризующему энергию теплового движения. Очевидно, что если T очень велико (т. е. $\omega \ll 1$), то вероятности того, что магнитный момент атома направлен по полю или против поля, мало отличаются друг от друга. В этом случае магнитный момент ориентирован почти случайно и $\bar{\mu} \approx 0$. В противоположном случае, если T очень мало (т. е. $\omega \gg 1$), ориентация по полю значительно более вероятна, чем ориентация против поля. В этом случае $\bar{\mu} \approx \mu_0$.

Всем этим качественным рассуждениям легко придать математическую форму, если вычислить среднее значение $\bar{\mu}$. Мы находим

$$\bar{\mu} \equiv P_+ \cdot (\mu_0) + P_- \cdot (-\mu_0) = \mu_0 \frac{e^{\beta \mu_0 B} - e^{-\beta \mu_0 B}}{e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}}. \quad (58)$$

Этот результат можно записать в виде

$$\bar{\mu} = \mu_0 \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right), \quad (59)$$

если воспользоваться определением гиперболического тангенса

$$\operatorname{th} w \equiv (e^w - e^{-w}) / (e^w + e^{-w}). \quad (60)$$

Таким образом, средний магнитный момент единицы объема вещества (эта величина называется *намагниченностью*) направлен по магнитному полю. Намагниченность \bar{M}_0 равна

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu}, \quad (61)$$

где N_0 — число магнитных атомов в единице объема.

Легко показать, что свойства $\bar{\mu}$, полученные выше для двух крайних случаев (малые и большие T), с помощью качественных рассуждений следуют из общей формулы (58). Если $\omega \ll 1$, то $e^w = 1 + w + \dots$ и $e^{-w} = 1 - w + \dots$. Поэтому

$$\text{для } \omega \ll 1 \quad \operatorname{th} w = \frac{(1 + w + \dots) - (1 - w + \dots)}{2} = w.$$

В другом случае, когда $\omega \gg 1$, $e^w \gg e^{-w}$ и

$$\text{для } \omega \gg 1 \quad \operatorname{th} w = 1.$$

Таким образом, из (59) мы получаем значение магнитных моментов в двух крайних случаях:

$$\text{для } \mu_0 B \ll kT \quad \bar{\mu} = \mu_0 (\mu_0 B / kT) = \mu_0^2 B / kT; \quad (62)$$

$$\text{для } \mu_0 B \gg kT \quad \bar{\mu} = \mu_0. \quad (63)$$

Если $\mu_0 B \ll kT$, величина $\bar{\mu}$ очень мала. Из (62) следует, что $\bar{\mu}$ меньше своего максимального значения μ_0 в $\mu_0 B / kT$ раз. Заметим, что в этом предельном случае $\bar{\mu}$ пропорционально магнитному полю B и обратно пропорционально температуре T . Из формул

(61) и (62) мы получаем намагниченность

$$\text{для } \mu_0 B \ll kT \quad \bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} = N_0 \mu_0^2 B / kT \equiv \chi B, \quad (64)$$

где χ — не зависящий от B коэффициент пропорциональности, называемый *магнитной восприимчивостью вещества* *). Мы имеем, таким образом, значение магнитной восприимчивости, выраженное через макроскопические величины,

$$\chi = N_0 \mu_0^2 / kT. \quad (65)$$

Факт обратной пропорциональности магнитной восприимчивости и температуры называется *законом Кюри*.

Если $\mu_0 B \gg kT$, то средний магнитный момент близок к своему максимальному возможному значению μ_0 . Соответственно намагниченность равна

$$\text{для } \mu_0 B \gg kT \quad \bar{M}_0 = N_0 \mu_0. \quad (66)$$

Это максимальное значение намагниченности не зависит ни от величины магнитного поля B , ни от температуры T . На рис. 4.10 показана зависимость намагниченности от B и T в общем случае.

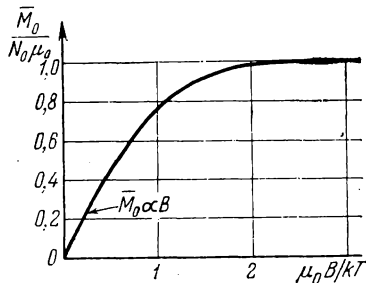


Рис. 4.10. Зависимость относительной намагниченности от магнитного поля B и температуры T в случае слабо взаимодействующего атома со спином $1/2$ и магнитным моментом μ_0

4.7. Средняя энергия идеального газа

Рассмотрим газ, состоящий из N одинаковых молекул с массой m и заключенный в сосуд со сторонами L_x , L_y и L_z . Допустим, что газ разрежен, т. е. что число молекул N в объеме $V = L_x L_y L_z$ достаточно мало для того, чтобы среднее расстояние между молекулами можно было считать большим. В этом случае возможны следующие упрощения:

1. Среднее значение потенциальной энергии взаимодействия между молекулами во много раз меньше среднего значения кинетической энергии молекул. (Такой газ мы называем *идеальным*.)

2. Каждую отдельную молекулу можно считать объектом, который может быть отождествлен, несмотря на полную неразличимость молекул. (Это значит, что газ *невыврожден* **).)

*) Обычно магнитная восприимчивость определяется с помощью магнитного поля H следующим образом: $\chi \equiv M_0 / H$. Мы предполагали, что концентрация магнитных атомов мала, поэтому с очень хорошим приближением $H = B$.

**) Последнее утверждение основано на том, что дебройлевская длина волны молекулы значительно меньше среднего расстояния между молекулами. Если такое условие не выполняется, то законы квантовой механики не позволяют рассматривать отдельную молекулу, и в этом случае необходимо квантовомеханическое рассмотрение системы, состоящей из неразличимых частиц. (Такой газ называется *вырожденным*, он подчиняется либо так называемой статистике Бозе — Эйнштейна, либо статистике Ферми — Дирака.)

Мы будем считать газ настолько разреженным, что оба эти упрощения справедливы *).

Предположим, что газ находится в равновесии при термодинамической температуре T . Если условие (2) выполнено, мы можем сосредоточить свое внимание на какой-то одной молекуле и рассматривать ее как малую систему, находящуюся в тепловом контакте с резервуаром (при температуре T), каким являются все остальные молекулы газа. Вероятность найти нашу молекулу в каком-нибудь квантовом состоянии r , энергия которого ϵ_r , определяется каноническим распределением (49) или (51):

$$P_r = e^{-\beta \epsilon_r} / \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}, \text{ где } \beta \equiv 1/kT. \quad (67)$$

Условие (1) разрешает нам пренебречь энергией взаимодействия молекулы со всеми остальными молекулами при вычислении энергии.

Рассмотрим в качестве примера особенно простой случай *одноатомного газа* [например, гелий (He) или аргон (Ar)]. Энергия атома в этом случае просто равна его кинетической энергии. Каждое возможное квантовое состояние атома определяется тремя квантовыми числами (n_x, n_y, n_z), и его энергия равна [см. равенство (3.15)]

$$\epsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (68)$$

Вероятность нахождения атома в любом из таких состояний определяется формулой (67).

Рассмотрим теперь более сложный случай *многоатомного газа* [например, кислород (O_2) или метан (CH_4)], молекула которого состоит из двух или более атомов. Энергия такого газа равна

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon^{(i)}. \quad (69)$$

В этой формуле $\epsilon^{(k)}$ означает энергию поступательного движения центра масс молекулы, а $\epsilon^{(i)}$ — внутримолекулярная энергия, связанная с вращением и колебанием атомов относительно центра масс. Центр масс молекулы движется подобно простой одиночной частице, масса которой равна массе молекулы. Поэтому поступательное движение молекулы опять определяется тремя квантовыми числами (n_x, n_y, n_z), а кинетическая энергия ее поступательного движения равна выражению (68). Состояния внутримолекулярного движения определяются одним или несколькими квантовыми числами (обозначим все эти числа через n_i), описывающими вращательное и колебательное внутримолекулярное движение;

*) Условие (2) выполняется практически для всех обычных газов. Условие его применимости будет рассмотрено в конце п. 6.3. Если мы будем увеличивать плотность газа (т. е. делать его менее разреженным), то условие (1) начнет нарушаться гораздо раньше, чем условие (2). Однако если взаимодействие между молекулами очень мало, газ может удовлетворять условию (1), т. е. быть идеальным, но условие (2) будет нарушено.

энергия $\epsilon^{(i)}$ зависит от этих чисел n_i . Данное квантовое состояние r молекулы определяется теперь набором квантовых чисел (n_x, n_y, n_z, n_i) и мы можем написать следующее выражение для энергии молекулы:

$$\epsilon_r = \epsilon^{(k)}(n_x, n_y, n_z) + \epsilon^{(i)}(n_i). \quad (70)$$

Заметим, что поступательное движение молекул ограничено стенками сосуда; поэтому $\epsilon^{(k)}$ зависит от геометрических размеров L_x, L_y, L_z , как это видно из (68). С другой стороны, наличие стенок не может влиять на внутримолекулярное движение атомов, поэтому $\epsilon^{(i)}$ не будет зависеть от размеров сосуда, т. е.

$$\epsilon^{(i)} \text{ не зависит от } L_x, L_y, L_z. \quad (71)$$

Вычисление средней энергии. Если молекула имеет вероятность P_r быть в состоянии с энергией ϵ_r , то средняя энергия молекулы равна

$$\bar{\epsilon} = \sum_r P_r \epsilon_r = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r / \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}. \quad (72)$$

Мы воспользовались для вероятности P_r каноническим распределением (67), а суммирование в (72) производили по всем возможным состояниям молекул. Формулу (72) можно сильно упростить, если воспользоваться тем, что сумма в числителе может быть выражена через сумму, стоящую в знаменателе. Действительно,

$$\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \epsilon_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}.$$

Мы воспользовались здесь тем, что производная от суммы равна сумме производных от каждого слагаемого суммы. Используя для знаменателя (72) обычное сокращение

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}, \quad (73)$$

мы находим, что выражение (72) для средней энергии принимает вид

$$\bar{\epsilon} = - \frac{\partial Z / \partial \beta}{Z} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta},$$

или

$$\boxed{\bar{\epsilon} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.} \quad (74)$$

Мы видим, что для определения средней энергии $\bar{\epsilon}$ достаточно вычислить сумму Z по формуле (73). (Сумма Z , распространенная на все состояния молекулы, называется *статистической суммой*.)

Уровни энергии одноатомного газа определяются формулой (68), в соответствии с которой сумма Z имеет вид *)

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right], \quad (75)$$

где тройное суммирование производится по всем возможным значениям n_x , n_y и n_z . [Каждое число n_i пробегает все целые значения от 0 до ∞ в соответствии с (3.14).] Экспоненциальная функция может быть выражена в виде произведения трех экспонент:

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] = \\ = \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right) \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \end{aligned}$$

где величины n_x , n_y и n_z появляются только в первом, втором и третьем множителях соответственно. Поэтому сумма (75) разбивается на произведение трех сумм,

$$Z = Z_x Z_y Z_z, \quad (76)$$

где

$$Z_x \equiv \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right), \quad (77a)$$

$$Z_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right), \quad (77б)$$

$$Z_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (77в)$$

Нам осталось вычислить одну из этих сумм, например Z_x . Это легко сделать, если иметь в виду, что сосуд имеет макроскопические размеры и поэтому коэффициент при n_x^2 в (77а) очень мал, если β не крайне велико (т. е. если температура T не крайне мала). В этом случае соседние члены в сумме (77а) очень мало отличаются друг от друга и с хорошим приближением мы можем заменить суммирование интегрированием (рис. 4.11). Считая член суммы функцией n_x (рассматривая это число как непрерывную переменную, определенную и для нецелых значений), мы получаем следующее значение суммы:

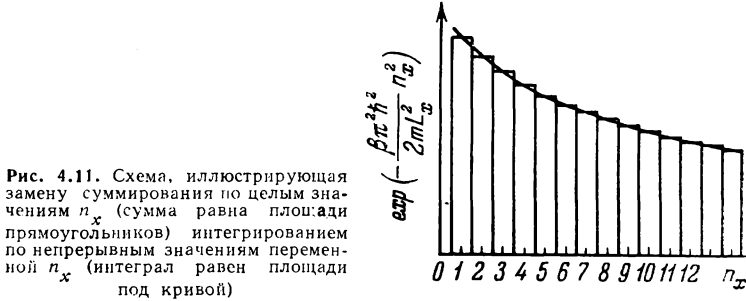
$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp \left(-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right) dn_x = \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \frac{L_x}{\pi \hbar} \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du, \quad (78)$$

*) Вместо того чтобы писать сложные выражения в показателе степени e , мы используем здесь стандартное обозначение $\exp u = e^u$ для экспоненциальной функции.

где

$$u \equiv \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{1/2} \frac{\pi \hbar}{L_x} n_x, \quad n_x = \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2} \frac{L_x}{\pi \hbar} u. \quad (79)$$

Нижний предел в последнем интеграле (78) взят равным 0. Это можно делать без заметной ошибки, так как коэффициент при n_x



в (79) крайне мал. Последний определенный интеграл в (78) представляет собой число, так что (78) имеет вид

$$Z_x = b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}, \quad (80)$$

где b — некоторая константа, зависящая от массы молекулы *). Соответствующие выражения для Z_y и Z_z аналогичны (80), и из (76) мы получаем

$$Z = \left(b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}\right) \left(b \frac{L_y}{\beta^{1/2}}\right) \left(b \frac{L_z}{\beta^{1/2}}\right),$$

или

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}, \quad \text{где } V \equiv L_x L_y L_z. \quad (81)$$

Соответственно мы получаем

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b. \quad (82)$$

Наши вычисления завершены. Действительно, (74) дает нам возможность получить значение средней энергии молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = - \left(- \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\beta} \right),$$

*) Укажем, что последний интеграл в (78) равен $\sqrt{\pi}/2$ [см. (М. 21)], поэтому $b = (m/2\pi)^{1/2} \hbar^{-1}$.

и мы приходим к выводу, имеющему большое значение:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{для одноатомной молекулы} \\ \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT. \end{array} \right. \quad (83)$$

Мы приходим также к выводу, что средняя кинетическая энергия молекулы не зависит от размеров сосуда; она пропорциональна термодинамической температуре T газа.

Если молекулы газа многоатомны, то из (69) следует, что средняя энергия молекулы равна

$$\epsilon = \overline{\epsilon^{(k)}} + \overline{\epsilon^{(i)}} = \frac{3}{2} kT + \overline{\epsilon^{(i)}}(T), \quad (84)$$

так как средняя кинетическая энергия поступательного движения центра тяжести молекулы опять равна $(3/2) kT$. Как следует из (71), средняя энергия $\overline{\epsilon^{(i)}}$ внутримолекулярного движения не зависит от размеров сосуда и поэтому может зависеть только от термодинамической температуры T .

Мы имеем дело с идеальным газом, взаимодействием между молекулами которого можно пренебречь. Полная средняя энергия такого газа будет просто пропорциональна числу молекул:

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon}. \quad (85)$$

Таким образом, даже в общем случае идеального газа, состоящего из многоатомных молекул, его средняя энергия не зависит от размеров сосуда и определяется исключительно термодинамической температурой:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{для идеального газа} \\ \bar{E} = \bar{E}(T), \\ \text{независимо от размеров сосуда.} \end{array} \right. \quad (86)$$

Этот результат физически понятен. Кинетическая энергия поступательного движения и энергия внутримолекулярного движения не зависят от расстояния между молекулами. Поэтому изменение размеров сосуда (при постоянной термодинамической температуре T) не меняет эти энергии, следовательно, остается неизменной и энергия \bar{E} . Для неидеального газа этот вывод перестает быть справедливым. Действительно, при достаточно большой плотности газа среднее расстояние между молекулами может оказаться настолько малым, что средняя потенциальная энергия взаимодействия между молекулами приобретает заметное значение. Изменение размеров сосуда (при фиксированной температуре T)

приведет к изменению среднего расстояния между молекулами; соответственно изменится средняя *потенциальная* энергия межмолекулярного взаимодействия, которая входит в среднюю энергию \bar{E} газа.

4.8. Среднее давление идеального газа

Среднее давление (т. е. средняя сила, приходящаяся на единицу поверхности), оказываемое газом на стенки сосуда, в котором он находится, является экспериментально легко измеримой величиной. Поэтому особенно интересно вычислить среднее давление для случая идеального газа. Обозначим через F силу в направлении x ,

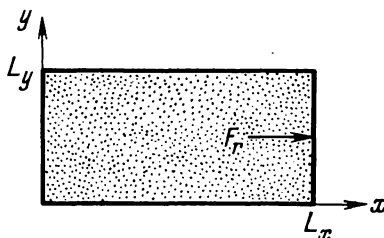


Рис. 4.12. Идеальный газ в сосуде. Молекула, находящаяся в состоянии r , действует на правую стенку сосуда с силой, проекция которой на ось x равна F_r .

создаваемую одной молекулой на правой стенке сосуда, в котором находится идеальный газ. Обозначим через F_r эту силу для молекулы, находящейся в некотором квантовом состоянии r с энергией ϵ_r (рис. 4.12). Сила F_r связана с энергией ϵ_r . Действительно, допустим, что правая стенка сосуда очень медленно сместилась вправо на величину dL_x . В этом процессе молекула совершает над газом работу $F_r dL_x$, которая равна уменьшению энергии молекулы. Имеем

$$F_r dL_x = -d\epsilon_r, \quad F_r = -\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x}. \quad (87)$$

Мы пишем частную производную, чтобы обратить внимание на то, что в наших рассуждениях размеры L_y и L_z остаются постоянными.

Чтобы найти *среднюю* силу, с которой молекула действует на стенку, необходимо усреднить силу F_r по всем возможным квантовым состояниям молекулы,

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \left(-\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \right) / \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}. \quad (88)$$

В этой формуле мы воспользовались каноническим распределением для вероятности P_r . Формулу (88) можно упростить, так как сумму в числителе и в этом случае можно выразить через сумму, стоящую в знаменателе. Действительно,

$$-\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} = -\sum_r \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial L_x} (e^{-\beta \epsilon_r}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right).$$

Используя введенную выше функцию (73), мы получим для (88)

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial L_x},$$

или

$$\boxed{\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}.} \quad (89)$$

Чтобы применить эту общую формулу, нам следует воспользоваться выражением (82) для $\ln Z$ в случае одноатомного газа. Вспоминая, что $V = L_x L_y L_z$, мы получим после дифференцирования

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x},$$

или

$$\boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}.} \quad (90)$$

В случае многоатомной молекулы мы имеем с помощью (70) и (87) следующее выражение для силы:

$$F_r = - \frac{\partial}{\partial L_x} (\epsilon_r^{(k)} + \epsilon_r^{(i)}) = - \frac{\partial \epsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}.$$

Мы воспользовались тем фактом [см. (71)], что внутримолекулярная энергия $\epsilon_r^{(i)}$ не зависит от размера L_x сосуда. Поэтому для вычисления силы F_r достаточно иметь выражение для энергии, связанной с поступательным движением центра масс молекулы. Таким образом, проделанные выше вычисления, основанные на знании энергии поступательного движения, остаются справедливыми для многоатомной молекулы, и формула (90) силы \bar{F} является совершенно общим результатом.

Мы рассматриваем идеальный газ, т. е. предполагаем, что молекулы движутся в сосуде, не оказывая влияния друг на друга. Поэтому *полное* значение силы, нормальной к правой стенке (т. е. действующей в направлении x), мы получим, умножая среднюю силу, развиваемую одной молекулой, на число N молекул газа. Разделив полученный результат на площадь стенки $L_y L_z$, мы получим среднее давление, оказываемое газом на стенку. Таким образом, с помощью формулы (90) получаем

$$\bar{p} = \frac{N\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{kT}{L_x} = \frac{N}{V} kT.$$

Отсюда следует:

$$\boxed{\bar{p}V = NkT,} \quad (91)$$

или

$$\bar{p} = nkT, \quad (92)$$

где $V = L_x L_y L_z$ — объем сосуда, а $n \equiv N/V$ — число молекул в единице объема. Заметим, что в формуле (92) нет никаких указаний на стенку, с которой мы имели дело в приведенных выше расчетах *). Точно такой же результат был бы получен для среднего давления газа на *любую* стенку **).

Обсуждение. Имеющим важное значение формулам (91) и (92) можно придать другой вид. Сведения о полном числе молекул N мы обычно получаем из макроскопических измерений числа ν молей газа в сосуде. Так как, по определению, число молекул в одном моле равно постоянной Авогадро N_A , то $N = \nu N_A$. Поэтому формулу (91) можно записать в виде

$$\bar{p}V = \nu RT, \quad (93)$$

если ввести новую постоянную R :

$$R \equiv N_A k, \quad (94)$$

которая носит название *газовой постоянной*.

Выражение, связывающее давление, объем и температуру вещества, находящегося в равновесии, называется *уравнением состояния* этого вещества (рис. 4.13). Поэтому уравнения (91) — (93) являются различными формами уравнения состояния идеального газа. Это уравнение состояния, полученное нами теоретически, дает возможность делать некоторые важные выводы:

1. Если некоторое количество газа, достаточно разреженного, чтобы считаться идеальным, находится при постоянной температуре,

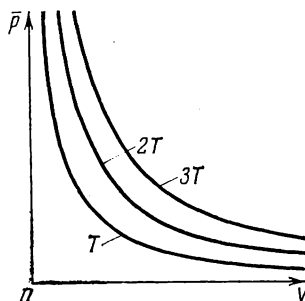


Рис. 4.13. Зависимость среднего давления \bar{p} идеального газа от объема V при температурах T , $2T$ и $3T$

*) Напомним, что элементарный (и полностью макроскопический) анализ сил, действующих в жидкости, находящейся в равновесии, показывает, что давление на любой элемент поверхности жидкости одинаково (если пренебречь силой тяжести) и не зависит от ориентации этого элемента.

**) Замечание к п. 4.7 и 4.8.

Наши вычисления средней энергии и давления были сделаны для газа, находящегося в сосуде, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда. Полученные результаты имеют, однако, совершенно общий характер и не зависят от формы сосуда. Это можно объяснить следующим образом. При обычных температурах импульсы молекул настолько велики, что длина волн де Бройля пренебрежимо мала по сравнению с размерами любого макроскопического сосуда, и практически любая область внутри сосуда находится от стенок сосуда на расстоянии многих волн де Бройля. Поэтому свойства волновых функций молекул, находящихся в сосуде, очень мало чувствительны к граничным условиям на стенках или к точной форме стенок.

то, как следует из (91),

$$\overline{p}V = \text{const},$$

т. е. давление газа обратно пропорционально его объему. Этот результат был получен экспериментально Бойлем в 1662 г. (задолго до возникновения атомной теории) и носит название *закона Бойля — Мариотта*.

2. Если данное количество идеального газа занимает постоянный объем, то среднее давление газа пропорционально термодинамической температуре. Этот результат, как будет показано в следующей главе, можно использовать в качестве метода измерения термодинамической температуры.

3. Уравнение состояния (91) зависит только от числа молекул, но не от их природы. Поэтому уравнение состояния будет одним и тем же для *любого* газа (например, He, H₂, N₂, O₂, CH₄ и т. д.), если только газ достаточно разрежен, чтобы его можно было считать идеальным. Этот вывод хорошо подтвержден на опыте.

Сводка определений

Термодинамическая температура. Термодинамическая температура T макроскопической системы [или параметр $\beta = (kT)^{-1}$] определяется так:

$$\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}.$$

Здесь $\Omega(E)$ — число доступных состояний системы в малом интервале энергий от E до $E + \delta E$, k — постоянный множитель, называемый *постоянной Больцмана*.

Энтропия. Энтропия S системы следующим образом выражается через число доступных состояний:

$$S = k \ln \Omega.$$

Энтропия является логарифмической мерой степени неупорядоченности системы.

Термометр. Относительно небольшая макроскопическая система, устроенная таким образом, что приобретение или потеря тепла вызывает изменение одного из ее макроскопических параметров.

Термометрический параметр. Изменяющийся макроскопический параметр термометра.

Температура системы по отношению к данному термометру. Значение температурного параметра термометра, когда последний находится в тепловом равновесии с системой.

Тепловой резервуар. Макроскопическая система, которая настолько велика по сравнению с другими рассматриваемыми системами, что ее температура не меняется заметным образом при взаимодействии с этими системами.

Множитель Больцмана. Множитель $e^{-\beta E}$, где $\beta = (kT)^{-1}$, а E обозначает энергию.

Каноническое распределение. Распределение вероятности, согласно которому вероятность P_r найти систему в состоянии с энергией E_r выражается соотношением

$$P_r \propto e^{-\beta E_r},$$

где $\beta = (kT)^{-1}$ является температурным параметром теплового резервуара, с которым система находится в равновесии.

Идеальный газ. Газ, в котором энергия взаимодействия между молекулами почти пренебрежимо мала по сравнению с их кинетической энергией.

Невырожденный газ. Газ, достаточно разреженный для того, чтобы среднее расстояние между молекулами было велико по сравнению со средней дебройлевской длиной волны молекул.

Уравнение состояния. Уравнение, связывающее объем, среднее давление и термодинамическую температуру данной макроскопической системы.

Основные формулы

Определение термодинамической температуры:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \quad (\text{I})$$

Определение энтропии:

$$S \equiv k \ln \Omega. \quad (\text{II})$$

Возрастание энтропии системы, которая, находясь при термодинамической температуре T , поглощает небольшое количество теплоты dQ :

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (\text{III})$$

Каноническое распределение для систем, находящихся в тепловом равновесии с тепловым резервуаром при термодинамической температуре T :

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \quad (\text{IV})$$

Уравнение состояния идеального невырожденного газа:

$$\bar{p} = nkT. \quad (\text{V})$$

Задачи

4.1. Водяной термометр. Плотность спирта, подобно плотности большинства веществ, уменьшается с увеличением термодинамической температуры. Вода ведет себя иначе: когда температура становится больше температуры плавления (т. е. температуры перехода льда в воду), плотность воды вначале возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается.

Предположим, что стеклянная трубочка обычного термометра вместо окрашенного спирта наполнена окрашенной водой, и, как обычно, температура, показываемая таким термометром, определяется длиной столбика жидкости. Пусть такой термометр, находящийся в контакте с одной из двух систем, A или B , показывает температуру θ_A или θ_B соответственно.

а) Допустим, что температура θ_A системы A больше (выше) температуры θ_B системы B . Следует ли из этого, что тепло обязательно будет течь от системы A к системе B , если обе системы окажутся в тепловом контакте? **О т в е т.** Нет.

б) Предположим, что температуры θ_A и θ_B обеих систем оказались равными. Следует ли из этого, что после осуществления теплового контакта между этими системами не будет проходить поток тепла? **О т в е т.** Нет.

4.2. Значение kT при комнатной температуре. Опыт показывает, что один моль любого газа при комнатной температуре и атмосферном давлении (10^6 дин/см²) занимает объем 24 л. Воспользуйтесь этим результатом для определения величины kT при комнатной температуре. Выразите ответ в эргах и электрон-вольтах ($1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-12}$ эрг). **О т в е т.** 0,025 эВ.

4.3. Изменение числа состояний с энергией. Рассмотрим любую макроскопическую систему при комнатной температуре.

а) Воспользовавшись определением термодинамической температуры, найдите процентное увеличение числа состояний, доступных такой системе, при возрастании ее энергии на 10^{-3} эВ. **О т в е т.** 4%.

б) Предположим, что наша система поглотила единичный фотон видимого света (имеющего длину волны $5 \cdot 10^{-5}$ см). Во сколько раз изменилось число доступных системе состояний? **О т в е т.** $5 \cdot 10^{43}$.

4.4. Поляризация атомных спинов. Рассмотрим вещество, состоящее из атомов со спином $1/2$ и магнитным моментом μ_0 . Этот момент вызван существованием

в оболочке атома неспаренного электрона, и поэтому его величина имеет порядок магнетона Бора, т. е. $\mu_0 \approx 10^{-20}$ эрг/Гс. В опытах по рассеянию частиц на атомах часто бывает необходимо иметь мишень, в которой атомы поляризованы в данном направлении. Этого можно достичь с помощью сильного магнитного поля \mathbf{B} и охлаждения вещества до достаточно низкой температуры.

В обычных лабораторных условиях трудно получить магнитное поле больше 50 кГс. Найдите температуру T , при которой число атомных магнитных моментов, направленных параллельно полю, будет по крайней мере в три раза больше числа моментов, имеющих противоположное направление. Выразите ответ через отношение T/T_K , где T_K — комнатная температура. О т в е т. $1,1 \cdot 10^{-2}$.

4.5. *Возможный метод получения поляризованной протонной мишени.* В опытах ядерной физики и физики элементарных частиц часто возникает необходимость рассеивать частицы на протонах, спины которых имеют преимущественное направление (поляризованная протонная мишень). Спин протона равен $1/2$, а магнитный момент $1,4 \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс. Предположим, что мы хотим метод, описанный в предыдущей задаче, использовать для получения поляризованной мишени, взяв для этой цели кусок парафина (он содержит много протонов). В нашем распоряжении магнитное поле в 50 кГс и возможность охладить мишень до очень низкой температуры T . Какой должна быть эта температура, чтобы после установления равновесия число протонных моментов, направленных по полю, по меньшей мере в три раза превосходило число моментов, направленных противоположно? Выразите ваш ответ через отношение T/T_K , где T_K — комнатная температура. О т в е т. $1,5 \cdot 10^{-5}$.

4.6. *Резонансное поглощение, вызванное магнетизмом ядра.* Некоторое количество воды помещено во внешнее магнитное поле \mathbf{B} . Спин каждого протона может быть направлен либо «вверх», либо «вниз», и поэтому он может находиться в двух возможных состояниях с энергиями $\mp \mu_0 B$. Предположим, что мы возбудили радиочастотное магнитное поле, частота ν которого такова, что выполняется условие резонанса $h\nu = 2\mu_0 B$, где $2\mu_0 B$ — разность энергий двух возможных состояний протонов, а h — постоянная Планка. Высокочастотное поле вызывает переходы между этими двумя состояниями, причем для протонов вероятности переходов из состояния «вверх» в состояние «вниз» и обратно равны. Энергия, поглощенная протонами из высокочастотного поля, пропорциональна поэтому разности между числом протонов в обоих состояниях.

Предположим, что термодинамическая температура равна T и протоны находятся в состоянии, очень близком к тепловому равновесию. Как будет зависеть от T поглощающая способность воды? Воспользуйтесь приближением, основанным на том, что μ_0 настолько мало, что $\mu_0 B \ll kT$. О т в е т. Поглощающая способность пропорциональна T^{-1} .

4.7. *Относительное число атомов в опыте с атомными пучками.* Точные измерения магнитного момента электрона чрезвычайно важны для современной квантовой теории электромагнитного поля. Впервые точные измерения такого рода выполнили Куш и Фолей [Kusch, Foley — Phys. Review, 1948, т. 74, р. 250]. Эти измерения заключались в сравнении полного магнитного момента атомов галлия (Ga) в двух различных состояниях, имеющих спектроскопические обозначения $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ соответственно. Состоянию $^2P_{1/2}$ отвечает наименьшая возможная энергия атома. (Существуют два таких состояния с одной и той же энергией, им отвечают две возможные ориентации в пространстве полного момента количества движения атома.) Энергия состояния $^2P_{3/2}$ превышает энергию состояния $^2P_{1/2}$ на 0,102 эВ: эта величина точно известна из спектроскопических измерений. (Существуют четыре состояния с такой энергией, соответствующих четырем возможным ориентациям в пространстве полного момента количества движения атома.)

Мы хотим сравнить число атомов в $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ состояниях. Такие атомы можно получить, нагревая галлий в «печке» до высокой температуры T . Небольшое отверстие в стенке позволяет атомам проникать в окружающий печь вакуум. Такие атомы образуют *атомный пучок*, с которым и выполняются опыты по измерению магнитного момента.

а) Предположим, что термодинамическая температура T печи равна $3T_K$, где T_K — комнатная температура. Каково отношение числа атомов в пучке, находящихся в состояниях $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$? О т в е т. $N_{3/2}/N_{1/2} \approx 0,5$.

б) Наибольшая температура, которой можно достичь в печи, близка к $6T_k$. Каково искомое отношение в этом случае? Ответ. $N_{3/2}/N_{1/2} \approx 1$. Удобно ли оно для описываемых опытов?

4.8. Средняя энергия системы с двумя дискретными состояниями энергии. Система состоит из N частиц, слабо взаимодействующих между собой. Каждая из частиц может находиться в одном из двух состояний, энергии которых равны ε_1 и ε_2 соответственно, причем $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

а) Не делая точных вычислений, нарисуйте график примерного хода энергии \bar{E} системы в зависимости от ее термодинамической температуры T . Чему равно \bar{E} в пределах очень малой и очень большой термодинамической температуры T ? Вблизи какой температуры \bar{E} меняется от низкотемпературного до высокотемпературного предельного значения? Ответ. Для $T \rightarrow 0$ $\bar{E} \rightarrow N\varepsilon_1$; для $T \rightarrow \infty$ $\bar{E} \rightarrow N(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$; меняется при $kT \sim (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$.

б) Получите точное выражение для средней энергии системы. Покажите, что это выражение подтверждает качественную температурную зависимость, найденную в а). Ответ. $N[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}] / [1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}] - 1$.

4.9. Упругие свойства резины. Резиновый стержень, находящийся при термодинамической температуре T , одним концом жестко закреплен, к другому его концу подвешен груз w . Предположим, что стержень имеет следующую микроскопическую структуру: он состоит из полимерных цепочек, образованных из N ячеек, концы которых соединены между собой. Длина каждой ячейки a ; ячейка может быть ориентирована параллельно или антипараллельно вертикальному направлению. Получите выражение для средней длины стержня L в зависимости от w . (Следует пренебречь кинематической энергией и весом ячеек, а также любыми взаимодействиями между ними.) Ответ. $Na \tanh(wa/kT)$.

4.10. Поляризация твердого тела, вызванная атомами примеси. Рассмотрим простую двумерную модель ситуации, представляющей большой физический интерес. Твердое тело находится при термодинамической температуре T и содержит в единице объема N_0 отрицательно заряженных ионов примеси. Эти ионы замещают некоторые из обычных атомов. Твердое тело в целом электрически нейтрально, так как каждому отрицательному иону с зарядом $-e$ отвечает расположенный рядом положительный ион с зарядом $+e$. Положительные ионы имеют малые размеры и могут свободно передвигаться по кристаллической решетке. При отсутствии внешнего электрического поля их можно с равной вероятностью обнаружить в любом из четырех положений, находящихся на равных расстояниях от неподвижного отрицательного иона примеси (рис. 4.14, постоянная решетки равна a).

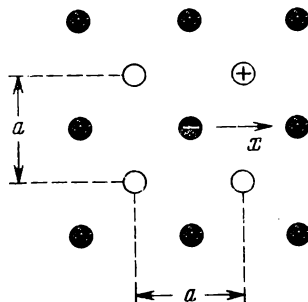


Рис. 4.14. Атомы примеси в кристаллической решетке твердого тела

Пусть в направлении x приложено слабое электрическое поле \mathcal{E} . Вычислите электрическую поляризацию, т. е. значение среднего электрического дипольного момента в единице объема, направленного вдоль оси x . Ответ. $(Nea/2) \tanh(ea\mathcal{E}/2kT)$.

4.11. Свойство минимума «свободной энергии» для системы, находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Если осуществить тепловой контакт между двумя системами A и A' , то их полная энтропия возрастет. В согласии с соотношением (20) мы имеем

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0. \quad (1)$$

Состояние равновесия будет достигнуто после того, как система A поглотит такое количество теплоты $Q = \Delta \bar{E}$, что полная энтропия $S + S'$ составной системы станет максимальной.

Допустим, что система A мала по сравнению с системой A' , и последнюю можно рассматривать как тепловой резервуар, находящийся при температуре T' .

В этом случае изменение энтропии $\Delta S'$ системы A' легко выразить через $\Delta \bar{E}$ и T' . Покажите, что из (1) следует, что величина $F \equiv \bar{E} - T'S$ уменьшается и достигает минимума в состоянии равновесия. (Функция F называется гелмгольцевской свободной энергией системы A при постоянной температуре T' .)

4.12. Квазистатическое сжатие газа. Рассмотрим термически изолированный идеальный газ, состоящий из частиц, помещенных в сосуд объемом V . Вначале газ находился при термодинамической температуре T . С помощью движущегося поршня будем очень медленно уменьшать объем газа. Ответьте, не прибегая к вычислениям, на следующие вопросы:

а) Что происходит с уровнями энергии каждой частицы? О т в е т. Расстояние между уровнями энергии возрастает.

б) Будет ли возрастать или уменьшаться средняя энергия частицы? О т в е т. Средняя энергия частицы уменьшается.

в) Положительна или отрицательна работа, совершаемая над газом при уменьшении его объема? О т в е т. Работа положительна.

г) Будет ли возрастать или уменьшаться средняя энергия частицы, отсчитанная от энергии основного состояния? О т в е т. Средняя энергия частицы возрастает.

д) Будет ли возрастать или уменьшаться термодинамическая температура газа? О т в е т. Температура газа возрастает.

4.13. Квазистатическое намагничивание магнитного вещества. Рассмотрим теоретически изолированную систему из N спинов $1/2$. Пусть магнитный момент каждого спина равен μ_0 и система помещена в магнитное поле B . Допустим, что магнитное поле медленно увеличивается до некоторого нового значения. Не прибегая к вычислениям, ответьте на следующие вопросы:

а) Что происходит с уровнями энергии каждого спина? О т в е т. Расстояние между уровнями возрастает.

б) Будет ли возрастать или уменьшаться средняя энергия каждого спина? О т в е т. Средняя энергия каждого спина уменьшается.

в) Будет ли положительной или отрицательной работа, совершаемая над системой при возрастании магнитного поля? О т в е т. Работа положительная.

г) Будет ли возрастать или уменьшаться энергия спина, отсчитанная от энергии основного состояния? О т в е т. Энергия спина возрастает.

д) Будет ли возрастать или уменьшаться термодинамическая температура системы? О т в е т. Температура системы возрастает.

4.14. Уравнение состояния для смеси идеальных газов. Пусть в сосуде объемом V находится N_1 молекул одного и N_2 молекул другого типа. (Это могут быть, например, молекулы O_2 и H_2 .) Допустим, что газ достаточно разрежен, чтобы считаться идеальным. Каково среднее давление p газа, если он находится при температуре T ? О т в е т. $\bar{p} = (N_1 + N_2)kT/V$.

4.15. Давление и плотность энергии идеального газа. Воспользовавшись формулами п. 4.7 и 4.8 для среднего давления \bar{p} и средней энергии газа \bar{E} , покажите, что

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \bar{u}, \quad (1)$$

где \bar{u} — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на единицу объема газа. Сравните точную формулу (1) с приближенным выражением (1.21), полученным в гл. 1 на основании классического рассмотрения индивидуальных столкновений газовых молекул со стенками сосуда.

4.16. Давление и плотность энергии для любого идеального нерелятивистского газа. Выведем снова результат предыдущей задачи, имея в виду подчеркнуть его общность и понять происхождение коэффициента $2/3$. Рассмотрим идеальный газ из N одноатомных молекул, находящихся в сосуде с ребрами длиной L_x, L_y, L_z . Если частицы являются нерелятивистскими, их энергия ϵ связана с импульсом $\hbar K$ следующим образом:

$$\epsilon = \frac{(\hbar K)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2). \quad (1)$$

Возможные значения K_x, K_y, K_z даны формулой (3.13).

а) Воспользуйтесь этим выражением, чтобы вычислить силу F_r , с которой частица, находящаяся в данном состоянии r с квантовыми числами n_x, n_y, n_z , действует на правую стенку.

б) Получите с помощью простого усреднения среднюю силу \bar{F} , выраженную через среднюю энергию $\bar{\epsilon}$ частицы. Воспользуемся тем, что для газа, находящегося в равновесии, из соображений симметрии следует $\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2}$.

в) Теперь покажите, что среднее давление, создаваемое газом, равно

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \bar{u}, \quad (2)$$

где \bar{u} — средняя энергия единицы объема газа.

4.17. Давление и плотность энергии электромагнитного излучения. Рассмотрим электромагнитное излучение (т. е. фотонный газ) в сосуде с ребрами длиной L_x, L_y, L_z . Так как фотон распространяется со скоростью света c , он является релятивистской частицей, и его энергия следующим образом связана с импульсом $\hbar K$:

$$\epsilon = c\hbar K = c\hbar (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где возможные значения K_x, K_y и K_z опять даны формулой (3.13).

а) С помощью этого выражения вычислите силу F_r , с которой фотон, находящийся в данном состоянии r с квантовыми числами n_x, n_y и n_z , действует на правую стенку.

б) Получите с помощью простого усреднения среднюю силу \bar{F} , выраженную через среднюю энергию $\bar{\epsilon}$ фотона. Воспользуйтесь тем, что если излучение находится в равновесии со стенками сосуда, то из соображений симметрии следует, что $\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2}$.

в) Теперь докажите, что среднее давление \bar{p} излучения на стенки равно

$$\bar{p} = \frac{1}{3} \bar{u}, \quad (2)$$

где \bar{u} — среднее значение электромагнитной энергии излучения в единице объема.

г) Почему коэффициент пропорциональности в (2) равен $1/3$, тогда как в случае нерелятивистского газа, рассмотренного в предыдущей задаче, он равен $2/3$?

4.18. Средняя энергия, выраженная через статистическую сумму. Рассмотрим систему любой сложности, находящуюся в тепловом равновесии с тепловым резервуаром, термодинамическая температура которого $T = (k\beta)^{-1}$. В этом случае вероятность нахождения системы в одном из возможных состояний r с энергией E_r задается каноническим распределением (49). Получите выражение для средней энергии системы. Покажите, что соображения, использованные в п. 4.7, применимы в общем случае, и получите общую формулу

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (1)$$

где

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r}. \quad (2)$$

В этой формуле суммирование производится по всем возможным состояниям системы, и полученная сумма носит название *статистической суммы* системы.

4.19. Среднее давление, выраженное через статистическую сумму. Рассмотрим снова систему задачи 4.18. Эта система (она может быть газом, жидкостью или твердым телом) находится в тепловом равновесии с тепловым резервуаром при термодинамической температуре T .

Для простоты допустим, что система заключена в сосуд с ребрами длиной L_x, L_y, L_z . Покажите, что соображения, использованные в п. 4.8, имеют общее значение, и получите следующие весьма общие результаты:

а) Покажите, что средняя сила \bar{F} , с которой система действует на свою правую грань, всегда следующим образом выражается через статистическую сумму системы:

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}. \quad (1)$$

Здесь Z определяется формулой (2) предыдущей задачи.

б) Если система изотропна, то функция Z не может зависеть от отдельных размеров L_x , L_y и L_z , а зависит от объема $V = L_x L_y L_z$ системы. Покажите, что в этом случае из (1) вытекает следующее выражение для среднего давления:

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (2)$$

4.20. Статистическая сумма для газа как целого. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N одноатомных молекул.

а) Напишите выражение для статистической суммы Z всего газа. Используя свойства экспоненциальной функции, покажите, что Z можно написать в виде

$$Z = Z_0^N, \quad (1)$$

где Z_0 — статистическая сумма отдельной молекулы, вычисленная в п. 4.7.

б) Воспользовавшись (1) и общей формулой, приведенной в задаче 4.18, вычислите среднюю энергию газа. Покажите, что зависимость (1) непосредственно вытекает из того, что средняя энергия газа должна быть в N раз больше средней энергии молекулы.

в) Воспользуйтесь (1) и общей формулой, приведенной в задаче 4.19, чтобы вычислить среднее давление газа. Покажите, что зависимость (1) объясняется тем, что p должно быть в N раз больше среднего давления, возникающего от одной молекулы.

4.21. Средняя энергия магнитного момента. Рассмотрим единственный спин, равный $1/2$, находящийся в контакте с тепловым резервуаром при термодинамической температуре T . Спин обладает магнитным моментом μ_0 и находится во внешнем магнитном поле B .

а) Вычислите статистическую сумму Z для этого спина. О т в е т. $Z = e^{\beta \mu_0 B} + e^{-\beta \mu_0 B}$.

б) Воспользуйтесь полученным значением Z и общей формулой (1) задачи 4.18, чтобы вычислить зависимость средней энергии \bar{E} спина от температуры T и поля B . О т в е т. $\bar{E} = -\mu_0 B \tanh(\beta \mu_0 B)$.

в) Покажите, что полученное значение \bar{E} удовлетворяет выражению $\bar{E} = -\mu B$, где μ — среднее значение составляющей магнитного момента, полученное выше [см. формулу (59)].

4.22. Средняя энергия гармонического осциллятора. Масса и коэффициент упругости гармонического осциллятора таковы, что классическая круговая частота колебаний равна ω . При квантовомеханическом описании такой осциллятор характеризуется последовательностью дискретных состояний, обладающих энергией

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega. \quad (1)$$

Квантовое число n , обозначающее эти состояния, может принимать все целые значения

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Примером гармонического осциллятора может служить атом в кристаллической решетке твердого тела, колеблющийся около своего положения равновесия.

Предположим, что такой гармонический осциллятор находится в тепловом равновесии с тепловым резервуаром при термодинамической температуре T . Выполните следующие действия, необходимые для нахождения средней энергии \bar{E} такого осциллятора.

а) Вычислите статистическую сумму Z такого осциллятора, воспользовавшись определением (2) задачи 4.18. О т в е т. $e^{-\beta \hbar \omega / 2} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-1}$.

б) Используя формулу (1) задачи 4.18, найдите выражение для средней энергии осциллятора. О т в е т. $\hbar\omega[1/2 + (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}]$.

в) Покажите на графике характер зависимости средней энергии \bar{E} от термодинамической температуры T .

г) Предположим, что термодинамическая температура T настолько мала, что $kT \ll \hbar\omega$. Что можно сказать, не прибегая к вычислениям и используя только значения уровней энергии (1), о средней энергии \bar{E} в этом случае? Описывает ли общая формула, полученная вами в б), этот предельный случай? О т в е т. $\hbar\omega/2$.

д) Предположим, что температура настолько велика, что $kT \gg \hbar\omega$. Каково в этом случае предельное значение средней энергии, следующее из б). О т в е т. $\bar{E} = kT$. Как это значение зависит от T ? от ω ?

*4.23. Средняя энергия вращения двухатомной молекулы. В классической механике кинетическая энергия двухатомной молекулы, вращающейся вокруг оси, перпендикулярной к линии, соединяющей оба атома, равна

$$E = J^2/2A = J^2/2A,$$

где J — момент импульса и A — момент инерции молекулы. При квантовомеханическом описании мы имеем следующие дискретные значения энергии:

$$E_j = \hbar^2 j(j+1)/2A. \quad (1)$$

Здесь квантовое число j определяет момент импульса J . Это число может принимать следующие значения:

$$j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Каждому значению j соответствует $2j+1$ возможных квантовых состояний, отвечающих различной возможной ориентации в пространстве вектора момента количества движения J .

Предположим, что наша двухатомная молекула находится в газе, состоящем в тепловом равновесии при температуре T . Выполните следующие вычисления, необходимые для получения средней энергии вращения двухатомной молекулы:

а) Воспользовавшись определением (2) задачи 4.18, найдите статистическую сумму Z . (Обратите внимание на то, что эта сумма содержит члены, соответствующие каждому индивидуальному состоянию молекулы.) О т в е т. $Z = 2A/\beta\hbar^2$.

Допустим, что T настолько велика, что $kT \gg \hbar^2/2A$ (это условие выполняется для большинства двухатомных молекул при комнатной температуре). Покажите, что в этом случае сумму Z можно заменить интегралом, используя $u = j(j+1)$ в качестве непрерывной переменной.

б) Используйте общую формулу (1) задачи 4.18 для вычисления средней энергии вращения двухатомной молекулы в указанном интервале температур. О т в е т. $\bar{E} = kT$.

4.24. Число атомов твердого тела в промежуточном положении (приближенное рассмотрение). Рассмотрим твердое тело в виде кристалла, состоящего из N атомов и находящегося при термодинамической температуре T . Обычное положение, занимаемое атомами в решетке кристалла, показано черными кружками на рис. 4.15, а. Атом может, однако, находиться в одном из промежуточных положений, показанных на рисунке светлыми точками. Энергия атома в таком положении на величину ϵ больше энергии атома в нормальном положении. Поэтому, если температура T кристалла достаточно мала, все атомы занимают нормальные положения. С повышением температуры ситуация меняется. Допустим, что мы имеем атомы, которые могут занимать нормальные и промежуточные положения. Нас интересует следующий вопрос: каково среднее число атомов, занимающих при данной температуре T промежуточные положения? Приближенный ответ на этот вопрос можно получить следующим образом.

а) Сначала рассмотрим некоторый отдельный атом. Предположим, что он может находиться в одном из двух состояний, нормальном или промежуточном. Таким образом, система может находиться в одном из двух состояний, А или Б

А) Атом в нормальном положении; в промежуточном положении атома нет.

Б) В нормальном положении атома нет; атом в промежуточном положении.

Чему равно отношение P_B/P_A вероятностей P_B и P_A обнаружить эти два положения?

б) Теперь рассмотрим все твердое тело. Предположим, что в промежуточном положении находится \bar{n} атомов. Это означает, что имеется недостаток \bar{n} атомов в нормальном положении. Любое из \bar{n} пустых нормальных положений может комбинировать с любым из \bar{n} промежуточных, поэтому ситуация Б может осуществиться

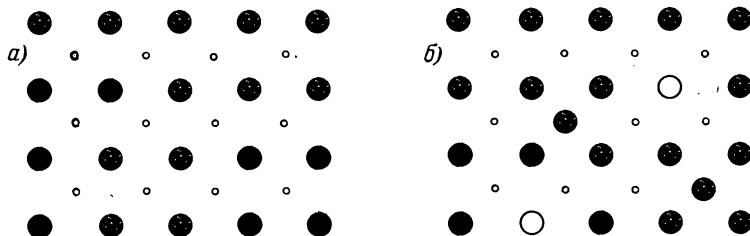


Рис. 4.15. а) Все атомы твердого тела (черные кружки) находятся в своих нормальных положениях, а возможные промежуточные положения (светлые точки) не заняты. б) При более высоких температурах часть промежуточных положений может быть занята, как показано на рисунке

\bar{n}^2 различными способами, и, следовательно, вероятность P_B того, что один из атомов твердого тела окажется в положении Б, пропорциональна \bar{n}^2 , если пустые нормальные и занятые промежуточные положения распределены случайно. Итак, $P_B \propto \bar{n}^2$. Покажите с помощью аналогичных рассуждений, что $P_A \propto (N - \bar{n})^2$,

в) Воспользовавшись результатами а) и б), предполагая, что $\bar{n} \ll N$, покажите, что

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta\epsilon}. \quad (1)$$

4.25. Число атомов твердого тела в промежуточном состоянии (точное рассмотрение). Вернемся к ситуации, рассмотренной в задаче 4.24, и попытаемся найти вероятность $P(n)$ того, что n промежуточных положений занято. Этому, разумеется, отвечает n свободных нормальных положений.

а) Какова вероятность осуществления такой ситуации, когда n промежуточных атомов распределены данным определенным образом, а n пустых нормальных состояний также распределены каким-то определенным образом? О т в е т. $e^{-\beta n \epsilon}$.

б) Сколькими способами можно распределить n атомов между N возможными промежуточными положениями? Сколькими способами можно разместить n атомов среди N нормальных положений? О т в е т. $N!/[n!(N-n)!]^{-1}$ в каждом случае.

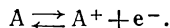
в) Воспользовавшись результатами а) и б), покажите, что

$$P(n) \propto \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]^2 e^{-\beta n \epsilon} \quad (1)$$

г) Вероятность $P(n)$ имеет резкий максимум для некоторого значения $n = \tilde{n}$. Чтобы найти значение \tilde{n} , рассмотрим $\ln P(n)$ и постараемся решить уравнение $(\partial \ln P / \partial n) = 0$. Так как мы имеем дело с факториалами больших чисел, можно воспользоваться приближением Стирлинга [см. (М.10)]. Покажите, что для $\tilde{n} \ll N$ справедливо отношение

$$\tilde{n}/N = e^{-(1/2)\beta\epsilon}. \quad (2)$$

***4.26. Тепловая диссоциация атома.** Атомы идеального газа находятся в сосудах с ребрами длиной L_x, L_y, L_z . Вся система находится в равновесии при некоторой температуре T , масса атома равна M . Атом может диссоциировать на ион A^+ и электрон e^- :



Чтобы разрушить связь электрона с атомом, необходимо затратить *энергию ионизации* u .

Рассматривая отдельный атом, мы скажем, что он может находиться в двух возможных состояниях Н и Д:

Н) Атом не диссоциирован. Его энергия E равна

$$E = \varepsilon,$$

где ε — кинетическая энергия центра масс. Как обычно, энергия поступательного движения атома определяется набором квантовых чисел (n_x, n_y, n_z) .

Д) Атом диссоциирован на электрон с массой m и положительный ион, масса которого близка к M (так как $m \ll M$). Взаимодействием иона и электрона после диссоциации можно пренебречь. В этом случае полная энергия диссоциированной системы, состоящей из двух отдельных частиц, равна

$$E = \varepsilon^+ + \varepsilon^- + u, \quad (1)$$

где ε^+ и ε^- — кинетические энергии иона и электрона соответственно, а u — энергия ионизации. Состояние поступательного движения диссоциированной системы характеризуется набором квантовых чисел иона (n_x^+, n_y^+, n_z^+) и электрона (n_x^-, n_y^-, n_z^-) .

а) Воспользовавшись каноническим распределением, найдите, с точностью до коэффициента пропорциональности C , вероятность P_H того, что атом находится в одном из возможных недиссоциированных состояний (Н). О т в е т. $P_H = C (M/2\pi\beta)^{3/2} (V/\hbar^3)$.

б) Воспользовавшись каноническим распределением, найдите, с точностью до того же коэффициента пропорциональности C , вероятность P_D того, что атом находится в одном из возможных диссоциированных состояний (Д). О т в е т. $C [(M/2\pi\beta)^{3/2} (V/\hbar^3)] [(m/2\pi\beta)^{3/2} (V/\hbar^3)] e^{-\beta u}$.

в) Найдите отношение P_D/P_H . Как оно зависит от температуры T и объема V ? О т в е т. $(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2} V e^{-u/kT}$.

г) Теперь рассмотрим весь газ. Он содержит N атомов.

Допустим, что из них в среднем \bar{n} атомов диссоциировано. Тогда в сосуде находится \bar{n} ионов, \bar{n} электронов и $N - \bar{n}$ недиссоциированных атомов. Диссоциированное состояние может быть реализовано $\bar{n} \cdot \bar{n} = \bar{n}^2$ возможными способами, а недиссоциированное $N - \bar{n}$ способами. С помощью качественных оценок, подобных тем, которые были исследованы в задаче 4.29, можно показать, что

$$\frac{P_D}{P_H} = \frac{\bar{n}^2}{N - \bar{n}} \approx \frac{\bar{n}^2}{N},$$

если $\bar{n} \ll N$. Получите точное выражение для \bar{n}/N в зависимости от температуры T и плотности N/V газа. О т в е т. $(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/4} (V/N)^{1/2} e^{-u/2kT}$.

д) Обычно $kT \ll u$. Можно ли ожидать, что в этих условиях большая часть атомов будет диссоциирована? О т в е т. Нет, нельзя.

е) Предположим, что $kT \gg u$, но объем сосуда можно сделать произвольно большим, сохраняя температуру T постоянной. Может ли в этом случае большая часть атомов быть диссоциированной? Дайте простое физическое объяснение полученному результату. О т в е т. Да, может.

ж) Внутренняя часть Солнца состоит из очень горячего и плотного газа, тогда как внешняя («корона») менее плотна и находится при меньшей температуре. Изучение спектральных линий Солнца показывает, что атом может быть ионизован в короне и находится в неионизованном состоянии в более глубоких областях Солнца, где температура гораздо выше. Как можно объяснить этот факт?

4.27. *Получение плазмы нагреванием.* Нагревая газ до достаточно высокой температуры, можно получить *плазму*, состоящую из значительного числа диссоциированных атомов. Чтобы изучить практическую возможность такого процесса, применим результаты задачи 4.26 к парам цезия. Атом цезия имеет небольшую энергию ионизации, равную $u = 3,89$ эВ, и атомную массу 132,9.

а) Выразите степень диссоциации \bar{n}/\bar{N} в задаче 4.26 через T и среднее давление \bar{p} газа. О т в е т. $(\bar{n}/\bar{N})^2 = (m/2\pi)^{3/2} \hbar^{-3} (kT)^{5/2} \bar{p}^{-1} e^{-u/kT}$.

б) Предположим, что пары цезия нагреты до температуры, в четыре раза превышающей комнатную, и находятся при давлении 10^3 дин/см² (т. е. 10^{-3} от атмосферного). Вычислите процент пара, ионизованного в этих условиях. О т в е т. 0,4%.

4.28. Зависимость энергии от температуры для идеального газа. Зависимость числа состояний идеального газа из одноатомных молекул от полной энергии E газа была рассмотрена в задаче 3.8. Воспользуйтесь этим результатом и определением $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$, чтобы выразить энергию E через температуру $T = (k\beta)^{-1}$. Сравните полученное выражение с выражением для $\bar{E}(T)$, полученным в п. 4.17. О т в е т. $(3/2) NkT$.

4.29. Зависимость энергии от температуры для системы спинов. В задаче 3.9 было найдено число состояний $\Omega(E)$ для системы из N спинов $1/2$, обладающих магнитным моментом μ_0 и находящихся в магнитном поле B .

а) Воспользовавшись этим результатом и определением $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$, выразите энергию E системы через температуру $T = (k\beta)^{-1}$. О т в е т. $E = -N\mu_0 B \operatorname{th}(\mu_0 B/kT)$.

б) Полный магнитный момент системы связан с полной энергией E простым соотношением. Используйте результат а), чтобы выразить M через T и B . Сравните это выражение с выражением (61) и (59) для \bar{M}_0 . О т в е т. $M = N\mu_0 \operatorname{th}(\mu_0 B/kT)$.

***4.30. Отрицательная температура и поток тепла в системе спинов.** Система, находящаяся в магнитном поле B , состоит из N спинов $1/2$, каждый из которых имеет магнитный момент μ_0 . В задаче 3.9 было найдено число состояний $\Omega(E)$ такой системы как функции ее полной энергии E .

а) Выразите графически характер зависимости $\ln \Omega$ от E . Заметьте, что наименьшая энергия системы равна $E_0 = -N\mu_0 B$, а наибольшая $+N\mu_0 B$ и что кривая симметрична относительно значения $E=0$.

б) Используйте график а) для получения графика зависимости β от E . Заметьте, что $\beta=0$, если $E=0$.

в) Используйте график б) для получения графика зависимости термодинамической температуры T от E . Что происходит с T вблизи $E=0$? Каков знак T для $E<0$ и для $E>0$?

г) Вблизи $E=0$ T испытывает разрыв непрерывности. Поэтому более удобно иметь дело с величиной β . Покажите, что $\partial\beta/\partial E$ всегда положительно. Вспомните, что если две системы находятся в тепловом контакте, тепло всегда поглощается системой, имеющей большее значение величины β . Заметьте, что это утверждение справедливо для любых систем независимо от того, положительна или отрицательна их термодинамическая температура.

ГЛАВА 5

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Мы достигли больших успехов в объяснении свойств макроскопических систем на основе атомных представлений. При этом оказалось необходимым ввести несколько параметров (таких, как теплота, термодинамическая температура, энтропия), весьма удобных для описания *макроскопических* свойств систем, состоящих из многих частиц. Все эти параметры возникли из *микроскопических* представлений, но их экспериментальное определение требует измерений, производимых в *макроскопических* масштабах. Поэтому любое сравнение развитой нами в предыдущих главах теории с опытом может быть сделано лишь с помощью таких макроскопических измерений. Это верно как для тех случаев, когда предсказания теории касаются связи между чисто макроскопическими величинами, так и для случаев, когда теория дает связь между макроскопическими и атомными характеристиками вещества. Любая физическая теория указывает на некоторые существенно важные величины, которые должны быть измерены, и дает способы, которыми эти измерения могут быть выполнены. В этой главе мы обратим внимание именно на такие аспекты изучаемой нами теории. Другими словами, мы должны будем перекинуть мост между абстрактными и общими атомно-статистическими идеями и весьма конкретными макроскопическими наблюдениями.

5.1. Определение термодинамической температуры

Термодинамическая температура входит почти во все предсказания теории и является, таким образом, весьма важным параметром. Поэтому нужно понять, какими методами можно выполнить реальные измерения термодинамической температуры системы. В принципе методы измерения температуры могут быть основаны на *любом*, следующем из теории, соотношении, в которое входит величина β или T . Например, формула (4.65) дает предсказываемую теорией зависимость магнитной восприимчивости χ парамагнитного вещества от его термодинамической температуры T и, следовательно, измерение магнитной восприимчивости некоторого парамагнитного вещества могло бы быть, в принципе, методом измерения термодинамической температуры. Другим предсказанием теории, в которое входит термодинамическая температура, является уравнение состояния (4.91) идеального газа. Поэтому газ, достаточно разреженный, чтобы считаться идеальным,

также можно применять для измерения термодинамической температуры.

Этот последний метод действительно очень удобен и используется во многих случаях. Мы рассмотрим, как его можно практически осуществить. Поместим небольшое количество газа в колбу и примем меры, необходимые для того, чтобы объем сосуда оставался постоянным, независимо от давления наполняющего сосуда газа *). Такая система образует газовый термометр постоянного объема, схема которого приведена на рис. 4.4, а. Его термометрическим параметром является среднее давление \bar{p} газа. Предположим, что нам известен фиксированный объем колбы термометра и число заключенных в ней молей газа (это значит, что мы знаем и число молекул газа). В этом случае с помощью

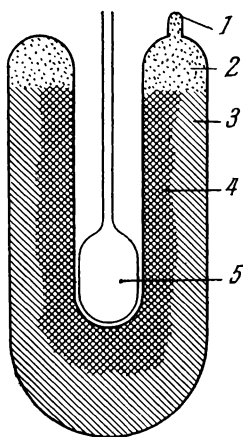


Рис. 5.1. Схема прибора, в котором тройная точка воды используется для калибровки термометра. Вначале вместо термометра в прибор вводится охлаждающая смесь [например, ацетон с «сухим льдом», т. е. твердой углекислотой (CO_2)], чтобы часть воды в сосуде превратилась в лед. После удаления охлаждающей смеси вводят термометр и ждут, пока наступит состояние теплового равновесия. 1 — отпайка, 2 — водяной пар, 3 — вода, 4 — лед, 5 — баллон термометра

уравнения состояния (4.91) измерение \bar{p} дает величину kT (или β) для нашего газа (а значит, и для любой системы, с которой газовый термометр находится в тепловом равновесии) (рис. 5.1).

Принципиально вопрос об измерении величины β , являющейся термодинамическим температурным параметром, исчерпывается сделанными замечаниями. Дальше в этом параграфе мы рассмотрим некоторые часто используемые величины, введенные в физику с помощью соглашений. Если мы пишем температурный параметр β в виде $\beta^{-1} = kT$ и хотим из этого равенства получить значение самой термодинамической температуры T , то мы должны *выбрать* определенное значение постоянной k . Этот выбор осуществлен международным соглашением и основан на том, что экспериментально легче сравнить две термодинамические температуры, чем непосредственно измерить величину β или kT . Чтобы выполнить такое сравнение температур, нужно выбрать некоторую стандартную систему, находящуюся в определенном стандартном макросостоянии, и приписать ей некоторое значение термодинамической температуры T . По международному соглашению за такую стандартную систему принимают чистую воду, а стандартным макросостоянием является макросостояние, в котором твердая, жидкая и

*) Количество газа в колбе термометра должно быть настолько малым, чтобы газ был достаточно разрежен и мог считаться идеальным. Выполнение этого условия можно проверить экспериментально, если измерить термодинамическую температуру с помощью колбы, содержащей еще меньшее количество газа. Результаты, полученные обоими термометрами, должны совпадать.

газообразная формы воды (т. е. лед, вода и водяной пар) могут находиться в равновесии друг с другом. (Это макросостояние называется *тройной точкой* воды.) Такой выбор стандарта температуры удобен тем, что существует лишь одно-единственное значение давления и температуры, при которых три формы воды могут сосуществовать, находясь в равновесии. Опыт показывает, что температура такой системы не зависит от относительных количеств находящихся в равновесии газа, жидкости и льда. Поэтому тройная точка является легко воспроизводимым стандартом температуры (рис. 5.2). По международному соглашению, принятому в 1954 г., термодинамическая температура воды в тройной точке считается равной *точно*

$$T_t \equiv 273,16. \quad (1)$$

Такой странный выбор числа связан с желанием получить возможно лучшее согласие между современной шкалой термодинамической температуры и менее точными значениями стандартных температур, установленных старым и более сложным согласием.

Теперь числовое значение температуры любой системы можно получить сравнением с температурой T_t воды в ее тройной точке. Числовое значение температуры, полученное в результате выбора стандартной температуры (1), называется температурой *Кельвина*. Выбор стандартной температуры не только позволяет нам установить *температурную шкалу Кельвина* (обозначение единицы: К),

но и дает возможность фиксировать значение коэффициента k . Действительно, если у нас есть какое-нибудь устройство (например, газовый термометр) для определения величины β (или kT), то, определив эти величины в тройной точке воды, где $T = T_t$, мы немедленно получим значение k . Величина $\beta^{-1} = kT$ означает энергию, которую можно измерять в эргах, поэтому величина k должна быть выражена в единицах эрг/К.

Покажем теперь, как применить эти соглашения к измерению термодинамической температуры с помощью идеального газового термометра постоянного объема. Из уравнения состояния (4.91) следует, что измеренное таким термометром давление газа p прямо пропорционально его термодинамической температуре. Таким образом, газовый термометр позволяет заменить измерение *отношения* термодинамических температур измерением отношения давлений. Действительно, пусть термометр находится в тепловом кон-

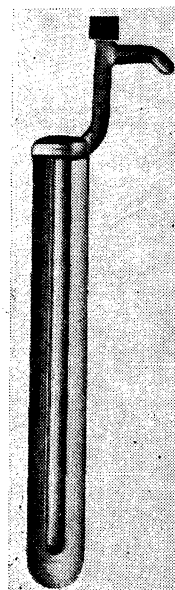


Рис. 5.2. Фотография типичной ячейки для получения тройной точки воды, используемой в Национальном Бюро стандартов

также с некоторой системой A . Обозначим среднее давление газа в термометре, после установления равновесия, через \bar{p}_A . Если же термометр будет приведен в контакт с другой системой B , то в равновесии среднее давление в нем будет \bar{p}_B *). Из уравнения состояния (4.91) следует, что отношение термодинамических температур T_A и T_B равно отношению давлений \bar{p}_A и \bar{p}_B :

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B}. \quad (2)$$

Допустим, в частности, что система B является водой в ее тройной точке (так что $T_B = T_t$) и что термометр в этом случае показывает давление \bar{p}_t . Используя соглашение (1), мы получаем, что термодинамическая температура системы A равна

$$T_A = 273,16 \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_t}. \quad (3)$$

Таким образом, измеряя давление газового термометра постоянного объема, можно определить термодинамическую температуру любой системы. Этот метод измерения температуры весьма удобен, если только температуры не настолько малы или велики, что использование газового термометра невозможно.

Установив с помощью соглашения (1) шкалу термодинамической температуры, мы можем воспользоваться уравнением состояния идеального газа для определения числового значения постоянной k (или, что эквивалентно, постоянной $R \equiv N_A k$, где N_A — постоянная Авогадро). Для этого достаточно измерить объем V (в см³) и давление p (в дин/см²) для ν молей идеального газа, находящегося при температуре тройной точки $T_t = 273,16$ К. Эти данные позволяют, с помощью уравнения (4.93), вычислить R . Тщательные измерения такого рода дают следующее значение газовой постоянной **):

$$R = (8,31441 \pm 0,00026) \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (4)$$

(1 Дж $\equiv 10^7$ эрг). Зная постоянную Авогадро ***)

$$N_A = (6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \quad (5)$$

*) Мы предполагаем, что газовый термометр настолько мал по сравнению с системами A и B , что изменением температуры этих систем после приведения их в тепловой контакт с термометром можно пренебречь.

**) Выраженная в калориях величина R равна

$$R = (1,98717 \pm 0,00008) \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Все приведенные погрешности отвечают одному стандартному отклонению.

***) Это значение N_A относится к современной шкале относительных атомных масс, в которой атому ¹²C приписывается атомная масса, точно равная 12. Лучшее экспериментальное определение постоянной Авогадро основано на электрических измерениях заряда, необходимого для электролитического разложения известного числа молей сложного вещества (например, воды), и на атомных измерениях заряда электрона.

мы можем на основании определения $R \equiv N_A k$ получить значение постоянной k :

$$k = (1,38054 \pm 0,00006) \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К.} \quad (6)$$

Как мы указывали, величина k называется *постоянной Больцмана*.

В кельвиновской температурной шкале энергия в 1 эВ отвечает такой энергии kT , когда $T \approx 11\,600$ К. Комнатная температура близка к 295 К, и ей соответствует, таким образом, энергия $kT \approx (1/40)$ эВ. Таков порядок средней кинетической энергии газовой молекулы при комнатной температуре.

Иногда применяют другую температурную шкалу, называемую *шкалой Цельсия*. Температура θ , измеренная по шкале Цельсия (обозначение единицы: °C), следующим образом связана с термодинамической температурой Кельвина:

$$\theta \equiv T - 273,15. \quad (7)$$

В этой шкале температуры замерзания и кипения воды, находящейся при атмосферном давлении, равны соответственно 0 и 100 °C *).

5.2. Высокие и низкие термодинамические температуры

В табл. 5.1 приведены термодинамические температуры некоторых характерных температурных точек. Цель этой таблицы — дать качественное представление о термодинамической температурной шкале. Под *точкой плавления* данного вещества, указанной в таблице, разумеется температура, при которой жидкая и твердая формы вещества находятся в равновесии (при давлении в 1 атм). При большей температуре вещество существует в виде жидкости. Таким образом, в точке плавления вода совершает переход от льда к жидкой воде, а в точке кипения вода из жидкости становится водяным паром, т. е. переходит в газообразную форму.

Рассмотрим какую-нибудь обычную макроскопическую систему. Ее термодинамическая температура положительна **) и kT имеет значение, близкое к средней энергии (отсчитанной от энергии основного состояния E_0), приходящейся на одну степень свободы системы. В согласии с (4.30) мы можем написать

$$kT \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f}. \quad (8)$$

Наименьшей энергией любой системы является энергия E_0 основного состояния. Отсюда следует, что минимально возможное значение термодинамической температуры системы равно нулю. Это значение достигается в том случае, когда энергия системы стано-

*) В США широко используют шкалу Фаренгейта (обозначение единицы: °F). Температура Θ в этой шкале следующим образом связана с температурой по шкале Цельсия θ :

$$\Theta \equiv 32 + 1,8 \theta.$$

**) Особый случай системы спинов, находящейся при отрицательной термодинамической температуре, рассмотрен в задаче 4.29.

вится равной энергии его основного состояния. Если энергия системы начинает превышать E_0 , термодинамическая температура возрастает. Верхнего предела термодинамической температуры не существует. Это соответствует отсутствию верхнего предела у

Таблица 5.1

Некоторые температурные точки

Температура поверхности Солнца	5500 К
Точка кипения вольфрама (W)	5800 К
Точка плавления вольфрама	3650 К
Точка кипения золота (Au)	3090 К
Точка плавления золота	1340 К
Точка кипения свинца (Pb)	2020 К
Точка плавления свинца	600 К
Точка кипения воды (H ₂ O)	373 К
Точка плавления воды	273 К
Температура тела человека	310 К
Комнатная температура (приблизительно)	295 К
Точка кипения азота (N ₂)	77 К
Точка плавления азота	63 К
Точка кипения водорода (H ₂)	20,3 К
Точка плавления водорода	13,8 К
Точка кипения гелия (He)	4,2 К

возможных значений кинетической энергии частиц в любой из обычных систем. Например, в звездах или в термоядерных взрывах на Земле достигается температура порядка 10^7 К.

Сделанные замечания являются следствием данного нами определения термодинамической температуры:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad (9)$$

и характера зависимости $\ln \Omega$ от энергии E , показанной на рис. 4.5. Рассмотрим более внимательно предельный случай, когда $E \rightarrow E_0$, т. е. когда энергия системы достигает значения энергии основного состояния. Это — наименьшее из возможных значений энергии, и в этом случае число $\Omega(E)$ доступных состояний системы в любом малом интервале энергий от E до $E + \delta E$ стремится к значению Ω_0 , которое очень мало. Действительно, мы видели в п. 3.1, что система имеет лишь одно квантовое состояние (или по крайней мере малое число состояний), соответствующее наименьшей возможной энергии. Даже если число доступных состояний системы в интервале δE вблизи E_0 имеет порядок f , $\ln \Omega_0$ будет всего лишь порядка $\ln f$. Эта величина пренебрежимо мала по сравнению со значением f при больших энергиях, где согласно (3.41) $\ln \Omega(E) \sim f$. Поэтому энтропия $S = k \ln \Omega$ нашей системы вблизи энергии основного состояния исчезающе мала по сравнению со значением энтропии при больших энергиях. Мы приходим к следующему выводу: когда энергия системы стремится к наинизшему из своих возможных

значений, энтропия становится пренебрежимо малой:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad E \rightarrow E_0. \quad (10)$$

По мере того как энергия системы начинает превышать энергию основного состояния, число состояний возрастает очень быстро; из (4.29) следует:

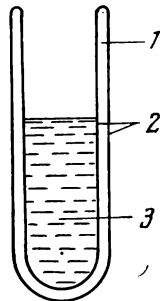
$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}.$$

Когда энергия E уменьшается до значения E_0 , β становится чрезвычайно большим и $T \propto \beta^{-1} \rightarrow 0$. Пригодное для любых систем предельное соотношение (10) можно поэтому записать в таком виде:

$$\boxed{\text{при } T \rightarrow 0 \quad S \rightarrow 0.} \quad (11)$$

Это утверждение носит название *третьего закона термодинамики*. Работая при температурах $T \approx 0$ [вблизи абсолютного нуля температуры (рис. 5.3, 5.4)], необходимо, однако, быть уверенным в

Рис. 5.3. Сосуд Дьюара (дьюар), показанный на рисунке [назван по имени сэра Джеймса Дьюара (1842—1923), который в 1898 г. получил впервые жидкий водород], обычно используют при работе в области низких температур. Он похож на стеклянный сосуд обычного термоса и изготавливается из стекла или из металла (например, из нержавеющей стали). Жидкость, налитая в сосуд Дьюара, термически изолирована от внешней среды. Эта изоляция достигается тем, что между стенками сосуда создан вакуум. Если сосуд Дьюара изготовлен из стекла, то стеклянные поверхности желательнее посеребрить, чтобы уменьшить потери тепла на излучение. 1 — вакуум, 2 — посеребренные внутренние поверхности, 3 — охлажденная жидкость, термически изолированная от окружающей среды



том, что система, с которой мы имеем дело, действительно находится в равновесии. Это тем более важно, что при столь низких температурах скорость достижения состояния равновесия может быть очень малой. Далее, чтобы верно интерпретировать утверждение (11), необходимо достаточно хорошо понимать свойства рассматриваемой системы, т. е. необходимо знать, сколь мала должна быть реальная температура системы, чтобы предельное соотношение (11) выполнялось. Следующий пример поучителен в этом отношении.

Замечание об энтропии ядерных спинов. Магнитные моменты ядер очень малы. Поэтому (в отсутствие большого внешнего магнитного поля) лишь при очень низкой температуре порядка 10^{-6} К взаимодействие между ядрами могло бы привести к упорядоченной ориентации спинов *). Даже при столь низкой температуре T_0 , как 10^{-3} К, ядерные спины ориентированы столь же случайно, как и при любой высокой температуре. В соответствии с (11) энтропия S_0 , связанная со всеми степенями свободы, кроме ядерных спинов, действительно будет пренебрежимо мала при температуре T_0 . Однако полная энтропия,

*) См. задачу 5.2.

связанная со всеми степенями свободы, включая ядерные спины, будет еще иметь большое значение $S_0 = k \ln \Omega_s$, обусловленное большим числом Ω_s состояний, соответствующих возможным ориентациям ядерных спинов. Мы получаем, таким образом, вместо (11) следующее утверждение:

$$\text{при } T \rightarrow 0_+ \quad S \rightarrow S_0. \quad (12)$$

Здесь $T \rightarrow 0_+$ означает стремление к температуре, которая очень мала, но еще достаточно велика для того, чтобы сохранялась случайная ориентация спинов (например, такая, как $T_0 = 10^{-3}$ К). Утверждение (12) имеет большое значение, так

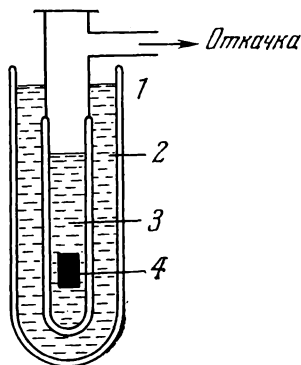


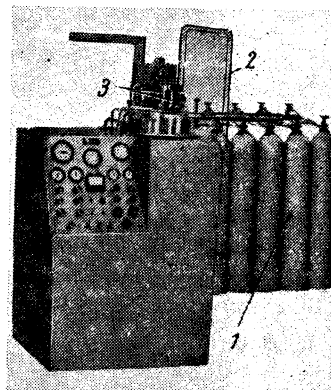
Рис. 5.4. Типичное устройство из двух сосудов Дьюара для работы вблизи 1 К. Дьюар, наполненный жидким гелием, помещен в другой дьюар, наполненный жидким азотом. Такое устройство уменьшает проникновение тепла в жидкий гелий. 1 — окружающая среда при 295 К, 2 — жидкий азот при 77 К, 3 — жидкий гелий при 4,2 К, 1 атм, 4 — охлажденный образец при низкой температуре

как величина S_0 является определенной константой, которая зависит исключительно от типа атомных ядер, содержащихся в системе, но совершенно не зависит от деталей, касающихся уровней энергии системы. Короче говоря, S_0 есть константа, совершенно не зависящая от устройства системы, например от пространственного распределения в атоме, от природы химической связи между атомами и от взаимодействия между ними. Рассмотрим, например, систему A , состоящую из одного моля металлического свинца (Pb) и одного моля серы (S), и другую систему A' , состоящую из одного моля серпистого свинца (PbS). Обе системы имеют весьма различные свойства, но они состоят из одного и того же числа одинаковых ядер. В пределе $T \rightarrow 0_+$, поэтому энтропия обеих систем будет одной и той же.

Интерес к изучению систем, находящихся при низких термодинамических температурах, часто связан с тем, что их энтропия чрезвычайно мала. Это означает, что системе доступно лишь относительно малое число состояний и поэтому она в значительно большей степени упорядочена (обладает значительно меньшим беспорядком), чем в случае высоких температур. Более высокая степень порядка приводит к появлению замечательных свойств у некоторых веществ, находящихся при очень низких температурах. Приведем несколько особенно ярких примеров: электронные спины некоторых веществ при низких температурах оказываются почти полностью ориентированными в одном направлении, так что эти вещества приобретают свойства постоянных магнитов. Во многих металлах, например, в свинце и олове, электроны проводимости движутся без всякого трения, если температура металла меньше некоторого определенного значения (7,2 К для свинца). Металл, в котором текущий по нему ток не встречает никакого

электрического сопротивления, называется *сверхпроводником*. Аналогично, жидкий гелий (при атмосферном давлении он остается жидкостью при $T \rightarrow 0$) при температуре, меньшей 2,18 К, течет, не испытывая никакого трения, и оказывается в состоянии быстро проникать через щели размером меньше 10^{-6} см; это свойство

Рис. 5.5. Фотография коммерческого ожижителя для получения жидкого гелия из находящегося при комнатной температуре газообразного гелия. С необходимым дополнительным оборудованием, состоящим из компрессора и газгольдера, этот ожижитель дает несколько литров жидкого гелия в час. Первоначальное охлаждение газа достигается тем, что термически изолированный газ совершает механическую работу над поршнями (в верхней части рисунка видны штоки этих поршней). При этом происходит уменьшение средней энергии и соответственно термодинамической температуры газа. Гелий впервые ожижил в 1908 г. датский физик Камерлинг-Оннес. 1 — баллоны с газообразным гелием, 2 — трубопровод для жидкого гелия, 3 — штоки поршней



жидкого гелия называется *сверхтекучестью* (рис. 5.5). Таким образом, при низких температурах возникает целая область интересных нас явлений. Любая система вблизи $T=0$ находится очень близко к своему основному состоянию. Поэтому для понимания свойств такой системы необходимо квантовомеханическое рассмотрение. Действительно, при столь низких температурах степень беспорядка настолько мала, что квантовые эффекты могут наблюдаться в *макроскопическом* масштабе. Целью этих замечаний было пояснить, почему *физика низких температур* является в настоящее время областью активных исследований.

Естественно возникает следующий вопрос. Сколь близко может макроскопическая система находиться около своего основного состояния, иными словами, до сколь низких температур она может быть охлаждена? Современная техника позволяет достичь температуры в 1 К помещением системы в тепловую ванну, содержащую жидкий гелий. Точку кипения такой жидкости можно понизить до 1 К, уменьшая, с помощью подходящего насоса *), давление пара над жидкостью. Применив тот же метод к жидкому гелию ^3He (эта жидкость образована редким изотопом гелия ^3He , тогда как природный гелий состоит главным образом из изотопа ^4He), можно без больших затруднений достичь температуры, близкой к 0,3 К. Для достижения существенно более низких температур необходимы большие усилия. Так, например, температуры в 0,01 К или даже 0,001 К можно достичь с помощью действия магнитного поля на термически изолированную систему спинов. Этим методом удалось возможным достичь столь низкой температуры, как 10^{-6} К.

*) Идея этого метода ясна альпинистам, готовившим пищу в горах. На высоте благодаря меньшему атмосферному давлению вода кипит при меньшей температуре, чем на уровне моря.

5.3. Работа, внутренняя энергия и теплота

В п. 3.7 было введено представление о теплоте и работе. Мы получили там следующее основное уравнение (3.53):

$$\Delta \bar{E} = W + Q, \quad (13)$$

связывающее увеличение средней энергии \bar{E} любой системы с макроскопической работой, производимой над системой, и с количеством поглощенного системой тепла. Это соотношение является основой для макроскопических измерений всех входящих в него величин. Действительно, мы можем подойти к этой задаче следующим образом. Макроскопическая работа является величиной, известной из механики. Ее легко измерить, так как она определяется произведением некоторой макроскопической силы на соответствующее макроскопическое смещение. Изолировав систему термически, мы можем считать, что в (13) $Q=0$; таким образом, измерение средней энергии \bar{E} системы сводится к измерению работы. Если система не является термически изолированной, мы можем определить поглощенное ею тепло с помощью формулы (13), если использовать полученную ранее информацию о ее средней энергии и измерить совершенную над системой работу.

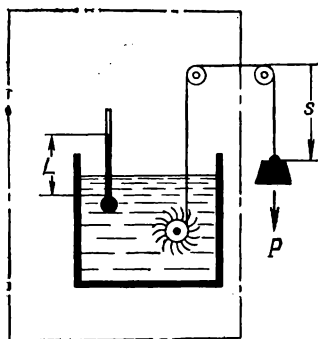
Мы показали, как в принципе можно измерить величины, входящие в формулу (13). Теперь рассмотрим подобные измерения более подробно и приведем несколько примеров.

Работа. В соответствии с определением (3.51) макроскопическая работа, совершаемая над системой, равна возрастанию средней энергии системы, если последняя термически изолирована (или *адиабатически изолирована*) и меняется какой-то из внешних параметров. В этом случае возрастание средней энергии можно вычислить на основании простых законов механики: оно определяется произведением силы на смещение, ею вызванное. Строго говоря, вычисление изменения средней энергии требует вычисления среднего значения этого произведения для систем, образующих статистический ансамбль. Однако, если мы имеем дело с макроскопическими системами, сила и смещение являются макроскопическими величинами, которые почти всегда равны своим средним значениям, так что испытываемые ими флуктуации пренебрежимо малы. Поэтому на практике достаточно выполнить измерение с одной системой, чтобы определить изменение средней энергии и соответствующую работу.

Мы приведем некоторые примеры, которые покажут обычные приемы, применяемые для измерения работы.

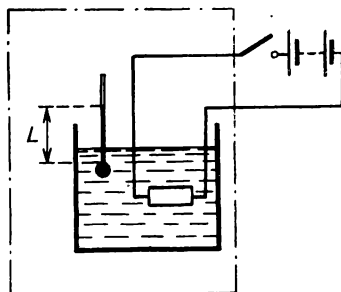
Пример 1. Механическая работа. На рис. 5.6 показана система A , состоящая из сосуда, наполненного водой, термометра и колеса с лопастями. Эта система может взаимодействовать с весьма простой системой A' , состоящей из груза и Земли. Действие Земли сказывается в появлении силы тяжести P , действующей на груз. Обе системы могут взаимодействовать, так как падающий груз вращает колесо, которое производит перемешивание воды. Это взаимодействие является адиабатическим, так как единственная связь между системами осуществляется с помощью веревки, через которую протекает пренебрежимо малое количество теплоты.

Внешним параметром, характеризующим систему A' , является расстояние s от груза до блока. Если груз смещается на расстояние Δs , не меняя своей скорости, то средняя энергия системы A' уменьшается на величину $P\Delta s$, равную уменьшению потенциальной энергии груза $*$) (сила тяжести совершает работу над грузом). Так как составная система, образованная системами A и A' , является изолированной, средняя энергия системы A должна возрасти на величину $P\Delta s$. Это значит, что падающий груз системы A' произвел над адиабатически изолированной:



Система A

Рис. 5.6. Система A состоит из сосуда с водой, термометра и колеса с лопастями. Падающий груз совершает работу над этой системой



Система A

Рис. 5.7. Система A состоит из сосуда с водой, термометра и электрического сопротивления. Работа над этой системой совершается батареей

системой A работу $P\Delta s$. Таким образом, измерение работы, произведенной над системой, в этом случае сводится к измерению смещения Δs .

Пример 2. Электрическая работа. Работу, совершаемую с помощью электричества, можно легко и точно измерить $**$). Устройство, показанное на рис. 5.7, аналогично устройству, рассмотренному на рис. 5.6. Оно состоит из сосуда с водой, термометра и электрического сопротивления, соединенного с батареей с э. д. с. V . Соединительные провода настолько тонки, что систему A можно считать термически изолированной от батареи. Внешним параметром для батареи в данном случае является переносимый ею заряд q . Если батарея переносит заряд Δq , протекающий через сопротивление, то работа, совершаемая в этом процессе батареей над системой A , равна $V\Delta q$. Заряд Δq легко измерить, определив время Δt протекания известного тока через батарею: $\Delta q = i \Delta t$. Сопротивление играет совершенно ту же роль, что и колесо с лопастями в предыдущем примере: это устройство, над которым удобно совершать работу.

Особенной простотой отличается рассмотрение *квазистатических* процессов. Мы понимаем под этим названием процессы, протекающие достаточно медленно для того, чтобы рассматриваемая система все время находилась сколь угодно близко к состоянию равновесия. Рассмотрим имеющий важное значение случай потока (движущейся средой может быть жидкость или газ) и найдем выражение для работы, совершаемой над этим потоком в квазистати-

$*$) Груз обычно опускается с постоянной скоростью, так как он очень быстро достигает конечной скорости. Если скорость груза меняется, то изменение средней энергии A равно изменению суммы потенциальной энергии и кинетической энергии груза.

$**$) Эта работа является механической работой, но ее совершают электрические силы.

ческом процессе. Так как поток постоянно находится в состоянии равновесия, в нем отсутствуют неоднородности плотности и другие явления, характерные для быстрых течений вещества, и поток может быть описан с помощью среднего давления \bar{p} . Для простоты

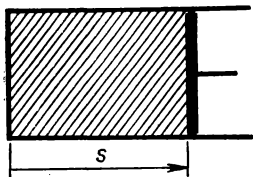


Рис. 5.8. Вещество в цилиндре (газ или жидкость), ограниченное подвижным поршнем с площадью поверхности \mathcal{A} . Расстояние поршня от левой стенки обозначено через s

допустим, что наше вещество находится в цилиндре, ограниченном с одной стороны подвижным поршнем (с площадью поверхности \mathcal{A}), как показано на рис. 5.8. Внешним параметром такой системы является расстояние s от левой стенки до поршня или, что эквивалентно, объем $V = \mathcal{A}s$, занимаемый веществом. Давление равно силе, приходящейся на единицу площади. Поэтому средняя сила, действующая на поршень со стороны вещества слева направо, будет $\bar{p}\mathcal{A}$, соответственно сам поршень действует на вещество с той же силой, но в противоположном направлении. Допустим, что поршень очень медленно смещается вправо на величину ds (при этом объем, занимаемый веществом, меняется на $\mathcal{A}ds$). Работа, совершаемая над веществом, будет равна

$$dW = (-\bar{p}\mathcal{A}) ds = -\bar{p}(\mathcal{A} ds),$$

или

$$dW = -\bar{p} dV. \quad (14)$$

Знак минус появляется потому, что смещение ds и сила $\bar{p}\mathcal{A}$, действующая на вещество, имеют противоположные направления *).

Если изменение объема вещества происходит квазистатически от начального значения V_i до конечного значения V_f , то на любой стадии этого процесса давление \bar{p} является некоторой функцией объема и температуры. Чтобы вычислить полную работу, совершаемую над веществом в течение этого процесса, нужно сложить бесконечно малые работы (14). Таким образом, получаем

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV = \int_{V_f}^{V_i} \bar{p} dV. \quad (15)$$

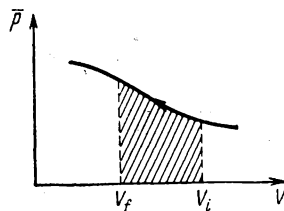
Работа, совершенная над веществом, положительна, если $V_f < V_i$, и отрицательна, если $V_f > V_i$. Из (15) следует, что эта работа измеряется заштрихованной площадью под кривой на рис. 5.9.

Внутренняя энергия. Вернемся теперь к определению внутренней энергии E макроскопической системы (т. е. полной энергии всех составляющих ее частиц в системе отсчета, где центр масс

*) Легко показать, что выражение (14) справедливо для вещества, заключенного в сосуд объемом V произвольной формы.

системы покоится)*). Из механики нам известно, что энергия системы (в частности, ее потенциальная энергия) может быть определена с точностью до произвольной постоянной. Это же замечание справедливо, разумеется, и для среднего значения внутренней энергии \bar{E} макроскопической системы. Поэтому значение

Рис. 5.9. Зависимость среднего давления \bar{p} от объема V для некоторой системы. Заштрихованная площадь под кривой соответствует работе, совершаемой над системой при квазистатическом уменьшении объема от V_i до V_f



энергии \bar{E} системы, находящейся в данном макросостоянии, имеет смысл только по отношению к значению энергии некоторого стандартного макросостояния системы. Физическое значение имеет только *разность* средних энергий, и именно эта разность и измеряется по произведенной работе в том случае, когда система адиабатически изолирована. Это пояснено в следующем примере.

Пример 3. Электрические измерения внутренней энергии. Рассмотрим систему A на рис. 5.7. Ее макросостояние можно характеризовать с помощью единственного макроскопического параметра, а именно температуры, если другие макроскопические параметры (например, давление) остаются неизменными. Нет необходимости, чтобы эта температура была измерена по термодинамической шкале. Мы можем, например, принять за меру температуры длину L столбика жидкости в любом термометре, находящемся в тепловом контакте с нашей системой A . Обозначим через \bar{E} среднюю внутреннюю энергию системы, находящейся в равновесии в макросостоянии, которому соответствует температурный отсчет L , а через \bar{E}_a — среднюю энергию в некотором стандартном макросостоянии a , которому соответствует температура L_a . (Не теряя общности рассуждений, мы можем положить величину \bar{E}_a равной нулю.) Нас интересует следующий вопрос: каково значение средней внутренней энергии $\bar{E} - \bar{E}_a$, отсчитанной от энергии стандартного макросостояния a , если система находится в макросостоянии, характеризующемся температурой L ?

Чтобы ответить на этот вопрос, сделаем систему A термически изолированной, как на рис. 5.7. Пусть в начале процесса она находится в состоянии a . Совершим над системой некоторую работу $W = V\Delta q$, пропуская через сопротивление определенное количество электричества Δq . Дадим системе прийти в состояние равновесия и измерим ее температурный параметр L . Из уравнения (13) следует, что при $Q=0$ среднее значение \bar{E} энергии системы в ее новом макросостоянии будет равно

$$\bar{E} - \bar{E}_a = W = V\Delta q.$$

Таким образом, мы нашли значение \bar{E} , соответствующее данной температуре L .

Теперь мы можем много раз повторять такого рода опыты, каждый раз производя над системой различную работу. Аналогичным методом мы можем получить информацию и о макросостояниях, средняя энергия \bar{E} которых меньше средней энергии \bar{E}_a . Для этого нужно привести систему в состояние, характери-

*) В этом случае, если система как целое покоится (в лаборатории), ее внутренняя энергия равна полной энергии. Если система находится в движении, ее полная энергия отличается от внутренней энергии на значение кинетической энергии, связанной с движением центра масс.

зующееся температурой L , и затем измерить работу, необходимую для перевода системы в состояние с температурой L_a . Результатом большого числа таких опытов будет набор значений \bar{E} , отвечающих различным значениям температурного параметра L . Полученная информация может быть представлена в виде графика, пример которого показан на рис. 5.10. Теперь наша задача разрешена. Действительно, если система находится в состоянии равновесия, то с помощью приведенного графика мы можем, зная ее температуру L , немедленно получить среднюю энергию системы (отсчитанную от энергии стандартного макроскопического состояния a).

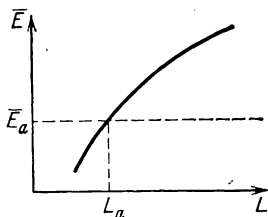


Рис. 5.10. На графике схематически показана зависимость среднего значения внутренней энергии \bar{E} системы A на рис. 5.7 от температурного отсчета L .

Тепло. Из формулы (13) следует, что измерение тепла (так называемая *калориметрия*) может быть сведено к измерению работы. Поглощенное системой тепло может быть измерено двумя способами; непосредственно по произведенной работе либо по известному изменению внутренней энергии некоторой другой системы, от которой было получено тепло Q . Оба метода иллюстрируются следующими примерами.

Пример 4. *Прямое измерение количества теплоты по произведенной работе.* На рис. 5.11 показана система B , находящаяся в тепловом контакте с системой A рис. 5.7. В качестве системы B можно

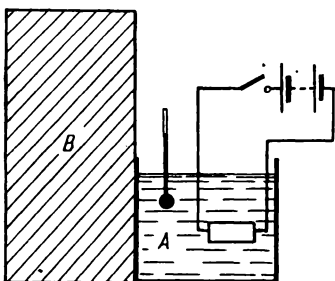


Рис. 5.11. Прямое измерение (в единицах работы) количества теплоты Q_B , поглощенного системой B . Вспомогательная система A , состоящая из термометра и сопротивления, может быть сделана очень небольшой по сравнению с системой B , температура которой измеряется

взять некоторую макроскопическую систему, например кусок меди или сосуд, наполненный водой. Мы предполагаем, что внешние параметры системы B фиксированы, так что эта система работы не производит. Она может взаимодействовать с системой A , лишь поглощая некоторое количество теплоты Q_B . Допустим, что мы начинаем процесс с некоторого макросостояния a , когда полная система $A+B$ находится в равновесии, а термометр показывает температуру L_a . После того как батарея совершила некоторую определенную работу W , вся система перешла в новое состояние равновесия b , и показание термометра равно L_b . Какое количество теплоты Q_B поглощено системой B в этом процессе?

Составная система $A+B$ термически изолирована. Из (13) следует, что при этом работа W , совершенная над системой, идет на

увеличение ее средней энергии, т. е.

$$W = \Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B, \quad (16)$$

где $\Delta \bar{E}_A$ и $\Delta \bar{E}_B$ — увеличение средней энергии систем A и B соответственно. Над системой B работа не производилась, поэтому, применяя равенство (13) к системе B , мы имеем

$$\Delta \bar{E}_B = Q_B, \quad (17)$$

т. е. единственной причиной возрастания средней энергии системы B является поглощение тепла от системы A . Объединяя (16) и (17), имеем

$$Q_B = W - \Delta \bar{E}_A. \quad (18)$$

Работу W , совершенную батареей, можно непосредственно измерить. На практике система A , содержащая сопротивление и термометр, обычно мала по сравнению с интересующей нас системой B . В таком случае изменением средней энергии системы A можно пренебречь (так как $\Delta E_A \ll W$, или $\Delta \bar{E}_A \ll Q_B$); тогда из (18) непосредственно следует $Q_B = W$. В более общем случае необходимо использовать описанные выше измерения, выполненные с системой A , на основании которых был построен график рис. 5.10. Этот график дает возможность найти изменение средней энергии $\Delta \bar{E}_A$, соответствующее изменению температуры от L_A до L_B . Затем из (18) мы получаем количество теплоты, поглощенное системой B . Заметим, что, многократно повторяя описанные здесь измерения, мы сможем установить зависимость средней внутренней энергии \bar{E}_B системы B от ее макроскопических параметров.

Пример 5. Измерение количества теплоты путем сравнения. Количество теплоты Q_C , поглощенное некоторой системой C , можно измерить, сравнив тепло Q_C с теплом, отданным другой системой B , для которой нам известна зависимость внутренней энергии от температуры. Например, система C может быть куском меди, а система B (рассмотренная в предыдущем примере) может состоять из сосуда с водой и термометра. Предположим, что мы создаем контакт между обеими системами, например помещаем кусок меди в воду (рис. 5.12). Пусть сложная система $B+C$ будет термически изолированной, а все внешние параметры неизменны. Закон сохранения энергии, примененный к этому случаю теплового взаимодействия между B и C , дает

$$Q_C + Q_B = 0, \quad (19)$$

где Q_C — тепло, поглощенное системой C , а Q_B — тепло, поглощенное системой B . Но нам известны показания термометра в начальном состоянии системы B (до осуществления контакта с системой C) и в ее конечном состоянии (после осуществления контакта), а следовательно, мы знаем и изменение средней энергии $\Delta \bar{E}_B$ в рассматриваемом процессе, и равно ему поглощенное количество теплоты $Q_B = \Delta \bar{E}_B$. Поэтому (19) непосредственно дает тепло Q_C , поглощенное системой C .

В заключение необходимо отметить, что все рассуждения этого параграфа основаны на законе сохранения энергии и на выражении (13), определяющем понятия «тепло» и «работа». Смысл различных экспериментов, используемых для определения тепла и работы, пояснен нами с помощью нескольких примеров, но может быть понят и на основании простой аналогии, принадлежащей Х. Б. Коллену *).

Предположим, что мы обладаем неким водяным резервуаром, причем один поток втекает в резервуар, а другой из него вытекает. Резервуар может также пополняться водой благодаря дождям и терять воду в процессе испарения, который мы можем считать «отрицательным дождем». Если такой резервуар с водой является аналогией нашей системы, то наполняющая его вода отвечает внутренней энергии; вода, переносимая потоками, соответствует работе, а вода, поступающая в виде дождя, — теплу.

Прежде всего следует заметить, что никакие наблюдения за самим водоемом не могут дать ответ на вопрос о том, какая часть воды принесена потоком и какая часть выпала в виде дождя. Термин «дождь» означает лишь способ, каким вода поступила в водоем.

Допустим теперь, что мы хотим измерить массу воды в водоеме. У нас есть водомеры и, поместив их в поток, мы можем замерить массу воды, поступающей в резервуар и вытекающей из него. У нас, однако, нет измерителя для

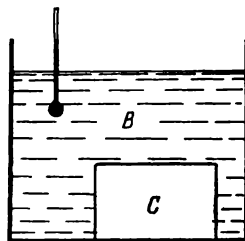


Рис. 5.12. Количество теплоты, поглощенное куском меди C , измеряется по количеству теплоты, отданному известной системой B , состоящей из сосуда с водой и термометра

*) Callen H. B. Thermodynamics.— N. Y.: John Wiley and Sons, 1960, p. 19.

дождя, но мы можем растянуть над водоемом водонепроницаемую оболочку (*адиабатическая стенка*). Теперь, перекрывая каждый из двух потоков, мы можем установить произвольный уровень воды в водоеме и, зная показания водомеров, поставить в соответствие каждому уровню определенную массу воды в водоеме. Таким образом, производя процесс с системой, окруженной адиабатической стенкой, мы можем определить полную массу находящейся в водоеме воды любого состояния этого водоема.

Удалим водонепроницаемую оболочку над водоемом. Теперь водоем будет наполняться как за счет потоков, так и за счет дождей. Нас интересует, какая масса воды поступила в водоем в виде дождя в течение данных суток? Ответ на этот вопрос легко получить: по разности уровней воды в водоеме мы узнаем изменение массы воды за интересующие нас сутки, а показания водомеров дают нам массу воды, принесенной в резервуар обоими потоками. Разность обеих величин дает массу воды, поступившей в водоем в виде дождя.

5.4. Теплоемкость

Рассмотрим макроскопическую систему, чье макросостояние определяется термодинамической температурой T и рядом других макроскопических параметров, которые мы обозначим через y . Например, y может означать объем или среднее давление системы. Допустим, что, начав с состояния, характеризующегося температурой T , мы сообщаем системе бесконечно малое количество теплоты dQ , причем остальные параметры y остаются фиксированными. В результате такого процесса температура системы изменится на бесконечно малую величину dT , которая зависит от природы системы, а также от параметров y , определяющих начальное макросостояние системы. Отношение

$$C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (20)$$

носит название *теплоемкости* системы *). Мы пишем индекс y , чтобы указать параметр, остающийся фиксированным в процессе сообщения тепла системе. Теплоемкость C_y является легко измеримой характеристикой системы. Заметим, что она зависит не только от природы системы, но и от значений параметров y , определяющих макросостояние системы; в общем случае $C_y \approx C_y(T, y)$.

Следует ожидать, что количество теплоты dQ , которое нужно ввести в систему, чтобы вызвать данное изменение температуры dT , будет пропорционально полному числу частиц в системе. Поэтому удобно ввести понятие о *теплоемкости*, которая зависит только от природы рассматриваемого вещества, но не от его количества (рис. 5.13, 5.14). Чтобы получить такую величину, следует теплоемкость C_y , полученную для ν молей вещества (или m грамм), разделить на число молей (или число грамм). Таким образом, мы получаем *теплоемкость одного моля* вещества (молярную теплоемкость)

$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y \quad (21)$$

*) Заметим, что правая часть (20) не является производной, так как dQ , в общем случае, не определяет бесконечно малой разности двух величин.

Рис. 5.13. Наиболее важная внутренняя часть прибора, используемого для измерения удельной теплоемкости при очень низких температурах, близких к $0,1\text{ K}$ (в принципе этот прибор аналогичен устройству, показанному на рис. 5.11). Системой *B*, теплоемкость которой измеряется, является кусок меди. Эта система *B* находится в термическом контакте с дополнительной системой *A*, состоящей из электрического нагревателя (он сделан из нескольких витков манганиновой проволоки) и электрического термометра на сопротивлении. Составная система *A+B* термически изолирована. Изоляция обеспечивается тем, что система подвешена на тонких нитях и находится в сосуде, в котором создан вакуум (см. рис. 5.14). Вначале медный образец охлаждается до желаемой низкой температуры. С этой целью медный провод, выходящий из образца, захватывается зажимами теплового выключателя, что обеспечивает необходимый тепловой контакт с охладителем, находящимся в верхней части прибора. 1 — зажим теплового выключателя, 2 — медная проволока, 3 — термометр сопротивления, 4 — поддерживающие нити, 5 — медный образец, 6 — электрический нагреватель

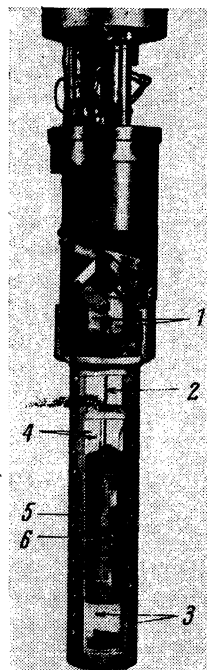
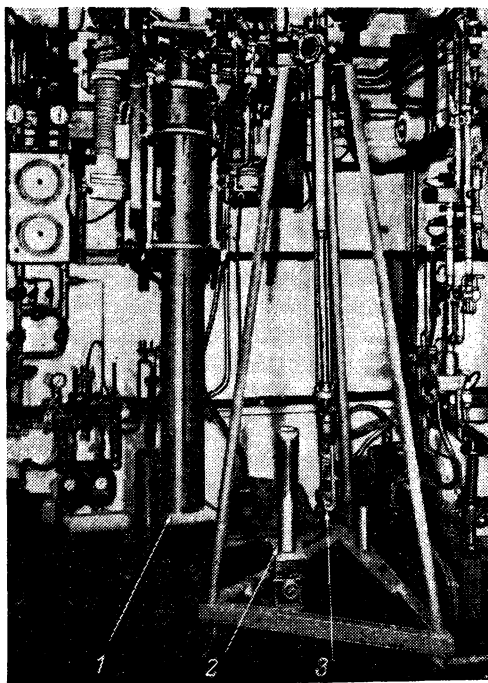


Рис. 5.14. Фотография всей аппаратуры для измерения удельной теплоемкости вблизи $0,1\text{ K}$. Внутренняя часть прибора (на рис. 5.13 она показана в увеличенном виде) здесь подвешена на треножнике, сделанном из труб нержавеющей стали, через которые происходит откачка системы и проходят электрические провода. Откачиваемый сосуд при измерениях окружает внутреннюю часть прибора: на рисунке он показан отдельно. Для измерений весь прибор погружается в сосуд Дьюара, показанный слева. 1 — устройство с сосудом Дьюара, 2 — оболочка, 3 — внутренняя часть аппаратуры



или *теплоемкость одного грамма* (удельную теплоемкость)

$$c_y \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y. \quad (22)$$

Из (21) следует, что единицей молярной теплоемкости в системе СГС является эрг/(моль·К).

В простейшем случае все *внешние* параметры системы (такие, как, например, ее объем) остаются фиксированными в процессе передачи телу тепла. При этом над телом не производят никакой работы и $dQ = d\bar{E}$, т. е. поглощенное тепло целиком тратится на увеличение внутренней энергии системы. Обозначая все *внешние* параметры через x , мы можем написать

$$C_x \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_x. \quad (23)$$

Последнее выражение является производной, так как $d\bar{E}$ есть истинный дифференциал. Мы пишем символ *частной* производной, чтобы подчеркнуть, что все внешние параметры остаются неизменными. Из (4.35) следует, что теплоемкость всегда положительна, т. е.

$C_x > 0.$

(24)

Чтобы иметь понятие о порядке величины, укажем, что теплоемкость воды *) при комнатной температуре равна 4,18 Дж/(г·К).

В п. 4.7 мы рассматривали случай газа, настолько разреженного, что его можно считать идеальным и невырожденным. Если к тому же этот газ *одноатомный*, то из (4.83) и (4.85) следует, что средняя энергия моля такого газа равна

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T, \quad (25)$$

где N_A — постоянная Авогадро и $R = N_A k$ — универсальная газовая постоянная. Из (23) следует, что молярная теплоемкость при постоянном объеме должна быть равна

для одноатомного идеального газа
 $c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R.$

(26)

Заметим, что полученный результат не зависит от температуры, объема и природы газа. Взяв для R числовое значение (4), мы получаем из (26), что

$$c_V = 12,47 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}). \quad (27)$$

*) Исторически теплоемкость грамма воды послужила определением единицы кал/(г·К). Поэтому современное определение калории заключается в том, что это единица количества теплоты, равная 1 кал \equiv 4,18 Дж.

Этот результат находится в прекрасном согласии с экспериментально измеренным значением удельной теплоемкости одноатомных газов, например гелия или аргона.

5.5. Энтропия

Из соотношения (4.42)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (28)$$

следует, что энтропию S системы можно определить с помощью измерений тепла и термодинамической температуры. Действительно, если известна теплоемкость системы как функция температуры, то вычисление энергии является простой задачей. Чтобы подтвердить это, предположим, что все внешние параметры системы фиксированы. Допустим, что система находится в равновесии при термодинамической температуре T , и приведя систему в тепловой контакт с тепловым резервуаром, находящимся при температуре, бесконечно мало превышающей T (при этом происходит лишь бесконечно малое нарушение равновесия, а температура системы остается равной T), мы передали ей бесконечно малое количество теплоты dQ . В этом случае результирующее изменение энтропии системы согласно (28) равно

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_x(T) dT}{T}. \quad (29)$$

В этой формуле мы использовали определение теплоемкости C_x , следующее из (23).

Теперь допустим, что мы хотим сравнить энтропию системы для двух различных макросостояний a и b с одинаковыми значениями внешних параметров. Пусть термодинамические температуры для обоих макроскопических состояний будут T_a и T_b соответственно. В первом макросостоянии система имеет определенное значение энтропии $S_a \equiv S(T_a)$ и во втором состоянии $S_b \equiv S(T_b)$. Разность энтропий $S_b - S_a$ можно вычислить, если предположить, что система переводится из начального состояния с температурой T_a в конечное состояние с температурой T_b последовательными бесконечно малыми шагами. Это можно осуществить, приведя систему в контакт с рядом тепловых резервуаров, температура которых последовательно возрастает на бесконечно малую величину. На всех ступенях процесса система будет бесконечно близка к состоянию равновесия и ее состояние всегда можно будет характеризовать определенным значением температуры T . Таким образом, используя результат (29), мы получаем

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT. \quad (30)$$

Если в интервале температур от T_a до T_b теплоемкость C_x не зависит от температуры, из (30) следует:

$$S_b - S_a = C_x (\ln T_b - \ln T_a) = C_x \ln \frac{T_b}{T_a}. \quad (31)$$

Формула (30) позволяет вычислить разность энтропий. Чтобы получить абсолютное значение энтропии, нам нужно рассмотреть предельный случай $T_a \rightarrow 0$. Мы знаем [см. формулу (11)], что в этом случае энтропия $S_a = 0$ [или значению $S_a = S_0$, определяемому ориентацией спинов согласно (12)].

Формула (30) позволяет получить интересное предельное свойство теплоемкости. Заметим, что разность энтропий в левой части (30) всегда является определенным конечным числом, так как число доступных состояний всегда конечно. Поэтому интеграл в правой части не может быть бесконечно большим, несмотря на то, что знаменатель подынтегрального выражения равен нулю. Чтобы обеспечить такое поведение интеграла, температурная зависимость удельной теплоемкости должна обладать следующим свойством:

$$\boxed{\text{при } T \rightarrow 0 \quad C_x(T) \rightarrow 0.} \quad (32)$$

Это — общее свойство теплоемкости любого вещества *).

Выражение (30) имеет большое значение, так как оно описывает внутреннюю связь, существующую между двумя различными типами информации о рассматриваемой системе. С одной стороны, в (30) входит теплоемкость $C_x(T)$, которая получается из чисто макроскопических измерений тепла и температуры. С другой стороны, выражение (30) содержит энтропию $S = k \ln \Omega$, которая следует из рассмотрения квантовых микросостояний системы. Таким образом, энтропия может быть вычислена из макроскопических измерений либо на основании спектроскопических данных, дающих возможность определить энергетические уровни системы.

Пример 6. В качестве простой иллюстрации рассмотрим систему из N магнитных атомов, каждый из которых имеет спин $1/2$. Предположим, что при достаточно низкой температуре эта система становится ферромагнитной. Это означает такое взаимодействие между спинами, благодаря которому они устанавливаются параллельно друг другу, ориентируясь в одном направлении. Такое вещество обладает свойствами постоянного магнита. При $T \rightarrow 0$ системе доступно, таким образом, единственное состояние, отвечающее одинаковой направленности всех спинов; поэтому $\Omega \rightarrow 1$ и $\ln \Omega \rightarrow 0$. Однако при достаточно высокой температуре мы будем наблюдать полностью случайную ориентацию спинов. Так как у каждого спина, равного $1/2$, возможны две ориентации, то вся система будет иметь $\Omega = 2^N$ доступных состояний, поэтому $S = kN \ln 2$. Отсюда следует, что со спинами нашей системы связана теплоемкость $C(T)$, которая, согласно (30), определяется

*) Выражение (26) для теплоемкости идеального газа этому не противоречит, так как оно получено для невырожденного газа. При достаточно низких температурах это предположение перестает быть справедливым. Для разреженного газа соответствующие температуры чрезвычайно малы.

уравнением

$$\int_0^{\infty} \frac{C(T) dT}{T} = kN \ln 2.$$

Это уравнение будет справедливо всегда независимо от частных особенностей взаимодействия, обеспечивающего ферромагнитное поведение рассматриваемой системы, и от характера температурной зависимости $C(T)$.

5.6. Интенсивные и экстенсивные параметры

Прежде чем закончить эту главу, полезно кратко рассмотреть зависимость различных макроскопических параметров от размеров системы. Эти параметры можно разделить на две группы: 1) параметры, не зависящие от размеров системы (они называются *интенсивными*), и 2) параметры, пропорциональные размерам системы (*экстенсивные* параметры). Чтобы определить эти параметры более точно, вообразим, что мы разделили находящуюся в равновесии однородную макроскопическую систему на две части (например, с помощью перегородки, рис. 5.15). Предположим, что макроскопический параметр y , характеризующий всю систему, принимает для подсистем 1 и 2 значения y_1 и y_2 . Тогда

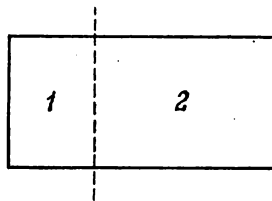


Рис. 5.15. Разделение однородной макроскопической системы на две части

1) параметр называется *интенсивным*, если

$$y = y_1 = y_2,$$

2) параметр называется *экстенсивным*, если

$$y = y_1 + y_2.$$

Например, среднее давление в системе является интенсивным параметром, так как обе части разделенной системы имеют то же давление, что и до разделения. Аналогично, интенсивным параметром является и температура системы.

С другой стороны, объем V системы, так же как и ее масса M , являются экстенсивными параметрами. Однако плотность вещества в системе $\rho = M/V$ представляет собой интенсивный параметр. Очевидно, что отношение двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром.

Внутренняя энергия \bar{E} системы является экстенсивным параметром. Действительно, чтобы разделить систему на две части, не нужно совершать работу, если пренебречь работой, затрачиваемой на образование двух новых поверхностей (для большой системы этой работой можно пренебречь, если число частиц вблизи поверхности раздела очень мало по сравнению с полным числом частиц в системе). Поэтому раздел системы на две подсистемы не меняет ее полной энергии, т. е. $\bar{E} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$.

Теплоемкость C , представляющая собой отношение возрастания энергии к возрастанию температуры, также будет экстенсивным параметром. С другой стороны, молярная теплоемкость, равная по определению C/ν (где ν — число молей в системе), является интенсивным параметром.

Энтропия представляет собой другой пример экстенсивной величины. Это следует из ее определения: $\Delta S = \int dQ/T$, так как поглощенное тепло $dQ = C dT$ — величина экстенсивная. Тот же вывод следует и из статистического определения энтропии $S = k \ln \Omega$, так как число Ω доступных состояний полной системы равно произведению $\Omega_1 \Omega_2$ числа доступных состояний двух ее частей.

Имея дело с экстенсивным параметром, часто бывает удобно ввести понятие о параметре, приходящемся на один моль. Этот параметр будет интенсивным, независимо от размера системы. В этом, например, удобство понятия молярной теплоемкости.

Сводка определений

Тройная точка. Макросостояние вещества, при котором его газообразная, жидкая и твердая формы находятся в равновесии.

Кельвина температура. Термодинамическая температура T , выраженная в такой шкале, где температура тройной точки воды имеет значение 273,16 К.

Абсолютный нуль. Термодинамическая температура, равная нулю.

Цельсия температура. Температура по шкале Цельсия θ следующим образом связана с температурой по шкале Кельвина T :

$$\theta = T - 273,15.$$

Квазистатический процесс. Процесс, протекающий настолько медленно, что систему в каждый момент времени можно считать находящейся в равновесном состоянии.

Теплоемкость. Пусть система поглощает бесконечно малое количество теплоты dQ и ее температура возрастает при этом на dT . Если некоторые макроскопические параметры системы остаются постоянными, то теплоемкостью C_y (при постоянных параметрах y) называется отношение

$$C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_y.$$

Молярная теплоемкость. Теплоемкость одного моля данного вещества.

Интенсивный параметр. Макроскопический параметр находящейся в равновесии системы, значение которого для любой части системы одинаково.

Экстенсивный параметр. Макроскопический параметр находящейся в равновесии системы, значение которого для всей системы равно сумме его значений для отдельных частей системы.

Основные формулы

Предельное значение энтропии:

$$\text{при } T \rightarrow 0_+ \quad S \rightarrow S_0, \quad (I)$$

где S_0 — постоянная, не зависящая от строения системы.

Предельное свойство теплоемкости:

$$\text{при } T \rightarrow 0 \quad C \rightarrow 0. \quad (II)$$

Задачи

5.1. Температуры, необходимые для поляризации спинов. Рассмотрим численные данные, характерные для поляризационных опытов, описанных в задачах 4.4 и 4.5. Допустим, что мы хотим поляризовать образец, состоящий из частиц со спином $1/2$, с помощью поля $50\,000$ Гс таким образом, чтобы число спинов направленных «вверх», по крайней мере в три раза превосходило число спинов противоположного направления.

а) До какой температуры следует охладить образец, если спины электронные и им соответствует магнитный момент $\mu_0 \approx 10^{-20}$ эрг/Гс? Ответ. До 3 К.

б) До такой температуры должен быть охлажден образец, если частицы являются протонами, магнитный момент которых $\mu_0 \approx 1,4 \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс? Ответ. До $4 \cdot 10^{-3}$ К.

в) Что вы можете сказать об осуществимости этих двух опытов?

5.2. Температура, необходимая для устранения энтропии, связанной со спинами ядер. Рассмотрим какое-нибудь твердое тело, ядра которого имеют спин, например серебро. Магнитный момент каждого ядра имеет порядок $5 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс, а расстояние между соседними ядрами близко к $2 \cdot 10^{-8}$ см. Внешнее магнитное поле отсутствует. Соседние ядра взаимодействуют друг с другом с помощью внутреннего магнитного поля B_i , создаваемого магнитным моментом одного ядра в месте расположения соседнего.

а) Оцените величину B_i , воспользовавшись элементарными соображениями о магнитном поле полосового магнита. Ответ. $B_i = 0,62$ Гс.

б) Чему должна быть равна температура T твердого тела, чтобы магнитный момент ядра, испытывающего действие магнитного поля соседних ядер, имел существенно различные вероятности быть направленным «вверх» или «вниз»? Ответ. $T = 2 \cdot 10^{-8}$ К.

в) Оцените температуру, ниже которой можно ожидать заметного отклонения ядерных спинов от случайной ориентации.

5.3. Работа, совершаемая при сжатии газа при постоянной температуре. Рассмотрим ν молей идеального газа, заключенного в цилиндре с поршнем. Найдите работу, которую нужно совершить, чтобы произвести медленное сжатие газа от некоторого начального объема V_1 до конечного объема V_2 , если температура T газа остается постоянной (этого можно достичь, осуществив тепловой контакт с резервуаром, находящимся при температуре T). Ответ. $\nu RT \ln(V_2/V_1)$.

5.4. Работа, совершаемая при адиабатическом процессе. Средняя энергия \bar{E} газа определена, если задан его объем V и среднее давление \bar{p} . Если объем газа меняется квазистатически, то соответственно изменяется среднее давление \bar{p} (и энергия \bar{E}) газа. Предположим, что газ, будучи термически изолированным, медленно переводится из состояния a в состояние b (рис. 5.16). В этом случае зависимость \bar{p} от V имеет вид

$$\bar{p} \propto V^{-5/3}.$$

Чему равна работа, совершаемая над газом в таком процессе? Ответ. $3,6 \cdot 10^{10}$ эрг.

5.5. Работа, совершаемая при различных процессах, соединяющих два макросостояния. В задаче 5.4 газ можно квазистатически перевести из состояния a в состояние b различными путями. Рассмотрите некоторые из возможных процессов и вычислите для каждого из них полную работу W , совершаемую над системой, и полное количество теплоты Q , поглощаемой системой, если она совершает квазистатический переход из a в b (см. рис. 5.16).

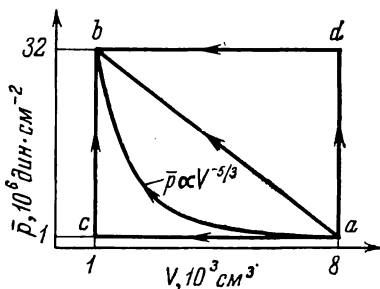


Рис. 5.16. Различные процессы, показанные в переменных: среднее давление \bar{p} и объем V

Процесс $a \rightarrow c \rightarrow b$. Газ, находящийся при постоянном давлении, сжимается от начального объема до конечного. Затем при постоянном объеме газу сообщают тепло, в результате чего давление возрастает до $32 \cdot 10^8$ дин·см⁻². О т в е т. $W = 7 \cdot 10^9$ эрг, $Q = 2,9 \cdot 10^{10}$ эрг.

Процесс $a \rightarrow d \rightarrow b$. Обе ступени предыдущего процесса проходятся в обратном порядке. О т в е т. $W = 2,1 \cdot 10^{11}$ эрг, $Q = 1,8 \cdot 10^{11}$ эрг.

Процесс $a \rightarrow b$. Увеличение объема и поглощение тепла происходят таким образом, что давление линейно меняется с объемом. О т в е т. $W = 1,4 \cdot 10^{11}$ эрг, $Q = 1,1 \cdot 10^{11}$ эрг.

5.6. *Работа, совершаемая в циклическом процессе.* Квазистатический процесс, совершаемый над жидкостью, может быть описан кривой, дающей зависимость среднего давления жидкости от занимаемого ею объема. В рассмотренном нами

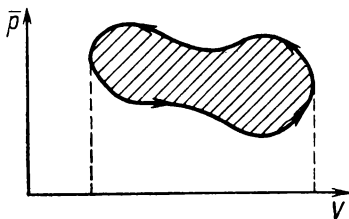


Рис. 5.17. Циклический процесс

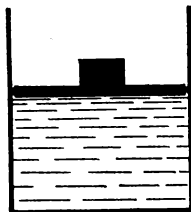


Рис. 5.18. Система, состоящая из цилиндра, закрытого подвижным поршнем

процессе начальное и конечное макросостояния совпадают (рис. 5.17). (Такой процесс называют *циклическим*.) Описывается этот процесс замкнутой кривой, как видно из рис. 5.17. Покажите, что работа, совершенная над системой в этом процессе, измеряется площадью, ограниченной замкнутой кривой.

5.7. *Тепло, поглощаемое системой при постоянном давлении.* Рассмотрим систему, например газ или жидкость, единственным внешним параметром которой является объем V . Если объем поддерживается неизменным, то работа над системой не производится. Если при этом системе сообщается тепло Q , то

$$Q = \Delta \bar{E}, \quad (1)$$

где $\Delta \bar{E}$ обозначает возрастание средней энергии системы. Допустим, однако, что система удерживается при постоянном давлении p_0 с помощью устройства, показанного на рис. 5.18 и состоящего из цилиндра и поршня. В этом случае давление p_0 определяется весом поршня, а объем газа V устанавливается в соответствии с давлением и температурой. Если системе сообщается тепло Q , выражение (1) перестает быть справедливым. Покажите, что его следует заменить таким:

$$Q = \Delta H, \quad (2)$$

где ΔH означает изменение величины $H \equiv \bar{E} + p_0 V$ системы. (Величина H называется *энтальпией* системы.)

5.8. *Механический процесс, совершаемый с идеальным газом.* Вертикальный цилиндр, содержащий ν молей одноатомного газа, закрыт поршнем, масса которого M , а площадь A . Вся система термически изолирована. Ускорение свободного падения направлено вниз и равно g . Вначале поршень неподвижен, так что газ, находящийся при температуре T_0 имеет объем V_0 . Затем поршень освобождается и после нескольких колебаний приходит в состояние покоя, отвечающее некоторому меньшему объему V газа при температуре T . Пренебрежем всеми силами трения, препятствующими свободному скольжению поршня в цилиндре, а также теплоемкостью поршня и цилиндра.

а) Чему равно среднее давление газа в конечном состоянии? О т в е т. Mg/A .

б) Рассмотрев работу, совершенную над газом, и воспользовавшись известными свойствами идеального одноатомного газа, выразите конечную температуру T и объем V газа через T_0 , V_0 , газовую постоянную R и величины ν , M , A , g . О т в е т. $T = (3/5)T_0 + (2MgV_0/5\nu RA)$, $V = (2/5)V_0 + (3\nu RAT_0/5Mg)$.

5.9. *Калориметрический опыт.* Сосуд частично наполнен водой, в которую погружены электрическое сопротивление и термометр, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную ртутью. Вся система термически изолирована. Вначале, когда система находилась в термическом равновесии при комнатной температуре, длина L ртутного столбика в термометре была равна 5,00 см. Если к сопротивлению подключить 12-вольтовую батарею, через него потечет ток 5 А.

В первой стадии опыта батарея включена на 3 мин. После установления равновесия отсчет термометра равен $L=9,00$ см. Затем батарея снова включается на 3 мин. Конечный отсчет термометра после установления равновесия равен $L=13,00$ см.

Во второй стадии опыта в сосуд добавили 100 г воды. Начальный отсчет термометра по-прежнему равен 5,00 см. Затем батарея включается на 3 мин. Отсчет термометра после установления равновесия $L=7,25$ см. Батарея снова включается на 3 мин; после достижения нового равновесия отсчет термометра равен $L=10,04$ см.

а) Постройте график зависимости внутренней энергии 100 г воды от показания термометра L .

б) Каково в исследованном интервале температур изменение внутренней энергии 1 г воды при изменении отсчета термометра на 1 см? Ответ. 14,8 Дж/см.

5.10. *Сравнительный калориметрический опыт.* В сосуд налито 150 г воды и помещен термометр, описанный в задаче 5.9. Вся система термически изолирована. Начальный отсчет термометра, отвечающий равновесному состоянию системы, равен $L=6,00$ см рт. ст. К системе добавили 200 г воды, температура которой соответствует отсчету термометра 13 см. После достижения равновесия $L=9,66$ см.

Во второй стадии опыта в сосуд, содержащий 150 г воды и термометр, помещают кусок меди, масса которого 500 г. Начальный отсчет термометра по-прежнему равен $L=6,00$ см. К этой системе добавляют 200 г воды, температура которой соответствует отсчету термометра $L=13,00$ см. После достижения равновесия $L=8,92$ см.

а) Воспользовавшись данными задачи 5.9, вычислите количество теплоты, поглощенной системой, состоящей из сосуда, воды и термометра в первой стадии опыта. Ответ. $9,92 \cdot 10^3$ Дж.

б) Каково изменение внутренней энергии 1 г меди при изменении температуры на величину, соответствующую 1 см шкалы термометра? Ответ. $1,35 \cdot 10^3$ Дж.

5.11. *Аномалия удельной теплоемкости.* Рассмотрим систему, состоящую из N слабо взаимодействующих частиц. Предположим, что каждая частица может находиться в одном из двух состояний, энергия которых ε_1 и ε_2 , причем $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

а) Не делая подробных вычислений, постройте график зависимости средней энергии \bar{E} системы от термодинамической температуры T . Используйте этот график (он был получен в задаче 4.8) для построения зависимости теплоемкости C от T (предполагая, что все внешние параметры не меняются). Покажите, что эта зависимость проходит через максимум, и оцените температуру, соответствующую максимуму теплоемкости.

б) Вычислите среднюю энергию $\bar{E}(T)$ и теплоемкость $C(T)$ системы. Покажите, что полученные вами выражения обладают рассмотренными в п. а) свойствами.

Ответ. $\bar{E} = N[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}] [1 + e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}]^{-1}$. $C = (N/kT^2) (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2 \times \times e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT} [1 + e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}]^{-2}$.

Такие случаи, когда в некотором температурном интервале имеют значение два дискретных уровня энергии, встречаются на практике. Соответствующее поведение теплоемкости носит название *аномалии Шоттки*.

5.12. *Удельная теплоемкость системы спинов.* Система атомов, каждый из которых имеет спин $1/2$ и магнитный момент μ_0 , помещена во внешнее магнитное поле \mathbf{B} и находится в тепловом равновесии при температуре T . Обращая внимание только на поведение спинов, проделайте следующее.

а) Найдите, не производя вычислений, предельные значения средней энергии $\bar{E}(T)$ системы при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$. Ответ. $-N\mu_0 B$, 0.

б) Найдите, также без вычислений, предельные значения теплоемкости $C(T)$ в постоянном магнитном поле при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$. Ответ. 0, 0.

в) Вычислите зависимость средней энергии \bar{E} системы от температуры T . Постройте график этой зависимости. О т в е т. — $N\mu_0 B \tanh(\mu_0 B/kT)$.

г) Вычислите теплоемкости $C(T)$ системы и построьте график зависимости C от T . О т в е т. $Nk (\mu_0 B/kT)^2 [\text{ch}(\mu_0 B/kT)]^{-2}$.

5.13. Тепловой эффект, связанный с несферическими ядрами. Ядра атомов в кристаллической решетке некоторого твердого тела имеют спин 1. Как учит квантовая механика, каждое ядро может находиться в одном из трех квантовых состояний, характеризующихся квантовым числом m , где $m=+1, 0$ или -1 . Это квантовое число измeряет проекцию ядерного спина на кристаллическую ось твердого тела. Так как в общем случае распределение электрического заряда в ядре не является сферически симметричным, а имеет вид эллипсоида, энергия ядра зависит от ориентации спина по отношению к неоднородному электрическому полю в месте расположения ядра. Таким образом, ядро имеет одну и ту же энергию $E=\varepsilon$ в состоянии $m=1$ и $m=-1$ и другую энергию в состоянии $m=0$, которую можно принять за нулевую ($E=0$).

а) Получите выражение для ядерного вклада в среднюю внутреннюю энергию моля твердого тела. Как этот вклад зависит от температуры? О т в е т. $2N\varepsilon(e^{\varepsilon/kT}+2)^{-1}$.

б) Нарисуйте примерную кривую зависимости от температуры ядерной части молярной удельной теплоемкости твердого тела. Произведите точное вычисление этой зависимости и найдите предельное значение для больших T . О т в е т. $(2N\varepsilon^2/kT^2)e^{\varepsilon/kT}(e^{\varepsilon/kT}+2)^{-2}$, $2N\varepsilon^2/9kT^2$ — для больших T .

Обсуждаемый нами эффект весьма невелик. Он может, однако, оказаться важным при измерениях теплоемкости некоторых веществ при очень низких температурах (например, для металлического индия, так как ядра ^{115}In заметно отклоняются от сферической симметрии).

5.14. Тепловое взаимодействие между двумя системами. Рассмотрим систему A (например, кусок меди) и систему B (например, сосуд с водой), которые вначале находились в равновесии при температурах T_A и T_B соответственно. В интересующей нас области температур объем системы остается неизменным и соответствующие теплоемкости C_A и C_B не зависят от температуры. Затем между системами устанавливается тепловой контакт и они достигают конечного равновесного состояния при некоторой температуре T .

а) Воспользуйтесь условием сохранения энергии для определения конечной температуры T . Выразите ваш ответ через T_A , T_B , C_A и C_B . О т в е т. $(C_A T_A + C_B T_B)/(C_A + C_B)$.

б) Воспользуйтесь равенством (31), чтобы вычислить изменение энтропии ΔS_A системы A и ΔS_B системы B . Используйте полученный результат для вычисления полного изменения энтропии $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ составной системы при переходе из начального состояния (системы в отдельности находятся в равновесии) в конечное (обе системы находятся в равновесии друг с другом).

в) Докажите, что ΔS не может быть отрицательным и что $\Delta S=0$, только если $T_A=T_B$. [У к а з а н и е. Вы можете воспользоваться неравенством $\ln x \leq x-1$, доказанным в (М.15), или, что эквивалентно, неравенством $\ln(x^{-1}) \leq -x+1$.] О т в е т. $\Delta S = C_A \ln(T/T_A) + C_B \ln(T/T_B)$.

5.15. Изменения энтропии при различных способах передачи тепла. Удельная теплоемкость воды равна $4,18 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

а) Килограмм воды при 0°C приведен в контакт с большим тепловым резервуаром с температурой 100°C . Как изменится энтропия воды после достижения температуры резервуара? Как изменится энтропия теплового резервуара? Энтропия полной системы, состоящей из воды и резервуара? О т в е т. $1,27 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$; $-1,12 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}$; $1,5 \cdot 10^2 \text{ Дж/К}$.

б) Чему равно изменение энтропии составной системы, если вода нагревается от 0 до 100°C следующим образом: сначала вода приводится в контакт с резервуаром при температуре 50°C , а затем — с резервуаром, находящимся при температуре 100°C ? О т в е т. $1,1 \cdot 10^2 \text{ Дж/К}$.

в) Покажите, что вода может быть нагрета от 0 до 100°C без изменения энтропии полной системы.

5.16. Изменение энтропии при плавлении. Лед и вода находятся в равновесии

при температуре 0°C (273 K). Чтобы расплавить 1 моль льда при этой температуре, необходимо количество теплоты в 6000 Дж .

а) Вычислите разность энтропии 1 моля воды и 1 моля льда при температуре 0°C . Ответ. $21,8\text{ Дж/К}$.

б) Найдите отношение числа состояний, доступных воде, к числу состояний, доступных льду, при этой температуре. Ответ. $10^{6,8 \cdot 10^{24}}$.

5.17. *Практическая работа по калориметрии.* Рассмотрим калориметр (прибор для измерения тепла), главной частью которого является медный сосуд массой 750 г . Этот сосуд содержит 200 г воды, и весь калориметр находится в равновесии при 20°C . Поместим в калориметр 30 г льда при 0°C и заключим весь калориметр в теплоизолирующую оболочку. Удельная теплоемкость воды равна $4,18\text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$, а удельная теплоемкость льда $0,418\text{ Дж/(г}\cdot\text{K)}$. Удельная теплота плавления льда (т. е. количество теплоты, необходимое для превращения грамма льда в воду при 0°C) равна 333 Дж/г .

а) Какой станет температура воды после того, как лед растает и установится равновесие? Ответ. $12,6^\circ\text{C}$.

б) Вычислите полное изменение энтропии в этом процессе. Ответ. $12,8\text{ Дж/К}$.

в) Какую работу надо совершить над системой после плавления льда (например, с помощью перемещающегося стержня), чтобы снова довести температуру воды до 20°C ? Ответ. $9,4 \cdot 10^3\text{ Дж}$.

5.18. *Свободное расширение газа.* На рис. 5.19 схематически показана экспериментальная установка, примененная Джоулем для изучения зависимости внутренней энергии \bar{E} газа от занимаемого им объема. Частью установки является система A , состоящая из закрытого сосуда, разделенного на два объема, в одном из которых находится газ. Опыт заключается в том, что кран, соединяющий оба объема, открывается, и газ занимает весь объем сосуда, постепенно приходя в состояние равновесия. Допустим, что температура воды в результате процесса не изменилась.

а) Чему равна совершенная над системой A работа? (Стенки сосуда жесткие, и объем сосуда, следовательно, не меняется.) Ответ. 0 .

б) Чему равно количество теплоты, поглощенной системой A ? Ответ. 0 .

в) Чему равно изменение внутренней энергии системы A ? Ответ. 0 .

г) Имея в виду, что температура газа не изменилась, какой вывод вы можете сделать из этого опыта о зависимости внутренней энергии газа от объема при фиксированной температуре? Ответ. Не зависит.

5.19. *Понятие энтропии в применении к теплоемкости сверхпроводящего металла.* Теплоемкость обычных металлов при очень низкой термодинамической температуре выражается формулой $C_n = \gamma T$, где γ — постоянная, характеризующая металл. Если ниже критической температуры T_c металл является сверхпроводником, то в интервале температур $0 \leq T \leq T_c$ сверхпроводящего состояния теплоемкость описывается приближенной формулой $C_s = \alpha T^3$, где α — некоторая постоянная. Переход металла из обычного в сверхпроводящее состояние при критической температуре T_c не сопровождается поглощением или отдачей тепла. Отсюда следует, что при этой температуре $S_n = S_s$, где S_n и S_s — энтропии металла в обычном и сверхпроводящем состояниях соответственно.

а) Что можно сказать об энтропиях S_n и S_s в пределе $T \rightarrow 0$? Ответ. $S_n = S_s$.

б) Воспользуйтесь ответом на вопрос а) и связью между теплоемкостью и энтропией, чтобы найти соотношение между C_s и C_n при критической температуре T_c . Ответ. $C_n = (1/3)C_s$.

5.20. *Теплоемкость ансамбля гармонических осцилляторов.* Рассмотрим ансамбль из N слабо взаимодействующих простых гармонических осцилляторов при термодинамической температуре T . (Ансамбль таких осцилляторов является приближенной моделью атомов твердого тела.) Пусть ω — классическая круговая частота каждого осциллятора.

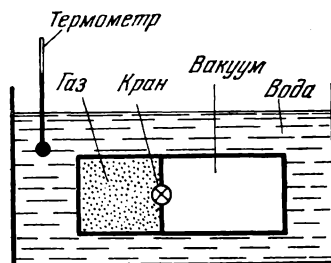


Рис. 5.19. Прибор для изучения свободного расширения газа

а) Воспользовавшись значением средней энергии, вычисленным в задаче 4.22, найдите теплоемкость C (при фиксированных внешних параметрах) ансамбля таких осцилляторов. О т в е т. $Nk(\hbar\omega/kT)^2 e^{\hbar\omega/kT}(e^{\hbar\omega/kT}-1)^{-2}$.

б) Нарисуйте график зависимости теплоемкости C от термодинамической температуры T .

в) Чему равна теплоемкость при высоких температурах, удовлетворяющих неравенству $kT \gg \hbar\omega$? О т в е т. Nk .

5.21. Молярная теплоемкость двухатомного газа. Рассмотрим идеальный двухатомный газ (например, N_2) при термодинамической температуре T , близкой к комнатной. Эта температура достаточно низка, чтобы молекула почти всегда находилась в низшем колебательном состоянии, но достаточно высока для возбуждения большого числа вращательных состояний.

а) Воспользовавшись результатом задачи 4.23, напишите выражение для средней энергии двухатомной молекулы газа. Эта энергия состоит из кинетической энергии движения центра масс и энергии вращения молекулы вокруг центра масс. О т в е т. $(5/2) kT$.

б) Воспользовавшись ответом на задание а), найдите молярную теплоемкость c_V при постоянном объеме для идеального двухатомного газа. Чему равно числовое значение c_V ? О т в е т. $(5/2) R = 20,8$ Дж/(моль·К).

5.22. Флуктуация энергии в системе, находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Рассмотрим произвольную систему, находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при термодинамической температуре $T = (k\beta)^{-1}$. В задаче 4.18 было показано, исходя из канонического распределения, что $\bar{E} = -\partial \ln Z / \partial \beta$, где

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (1)$$

является суммой по всем состояниям системы.

а) Выразите $\overline{E^2}$ через Z , точнее, через $\ln Z$. О т в е т. $\partial^2 \ln Z / \partial \beta^2 + (\partial \ln Z / \partial \beta)^2$.

б) Дисперсия энергии $(\Delta E)^2 = \overline{(E - \bar{E})^2}$ равна $\overline{E^2} - \bar{E}^2$ (см. задачу 2.8). Используя это равенство и ответ на п. а), покажите, что

$$(\Delta E)^2 = \partial^2 \ln Z / \partial \beta^2 = -\partial \bar{E} / \partial \beta. \quad (2)$$

в) Покажите, что стандартное отклонение ΔE энергии можно весьма общим образом выразить через теплоемкость C системы (при фиксированных внешних параметрах):

$$\Delta E = T (kC)^{1/2}. \quad (3)$$

г) Пусть рассматриваемая система является идеальным одноатомным газом, состоящим из N атомов. Воспользуйтесь (3), чтобы выразить $\Delta E / \bar{E}$ через N . О т в е т. $[(3/2)N]^{-1/2}$.

ГЛАВА 6

КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В КЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Каноническое распределение (4.49) имеет фундаментальное значение и огромную область практического применения. Как было показано в гл. 4, его можно использовать для непосредственного вычисления равновесных свойств большого числа различных систем. В качестве примера, с помощью этого распределения, мы вычислили магнитные свойства системы, состоящей из спинов, а также давление и теплоемкость идеального газа. Задачи к гл. 4 также содержат несколько интересных применений канонического распределения. Обсуждение широкой области применений канонического распределения могло бы заполнить не одну книгу. В этой главе мы ограничимся тем, что покажем, как непосредственно из канонического распределения, в приближении классической механики, можно получить простые, но имеющие огромное значение результаты.

6.1. Классическое приближение

Мы знаем, что в определенных условиях квантовомеханическое описание системы частиц можно заменить приближенным описанием в терминах классической механики. В этом разделе мы постараемся получить ответ на два следующих вопроса: 1) при каких условиях статистическая теория, покоящаяся на классических представлениях, может быть хорошим приближением? 2) Если такое приближение допустимо, то как можно сформулировать статистическую теорию в классическом приближении?

Пригодность классического приближения. Классическое приближение совершенно *непригодно* при достаточно низких температурах. Действительно, допустим, что характеристическая тепловая энергия kT меньше, чем среднее значение ΔE между уровнями энергии системы (или сравнима с ним). В этом случае квантование возможных значений энергии системы весьма существенно определяет ее поведение. Например, из канонического распределения (4.49) следует, что вероятность нахождения системы в двух состояниях с энергией E и $E + \Delta E$ (где ΔE — квант энергии) в случае $\Delta E > kT$ весьма различна. С другой стороны, если $kT \gg \Delta E$, то вероятности очень мало меняются при переходе от данного к ближайшему состоянию. В этом случае дискретность состояний перестает быть существенной и классическое приближение становится оправданным.

Из этих замечаний вытекает следующее утверждение:

Классическое описание не годится, если

$$kT \leq \Delta E.$$

(1)

Это описание справедливо, однако, в тех случаях, когда квантовомеханические эффекты имеют пренебрежимо малое значение. Принцип неопределенности Гейзенберга указывает нам квантовомеханический предел применимости классических концепций. Из принципа неопределенности следует, что одновременное определение координаты q и соответствующего ей импульса p не может быть сколь угодно точным и что при измерениях этих величин существуют минимальные погрешности Δq и Δp , связанные между собой соотношением

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar, \quad (2)$$

где $\hbar = h/2\pi$ представляет собой постоянную Планка, деленную на 2π . Рассмотрим теперь, при каких условиях будет допустимо классическое описание системы, находящейся при определенной температуре. Чтобы такое описание имело смысл, оно должно позволить локализовать любую принадлежащую системе частицу с некоторой точностью, которую мы обозначим через s_0 . Обозначим через p_0 импульс этой частицы. Если s_0 и p_0 настолько велики, что

$$s_0 p_0 \gg \hbar,$$

то ограничения, накладываемые принципом неопределенности, становятся несущественными и классическое приближение будет справедливым. Мы приходим поэтому к следующему выводу:

Классическое описание справедливо, если

$$s_0 p_0 \gg \hbar,$$

(3a)

т. е. если

$$s_0 \gg \lambda_0.$$

(3б)

Мы ввели здесь длину λ_0 :

$$\lambda_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{h}{p_0}, \quad (4)$$

представляющую собой дебройлевскую длину волны, деленную на 2π . Неравенство (3б) равносильно утверждению, что квантовомеханическими эффектами можно пренебречь, если минимальные классические расстояния велики по сравнению с дебройлевской длиной волны для частицы. В этом случае волновые свойства частицы перестают быть существенными.

Классическое описание. Допустим, что классическое описание системы частиц возможно. В этом случае возникает тот же основной вопрос, который является исходным пунктом квантовоеоретического подхода, выполненного в начале гл. 3. Он заключается в следующем: как указать микросостояние системы, описываемой с помощью классической механики?

Начнем с очень простого случая системы, образованной единственной частицей, движущейся в одном измерении. Положение такой частицы задается единственной координатой, которую мы обозначим через q . Полное описание нашей системы с точки зрения классической механики заключается в указании координаты q и импульса p *) частицы. (В классической механике возможно

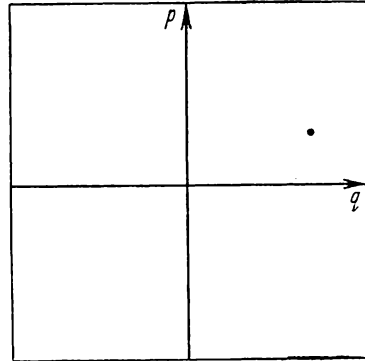


Рис. 6.1. Классическое фазовое пространство для частицы, положение которой задается одной координатой

точное измерение координаты и импульса в любой момент времени. Законы механики дают также возможность однозначно предсказать значения q и p в любой последующий момент времени. В этом и заключается полное описание поведения системы, которое дает классическая механика.) Рассматриваемая ситуация допускает геометрическое истолкование. Для этого следует воспользоваться декартовыми координатами p и q (рис. 6.1). Задание величин p и q эквивалентно заданию точки в двумерном пространстве (пространство координат q и p называется *фазовым пространством*).

Переменные q и p принимают непрерывные значения, и нам следует найти способ сделать возможные состояния системы счетными. Для этого мы можем использовать метод, примененный в п. 2.6: разобьем область изменения переменных q и p на произвольно малые дискретные интервалы. Например, ось q мы разобьем на интервалы δq , а ось p — на интервалы δp . Таким образом, все фазовое пространство окажется разбитым на элементарные ячейки, «объем» (т. е. площадь) которых равен

$$\delta q \delta p = h_0,$$

где h_0 — небольшая постоянная величина (она имеет размерность момента). Теперь для полного описания состояния частицы достаточно указать, что ее координата лежит в некоторой ячейке между q и $q + \delta q$, а ее импульс — в интервале от p до $p + \delta p$, т. е. пара чисел (q, p) лежит в некотором определенном интервале. Гео-

*) Если мы используем обычную декартову координату и если магнитное поле отсутствует, то импульс p следующим образом связан со скоростью и массой частицы: $p = mv$. В общем случае более удобно использовать для описания частицы ее импульс, а не скорость.

метрически это означает, что точка, соответствующая координатам (q, p) , лежит в определенной ячейке фазового пространства (рис. 6.2).

З а м е ч а н и е о в е л и ч и н е h_0 . Описание состояния системы будет тем более точным, чем меньше размеры ячеек, на которые разбито фазовое пространство, т. е. чем меньше величина h_0 . При классическом описании эта величина может быть произвольно малой. Квантовомеханическое описание устанавливает,

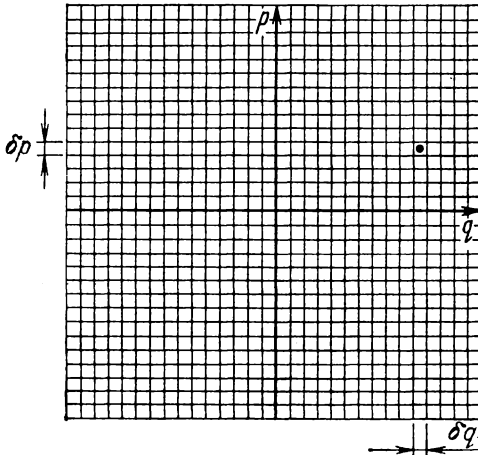


Рис. 6.2. Двумерное фазовое пространство, разделенное на ячейки равного «объема» $\delta q \delta p = h_0$

однако, определенный предел для точности одновременного измерения координаты и импульса частицы: предельные точности измерения этих величин Δq и Δp связаны принципом неопределенности Гейзенберга: $\Delta q \Delta p > \hbar$. Поэтому разделение фазового пространства на ячейки, объем которых меньше \hbar , физически бессмысленно. Действительно, выбор $h_0 < \hbar$ означал бы, что состояние системы может быть задано более точно, чем это возможно в квантовой теории.

Приведенные выше рассуждения легко обобщить на произвольно сложную систему. Такая система может быть описана с помо-

щью набора координат q_1, \dots, q_f и соответствующих импульсов p_1, \dots, p_f , т. е. с помощью $2f$ чисел. (Как обычно, число независимых координат f , необходимых для описания системы, называется *числом ее степеней свободы*.) Чтобы сделать возможные состояния системы счетными, несмотря на непрерывный характер переменных q_i и p_i , мы опять разделим возможную область значений каждой координаты q_i на интервалы δq_i и каждого импульса p_i — на интервалы δp_i . Для каждого i величина интервалов может быть сделана такой, что

$$\delta q_i \delta p_i = h_0, \quad (5)$$

где h_0 — фиксированная, произвольно малая величина, не зависящая от i . Теперь, чтобы задать состояние системы, достаточно указать, что переменные

$$(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$$

лежат в определенных интервалах. В обычной геометрической интерпретации этим переменным опять соответствует «точка» в $2f$ -мерном фазовом пространстве, каждая ось которого отвечает определенной координате q_i или импульсу p_i *). Разделяя координаты на

*) Это $2f$ -мерное фазовое пространство совершенно аналогично рассмотренному в п. 6.2 двумерному пространству, хотя, привыкнув к пространству трех измерений, нам трудно это представить.

интервалы, мы тем самым делим все фазовое пространство на равные и малые ячейки, объем которых равен $(\delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_f \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_f) = h_0^f$. Теперь состояние системы будет задано, если мы укажем, в каком из возможных наборов интервалов (т. е. в какой ячейке фазового пространства) лежат координаты q_1, q_2, \dots, q_f и импульсы p_1, p_2, \dots, p_f системы. Для удобства каждый такой набор интервалов (или каждую ячейку фазового пространства) можно обозначить некоторым индексом r , так что все доступные системы ячейки могут быть пронумерованы и подсчитаны с помощью этого индекса $r=1, 2, 3, \dots$. Мы можем следующим образом подвести итог нашим рассуждениям.

В классической механике состояние системы можно задать, указав номер r ячейки в фазовом пространстве, в которой находятся координаты и импульсы системы.

(6)

Таким образом, указание состояния системы в классической механике происходит так же, как в квантовой механике: ячейка фазового пространства при классическом описании аналогична квантовому состоянию при квантовомеханическом описании. Однако следует обратить внимание на важное различие. В классическом случае имеет место элемент произвола, а именно, размер ячеек в фазовом пространстве (т. е. постоянная h_0) может быть выбран по желанию; при квантовом же рассмотрении квантовое состояние определяется однозначно (это связано с тем, что квантовая теория имеет дело с постоянной h , имеющей определенное значение).

Классическая статистическая механика. После введения ячеек в фазовом пространстве статистическое описание системы в терминах классической механики становится аналогичным квантовомеханическому описанию. Различие заключается в интерпретации: в квантовой теории микросостояние означает некоторое квантовое состояние системы, тогда как при классическом рассмотрении под микросостоянием понимают определенную ячейку в фазовом пространстве. Основные постулаты классической теории для статистического ансамбля систем совпадают с соответствующими постулатами (3.17) и (3.18) квантовой теории. В частности, утверждение (3.19) в классическом случае принимает следующий вид:

Находящаяся в равновесии изолированная система с равной вероятностью может быть обнаружена в любом из своих доступных состояний, т. е. в любой из доступных ячеек фазового пространства.

Пример 1. В качестве простого примера классического рассмотрения статистической задачи обратимся к частице, находящейся в сосуде длиной L , движение которой ограничено одним измерением. Если обозначить координату частицы через x , то ее движение ограничено условием $0 < x < L$. Пусть на частицу не

действуют никакие силы и вся ее энергия исчерпывается кинетической энергией:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m},$$

где v — скорость, m — масса и $p = mv$ — импульс частицы. Предположим, что частица изолирована; тогда она обладает постоянной энергией, лежащей в узком интервале между E и $E + dE$, а ее импульс должен лежать в малом интервале импульсов dp вблизи значений $p = \pm \sqrt{2mE}$. Доступная для частицы часть фазового пространства показана заштрихованной областью на рис. 6.3. Если фазовое пространство разделить на малые ячейки $\delta x \delta p = h_0$, то заштрихованная область будет содержать большое число таких ячеек, представляющих собой доступные состояния нашей системы.

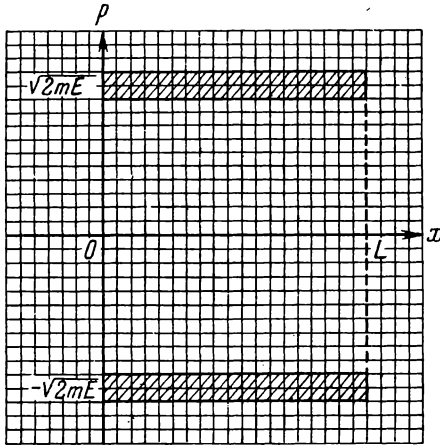


Рис. 6.3. Классическое фазовое пространство частицы, движущейся в одном измерении в сосуде длиной L . Состояние частицы характеризуется координатой x и импульсом p ; ее энергия лежит между E и $E + \delta E$. Состояния, доступные частице, соответствуют ячейкам, находящимся в заштрихованных областях

Допустим, что частица находится в равновесии. Тогда на основании статистического постулата можно утверждать, что координата x и импульс частицы p принимают такие значения, что частица с равной вероятностью может быть обнаружена в любой из ячеек заштрихованной области. Это означает, что с равной вероятностью частица будет иметь импульс, лежащий в интервале dp вблизи значения $+\sqrt{2mE}$ и в таком же интервале dp вблизи $-\sqrt{2mE}$. Это также означает, что с равной вероятностью координата частицы x принимает любое значение в пределах от 0 до L . Например, вероятность того, что частица находится в ле-

вой трети сосуда, равна $1/3$, так что число доступных состояний, для которых $0 < x < L/3$, составляет одну треть полного числа доступных состояний.

Из замечаний, сделанных выше, становится ясно, что все общие соображения, основанные на статистических постулатах и на подсчете числа состояний, в равной степени применимы и при классическом описании. В частности, остается справедливым и вывод канонического распределения, выполненный в п. 4.5. Если описываемая классическая система A находится в равновесии с тепловым резервуаром при термодинамической температуре $T = (k\beta)^{-1}$, то вероятность обнаружить эту систему в данном состоянии r с энергией E_r согласно (4.49)

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \quad (7)$$

Здесь состояние r означает определенную ячейку фазового пространства, для которой координаты и импульсы системы имеют заданное значение $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$. Соответственно энергия системы A , когда координаты и импульсы частиц принимают указанные значения, равна

$$E_r = E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f), \quad (8)$$

так как энергия системы A зависит от координат и импульсов.

Обычно каноническое распределение (7) удобно выражать через *плотность* вероятности. Это можно сделать тем же способом, что и в п. 2.6. Постараемся найти значение следующей вероятности:

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \equiv$$

≡ вероятность того, что у системы A , находящейся в контакте с тепловым резервуаром, первая координата лежит в интервале от q_1 до $q_1 + dq_1$, ..., f -я координата лежит в интервале от q_f до $q_f + dq_f$; первый импульс лежит в интервале от p_1 до $p_1 + dp_1$, ... и f -й импульс лежит в интервале от p_f до $p_f + dp_f$. (9)

В этой формуле интервалы dq_i и dp_i малы в том смысле, что энергия E системы A незначительно меняется, если q_i и p_i изменяются в пределах этих интервалов. Эти интервалы, однако, велики по сравнению с интервалами, разделяющими фазовое пространство, т. е.

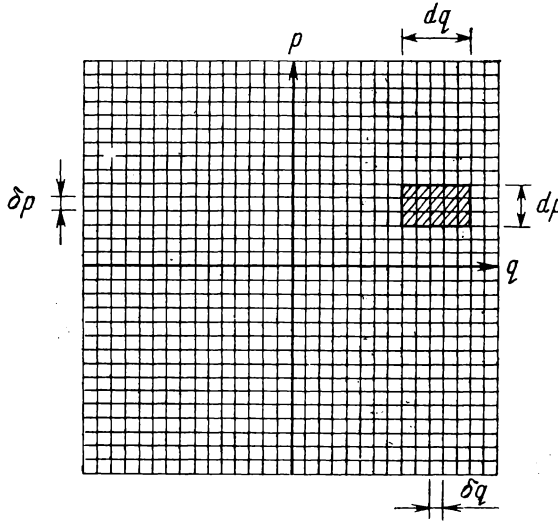


Рис. 6.4. Пример двумерного фазового пространства, разделенного на малые ячейки равного «объема» $\delta q \delta p = h_0$. Заштрихованная область соответствует элементу объема $dq dp$, содержащему много ячеек

$dq_i \gg \delta q_i$ и $dp_i \gg \delta p_i$. Поэтому элемент объема $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$ фазового пространства содержит много элементарных ячеек объема $(\delta q_1 \dots \delta q_f \delta p_1 \dots \delta p_f) = h_0^f$ (рис. 6.4). В каждой из этих ячеек энергия системы A , а следовательно, и вероятность (7) имеют приблизительно одинаковое значение. Поэтому, чтобы найти искомую вероятность (9), следует умножить вероятность (7) нахождения системы A в данной ячейке фазового пространства на полное число $(dq_1 \dots dp_f) / h_0^f$ таких ячеек, т. е.

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f \propto e^{-\beta E_r} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h_0^f},$$

или

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E} dq_1 \dots dp_f, \quad (10)$$

где C — коэффициент пропорциональности (включающий в себя постоянную h_0^f). Значение этого коэффициента определяется из условия нормировки, которое заключается в том, что сумма всех вероятностей (10) по всем доступным значениям координат и импульсов системы A равна единице:

$$\int \mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = 1.$$

Здесь интегрирование производится по всей области фазового пространства, доступного системе A . Отсюда непосредственно следует:

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f. \quad (11)$$

В следующем параграфе мы применим развитые здесь общие соображения к имеющему большое значение простому случаю одиночной молекулы в трехмерном пространстве.

6.2. Максвелловское распределение скоростей

Рассмотрим идеальный газ, помещенный в сосуд объемом V и находящийся в равновесии при термодинамической температуре T . Этот газ может состоять из молекул различных типов. Допустим, что условия, в которых находится газ, таковы, что классическое рассмотрение возможно. В конце нашего рассмотрения мы выясним, в чем они заключаются, а пока будем рассуждать в терминах классической механики и сосредоточим внимание на одной из газовых молекул. Такую молекулу можно считать малой системой, находящейся в термическом контакте с тепловым резервуаром, который образован остальными молекулами газа и находится при температуре T . К такому случаю можно сразу же применить каноническое распределение. Допустим для начала, что мы имеем дело с одноатомной молекулой. Если пренебречь всеми внешними силами (например, силой тяжести), то вся энергия этой молекулы является кинетической энергией:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}. \quad (12)$$

Здесь v — скорость, m — масса и $p = mv$ — импульс молекулы. Мы считаем, что газ достаточно разрежен, чтобы его можно было считать идеальным; тогда потенциальной энергией взаимодействия с другими молекулами можно пренебречь. В этих условиях энергия молекулы не зависит от положения молекулы в сосуде, описываемого вектором \mathbf{r} .

Классическое описание молекулы означает описание с помощью трех координат, x , y и z , определяющих положение молекулы в

пространстве, и трех соответствующих составляющих импульса, p_x , p_y , p_z . Нас будет интересовать вероятность того, что положение молекулы заключено в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ (это означает, что координата x лежит в интервале от x до $x+dx$, координата y — в интервале от y до $y+dy$ и координата z — в интервале от z до $z+dz$) и что одновременно ее импульс лежит в интервале от \mathbf{p} до $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ (т. е. что составляющая импульса p_x лежит в интервале от p_x до p_x+dp_x , составляющая p_y — в интервале от p_y до p_y+dp_y и составляющая p_z — в интервале от p_z до p_z+dp_z). Эта область изменения координат и импульсов соответствует «объему» фазового пространства, равному $(dx dy dz dp_x dp_y dp_z) \equiv d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$. Здесь мы используем обычные сокращения:

$$d^3\mathbf{r} \equiv dx dy dz, \quad d^3\mathbf{p} \equiv dp_x dp_y dp_z \quad (13)$$

для элемента объема реального пространства и для элемента объема пространства импульсов соответственно. Используя каноническое распределение (10), мы немедленно получим интересующую нас вероятность того, что положение молекулы находится в пределах между \mathbf{r} и $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, а ее импульс находится в пределах между \mathbf{p} и $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$:

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}, \quad (14)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$. Мы воспользовались здесь выражением (12) для энергии молекулы, имея в виду, что $p^2 = \mathbf{p}^2$. Полученный результат можно выразить и через скорость молекулы $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. В этом случае мы получим вероятность того, что положение молекулы заключено в пределах от \mathbf{r} до $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, а ее скорость — в пределах от \mathbf{v} до $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$.

Имеем

$$\mathcal{P}'(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \propto e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}, \quad (15)$$

где $d^3\mathbf{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$ и $v^2 = \mathbf{v}^2$.

Выражение (15) представляет собой весьма общий результат, в котором заключена подробная информация о положении и скорости любой молекулы газа. Из формулы (15) следует большое число более частных результатов. Например, с помощью (15) можно узнать, какое число молекул имеют скорость, лежащую в данном интервале, или, если газ состоит из молекул различного типа (например, из молекул аргона и гелия), какое число молекул данного типа имеют скорость, лежащую в данном интервале. Рассматривая только молекулы определенного типа, мы можем вычислить

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \equiv \text{среднее число молекул (данного типа)} \\ \text{в единице объема, скорость которых} \quad (16) \\ \text{заключена между } \mathbf{v} \text{ и } \mathbf{v} + d\mathbf{v}.$$

Так как N молекул нашего идеального газа движутся независимо, без заметного взаимодействия, то газ представляет собой статистический ансамбль, часть которого, определяемая вероятностью (15),

имеет положение, заключенное в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, и скорости, лежащие в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$. Среднее число $\bar{f}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ мы получим, умножив вероятность (15) на полное число N молекул данного типа и разделив ее на элемент объема $dx dy dz$. Имеем

$$\bar{f}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = \frac{N\mathcal{P}'(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}}{d^3r},$$

или

$$\bar{f}(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = Ce^{-\frac{1}{2}\beta m v^2}d^3\mathbf{v}, \quad (17)$$

где C — коэффициент пропорциональности и $\beta \equiv (kT)^{-1}$. Этот результат известен как *максвелловское распределение скоростей*. Впервые его получил Максвелл в 1859 г. (на основании соображений менее общего характера).

Заметим, что вероятность \mathcal{P}' [формула (15)], или среднее число \bar{f} , [(формула (17))] не зависит от положения \mathbf{r} молекулы. Этот результат подтверждается и соображениями симметрии, так как в отсутствие внешних полей молекула не может иметь преимущественного положения в пространстве. Заметим также, что \mathcal{P}' (или \bar{f}) зависит только от модуля скорости \mathbf{v} , но не от ее направления, т. е.

$$\bar{f}(\mathbf{v}) = \bar{f}(v), \quad (18)$$

где $v = |\mathbf{v}|$. Это также следствие симметрии, так как в условиях, когда сосуд как целое покоится (при этом неподвижен и центр масс всего газа), преимущественное направление скорости отсутствует.

Определение постоянной C . Постоянная C может быть получена из условия, что сумма (17) по всем возможным значениям скорости должна дать полное среднее число n молекул (данного типа) в единице объема. Таким образом,

$$C \int e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3\mathbf{v} = n, \quad (19)$$

или

$$C \iiint e^{-\frac{1}{2}\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = n.$$

Разлагая экспоненту на множители, имеем

$$C \iiint e^{-\frac{1}{2}\beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z = n,$$

или

$$C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_z^2} dv_z = n.$$

Каждый из трех написанных интегралов имеет [см. (М.23)] одинаковое значение:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta m v_x^2} dv_x = \left(\frac{\pi}{\beta m/2} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{1/2}.$$

Таким образом,

$$C = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3\mathbf{v}. \quad (21)$$

Применимость полученных результатов для многоатомных молекул. Предположим, что рассматриваемый газ содержит молекулы, которые не являются одноатомными. В условиях, изложенных выше, движение центра масс таких молекул можно рассматривать в классическом приближении, несмотря на то, что внутримолекулярное движение, заключающееся во вращении и колебании около центра масс, обычно требует квантовомеханического рассмотрения. Состояние молекулы может быть теперь описано положением \mathbf{r} и импульсом \mathbf{p} ее центра масс и указанием квантового состояния s , характеризующего внутримолекулярное движение. Энергия молекулы теперь равна

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \varepsilon_s^{(i)}, \quad (22)$$

где первый член справа обозначает кинетическую энергию движения центра масс, а второй член — внутримолекулярную энергию вращения и колебания в состоянии s . Каноническое распределение позволяет нам немедленно написать выражение для вероятности $\mathcal{P}_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$ того, что молекула находится в состоянии, когда ее центр масс лежит в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, импульс ее центра масс лежит в интервале от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, а внутримолекулярное движение характеризуется состоянием s . Имеем

$$\mathcal{P}_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \varepsilon_s^{(i)} \right)} d^3(\mathbf{r}) d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta \varepsilon_s^{(i)}}. \quad (23)$$

Чтобы найти вероятность того, что центр масс и импульс центра масс молекулы лежат в интервалах от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ и от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ соответственно, независимо от того, в каком состоянии внутримолекулярного движения находится молекула, мы должны просуммировать выражение (23) по всем возможным внутримолекулярным состояниям s . Но выражение (23) является произведением двух множителей, и суммирование второго множителя по всем возможным состояниям означает умножение первого множителя на некоторый постоянный коэффициент. Тем самым результат (23) сводится к выражению (14), которое теперь относится к центру масс молекулы. Таким образом, (15) и максвелловское распределение (17) являются весьма общим результатом, который остается справедливым также и для описания движения центра масс многоатомной молекулы газа.

6.3. Свойства максвелловского распределения

Максвелловское распределение позволит нам немедленно получить некоторые связанные с ним распределения, например, распределение скоростей газовых молекул. Мы увидим позже, что некоторые из этих результатов могут быть непосредственно проверены на опыте. Рассмотрим некоторые следствия максвелловского распределения и выясним, при каких условиях это распределение будет справедливо.

Распределение компоненты скорости. Допустим, что нас интересует составляющая скорости молекулы вдоль одной из осей, например оси x . В этом случае мы будем иметь дело со следующей

величиной, относящейся к молекулам данного типа:

$g(v_x)dv_x$ — среднее число молекул в единице объема, x -компонента скорости которых лежит между v_x и $v_x + dv_x$ (независимо от того, какие значения имеют другие компоненты).

Чтобы получить эту величину, мы должны определить число всех молекул, компоненты скорости v_x которых лежат в указанном интервале. Поэтому

$$g(v_x) dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v},$$

где суммирование (интегрирование) производится по всем возможным значениям компонент v_y и v_z скорости молекул. Используя (17), мы получаем:

$$\begin{aligned} g(v_x) dv_x &= C \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \\ &= C e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z, \end{aligned}$$

или

$$g(v_x) dv_x = C' e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x, \quad (24)$$

так как интегрирование по v_y и v_z приводит к появлению нового коэффициента, который может быть включен в коэффициент пропорциональности C' *). Величина C' может быть определена из условия, что полное среднее число молекул в единице объема равно n :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = C' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x = n.$$

Отсюда следует:

$$C' = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (25)$$

Из формулы (24) видно, что компонента скорости v_x распределена симметрично относительно значения $v_x = 0$. Отсюда следует также, что среднее значение любой компоненты скорости молекулы равно 0:

$$\bar{v}_x = 0. \quad (26)$$

Физически это ясно из соображений симметрии, так как v_x -компонента скорости молекулы с равной вероятностью может быть положительной или отрицательной. Математически этот результат

*) Заметим, что (24) является простым гауссовским распределением (см. П.1).

следует из определения среднего *):

$$\bar{v}_x \equiv \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x.$$

Здесь функция, стоящая под интегралом, нечетна (она меняет знак при перемене знака v_x), поэтому вклады в интеграл от положительных и отрицательных значений v_x гасят друг друга.

Заметим, что функция $g(v_x)$ имеет максимум при $v_x=0$ и быстро уменьшается с возрастанием $|v_x|$. Она становится пренебрежимо малой при $|\beta m v_x^2| \gg 1$, т. е.

$$\text{если } |v_x| \gg (kT/m)^{1/2}, \quad g(v_x) \rightarrow 0. \quad (27)$$

Распределение $g(v_x)$ по мере уменьшения термодинамической температуры T имеет вблизи $v_x=0$ все более острый максимум, что объясняется уменьшением средней кинетической энергии молекулы при $T \rightarrow 0$ (рис. 6.5).

Все сказанное о компоненте v_x в равной степени справедливо и для компонент v_y и v_z , так как из соображений симметрии эквивалентность всех компонент совершенно очевидна.

Распределение скоростей молекул. Рассмотрим молекулы данного типа и выясним, чему равна следующая величина:

$$F(v) dv \equiv \text{среднее число молекул в единице объема, обладающих скоростью } v \equiv |\mathbf{v}|, \text{ лежащей в интервале от } v \text{ до } v+dv.$$

Мы получим это число, складывая все молекулы, модуль скорости которых, независимо от ее направления, лежит в указанном интервале. Таким образом,

$$F(v) dv = \int' f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}, \quad (28)$$

где штрих под знаком интеграла указывает на то, что интегрирование производится по всем скоростям, удовлетворяющим условию

$$v < |\mathbf{v}| < v+dv.$$

Этому условию удовлетворяют векторы скорости, ограниченные в пространстве скоростей сферическим слоем, внутренний радиус которого равен v , а внешний $v+dv$ (рис. 6.6). Так как dv — величина бесконечно малая, а $f(\mathbf{v})$ зависит только от абсолютного значения v , то во всей области интегрирования в формуле (28) функция $f(\mathbf{v})$ имеет постоянное значение $f(v)$ и может быть вынесена за знак

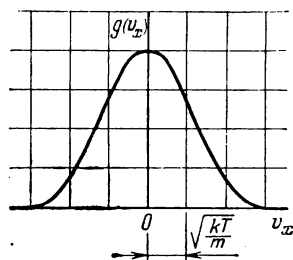


Рис. 6.5. Максвелловское распределение, дающее среднее число $g(v_x)dv_x$ молекул в единице объема, x -компонента скорости которых лежит между v_x и $v_x + dv_x$.

*) Мы используем определение среднего, данное формулой (2.78).

интеграла. Оставшийся интеграл равен объему в пространстве скоростей сферического слоя радиусом v и толщиной dv . Этот объем равен произведению поверхности слоя $4\pi v^2$ на его толщину dv . Поэтому (28) принимает вид

$$F(v) dv = 4\pi f(v) v^2 dv. \quad (29)$$

Используя (17), мы получаем

$$F(v) dv = 4\pi C e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv, \quad (30)$$

где C определяется формулой (20). Формула (30) называется максвелловским распределением скоростей. Заметим, что максимум этого распределения возникает по той же причине, что и максимумы, рассмотренные нами при обсуждении общих принципов статистической механики. С увеличением v экспоненциальный множитель *уменьшается*, но объем фазового пространства, доступный молекуле, *возрастает* пропорционально v^2 ; в результате распределение имеет плавный максимум.

Очевидно, что суммирование $F(v)dv$ по всем возможным значениям скорости $v=|v|$ должно дать полное среднее число молекул в единице объема, т. е.

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = n. \quad (31)$$

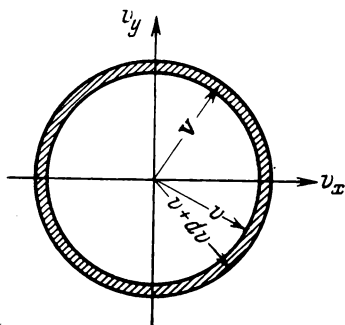


Рис. 6.6. Пространство скоростей для двух измерений (ось v_z перпендикулярна к плоскости чертежа). Сферический слой содержит все молекулы, скорость которых v такова, что $v < |v| < v + dv$

Нижний предел этого интеграла равен нулю, так как, по определению, скорость $v=|v|$ молекулы не может быть отрицательной.

На рисунке 6.7 показана зависимость функции $F(v)$ от скорости v . Скорость $v=\tilde{v}$, при которой $F(v)$ имеет максимум, называется *наиболее вероятной скоростью*. Ее величину можно найти из условия $dF/dv=0$, что с помощью (30) дает

$$-\beta m v e^{-\beta m v^2/2} v^2 + 2e^{-\beta m v^2/2} v = 0,$$

откуда

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (32)$$

На рис. 6.8 показана зависимость $F(v)$ при различных температурах.

Рассмотрим в качестве примера азот N_2 при комнатной температуре $T \approx 300$ К. Так как молекулярная масса азота N_2 равна 28, а постоянная Авогадро равна $6 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$, то масса одной молекулы азота $m \approx 28/(6 \cdot 10^{23}) \approx 4,6 \cdot 10^{-23}$ г, и из формулы (32)

мы получаем наиболее вероятную скорость молекулы N_2 :

$$\bar{v} \approx 4,2 \cdot 10^4 \text{ см/с} = 420 \text{ м/с.} \quad (33)$$

Заметим, что эта величина имеет порядок скорости звука в газе.

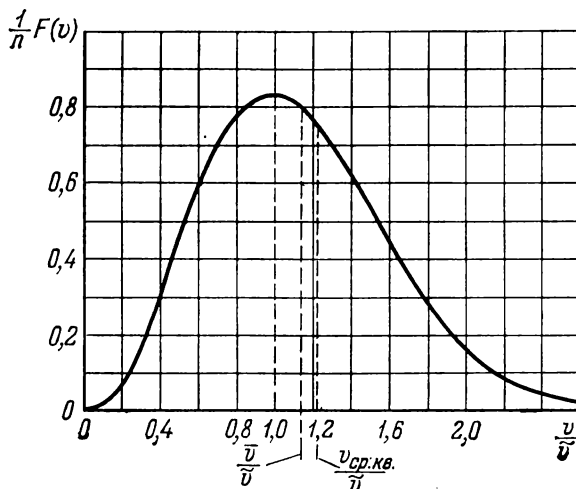


Рис. 6.7. Максвелловское распределение, показывающее среднее число молекул $F(v)dv$ в единице объема, имеющих скорость от v до $v+dv$. За единицу скорости взята наиболее вероятная скорость $\bar{v} = (2kT/m)^{1/2}$. На графике показаны средняя скорость \bar{v} и средняя квадратичная скорость $v_{\text{ср. кв.}} \equiv (\bar{v^2})^{1/2}$

Применимость к газу классического приближения. Постараемся теперь выяснить, при каких условиях классическое рассмотрение идеального газа, а значит, и максвелловское распределение ско-

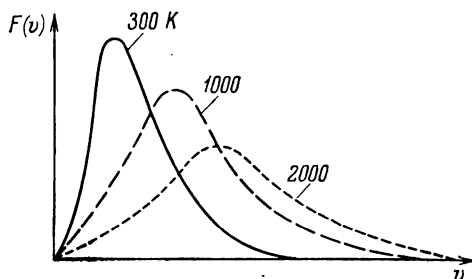


Рис. 6.8. Максвелловское распределение скоростей молекул при различных температурах

ростей могут считаться справедливыми. Наш критерий справедливости заключается в условии (3), вытекающем из принципа неопределенности Гейзенберга. Если условие (3) выполнено, классическое описание должно быть справедливым.

Так как нас интересует главным образом типичный порядок величины, мы ограничимся приближенными оценками входящих в

(3) величин. Порядок импульса p молекул, имеющих массу m и находящихся при температуре T , мы найдем, зная наиболее вероятную скорость этих молекул. Из (32) получаем

$$p_0 \approx m\bar{v} = \sqrt{2mkT}.$$

Такому значению импульса отвечает следующее значение длины волны де Бройля:

$$\lambda_0 \equiv \frac{h}{p_0} \approx \frac{h}{\sqrt{2mkT}}. \quad (34)$$

Классическое рассмотрение предполагает, что молекулы являются различными частицами, которые движутся по определенным траекториям. Такая точка зрения будет справедлива при отсутствии квантовомеханических ограничений, препятствующих локализации частицы в пределах расстояний, не превышающих типичные расстояния s_0 между соседними молекулами. В соответствии с (3) это означает, что

$$s_0 \gg \lambda_0. \quad (35)$$

(Квантовомеханическое рассмотрение показывает, что квантовые эффекты действительно становятся заметными, если условие (35) нарушается. Это связано с существенной неразличимостью молекул, которая при этом имеет основное значение.) Чтобы оценить типичное расстояние s_0 между ближайшими молекулами, допустим, что каждая молекула находится в центре небольшого куба со стороной s_0 и эти кубы заполняют весь объем газа, в котором находится N молекул. Тогда

$$s_0^3 N = V,$$

или

$$s_0 = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = n^{-1/3}, \quad (36)$$

где $n \equiv N/V$ — число молекул в единице объема. Теперь условие (35) справедливости классического рассмотрения принимает вид

$$\frac{\lambda_0}{s_0} \approx \hbar \frac{n^{1/3}}{\sqrt{2mkT}} \ll 1. \quad (37)$$

Отсюда следует, что классическое приближение справедливо, если газ достаточно разрежен, так что n мало, если температура T достаточно велика и если масса m молекул не слишком мала.

Численные оценки. Чтобы получить числовые значения типичных величин, рассмотрим газообразный гелий при комнатной температуре и атмосферном давлении (760 мм рт. ст.). Интересующие нас параметры следующие:

среднее давление

$$\bar{p} = 760 \text{ мм рт. ст.} \approx 10^6 \text{ дин/см}^2;$$

температура

$$T = 300 \text{ К, поэтому } kT \approx 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ эрг;}$$

масса молекулы

$$m = 4/(6 \cdot 10^{23}) \approx 6,6 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Из уравнения состояния идеального газа следует, что

$$n = \bar{p}/kT = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Формулы (34) и (36) дают следующие оценки:

$$\lambda_0 \approx 0,14 \text{ \AA}, \quad s_0 \approx 33 \text{ \AA},$$

где $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$. Таким образом, условие (35) выполняется и классическое приближение является достаточно хорошим. Большинство газов имеет большую молярную массу, и, следовательно, для их молекул длина волны де Бройля еще меньше и условие (35) выполняется еще лучше.

Рассмотрим теперь электроны проводимости в типичном металле, например в меди. В первом приближении можно пренебречь взаимодействием между электронами и рассматривать их как идеальный газ. В этом случае численное значение основных параметров оказывается совершенно другим. Масса электрона близка к 10^{-27} г , т. е. в 7300 раз меньше массы атома He. Это означает, что длина волны де Бройля увеличивается на два порядка:

$$\lambda_0 \approx 0,14 \cdot \sqrt{7300} \approx 12 \text{ \AA}.$$

Далее, так как в металле на каждый атом приходится один электрон проводимости и типичное межатомное расстояние близко к 2 \AA , мы имеем

$$s_0 \approx 2 \text{ \AA}.$$

В этом случае расстояние между частицами намного меньше соответствующего расстояния в случае гелия. Это значит, что электроны в металле образуют очень плотный газ. Наши оценки показывают, что для такого газа условие (35) не выполняется, и, следовательно, поведение электронов в металле не может быть понято в рамках классической статистической механики. Действительно, в этом случае необходимо квантовомеханическое описание, учитывающее принцип Паули.

6.4. Эффузия и молекулярные пучки

Рассмотрим газ, заключенный в сосуд и находящийся в равновесии. Пусть в одной из стенок сосуда имеется небольшое отверстие диаметром D (или узкая щель шириной D). Если отверстие достаточно мало, его существование пренебрежимо мало нарушит равновесие газа в сосуде. Поэтому молекулы, выходящие через отверстие из сосуда в окружающий его вакуум, обладают свойствами, характерными для газа в состоянии равновесия. С помощью ряда щелей можно осуществить коллимацию молекул, выходящих из сосуда, и получить таким образом узкий пучок молекул. Так как число выходящих из сосуда молекул невелико, взаимодействием молекул в таком пучке можно полностью пренебречь. Молекулярный пучок можно с успехом использовать для двух целей.

1. С помощью пучка можно изучать свойства молекул газа, находящегося в равновесии внутри сосуда. Например, с помощью молекулярного пучка можно проверить, соответствует ли распределение молекул в сосуде по скоростям предсказаниям, вытекающим из максвелловского распределения.

2. Молекулярный пучок дает возможность изучать изолированные атомы и молекулы, что позволяет определить их фундаментальные атомные и ядерные свойства. Плодотворность этого метода видна хотя бы из того, что подобные исследования увенчались

несколькими Нобелевскими премиями. Отметим, например, фундаментальные опыты Штерна и Герлаха, приведшие к открытию спина и связанного с ним магнитного момента электрона, опыты

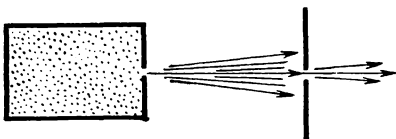


Рис. 6.9. Формирование молекулярного пучка из молекул, выходящих из небольшой щели в сосуде

Раби и его сотрудников, давшие возможность выполнить точные измерения магнитных моментов ядер, а также опыты Куша и Лэмба, которым мы обязаны современным пониманием квантовой теории электромагнитных взаимодействий *).

Каков должен быть размер отверстия D , чтобы можно было пренебречь нарушением состояния равновесия газа в сосуде? Размер отверстия должен быть столь малым, чтобы относительно небольшое число молекул, находящихся вблизи от него (и способных поэтому покинуть сосуд), не влияло заметным образом на огромное число молекул в остальной части сосуда. Это требование будет выполнено, если за время пребывания молекулы вблизи отверстия она практически не будет испытывать столкновений с остальными молекулами. Если средняя скорость молекулы \bar{v} , то время, которое молекула проводит вблизи отверстия, будет порядка D/\bar{v} . С другой стороны, время между столкновением данной молекулы с любой другой имеет порядок l/\bar{v} , где l обозначает среднюю длину свободного пробега в газе **). Высказанное нами требование эквивалентно поэтому условию

$$\frac{D}{\bar{v}} \ll \frac{l}{\bar{v}}, \quad D \ll l. \quad (38)$$

Если это условие выполнено, молекулы внутри сосуда остаются в равновесном состоянии (хотя их полное число медленно уменьшается). Такое истечение молекул из отверстия называется *эффузией*.

З а м е ч а н и е. Ситуация существенно меняется, если $D \gg l$, так что, находясь вблизи отверстия, молекулы успевают часто сталкиваться друг с другом. Если некоторая часть молекул выходит из щели (рис. 6.9), то это влияет на молекулы, оставшиеся слева от щели. Они не будут испытывать столкновений с молекулами, находящимися справа и выходящими из сосуда через щель, но будут часто сталкиваться с молекулами, находящимися слева от них. Результатом таких столкновений будет появление силы, действующей на молекулы вблизи щели слева направо. Эта сила создаст дополнительную составляющую скорости в направлении щели. Результирующее движение молекул под действием такой силы будет аналогично вытеканию воды через отверстие в сосуде. В этом случае мы имеем дело не с эффузией, а с *гидродинамическим потоком*.

Если щель настолько мала, что условие (38) выполняется, то существование щели не нарушает равновесия газа. Поэтому среднее число \mathcal{J}_0 молекул, выходящих из щели за единицу времени,

*) Хороший и написанный на доступном уровне обзор опытов с молекулярными пучками принадлежит Фришу О.— Sci. American, 1965, v. 212, p. 58.

**) В п. 1.6 мы определили среднюю длину свободного пробега как среднее расстояние, проходимое молекулой газа между двумя столкновениями.

равно среднему полному числу молекул, которые ударялись бы за единицу времени о поверхность щели, если бы ее не было. Таким образом, \mathcal{J}_0 равно приближенному выражению (1.18), полученному нами в п. 1.6:

$$\mathcal{J}_0 \approx \frac{1}{6} n \bar{v}, \quad (39)$$

где n — среднее число молекул в единице объема и \bar{v} — их средняя скорость *). Если нас интересуют только те молекулы, скорость

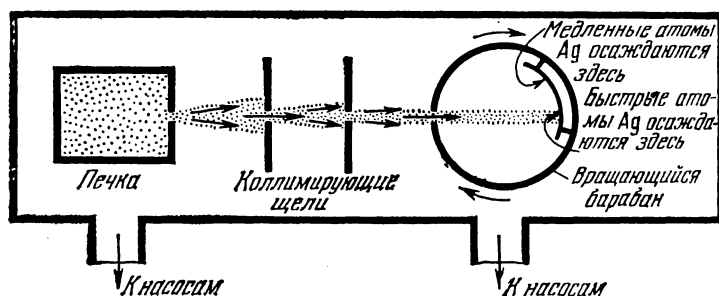


Рис. 6.10. Схема прибора с молекулярным пучком для изучения распределения скоростей атомов серебра (Ag). Ударившись о внутреннюю поверхность цилиндра, атомы остаются на ней

которых лежит в интервале от v до $v+dv$, то среднее число таких молекул, выходящих из щели за единицу времени, приблизительно равно

$$\mathcal{J}(v) dv \approx \frac{1}{6} [F(v) dv] v, \quad (40)$$

где $F(v)dv$ означает среднее число молекул, скорость которых лежит между v и $v+dv$. Воспользовавшись максвелловским распределением скоростей, мы получим

$$\mathcal{J}(v) dv \propto v^3 e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2}. \quad (41)$$

Множитель v в (40) возникает потому, что быстрая молекула скорее выйдет из щели, чем медленная.

Измеряя относительное число молекул, имеющих различные скорости, в молекулярном пучке, выходящем из щели, можно проверить формулу (41), а тем самым распределение Максвелла, на котором она основана. Предназначенная для этой цели экспериментальная установка показана на рис. 6.10. Печка в левой части рисунка предназначена для образования испарением газообразного серебра. Покидающие область печи через узкую щель атомы серебра образуют атомный пучок. На пути пучка помещен

*) Если сделать точные, а не приближенные вычисления, то $\mathcal{J}_0 = \frac{1}{4} n \bar{v}$ (см. П.4).

быстро вращающийся вокруг своей оси полый цилиндр со щелью. Атомы серебра, попавшие через щель во внутрь цилиндра, достигают его противоположной стенки через разное время; чем больше скорость атома, тем быстрее он долетает до стенки. Так как цилиндр вращается, атомы серебра с разными скоростями будут попадать и осаждаться в разных местах внутренней поверхности цилиндра. Измерение толщины слоя осажденного серебра в зависимости от расстояния, отложенного по окружности цилиндра, является методом изучения распределения скоростей атомов.

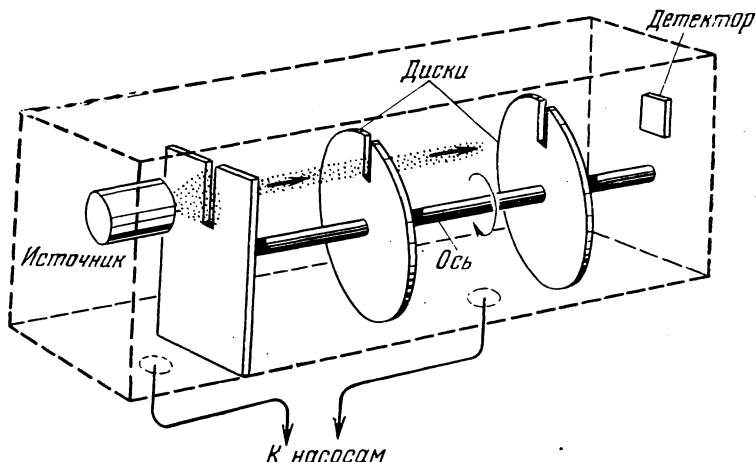


Рис. 6.11. Схема прибора с молекулярным пучком и селектором скоростей для изучения распределения скоростей молекул. За время, необходимое пучку, чтобы пройти расстояние между первым и вторым дисками, ось повернется на определенный угол и пучок пройдет через диск только в том случае, если диск совершит полный оборот (или целое число полных оборотов)

Более точное измерение распределения скоростей может быть выполнено в устройстве, которое отбирает молекулы, имеющие определенную скорость (рис. 6.11). (Этот метод аналогичен методу зубчатого колеса, который Физо применил для измерения скорости света.) Молекулярный пучок выходит из щели и регистрируется на другом конце прибора. Между источником и детектором пучка помещен селектор скоростей, в простейшем случае представляющий собой пару дисков на общей оси, которую можно вращать с известной угловой скоростью. Оба диска идентичны, и на периферии каждого из них сделан вырез. Вращающиеся диски действуют как две задвижки, попеременно открывающиеся и закрывающиеся. При точной юстировке дисков, и если они не вращаются, молекулы достигают детектора, пройдя через вырезы в обоих дисках. При вращении оси с дисками молекулы, прошедшие через вырез в первом диске, достигнут детектора только в том случае, если время движения молекул между дисками будет равно времени оборота диска (или кратно этому времени)*). В противном случае молекулы

*) Экспериментально легко различить времена, соответствующие различной кратности.

будут поглощены вторым диском и не попадут в детектор. При различных угловых скоростях вращения дисков в детектор будут попадать молекулы с различными скоростями. Измерения относительного числа молекул, регистрируемых детектором за секунду, дают возможность непосредственно получить распределение скоростей молекул. Подобные измерения подтвердили справедливость максвелловского распределения.

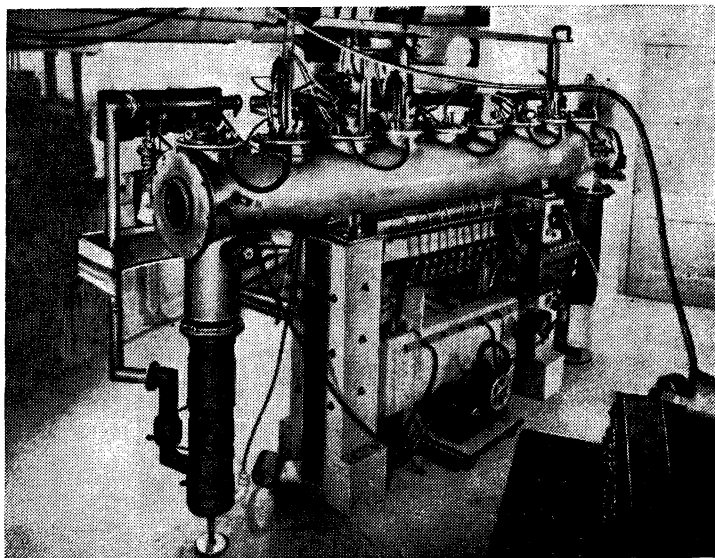


Рис. 6.12. Фотография современного прибора с молекулярным пучком, предназначенного для изучения свойств водородных молекул и атомов

Явление эффузии, кроме использования для создания молекулярных пучков, имеет различные практические применения. Зная термодинамическую температуру T и среднее давление \bar{p} газа, мы можем вычислить n и \bar{v} . Действительно, уравнение состояния идеального газа дает $n = \bar{p}/kT$, а средняя скорость \bar{v} молекулы приблизительно равна ее наиболее вероятной скорости (32), таким образом, $\bar{v} \propto (kT/m)^{1/2}$. Подставляя эти значения n и \bar{v} в (39), получим

$$J_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}}. \quad (42)$$

Мы видим, что скорость эффузии зависит от массы молекул: легкие молекулы имеют большую скорость и их эффузия будет происходить скорее, чем эффузия тяжелых молекул. Это свойство эффузии можно использовать для получения практического способа разделения изотопов (рис. 6.12, 6.13). Представим себе сосуд, закрытый мембраной с большим числом узких щелей, через которые может

происходить эффузия молекул. Пусть наш сосуд наполнен смесью двух изотопов и помещен в вакуум. С течением времени благодаря эффузии относительная концентрация тяжелого изотопа в сосуде будет расти, а газ, откачиваемый из окружающего сосуд вакуума, будет обогащен легким изотопом. Такой метод разделения изотопов имеет практическое значение при получении урана, обогащенного изотопом ^{235}U . Этот изотоп легко делится тепловыми нейтронами и имеет поэтому большое значение для работы ядерных реакторов (и для изготовления ядерного оружия). Естественный

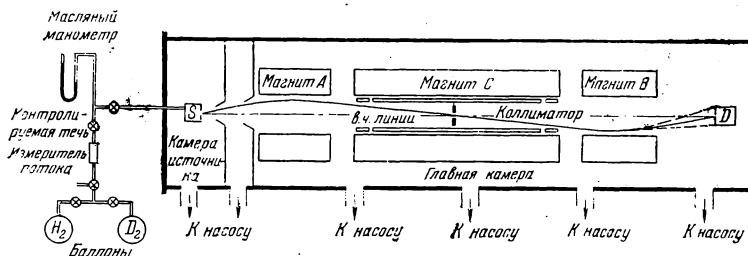


Рис. 6.13. Схема основных частей прибора, показанного на предыдущей фотографии. Контейнер S является источником молекул, D — некоторое устройство, регистрирующее молекулы на стороне прибора, противоположной источнику. Магниты A и B создают неоднородное магнитное поле, и в этом поле малые магнитные моменты молекул испытывают силу, вызывающую искривление их траекторий. В опыте изучается влияние радиочастотного излучения в области магнита C на движение пучка молекул

уран содержит главным образом изотоп ^{238}U . Для разделения изотопов урана используют шестифтористый уран UF_6 — химическое соединение, представляющее собой при комнатной температуре газ. При эффузии этого газа можно отделить несколько более легкие молекулы ^{235}U от значительно более распространенных и немного более тяжелых молекул ^{238}U . Так как различие в массах этих молекул очень невелико, то, чтобы получить заметную концентрацию изотопа ^{235}U , процесс эффузии нужно многократно повторять.

6.5. Теорема о равномерном распределении

В своей классической форме (10) каноническое распределение зависит от координат и импульсов, которые являются непрерывными переменными. Поэтому вычисление любых средних величин сводится к вычислению интегралов, а не сумм. При некоторых условиях вычисление средней энергии системы может быть выполнено особенно просто.

Рассмотрим любую систему, описываемую классически с помощью f координат q_1, \dots, q_f и соответствующих импульсов p_1, \dots, p_f . Энергия системы E зависит от этих переменных, т. е. $E = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$. Эта зависимость часто имеет следующий вид:

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, q_f). \quad (43)$$

Здесь ϵ_i зависит только от данного импульса p_i , а E' может зависеть от всех координат и импульсов, кроме импульса p_i . [Зависимость типа (43) может возникнуть, например, в том случае, если кинетическая энергия частицы зависит только от составляющих ее импульса, а потенциальная энергия зависит только от координат.] Допустим, что рассматриваемая система находится в термическом равновесии с тепловым резервуаром при термодинамической температуре T . Каково среднее значение вклада в энергию от члена ϵ_i в формуле (43)?

Вероятность того, что координаты и импульсы системы находятся вблизи значений $(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$, определяется каноническим распределением (10). Постоянная C этого распределения дается формулой (11). По определению, мы найдем среднее значение, если вычислим соответствующую сумму (или интеграл) по всем возможным состояниям системы, т. е.

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f}, \quad (44)$$

где интеграл берется по всем возможным значениям всех координат q_1, \dots, q_f и импульсов p_1, \dots, p_f . С помощью (43) выражение (44) принимает такой вид:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}.$$

Здесь мы использовали мультипликативные свойства экспоненциальной функции. Штрих над последним интегралом указывает на то, что интегрирование производится по всем координатам q и импульсам p , за исключением импульса p_i . Штрихованные интегралы в числителе и знаменателе одинаковы, поэтому, сокращая на них, получаем следующий простой результат:

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}, \quad (45)$$

который означает, что если ϵ_i зависит от p_i , то при вычислении среднего все другие переменные не играют роли.

Вычисление (45) можно упростить, выразив интеграл в знаменателе через числитель. Тогда

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right). \quad (46)$$

Указанные пределы интегрирования означают, что импульс p_i может принимать все возможные значения между $-\infty$ и $+\infty$.

Рассмотрим теперь специальный случай, когда ε_i является квадратичной функцией p_i , как это и должно быть, если ε_i соответствует кинетической энергии.

Допустим, что ε_i имеет вид

$$\varepsilon_i = b p_i^2, \quad (47)$$

где b — некоторая постоянная. Тогда интеграл в (46) принимает вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy,$$

где мы ввели переменную $y \equiv \beta^{1/2} p_i$. Теперь мы можем написать

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \right).$$

Но интеграл, стоящий справа, вообще не зависит от β , и дифференцируя (46), мы получаем

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta},$$

$$\boxed{\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2} kT.} \quad (48)$$

Отметим, что хотя в начале вычислений мы имели дело с многократным интегралом, окончательный результат получен вообще без всякого интегрирования.

Если в функциях (43) и (47) импульс p_i заменить на координату q_i , все предыдущие рассуждения не изменятся, и мы опять получим результат (48). Таким образом, мы пришли к выводу, известному под названием *теоремы о равномерном распределении* энергии.

Если описываемая классической статистической механикой система находится в равновесии при термодинамической температуре T , то каждому независимому квадратичному члену в выражении для энергии соответствует среднее значение, равное $kT/2$.

(48a)

6.6. Приложения теоремы о равномерном распределении

Молярная теплоемкость одноатомного идеального газа. Полная энергия молекулы такого газа просто равна кинетической энергии:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (49)$$

Из теоремы о равномерном распределении следует, что среднее значение каждого из трех членов (49) равно $kT/2$. Отсюда следует, что

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT. \quad (50)$$

Так как моль газа содержит N_A молекул, то средняя энергия газа равна

$$\bar{E} = N_A \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{3}{2} RT, \quad (51)$$

где $R \equiv N_A k$ — универсальная газовая постоянная. На основании (5.23) мы получаем следующее значение молярной теплоемкости c_V при постоянном объеме:

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (52)$$

Это значение совпадает с результатом, полученным в (5.26) с помощью квантовомеханических соображений для газа, достаточно разреженного, чтобы его можно было считать идеальным и невырожденным *).

Кинетическая энергия молекулы любого газа. Рассмотрим любой газ, не обязательно идеальный. Энергия любой молекулы с массой m может быть записана в виде

$$\varepsilon = \varepsilon^{(k)} + \varepsilon', \quad \text{где} \quad \varepsilon^{(k)} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Первый член равен кинетической энергии движения центра масс молекулы; он зависит от компонент импульса центра масс. Член ε' может зависеть от положения центра масс молекулы (если молекула находится во внешнем силовом поле или если она заметным образом взаимодействует с другими молекулами), а также от координат и импульсов, описывающих вращение и колебание атомов молекулы относительно ее центра масс (если молекула не является одноатомной); но он не зависит от импульса центра масс \mathbf{p} . Из теоремы о равномерном распределении энергии немедленно следует, что

$$\overline{\frac{1}{2m} p_x^2} = \overline{\frac{1}{2} m v_x^2} = \frac{1}{2} kT, \quad (53)$$

или

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}. \quad (54)$$

Так как $\bar{v}_x = 0$, из соображений симметрии, как это было показано в (26), результат (54) дает также дисперсию $(\Delta v_x)^2$ компоненты ско-

*) В соответствии с (37) для достаточно разреженного газа квантовые эффекты действительно не имеют значения, и в этом случае следует ожидать согласия между квантовым и классическим рассмотрением задачи.

рости v_x . Так же как в случае одноатомного газа, три квадратичных члена в выражении для $\epsilon^{(k)}$ приводят к следующему значению средней кинетической энергии движения центра масс молекулы:

$$\epsilon^{(k)} = \frac{3}{2} kT. \quad (55)$$

Броуновское движение. Рассмотрим макроскопическую частицу с массой m (размером порядка микрометра), взвешенную в жидкости при термодинамической температуре T . Энергия этой частицы опять может быть записана в виде

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \epsilon'.$$

Здесь первый член отвечает кинетической энергии и зависит от скорости движения \mathbf{v} или импульса \mathbf{p} центра масс частицы, тогда как член ϵ' соответствует энергии, связанной с движением атомов, составляющих частицу, относительно ее центра масс. Теорема о равномерном распределении опять приводит к результату (53) и (54):

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}. \quad (56)$$

И в этом случае среднее значение $\overline{v_x} = 0$ из соображения симметрии, и (56) непосредственно равно дисперсии составляющей скорости v_x . Из формулы (56) сразу следует, что частица не остается в покое, а обладает флуктуирующей скоростью. Таким образом, существование броуновского движения, рассматривавшегося в п. 1.4, является простым следствием нашей теории. Из формулы (56) следует также, что если масса частицы достаточно велика, флуктуации становятся столь малыми, что перестают быть практически наблюдаемыми.

Гармонический осциллятор. Рассмотрим частицу с массой m , совершающую одномерное гармоническое колебательное движение. Ее энергия равна

$$\epsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2. \quad (57)$$

Здесь первый член равен кинетической энергии частицы, импульс которой равен p , а второй член равен потенциальной энергии частицы, на которую действует восстанавливающая сила $-\alpha x$, пропорциональная смещению x . Постоянная α называется *жесткостью*. Предположим, что осциллятор находится в равновесии с тепловым резервуаром при температуре T , достаточно высокой для того, чтобы можно было использовать классическое описание. Тогда, применяя теорему о равномерном распределении (48) к выражению (57), содержащему квадратичные члены, мы сразу получаем среднюю энергию осциллятора:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT. \quad (58)$$

6.7. Молярная теплоемкость твердых тел

В качестве последнего приложения теоремы о равномерном распределении мы рассмотрим молярную теплоемкость твердых тел при температурах, достаточно высоких для того, чтобы классическое описание было справедливым. Рассмотрим любое твердое тело, состоящее из N атомов, например, медь, золото, алюминий, алмаз. Благодаря внутренним силам, действующим между соседними атомами, в состоянии стабильного механического равновесия твердого тела его атомы занимают определенное положение в кристаллической решетке. Каждый атом может, однако, испытывать небольшое смещение из положения равновесия. Восстанавливающая сила, действующая со стороны соседних атомов на такой смещенный атом, стремится вернуть его в положение равновесия и исчезает, когда атом займет это положение. Смещение атома из равновесного положения всегда очень мало, и поэтому в первом приближении восстанавливающая сила пропорциональна смещению. Такое приближение для многих целей оказывается достаточным, и из него следует, что атом совершает простые трехмерные гармонические колебания около положения равновесия.

Соответствующим выбором направления координатных осей x , y , z можно добиться того, что движение атомов вдоль любой из осей будет гармоническим колебательным движением. При этом, например, энергия, связанная с движением вдоль оси x , имеет вид (57), т. е.

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2. \quad (59)$$

Здесь p_x обозначает x -компоненту импульса атома, а x — составляющую его смещения из положения равновесия: m — масса атома и α — жесткость. Из этой формулы следует, что круговая частота колебаний атома в направлении оси x равна

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \quad (60)$$

Для движения атома в направлении осей y и z справедливы аналогичные формулы. Таким образом, полная энергия атома имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z. \quad (61)$$

Если тело находится в равновесии при термодинамической температуре T и если эта температура достаточно высока, чтобы использовать классическое рассмотрение, то к каждому члену суммы (59) можно применить теорему о равномерном распределении энергии, и мы получаем

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT. \quad (62)$$

Аналогично, $\bar{\varepsilon}_y = \bar{\varepsilon}_z = kT$. Из (61) следует, что средняя энергия всего атома равна

$$\bar{\varepsilon} = 3kT,$$

а средняя энергия одного моля твердого тела, состоящего из N_A атомов, равна

$$\bar{E} = 3N_A kT = 3RT, \quad (63)$$

где $R = N_A k$ — газовая постоянная. В соответствии с (5.23) молярная теплоемкость при постоянном объеме для твердого тела равна

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V, \quad (64)$$

или

$$c_V = 3R.$$

Подставляя сюда числовое значение R , мы получаем *)

$$c_V \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (65)$$

Отметим общий характер результата (64). Он не зависит ни от массы атома, ни от жесткости α . Результат (64) остается справедливым и в том случае, если тело содержит атомы с различными массами и с различным значением коэффициента α . Если твердое тело не изотропно, то восстанавливающая сила атома зависит от направления и жесткости для направлений x , y и z отличаются друг от друга. Однако среднее значение приходящейся на атом энергии остается равным $3kT$ и значение (65) не изменяется. Строгий математический анализ одновременных колебаний всех атомов твердого тела показывает, что описание этих колебаний в терминах индивидуальных смещений, испытываемых отдельными атомами, не является верным. В действительности простые гармонические колебания совершают группы атомов **). Но так как (64) не зависит ни от массы, ни от жесткости, оно остается верным. Единственное ограничение накладывается на температуру, которая должна быть достаточно высокой, чтобы классическое описание было возможно. Итак, мы можем на основании (64) утверждать, что

$$\text{При достаточно высоких температурах молярная теплоемкость } c_V \text{ всех твердых тел не зависит от температуры и равна } 3R. \quad (66)$$

Мы увидим, что у большинства твердых тел (алмаз является подозрительным исключением) классическое рассмотрение оказывается возможным, если температура достаточно высока.

Справедливость утверждения (66), известного под названием закона Дюлонга и Пти, была установлена эмпирически. В табл. 6.1 перечислены измеренные на опыте значения молярной теплоемкости c_p (при постоянном давлении) для некоторых твердых тел при ком-

*) В калориях $c_V \approx 6 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

**) Это так называемые *нормальные моды* колебаний твердого тела.

натной температуре. Молярная теплоемкость c_V (при постоянном объеме) может быть получена из этих данных с помощью небольших поправок *). Мы видим, что указанные в таблице значения c_V в общем находятся в хорошем согласии со значением (61), предсказываемым классической теорией. В случае кремния и особенно

Таблица 6.1

Вещество	c_p , Дж/(моль·К)	c_V , Дж/(моль·К)	Вещество	c_p , Дж/(моль·К)	c_V , Дж/(моль·К)
Алюминий	24,4	23,4	Медь	24,5	23,8
Висмут	25,6	25,3	Натрий	28,2	25,6
Вольфрам	24,4	24,4	Олово (металлическое)	26,4	25,4
Германий	23,4	23,3	Платина	25,9	25,4
Золото	25,4	24,5	Свинец	26,8	27,8
Кадмий	26,0	24,6	Серебро	25,5	24,4
Кремний	19,8	19,8	Углерод (алмаз)	6,1	6,1

Значения молярных теплоемкостей при постоянном давлении c_p и при постоянном объеме c_V для некоторых простых веществ при температуре $T=298$ К. Значения c_V получены с помощью небольших поправок к непосредственно измеренным значениям c_p .

алмаза мы имеем, однако, сильное противоречие с теорией. Причиной такого расхождения являются квантовые эффекты, которые для этих веществ играют роль даже при столь высоких температурах, как 300 К.

Применимость классического приближения. Постараемся выяснить, при каких условиях произведенное выше классическое рассмотрение вопроса о теплоемкости твердых тел будет справедливым. Критерии справедливости опять следуют из условия (3). Пусть колеблющийся атом имеет энергию ϵ_x , соответствующую его движению в направлении оси x . Из теоремы о равномерном распределении следует, что среднее значение квадрата составляющей p_x импульса атома равно

$$\frac{1}{2m} \overline{p_x^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Поэтому типичное значение p_0 импульса атома имеет порядок

$$p_0 \approx \sqrt{\overline{p_x^2}} \approx \sqrt{mkT}. \quad (67)$$

*) Легко измерить молярную теплоемкость твердого тела при постоянном атмосферном давлении, когда его объем может свободно меняться. Значительно труднее обеспечить такие условия опыта, когда объем твердого тела оставался бы неизменным при изменении температуры. Однако в случае твердого тела изменение объема при изменении температуры невелико и разность теплоемкостей c_p и c_V мала. Ее можно вычислить, зная некоторые макроскопические константы, характеризующие данное твердое тело.

Чтобы классическое описание было возможно, квантовые эффекты не должны препятствовать локализации атома на расстояниях порядка s_0 , равных средней амплитуде колебаний атома. Теорема о равномерном распределении, примененная к (59), дает

$$\frac{1}{2} \alpha \overline{x^2} = \frac{1}{2} kT,$$

и типичное значение смещения атома s_0 оказывается равным

$$s_0 \approx \sqrt{\overline{x^2}} \approx \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}. \quad (68)$$

Таким образом, условие (3) того, что принцип неопределенностей Гейзенберга не влияет существенным образом на классическое рассмотрение, имеет вид

$$s_0 p_0 \approx kT \sqrt{\frac{m}{\alpha}} \gg \hbar,$$

или

$$kT \gg \hbar \omega, \quad (69)$$

где ω — типичная круговая частота колебаний атома в твердом теле. Условие (69) применимости классического приближения может быть записано в эквивалентном виде

$$T \gg \Theta, \quad (70)$$

где $\Theta \equiv \hbar \omega / k$ — температурный параметр, характерный для данного вещества.

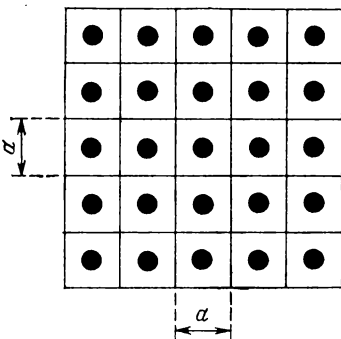
Численные оценки. Частоту ω колебаний атомов твердого тела можно оценить на основании его упругих свойств. Предположим, например, что твердое тело испытывает давление Δp , под действием которого объем тела уменьшается на небольшую величину ΔV . Величина

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p} \quad (71)$$

называется *сжимаемостью* твердого тела (знак минус стоит для того, чтобы величина κ была положительной). Величина κ легко измерима, и она позволяет получить некоторые сведения о силах между атомами твердого тела.

Попытаемся теперь, зная сжимаемость, получить грубую оценку силы F , действующей на атом, смещенный из положения равновесия в твердом теле. Для простоты положим, что атомы твердого тела расположены в центре куба с длиной ребра a . Избыточное давление Δp соответствует силе $F = a^2 \Delta p$,

Рис. 6.14. Поверхность твердого тела, атомы которого образуют простую кубическую решетку



действующей на поверхность a^2 , приходящуюся на один атом (рис. 6.14). Далее, относительное изменение объема всего тела под действием избыточного давления Δp должно быть равно относительному изменению объема, приходящегося на один атом,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(a^3)}{a^3} = \frac{3a^2 \Delta a}{a^3} = 3 \frac{\Delta a}{a}.$$

Используя определение сжимаемости (71), мы получаем

$$F = a^2 \Delta p = a^2 \left(-\frac{1}{\kappa} \frac{\Delta V}{V} \right) = -\frac{a^2}{\kappa} \frac{3\Delta a}{a} = -\alpha \Delta a,$$

где постоянная α , связывающая силу F и смещение Δa атома из положения равновесия, равна

$$\alpha = 3a/\kappa. \quad (72)$$

При нашем простом предположении об атомах твердого тела, расположенных в центрах кубической решетки, мы получаем следующую оценку частоты колебаний атомов твердого тела:

$$\omega = \sqrt{\frac{a}{m}} \approx \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}}. \quad (73)$$

Чтобы получить оценку соответствующих величин, рассмотрим случай меди. Этот металл имеет следующие константы:

$$\begin{aligned} \text{атомная масса } \mu &= 63,5; \\ \text{плотность } \rho &= 8,95 \text{ г/см}^3; \\ \text{сжимаемость } \kappa &= 7,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}. \end{aligned}$$

Из этих констант мы получаем массу атома

$$m = \frac{\mu}{N} = \frac{63,5}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,05 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

Так как $\rho = m/a^3$, межатомное расстояние a равно

$$a = (m/\rho)^{1/3} = 2,34 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Теперь из (73) мы получаем круговую частоту колебаний

$$\omega \approx \left[\frac{3(2,34 \cdot 10^{-8})}{(7,3 \cdot 10^{-13})(1,05 \cdot 10^{-22})} \right]^{1/2} = 3,02 \cdot 10^{13} \text{ рад/с},$$

которой соответствует обычная частота колебаний

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \approx 4,8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}. \quad (74)$$

Эта частота лежит в инфракрасной области электромагнитного спектра.

Характеристическая температура Θ , определяемая формулой (70), равна

$$\Theta \equiv \frac{\hbar \omega}{k} = \frac{(1,054 \cdot 10^{-27})(3,02 \cdot 10^{13})}{1,38 \cdot 10^{-16}} \approx 230 \text{ К}. \quad (75)$$

Таким образом, для меди классический результат $c_V = 3R$ будет справедлив при $T \gg 230 \text{ К}$, т. е. мы можем ожидать, что он начнет выполняться приблизительно при комнатной или более высокой температуре.

Рассмотрим теперь алмаз. Атомная масса углерода равна 12, следовательно, масса атома алмаза в пять раз меньше массы атома меди. Кроме того, алмаз гораздо тверже меди, и его сжимаемость приблизительно в три раза меньше, чем у меди ($\kappa = 2,26 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$). Поэтому частота ω колебания атомов углерода в алмазе [см. (73)] значительно больше частоты колебаний атомов меди в металле. Более точно, для алмаза (плотность $\rho = 3,52 \text{ г/см}^3$) оценка температурного параметра дает $\Theta \approx 830 \text{ К}$. Таким образом, для алмаза при комнатной температуре классическое приближение не может быть справедливым, и нас не должно удивлять низкое значение c_V для алмаза, приведенное в табл. 6.1.

Очевидно, что при низких температурах, когда (69) не выполняется, классический результат $c_V = 3R$ перестает быть верным. Из весьма общего результата (5.32) следует, что если температура уменьшается и неравенство (69) перестает выполняться, теплоемкость c_V должна быстро уменьшаться, достигая нуля при $T \rightarrow 0$.

Точные квантовомеханические вычисления подтверждают этот предельный результат. Если предположить, что каждый атом твердого тела колеблется с частотой ω , то выполнить квантовомеханический расчет молярной теплоемкости c_V весьма просто. Мы получаем при этом значение c_V , пригодное для любых температур. (Подробности этих вычислений см. в задаче 6.21.)

Сводка определений

Фазовое пространство. Многомерное пространство, оси которого соответствуют координатам и импульсам системы. Точка в этом пространстве определяет все координаты и импульсы частиц системы.

Максвелловское распределение скоростей. Выражение

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \propto e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} d^3\mathbf{v},$$

дающее среднее число молекул, скорость которых лежит между \mathbf{v} и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$, для газа при термодинамической температуре T .

Эффузия. Вытекание молекул из сосуда через небольшую щель, размеры которой значительно меньше средней длины пробега молекул.

Основные формулы

Если система, описываемая классически, находится в равновесии при термодинамической температуре T , то каждому независимому квадратичному члену ϵ_i в выражении для энергии отвечает среднее значение энергии

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{2} kT. \quad (1)$$

Задачи

6.1. Фазовое пространство классического гармонического осциллятора. Энергия одномерного гармонического осциллятора равна

$$E = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2,$$

где x — смещение, p — импульс. Первый член суммы соответствует кинетической, второй — потенциальной энергии осциллятора. Масса осциллирующей частицы обозначена через m , жесткость для восстанавливающей силы, действующей на частицу, равна α . Рассмотрим ансамбль таких осцилляторов, об энергия которых известно, что она лежит между E и $E+\delta E$. Укажите (рассматривая задачу классически) на двумерной диаграмме (x, p) часть фазового пространства, доступную осциллятору.

6.2. Идеальный газ в поле силы тяжести. Идеальный газ, находящийся в равновесии при термодинамической температуре T , испытывает действие силы тяжести. Ускорение свободного падения равно g и направлено вниз (в направлении $-z$). Масса молекулы равна m .

а) Найдите вероятность $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$ того, что координаты и импульс молекулы лежат в пределах от \mathbf{r} до $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ и от \mathbf{p} до $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ соответственно. (Воспользуйтесь каноническим распределением в его классической трактовке). Ответ. $e^{-\beta(p^2/2m + mgz)} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$.

б) Найдите (с точностью до постоянного множителя) вероятность того, что скорость молекулы лежит между \mathbf{v} и $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ независимо от положения молекулы в пространстве. Сравните полученный результат с соответствующей вероятностью при отсутствии гравитационного поля. Ответ. $e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3\mathbf{v}$.

в) Найдите (с точностью до постоянного множителя) вероятность $\mathcal{P}''(z)dz$ того, что молекула находится в интервале высот от z до $z+dz$ независимо от ее скорости и положения в горизонтальной плоскости. О т в е т. $e^{-\beta mgz} dz$.

6.3. *Макроскопическое рассмотрение идеального газа в поле силы тяжести.* Рассмотрим идеальный газ предыдущей задачи с полностью макроскопической точки зрения. Найдите выражение для числа $n(z)$ молекул в единице объема на высоте z . Для этого необходимо написать условие механического равновесия слоя газа в интервале высот от z до $z+dz$ и воспользоваться уравнением состояния (4.92). Сравните полученный результат с выражением для $\mathcal{P}''(z)dz$, выведенным в предыдущей задаче с помощью статистической механики. О т в е т. $n \sim e^{-\beta mgz}$.

6.4. *Пространственное распределение электронов в цилиндрическом электрическом поле.* Вдоль оси цилиндра с радиусом R и длиной L натянута проволока, радиус которой r_0 . Потенциал проволоки по отношению к цилиндру составляет V ед. СГСЭ₀. Вся система находится при термодинамической температуре T , которая достаточно велика. В результате электроны, испускаемые нагретым металлом, образуют разреженный газ, наполняющий цилиндр и находящийся с ним в равновесии. Плотность электронного газа настолько мала, что взаимодействием электронов друг с другом можно пренебречь.

а) Воспользовавшись теоремой Гаусса, получите выражение для электростатического поля в точке, находящейся на расстоянии r от оси цилиндра ($r_0 < r < R$). Длину цилиндра L можно считать достаточно большой, чтобы не учитывать краевые эффекты. О т в е т. $V [\ln(R/r_0)]^{-1} r^{-1}$.

б) В тепловом равновесии электроны образуют газ переменной плотности, заполняющий пространство между нитью и цилиндром. Воспользовавшись результатом а), найдите зависимость числа электронов в единице объема от радиального расстояния. О т в е т. $n \sim (r/R) - \beta e V / \ln(R/r_0)$.

в) Укажите приблизительный критерий того, насколько малой должна быть температура T (а значит, и плотность электронного газа), чтобы пренебрежение электростатическим взаимодействием между электронами было оправдано. О т в е т. $kT \gg e^2 n^{1/3}$.

6.5. *Определение массы больших молекул с помощью ультрацентрифуги.* Рассмотрим макромолекулу (т. е. очень большую молекулу, молекулярная масса которой равна нескольким миллионам), находящуюся в несжимаемой жидкости с плотностью ρ при термодинамической температуре T . Объем v , занимаемый одной такой молекулой, можно считать известным, например, из измерений объема, занимаемого раствором таких макромолекул. Такой разбавленный раствор помещают в ультрацентрифугу, вращающуюся с большой угловой скоростью ω . В системе координат, вращающейся вместе с центрифугой, любая находящаяся в покое частица с массой m испытывает действие центробежной силы $m\omega^2 r$, где r — расстояние частицы от оси вращения.

а) Чему равна результирующая сила, действующая в этой системе координат на частицу массой m , если принять во внимание подъемную силу, обусловленную окружающей жидкостью? О т в е т. $\omega^2 r (m - \rho v)$.

б) Допустим, что система достигла равновесия и, таким образом, среднее число $n(r)dr$ макромолекул (в единице объема), расположенных в интервале расстояний от r до $r+dr$ от оси вращения, не зависит от времени. Используя каноническое распределение, найдите (с точностью до постоянного множителя) зависимость $n(r)dr$ от r . О т в е т. $e^{-(1/2)\beta\omega^2 r^2 (m - \rho v)} dr$.

в) Чтобы измерить зависимость $n(r)$, можно воспользоваться поглощением света в растворе. Покажите, как использовать такие измерения для определения массы m макромолекулы.

*6.6. *Пространственное разделение магнитных атомов в неоднородном магнитном поле.* Водный раствор при комнатной температуре содержит в малой концентрации атомы, каждый из которых обладает спином $1/2$ и магнитным моментом μ_0 . Раствор помещен во внешнее неоднородное магнитное поле, z -компонента которого является линейно возрастающей функцией z . Значение B_1 в нижней части раствора (где $z=z_1$) больше, чем B_2 в верхней части (где $z=z_2$).

а) Пусть $n_+(z)dz$ обозначает среднее число атомов, магнитный момент которых направлен вверх по оси z и расположенных между z и $z+dz$. Чему равно отношение

ние $n_+(z_2)/n_+(z_1)$? Будет ли оно больше, меньше или равно единице? О т в е т.
 $e^{\beta\mu_0(B_2-B_1)}$.

б) Пусть $n(z)dz$ — полное число магнитных атомов (обоих направлений ориентации спина), расположенных между z и $z+dz$. Чему равно отношение $n(z_2)/n(z_1)$? Будет ли оно больше, меньше или равно единице? О т в е т.
 $\text{ch}(\beta\mu_0 B_2)/\text{ch}(\beta\mu_0 B_1)$.

в) Воспользуйтесь условием $\mu_0 B_2 \ll kT$ для упрощения ответов на предыдущие вопросы. О т в е т. $1 + (\mu_0/kT)^2 (B_2^2 - B_1^2)$.

г) Оцените численно отношение $n(z_2)/n(z_1)$ при комнатной температуре, если $\mu_0 \approx 10^{-20}$ эрг/Гс (т. е. порядка боровского магнетона), $B_1 = 0$ и $B_2 = 5 \cdot 10^4$ Гс. О т в е т. 1,00015.

6.7. *Наиболее вероятная энергия молекулы газа.* Чему равна наиболее вероятная кинетическая энергия $\bar{\epsilon}$ молекулы, описываемой максвелловским распределением скоростей? Равна ли она $(1/2) m \bar{v}^2$, где \bar{v} — наиболее вероятная скорость молекулы? О т в е т. $kT/2$. Нет.

6.8. *Температурная зависимость эффузии (истечения).* Молекулы заключенного в сосуд газа через небольшое отверстие в стенке вылетают в вакуум, окружающий сосуд. Предположим, что термодинамическая температура газа в сосуде удваивается, тогда как давление остается постоянным.

а) Во сколько раз изменится число молекул, вылетающих в секунду из отверстия в стенке сосуда? О т в е т.
 В $2^{-1/2}$ раза.

б) Во сколько раз изменится сила, действующая на экран, расположенный перед отверстием? О т в е т. Не изменится.

6.9. *Средняя кинетическая энергия истекающих молекул.* Молекулы одноатомного газа вылетают из щели в стенке сосуда, находящегося при термодинамической температуре T . Укажите физические причины (не прибегая к вычислениям), по которым средняя кинетическая энергия $\bar{\epsilon}_0$ вылетевших молекул будет больше (или меньше, или равна) средней кинетической энергии $\bar{\epsilon}_i$ молекул, находящихся внутри сосуда.

6.10. *Понижение давления газа в сосуде с небольшой течью.* Тонкостенный сосуд объемом V , температура которого поддерживается постоянной, наполнен газом, медленно вытекающим из сосуда через небольшое отверстие площадью A . Наружное давление настолько мало, что обратным током газа в сосуд можно пренебречь. Оцените, за какое время давление в сосуде уменьшится до половины первоначального. Выразите ответ через A , V и среднюю скорость молекул \bar{v} . О т в е т. $4V(\ln 2)/A\bar{v}$.

6.11. *Криогенная (т. е. низкотемпературная) откачка.* Газ можно удалить из сосуда, охлаждая одну из его стенок. Этот метод часто используется в различных физических экспериментах, когда необходим хороший вакуум. Чтобы пояснить принцип такого метода, рассмотрим сферический сосуд радиусом 10 см, который находится при комнатной температуре (300 К), за исключением площадки в 1 см^2 , температура которой равна температуре жидкого азота (77 К). В сосуде находится водяной пар, начальное давление которого равно 0,1 мм рт. ст. Оцените время, необходимое для уменьшения давления до 10^{-6} мм рт. ст., предполагая, что каждая молекула, ударившаяся об охлажденную поверхность, конденсируется на ней. О т в е т. Приблизительно 4 с.

6.12. *Разделение изотопов эффузией.* Сосуд имеет пористые стенки, содержащие большое число тонких щелей. Газ, проникающий через эти щели благодаря эффузии, откачивается и собирается в специальную камеру. Сосуд наполнен разреженным газом, состоящим из молекул с массами m_1 и m_2 (в эти молекулы входят два различных изотопа одного атома). Обозначим через c_1 и c_2 концентрацию молекул первого и второго типов соответственно (концентрацией системы в данном случае мы называем отношение числа молекул типа i к полному числу молекул). Эти концентрации могут поддерживаться неизменными, для чего доста-

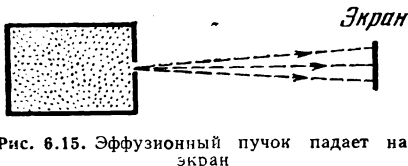


Рис. 6.15. Эффузионный пучок падает на экран

точно, например, осуществить приток в сосуд свежего газа в количестве, необходимом для компенсации утечки из-за эффузии.

а) Обозначим через c_1 и c_2 концентрации молекул обоих типов в специальной камере. Чему равно отношение c_2/c_1 ? Ответ. $(c_2/c_1) (m_1/m_2)^{1/2}$.

б) Используя газ UF_6 , можно сделать попытку отделить ^{235}U от ^{238}U . Первый из этих изотопов используется в реакции ядерного деления. Газ в сосуде состоит из молекул $^{235}\text{U}^{19}\text{F}_6$ и $^{238}\text{U}^{19}\text{F}_6$ (концентрация этих молекул соответствует естественной распространенности обоих изотопов урана и равна соответственно $c_{238}=99,3\%$, и $c_{235}=0,7\%$). Вычислите отношение c_{235}/c_{238} для молекул, собранных в камере после эффузии. Выразите это отношение через начальное отношение концентраций.

6.13. *Изменение концентрации в результате эффузии.* Одна из стенок сосуда заменена мембраной с большим количеством малых щелей. Если сосуд наполнен газом, находящимся при давлении \bar{p} , то благодаря эффузии газ из сосуда будет проникать в окружающий сосуд вакуум. Опыт показывает, что если наполнить сосуд гелием при комнатной температуре и давлении \bar{p} , то в течение часа давление в сосуде упадет до $\bar{p}/2$.

Предположим, что при комнатной температуре и полном давлении \bar{p} сосуд наполнен смесью гелия (He) и неона (Ne). Атомная концентрация обоих газов равна 50 ат. % (половина атомов является атомами He, половина — атомами Ne). Чему будет равно отношение $n_{\text{Ne}}/n_{\text{He}}$ атомных концентраций по истечении часа? Выразите ответ через молярные массы гелия μ_{He} и неона μ_{Ne} . Ответ. $2^{(1-V\mu_{\text{He}}/\mu_{\text{Ne}})}$.

6.14. *Вычисление различных средних для молекулы газа.* Газ, состоящий из молекул с массой m , находится в равновесии при термодинамической температуре T . Обозначим через \mathbf{v} скорость молекулы, через v_x , v_y и v_z — составляющие скорости по координатным осям. Найдите следующие средние:

$$\text{а) } \overline{v_x}, \text{ б) } \overline{v_x^2}, \text{ в) } \overline{v_x v_y}, \text{ г) } \overline{v_x^2 v_y}, \text{ д) } \overline{(v_x + bv_y)^2},$$

где b — постоянная. (Указание. Соображения симметрии и теорема о равномерном распределении дают возможность получить эти средние, не прибегая к сложным вычислениям.)

6.15. *Доплеровское расширение спектральных линий.* Газ из атомов, имеющих массу m , находится внутри сосуда при термодинамической температуре T . Атомы испускают свет, который выходит из сосуда (в направлении x) через окно в его стенке. Свет, испускаемый атомом, имеет определенную частоту ν_0 . Однако благодаря эффекту Доплера частота света, испущенного атомом (скорость которого имеет вдоль оси x составляющую v_0), не равна частоте ν_0 . Приближенное значение частоты равно $\nu = \nu_0(1 + v_x/c)$, где c — скорость света. В результате спектрометр, анализирующий свет, обнаружит вместо одной частоты ν_0 некоторое спектральное распределение $\mathcal{J}(\nu)d\nu$, которое дает часть световой энергии, заключенной в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$.

а) Вычислите среднюю частоту $\bar{\nu}$ света, наблюдаемого с помощью спектрометра. Ответ. ν_0 .

б) Вычислите дисперсию $\overline{(\Delta\nu)^2}$ частоты света, наблюдаемого с помощью спектрометра. Ответ. $\nu_0^2(kT/mc^2)$.

в) Покажите, каким образом измерения ширины $\Delta\nu \equiv [(\Delta\nu)^2]^{1/2}$ спектральной линии, наблюдаемой в излучении звезды с помощью спектрометра, дают возможность определить температуру звезды.

6.16. *Молярная теплоемкость подвижного мономолекулярного слоя.* Если поверхность твердого тела находится в достаточно хорошем вакууме, то на ней может образоваться одиночный слой молекул, толщина которого будет равна диаметру молекулы. (В этом случае говорят, что поверхность адсорбировала молекулы.) Молекулы удерживаются на поверхности силами притяжения, действующими со стороны атомов твердого тела, но могут перемещаться по ней, сохраняя свободу в двух измерениях. Таким образом, они представляют собой в хорошем

приближении классический двумерный газ. Предположим, что молекула одноатомна и термодинамическая температура равна T . Чему равна молярная теплоемкость молекул, адсорбированных поверхностью? Ответ. R .

6.17. Зависимость электрического сопротивления металла от температуры. Удельное электрическое сопротивление ρ металла пропорционально вероятности того, что электрон рассеивается колеблющимися атомами решетки. Эта вероятность в свою очередь пропорциональна средней квадратичной амплитуде колебаний атомов. Как зависит сопротивление ρ металла от его термодинамической температуры вблизи комнатной температуры или выше, когда колебания атомов металла могут быть рассмотрены с помощью классической статистической механики? Ответ. $\rho \sim T$.

6.18. Теоретическая предельная точность взвешивания. Очень чувствительные пружинные весы состоят из кварцевой пружины, закрепленной в неподвижной опоре. Жесткость пружины равна α (при растяжении пружины на величину x возникает возвращающая сила $-\alpha x$). Весы находятся при температуре T в месте, где ускорение свободного падения равно g .

а) Каково среднее растяжение \bar{x} пружины, к которой подвешен небольшой груз массой M ? Ответ. Mg/α .

б) Чему равна величина $(\Delta x)^2 = \overline{(x - \bar{x})^2}$ тепловой флуктуации груза около положения равновесия? Ответ. kT/α .

в) Измерение массы теряет смысл, если флуктуации настолько велики, что $(\Delta x^2)^{1/2} \geq \bar{x}$. Каково минимальное значение массы M , измеренной с помощью таких весов? Ответ. $(\alpha kT)^{1/2}/g$.

6.19. Теплоемкость ангармонического осциллятора. Рассмотрим одномерный осциллятор (не простой гармонический), описываемый координатой x и импульсом p , энергия которого равна

$$\epsilon = p^2/2m + bx^4. \quad (1)$$

Первый член этого выражения соответствует кинетической, второй — потенциальной энергии. Величина m — масса осциллятора, b — некоторая постоянная. Осциллятор находится в равновесии с тепловым резервуаром при температуре T , которая достаточно велика для того, чтобы мы могли применять законы классической механики.

а) Чему равна средняя кинетическая энергия осциллятора? Ответ. $kT/2$.

б) Чему равна средняя потенциальная энергия? Ответ. $kT/4$.

в) Чему равна средняя полная энергия? Ответ. $(3/4)kT$.

г) Рассмотрим ансамбль слабо взаимодействующих частиц, каждая из которых совершает одномерные колебания, причем энергия колебаний определяется выражением (1). Чему равна молярная теплоемкость таких частиц при постоянном объеме? (Указание. Чтобы ответить на эти вопросы, нет необходимости вычислять соответствующие интервалы.) Ответ. $(3/4)R$.

6.20. Теплоемкость твердого тела, обладающего большой анизотропией. Рассмотрим твердое тело, кристаллическая решетка которого обладает большой анизотропией. Каждый атом в такой решетке совершает простые гармонические колебания в трех направлениях. Восстанавливающая сила в направлении, параллельном некоторому слою в кристалле, очень велика. Поэтому свободные частоты колебаний в направлениях x и y , принадлежащих этому слою, одинаковы и равны величине ω_{\parallel} , которая настолько велика, что $\hbar\omega_{\parallel} \gg 300k$, где $300k$ — тепловая энергия при комнатной температуре. С другой стороны, в направлении, перпендикулярном к слою, действует небольшая восстанавливающая сила. Частота колебаний ω_{\perp} в направлении z , перпендикулярном к плоскости слоя, настолько мала, что $\hbar\omega_{\perp} \ll 300k$. Вычислите на основании такой модели, чему равна молярная теплоемкость (при постоянном объеме) тела при 300 К . Ответ. R .

6.21. Квантовая теория теплоемкости твердого тела. Чтобы облегчить квантовомеханическое рассмотрение атомных колебаний твердого тела, мы примем упрощенную модель, в которой каждый атом твердого тела колеблется независимо от остальных с частотой ω , одинаковой для всех трех направлений. Твердое тело состоит из N атомов; оно эквивалентно, таким образом, ансамблю из $3N$ незави-

симых одномерных осцилляторов, колеблющихся с частотой ω . Возможные квантовые состояния каждого осциллятора имеют энергию

$$\varepsilon_n = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad (1)$$

где квантовое число n может принимать значения $0, 1, 2, \dots$

а) Допустим, что твердое тело находится в равновесии при термодинамической температуре T . Воспользовавшись формулой (1) и каноническим распределением (см. задачу 4.22), найдите среднюю энергию $\bar{\varepsilon}$ осциллятора и полную среднюю энергию колебания атомов твердого тела $\bar{E} = N\bar{\varepsilon}$. Ответ. $\bar{E} = 3N\hbar\omega[1/2 + (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}]$.

б) Используйте полученный результат п. а) (см. задачу 5.20) для вычисления молярной теплоемкости c_V твердого тела. Ответ. $3R(\hbar\omega/kT)^2 e^{\hbar\omega/kT} \times (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-2}$.

в) Покажите, что c_V можно выразить формулой

$$c_V = 3R\omega^2 e^{\omega} (e^{\omega} - 1)^{-2}, \quad (2)$$

где $\omega \equiv \hbar\omega/kT = \Theta/T$;

$\Theta = \hbar\omega/k$ является температурным параметром, который был определен формулой (70).

г) Покажите, что при $T \gg \Theta$ формула (2) дает классический результат $c_V = 3R$.

д) Покажите, что из формулы (2) следует, что c_V стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

е) Найдите приближенное значение c_V , следующее из формулы (2) при $T \ll \Theta$.
О т в е т. $3R(\Theta/T)^2 e^{-\Theta/T}$.

ж) Изобразите на графике характер зависимости c_V от термодинамической температуры T .

з) Воспользовавшись критерием (1), определите температуру, ниже которой классическое рассмотрение не может быть применимо. Сравните полученный результат с условием (69) применимости классической теории теплоемкости.

[Используя сделанные в этой задаче приближения, Эйнштейн в 1907 г. впервые получил выражение (2) для теплоемкости твердого тела, основанное на новых квантовых идеях, и объяснил экспериментальные данные о теплоемкости твердых тел, противоречащие классической теории.]

ГЛАВА 7

ОБЩЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

До сих пор мы занимались главным образом тепловым взаимодействием. Чтобы достичь большей общности, следует несколько расширить рассмотрение, включив в него произвольные взаимодействия между макроскопическими системами. В соответствии с такой программой в двух следующих параграфах мы постараемся выйти за рамки гл. 4, рассмотрев поведение взаимодействующих систем при изменении их внешних параметров. В таком взаимодействии, кроме обмена теплом, происходит и совершение работы. Понимание общего случая любых взаимодействий заполнит недостающее звено в развитии наших идей и мы получим все основные результаты статистической термодинамики. Мощь этой теории проявляется во многих ее применениях к разнообразным проблемам физики, химии, биологии и техники. Мы сможем рассмотреть только несколько наиболее важных примеров.

7.1. Зависимость числа состояний от внешних параметров

Рассмотрим какую-нибудь макроскопическую систему, которая характеризуется одним или несколькими внешними параметрами, например своим объемом V или внешним магнитным полем B , в котором она находится. Для простоты рассмотрим случай, когда меняется только один из внешних параметров системы, — обозначим его через x . Обобщение на случай изменения нескольких параметров не составит труда. Число Ω квантовых состояний такой системы в заданном интервале энергий от E до $E + \delta E$ зависит не только от энергии E , но и от тех значений, которые принимает внешний параметр x . Мы можем написать, что $\Omega = \Omega(E, x)$, и нас будет интересовать зависимость Ω от x .

Энергия E_r каждого квантового состояния r зависит от значения внешнего параметра x , т. е. $E_r = E_r(x)$. Если внешний параметр x изменяется на бесконечно малую величину dx , энергия E_r состояния r меняется соответственно:

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx = X_r dx, \quad (1)$$

где

$$X_r \equiv \frac{\partial E_r}{\partial x}. \quad (2)$$

Заданное изменение dx внешнего параметра обычно меняет энергию различных состояний на разную величину. Величина $\partial E_r / \partial x$ за-

висит поэтому от данного состояния r , и X_r для разных состояний имеет разное значение.

Чтобы облегчить наши рассуждения, разобьем шкалу возможных значений X_r на малые и фиксированные интервалы δX (рис. 7.1). Рассмотрим полное число состояний $\Omega(E, x)$, энергия которых лежит между E и $E + \delta E$, когда внешний параметр имеет значение x . Среди этих состояний мы сначала рассмотрим такие (обозначим их индексом i), для которых X_r лежит в интервале от $X^{(i)}$ до $X^{(i)} + \delta X$.

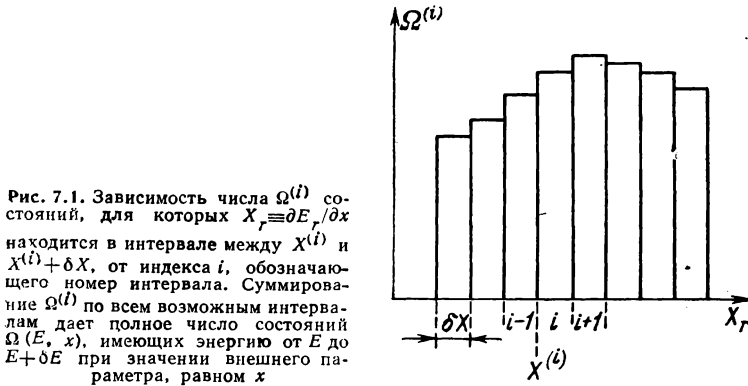


Рис. 7.1. Зависимость числа $\Omega^{(i)}$ состояний, для которых $X_r \equiv \partial E_r / \partial x$ находится в интервале между $X^{(i)}$ и $X^{(i)} + \delta X$, от индекса i , обозначающего номер интервала. Суммирование $\Omega^{(i)}$ по всем возможным интервалам дает полное число состояний $\Omega(E, x)$, имеющих энергию от E до $E + \delta E$ при значении внешнего параметра, равном x .

Обозначим число таких состояний через $\Omega^{(i)}(E, x)$. Все эти состояния обладают одним общим свойством: энергия каждого из них изменяется на одну и ту же величину $X^{(i)} dx$ при изменении внешнего параметра на dx . Если $X^{(i)}$ положительно, то каждое из этих состояний, лежащих в интервале энергий $X^{(i)} dx$ ниже E ,



Рис. 7.2. Схема уровней энергии, из которой видно, что происходит, когда изменение dx внешнего параметра вызывает изменение энергии $E^{(i)}$ каждого состояния r на величину $X^{(i)} dx$. (Начальное значение энергии обозначено сплошной чертой, измененное значение — штриховой.)

изменит свою энергию от значения, меньшего E , до значения, большего E (рис. 7.2). Число таких состояний на единичный интервал энергии равно $\Omega^{(i)} / \delta E$, поэтому на интервал энергии $X^{(i)} dx$ придется $(\Omega^{(i)} / \delta E) X^{(i)} dx$ таких состояний. Мы можем, таким образом, сказать, что

$$\Gamma^{(i)}(E) \equiv \text{число состояний (среди } \Omega^{(i)}(E, x) \text{ состояний, обозначенных индексом } i), \text{ энергия которых меняется от значения, меньшего } E, \text{ до значения, большего } E, \text{ при бесконечно малом изменении внешнего параметра от } x \text{ до } x + dx, \quad (3)$$

равно

$$\Gamma^{(i)}(E) = \frac{\Omega^{(i)}(E, x)}{\delta E} X^{(i)} dx. \quad (4)$$

Если $X^{(i)}$ отрицательно, формула (4) остается верной, но $\Gamma^{(i)}$ отрицательно: в этом случае положительное число состояний, равное $-\Gamma^{(i)}$, меняет свою энергию от значения, *большого* E , до значения, *меньшего* E^* .

Рассмотрим теперь все $\Omega(E, x)$ состояний, энергия которых лежит между E и $E + \delta E$ при значении внешнего параметра x . Чтобы найти величину

$$\Gamma(E) \equiv \text{полное число состояний (среди всех } \Omega(E, x) \text{ состояний), энергия которых меняется от значения, меньшего } E, \text{ до значения, большего } E, \text{ при бесконечно малом изменении внешнего параметра от } x \text{ до } x + dx, \quad (5)$$

мы должны просуммировать (4) по всем возможным индексам i состояний (т. е. по состояниям со всеми возможными значениями $\partial E_r / \partial x$). Тогда мы получим

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma^{(i)}(E) = \left[\sum_i \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)} \right] \frac{dx}{\delta E},$$

или

$$\Gamma(E) = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \bar{X} dx, \quad (6)$$

где

$$\bar{X} \equiv \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)}. \quad (7)$$

Величина \bar{X} является средним значением X_r по всем состояниям r , лежащим в интервале энергий от E до $E + \delta E$, причем каждое такое состояние считается равновероятным, как это должно быть в равновесии. Среднее значение \bar{X} , определенное формулой (7), зависит, разумеется, от E и x . Воспользовавшись определением (2), мы замечаем, что величина

$$\bar{X} dx = \frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x} dx = dW \quad (8)$$

представляет собой среднее возрастание энергии системы, если система с равной вероятностью находится в любом из доступных состояний первоначального интервала энергий. Другими словами, это просто макроскопическая работа dW , производимая над системой в состоянии равновесия, т. е. когда изменение внешних параметров совершается квазистатически.

Зная величину $\Gamma(E)$, нам будет не трудно получить выражение для изменения $\Omega(E, x)$ при бесконечно малом изменении внешнего параметра x и фиксированном значении энергии E . Рассмотрим пол-

*) Заметим, что (4) дает число уровней энергии, пересекающих энергию E снизу. Соображения, которые привели к формуле (4), аналогичны тем, которые мы использовали в п. 1.6 для нахождения числа молекул, проходящих через заданную поверхность в газе.

ное число $\Omega(E, x)$ состояний в интервале энергий от E до $E + \delta E$. Если внешний параметр меняется от x до $x + dx$, то число состояний в этом интервале энергии меняется на величину $[\partial\Omega(E, x)/\partial x]dx$, которая равна: (число состояний, входящих в интервал, потому что их энергия изменяется от значения, меньшего E , до значения, большего E) минус (число состояний, выходящих из интервала, потому что их энергия изменяется от значения, меньшего $E + \delta E$ до значения, большего $E + \delta E$) (рис. 7.3). Это можно записать так:

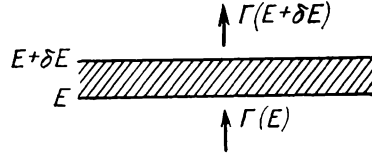


Рис. 7.3. При изменении внешнего параметра число состояний в области энергий от E до $E + \delta E$ меняется, так как энергетические уровни различных состояний попадают в эту область и покидают ее

$$\frac{\partial\Omega(E, x)}{\partial x} dx = \Gamma(E) - \Gamma(E + \delta E) = -\frac{\partial\Gamma}{\partial E} \delta E. \quad (9)$$

Подставим Γ из (6) в (9). Тогда величины δE и dx сократятся и мы получим

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E} (\Omega \bar{X}) = -\frac{\partial\Omega}{\partial E} \bar{X} - \Omega \frac{\partial\bar{X}}{\partial E}. \quad (10)$$

Деля обе части равенства на Ω , находим

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} - \frac{\partial\bar{X}}{\partial E}. \quad (11)$$

Для макроскопической системы первый член справа имеет порядок $fX/(E - E_0)$, где f — число степеней свободы системы, основное состояние которой имеет энергию E_0 . Порядок величины второго члена приблизительно равен $\bar{X}/(E - E_0)$. Так как f имеет порядок постоянной Авогадро, т. е. $f \sim 10^{24}$, то вторым членом в (11) можно пренебречь, и (11) сводится к следующему:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X}, \quad (12)$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} \right)_E = -\beta \bar{X}. \quad (13)$$

Здесь мы воспользовались определением (4.9) температурного параметра β . Буква E у знака частной производной обращает наше внимание на то, что, беря производную, мы считаем энергию E величиной постоянной. В соответствии с определением (2)

$$\bar{X} \equiv \frac{\partial E_T}{\partial x}. \quad (14)$$

В частном случае, когда внешний параметр x означает расстояние, величина \bar{X} имеет размерность силы. В общем случае размерность

величины \bar{X} может быть любой. Величина \bar{X} называется *средним значением обобщенной силы, сопряженной с внешним параметром x* .

В качестве примера рассмотрим случай, когда внешним параметром системы является ее объем: $x=V$. При этом работа dW , совершаемая над системой, когда ее объем V квазистатически увеличивается на dV , равна $dW = -\bar{p} dV$, где \bar{p} — среднее давление, оказываемое на систему. Эта работа действительно имеет вид (8), т. е.

$$dW = \bar{X} dV = -\bar{p} dV,$$

откуда

$$\bar{X} = -\bar{p}.$$

В этом случае среднее значение обобщенной силы \bar{X} равно среднему давлению $-\bar{p}$, действующему на систему. Из (13) мы получаем

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E = \beta \bar{p} = \frac{\bar{p}}{kT}, \quad (15)$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{\bar{p}}{T}, \quad (15a)$$

где $S = k \ln \Omega$ — энтропия системы. Заметим, что эта формула позволяет нам вычислить среднее давление, испытываемое системой, если известна зависимость ее энтропий от объема.

Мы получили формулу (13), рассматривая число уровней системы, входящих в данный интервал энергий и выходящих из него при изменении внешнего параметра. Эти соображения имеют очень важное физическое значение. Постараемся лучше понять суть приведенных выше рассуждений. Заметим, что выражение (12) эквивалентно следующему:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dW = 0. \quad (16)$$

Здесь мы воспользовались формулой (8), чтобы написать $\bar{X} dx = dW$ для квазистатической работы, производимой над системой. Выражение (16) соответствует бесконечно малому изменению величины $\ln \Omega$, происходящему при одновременном изменении энергии E и внешнего параметра x системы. Таким образом, (16) эквивалентно следующему утверждению:

$$\ln \Omega(E + dW, x + dx) - \ln \Omega(E, x) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dW + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx = 0,$$

или

$$\ln \Omega(E + dW, x + dx) = \ln \Omega(E, x). \quad (17)$$

Выраженное словами соотношение (17) означает следующее. Предположим, что произошло небольшое изменение внешнего параметра адиабатически изолированной системы. Тогда уровни энергии различных квантовых состояний также изменятся и соответственно полная энергия системы изменится на величину dW , равную со-

вершенной над системой работе. Если параметр x изменяется квазистатически, то система будет распределена по тем же состояниям, в которых она находилась вначале, но энергии самих состояний изменятся. Таким образом, в конце процесса мы найдем, что система распределена по тому же числу состояний (но при этом внешний параметр равен $x+dx$, а энергия равна $E+dW$), что и в начале процесса (когда внешний параметр был x , а энергия E). Это утверждение и является смыслом формулы (17); оно означает, что энтропия $S=k \ln \Omega$ адиабатически изолированной системы остается неизменной при бесконечно малом квазистатическом изменении внешних параметров. Если такое изменение параметров продолжается достаточно долго, оно в конце концов приведет к их конечному изменению. Эта последовательность бесконечно малых изменений будет иметь по-прежнему нулевое изменение энтропии. Мы приходим, таким образом, к важному выводу, что если в адиабатически изолированной системе происходит произвольное, но квазистатическое изменение параметров, то энтропия системы не меняется.

При квазистатическом адиабатическом процессе

$$\Delta S = 0.$$

(18)

Несмотря на то, что совершаемая квазистатически работа меняет энергию адиабатически изолированной системы, энтропия системы остается неизменной.

Следует подчеркнуть, что утверждение (18) справедливо только для *квазистатического* изменения внешних параметров. В противном случае, как это следует из рассуждений п. 3.6, энтропия адиабатически изолированной системы будет *возрастать*. [Рассмотрите, например, процесс, описанный в примере 17 в конце п. 3.6.]

7.2. Общие соотношения для состояния равновесия

Мы подготовлены теперь к рассмотрению наиболее общего случая, когда две макроскопические системы, A и A' , взаимодействуют друг с другом как с помощью обмена теплом, так и совершая работу одна над другой. (На рис. 7.4 показан пример такого взаимодействия: два газа, A и A' , разделены подвижной перегородкой, способной проводить тепло.) Анализ этой ситуации приводит к простому обобщению содержания п. 4.1. Если задана энергия E системы A , то тем самым определена и энергия E' системы A' , так как полная энергия E^* сложной системы A^* , состоящей из систем A и A' , постоянна. Число Ω^* доступных состояний системы A^* (или ее энтропия $S^*=k \ln \Omega^*$) зависит от энергии E системы A и от нескольких внешних параметров x_1, x_2, \dots, x_n :

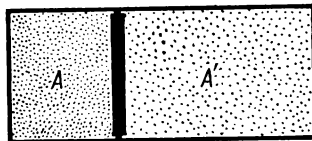


Рис. 7.4. Два газа, A и A' , разделенные поршнем, проводящим тепло

$\Omega^* = \Omega^*(E; x_1, x_2, \dots, x_n)$. Это число Ω^* обычно имеет крайне резкий максимум для значения энергии $E = \bar{E}$ и для значений $x_\alpha = \bar{x}_\alpha$ каждого внешнего параметра (где $\alpha = 1, 2, \dots, n$). В равновесии сложная система A^* с подавляющей вероятностью находится в состоянии, когда энергия системы A равна \bar{E} , а внешние параметры равны \bar{x}_α . Соответственно среднее значение \bar{E} равно \bar{E} и среднее значение внешних параметров $\bar{x}_\alpha = \bar{x}_\alpha$.

Условия равновесия. Для определенности рассмотрим две произвольные системы, A и A' (например, системы, показанные на рис. 7.4), каждая из которых характеризуется единственным внешним параметром, а именно, своим объемом. Из закона сохранения энергии следует

$$E + E' = E^* = \text{const.} \quad (19)$$

Смещение перегородки вызывает изменение объема V системы A и соответственно объема V' системы A' , но объем V^* всей системы A^* не меняется:

$$V + V' = V^* = \text{const.} \quad (20)$$

Обозначим через $\Omega(E, V)$ число состояний, доступных системе A , когда ее энергия лежит в интервале от E до $E + \delta E$, а объем — в интервале от V до $V + \delta V$, и через $\Omega(E', V')$ соответствующее число состояний системы A' . Тогда число Ω^* состояний, доступных составной системе A^* , как это следует из (4.4), равно произведению Ω и Ω' :

$$\Omega^* = \Omega(E, V) \Omega'(E', V'), \quad (21)$$

где E' и V' связаны с E и V условиями (19) и (20). Таким образом, Ω^* зависит лишь от двух независимых параметров, E и V . Логарифмируя (21), мы получим

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln \Omega', \quad (22)$$

или

$$S^* = S + S',$$

где энтропия каждой системы, по определению, равна $S \equiv k \ln \Omega$. Из нашего основного статистического постулата (3.19) следует вывод: в состоянии равновесия наиболее вероятная ситуация отвечает таким значениям параметров E и V , при которых Ω^* или, что эквивалентно, S^* максимально. Положение максимума определяется условием

$$d \ln \Omega^* = d \ln \Omega + d \ln \Omega' = 0 \quad (23)$$

для произвольного малого изменения энергии, dE , и объема, dV . Мы можем написать следующее математическое равенство:

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV.$$

Если воспользоваться определением β и формулой (15), это выражение примет вид

$$d \ln \Omega = \beta dE + \beta \bar{p} dV, \quad (24)$$

где \bar{p} — среднее давление, оказываемое системой A . Аналогично, для системы A' мы получаем

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV, \quad (25)$$

если воспользоваться условиями (19) и (20), из которых следует, что $dE' = -dE$ и $dV' = -dV$. Условие (23) максимальной вероятности состояния равновесия теперь принимает вид

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0. \quad (26)$$

Это соотношение должно выполняться для произвольных бесконечно малых значений dE и dV . Отсюда следует, что коэффициенты при обоих дифференциалах должны быть одновременно равны нулю. Мы получаем, что в равновесии

$$\beta - \beta' = 0, \quad \beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' = 0,$$

или

$$\boxed{\beta = \beta', \quad \bar{p} = \bar{p}'} \quad (27)$$

В состоянии равновесия достигаются такие значения энергии и объема систем, которые обеспечивают выполнение условия (27). Эти условия означают, что равенство температур необходимо для теплового равновесия, равенство давлений — для механического равновесия обеих систем. Полученные условия равновесия кажутся столь очевидными, что мы могли бы их написать сразу. Значение условий (27) заключается, однако, в том, что они автоматически следуют из значительно более общего принципа максимума полной энтропии S^* .

Бесконечно малое квазистатическое изменение состояния. Рассмотрим совершенно общий случай квазистатического процесса, заключающегося в том, что система A в результате взаимодействия с какой-то другой системой A' переходит из одного равновесного состояния (характеризующегося средней энергией \bar{E} и значениями внешних параметров \bar{x}_α , где $\alpha = 1, 2, \dots, n$) в другое бесконечно близкое состояние (средняя энергия $\bar{E} + d\bar{E}$ и внешние параметры $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$). При этом бесконечно малом изменении состояния система A поглощает тепло и совершает работу. Каково изменение энтропии системы в этом процессе?

Так как $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$, мы можем написать следующее общее выражение для полного изменения $\ln \Omega$:

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha. \quad (28)$$

Выражение (13) было получено для изменения одного из внешних параметров, когда все остальные параметры считались постоянными. Применяя его для каждой из частных производных в (28),

мы получим

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = -\beta \bar{X}_\alpha \equiv -\beta \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha}, \quad (29)$$

и выражение (28) примет вид

$$d \ln \Omega = \beta d\bar{E} - \beta \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha. \quad (30)$$

Суммируя по всем внешним параметрам, мы находим среднее возрастание энергии системы, вызванное изменением внешних параметров, т. е. работу dW , совершаемую над системой при бесконечно малом изменении состояния:

$$\sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha = dW.$$

Таким образом, (30) принимает вид

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} - dW) = \beta dQ. \quad (31)$$

Действительно, $d\bar{E} - dW$ равно бесконечно малому количеству теплоты dQ , поглощенному системой в рассматриваемом процессе. Имея в виду, что $\beta = (kT)^{-1}$ и $S = k \ln \Omega$, мы получаем из формулы (31) следующее утверждение:

При любом бесконечно малом квазистатическом изменении состояния

$$dS = dQ/T.$$

(32)

Мы имели уже это соотношение [см. (4.42)] для специального случая, когда все внешние параметры системы фиксированы. Здесь мы обобщили этот результат и показали, что он сохраняется и для случая любого квазистационарного процесса, даже если производится работа. Заметим, что если поглощения тепла нет, т. е. $dQ=0$ (возрастание средней энергии системы происходит исключительно из-за того, что над системой совершается работа), то изменение энтропии $dS=0$, в соответствии с высказанным выше утверждением (18).

Мы будем называть (32) *основным термодинамическим соотношением*. Оно представляет собой очень важное и плодотворное утверждение, которому можно придать много эквивалентных форм, например

$$T dS = dQ = d\bar{E} - dW. \quad (33)$$

Если единственным имеющим значение внешним параметром системы является объем V , то производимая над системой работа равна $-\bar{p}dV$, где \bar{p} — среднее значение давления. В этом случае

(33) принимает вид

$$T dS = d\bar{E} + \bar{p} dV. \quad (34)$$

Формула (32) дает возможность обобщить рассуждение п. 5.5, так как она позволяет вычислить разность энтропий *любых* двух макросостояний системы по измерениям поглощенного системой тепла *). Рассмотрим два любых макросостояния a и b системы. Энтропия системы в этих макросостояниях имеет определенные значения, которые мы обозначим S_a и S_b соответственно. Разность энтропий можно вычислить любым удобным нам способом, но она всегда будет иметь одно и то же значение $S_b - S_a$. В частности, мы можем перейти из состояния a в состояние b с помощью *любого* квазистатического процесса, когда система все время остается бесконечно близкой к состоянию равновесия и выражение (32) справедливо на любой стадии процесса. Поэтому мы можем написать, что интересующее нас изменение энтропии равно сумме или интегралу:

$$S_b - S_a \equiv \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad (\text{при квазистатическом процессе}). \quad (35)$$

Замечание в скобках напоминает нам, что интеграл должен быть вычислен для *квазистатического* процесса, осуществляющего переход из a в b . На каждой стадии процесса термодинамическая температура T является хорошо измеряемой величиной; то же относится и к поглощенному количеству теплоты dQ . Таким образом, формула (35) дает возможность определить разность энтропии по простым измерениям тепла и температуры.

Левая часть (35) зависит только от начального и конечного макросостояния. Поэтому значение интеграла в правой части (35) не зависит от конкретного характера квазистатического процесса, выбранного для перехода из a в b . Таким образом,

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} \quad \text{имеет одинаковое значение для любого} \quad (36) \\ \text{квазистатического процесса } a \rightarrow b.$$

Заметим, что значение других интегралов зависит от природы процесса. Например, полное количество теплоты, поглощенного системой в квазистатическом процессе перехода из макросостояния a в макросостояние b , равно

$$Q = \int_a^b dQ,$$

*) В п. 5.5 было показано, как это можно сделать в частном случае, когда рассматриваемые макросостояния характеризуются одними и теми же значениями внешних параметров системы.

и эта величина зависит существенным образом от характера процесса, выбранного для перехода $a \rightarrow b$. В следующем параграфе мы покажем это на некоторых примерах.

7.3. Применения к идеальному газу

Чтобы лучше понять результаты, полученные в предыдущем параграфе, мы применим их к простому случаю идеального газа. Такой газ, независимо от того, является ли он одноатомным или многоатомным, характеризуется следующими двумя свойствами:

1. Уравнение состояния, связывающее среднее давление, температуру и объем, занимаемый ν молями газа, имеет вид (4.93), т. е.

$$\bar{p}V = \nu RT. \quad (37)$$

2. При фиксированной температуре среднее значение \bar{E} внутренней энергии газа [см. (4.86)] не зависит от его объема:

$$\bar{E} = \bar{E}(T) \text{ независимо от } V. \quad (38)$$

Среднее значение внутренней энергии \bar{E} непосредственно связано с молярной теплоемкостью c_V . Действительно, из (5.23) следует, что

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (39)$$

Здесь индекс V указывает на то, что при дифференцировании объем V считается постоянным. Из (38) следует, что молярная теплоемкость также не зависит от объема V газа, но может зависеть от его температуры T . Если объем V не меняется, то (39) позволяет нам написать следующее выражение для изменения средней энергии \bar{E} при изменении термодинамической температуры на величину dT :

$$d\bar{E} = \nu c_V dT. \quad (40)$$

Из второго свойства идеального газа (38) следует, что приращение внутренней энергии идеального газа может возникнуть только от изменения температуры и не зависит от того, что происходит с объемом. Поэтому формула (40) имеет общее значение: она справедлива независимо от того, какими изменениями объема dV сопровождается изменение температуры dT . В специальном случае, когда c_V не зависит от T , из (40) следует:

$$\text{если } c_V \text{ не зависит от } T, \text{ то } \bar{E} = \nu c_V T + \text{const}. \quad (41)$$

Сделанные выше замечания позволяют написать общее выражение для тепла dQ , поглощенного идеальным газом при бесконечно малом квазистатическом изменении состояния, если температура газа изменяется на dT , а объем — на dV . Применяя выражение (5.14) для работы, произведенной над газом, мы имеем

$$dQ = d\bar{E} - dW = d\bar{E} + \bar{p}dV. \quad (42)$$

С помощью (40) и (37) отсюда следует

$$\boxed{dQ = \nu c_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV.} \quad (43)$$

Изменение энтропии газа в рассматриваемом процессе равно, согласно (32),

$$dS = \frac{dQ}{T} = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}. \quad (44)$$

Энтропия идеального газа. Чему равна энтропия $S(T, V)$ газа, находящегося в макросостоянии с температурой T и объемом V , если мы знаем, что в другом макросостоянии с температурой T_0 и объемом V_0 энтропия имеет значение $S(T_0, V_0)$? Для ответа на этот вопрос достаточно совершить квазистатический переход из начального макросостояния (T_0, V_0) в конечное макросостояние (T, V) , осуществив этот переход как последовательность почти равновесных макросостояний, в которых газ имеет температуру T' и объем V' . Например, мы можем начать с того, что начальный объем V_0 остается неизменным, а температура меняется квазистатически от T_0 до T . Этого можно достичь, осуществляя тепловой контакт газа с последовательностью тепловых резервуаров, температура которых отличается на бесконечно малую величину. Из (44) следует, что такой процесс меняет энтропию газа на величину

$$S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = \nu \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT'. \quad (45)$$

Далее, поддерживая температуру T газа постоянной и очень медленно меняя его объем (передвигая, например, поршень), мы перейдем из начального значения V_0 в конечное V . Из (44) мы получаем, что в таком процессе изменение энтропии газа равно

$$S(T, V) - S(T, V_0) = \nu R \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = \nu R (\ln V - \ln V_0). \quad (46)$$

Складывая (45) и (46), находим полное изменение энтропии:

$$\boxed{S(T, V) - S(T_0, V_0) = \nu \left[\int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{V_0} \right].} \quad (47)$$

Мы можем рассматривать макросостояние (T_0, V_0) как некоторое стандартное макросостояние нашего газа. Тогда выражение (47) дает нам зависимость энтропии S любого другого макросостояния газа от температуры T и объема V , которую можно записать в следующем виде:

$$\boxed{S(T, V) = \nu \left[\int \frac{c_V(T)}{T} dT + R \ln V + \text{const} \right],} \quad (48)$$

где константа является функцией фиксированных параметров T_0 и V_0 стандартного макросостояния, а неопределенный интеграл является функцией температуры T . Выражение (48) является интегральной формой равенства (44). Из формул (47) и (48) непосредственно следует, что число доступных газу состояний растет с увеличением термодинамической температуры (или энергии) и с увеличением объема, который могут занимать молекулы газа.

Особенно простым является случай, когда молярная теплоемкость c_V постоянна (т. е. не зависит от температуры) в представляющей интерес области температур. [Например, для одноатомного газа мы показали в (5.26), что $c_V = (3/2)R$.] В этом случае c_V можно вынести за знак интеграла, и, так как $dT'/T' = d(\ln T')$, выражения (47) и (48) принимают вид:

если c_V не зависит от T , то

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = \nu \left[c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right], \quad (49)$$

или

$$S(T, V) = \nu [c_V \ln T + R \ln V + \text{const}]. \quad (50)$$

З а м е ч а н и е. Отметим, что выражения (47) и (48) для изменения энтропии зависят только от температуры и объема (T_0, V_0) начального макросостояния a и от температуры и объема (T, V) конечного макросостояния b . С другой стороны, полное поглощенное количество теплоты Q зависит от конкретного процесса, с помощью которого совершался переход от a к b . Рассмотрим, например, следующие два процесса, каждый из которых переводит систему из макросостояния a в макросостояние b .

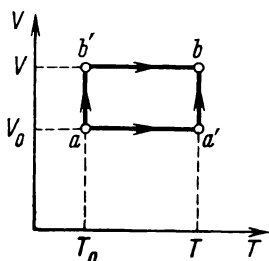


Рис. 7.5. Два различных квазистатических процесса, переводящие систему из начального макросостояния a (температура T_0 , объем V_0) в конечное макросостояние b (температура T , объем V).

1. Сохраняя постоянным объем V_0 , перейдем квазистатически из начального макросостояния a [точка (T_0, V_0) на рис. 7.5] в промежуточное макросостояние a' (T, V_0). Затем при постоянной температуре T осуществим квазистатическое увеличение объема и перейдем из этого макросостояния в конечное макросостояние b [точка (T, V)]. Используя (43) и допуская, что молярная теплоемкость c_V остается постоянной, мы найдем полное количество теплоты, поглощенное в процессе $a \rightarrow a' \rightarrow b$:

$$Q_1 = \nu c_V (T - T_0) + \nu RT \ln \frac{V}{V_0}, \quad (51)$$

где первый член отвечает теплу, поглощенному на пути $a \rightarrow a'$, а второй член — теплу, поглощенному при переходе $a' \rightarrow b$.

2. При постоянной температуре T_0 перейдем квазистатически из начального макросостояния (T_0, V_0) в промежуточное макросостояние b' (T_0, V). Затем, сохраняя объем постоянным, совершим квазистатический переход из состояния b' в конечное макросостояние b (T, V). С помощью (43) мы теперь найдем, что полное количество теплоты, поглощенное в процессе $a \rightarrow b' \rightarrow b$, равно

$$Q_2 = \nu RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \nu c_V (T - T_0). \quad (52)$$

Здесь первый член справа отвечает теплу, поглощенному при переходе из a в b' , а второй член — теплу, поглощенному при переходе из b' в b . Заметим, что количества теплоты (51) и (52), поглощенные в процессах 1 и 2, не совпадают, так

как коэффициент при $\ln(V/V_0)$ в первом процессе пропорционален T , а во втором процессе T_0 . С другой стороны, изменение энтропии (49) в обоих процессах одинаково, в соответствии с общим выводом (36).

Адиабатическое сжатие или расширение. Рассмотрим адиабатически изолированный идеальный газ. Он не может поглощать тепло. Предположим, что объем этого газа меняется квазистатически. При этом должна меняться и температура газа. Действительно, равенство (43) должно выполняться на всех стадиях квазистатического процесса, для которого $dQ=0$, так как поглощения тепла не происходит. Итак,

$$c_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0.$$

Деля обе части равенства на RT , мы получаем

$$\frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0. \quad (53)$$

Допустим, что теплоемкость c_V не зависит от температуры, по крайней мере в ограниченном температурном интервале, соответствующем нашему процессу. В этом случае уравнение (53) можно сразу проинтегрировать и мы получаем*)

$$\frac{c_V}{R} \ln T + \ln V = \text{const}. \quad (54)$$

Таким образом,

$$\ln T^{c_V/R} + \ln V = \text{const}, \quad \ln [T^{c_V/R} V] = \text{const},$$

или

$$\boxed{T^{c_V/R} V = \text{const}.} \quad (55)$$

Эта формула показывает, каким образом температура термически изолированного идеального газа зависит от объема.

Если нас интересует зависимость давления газа от объема, то достаточно воспользоваться уравнением состояния (37), из которого следует, что $T \propto \bar{p}V$. Подставляя $\bar{p}V$ вместо T в (55), получим

$$(\bar{p}V)^{c_V/R} V = \text{const}.$$

Возводя обе части равенства в степень R/c_V , находим

$$\boxed{\bar{p}V^\gamma = \text{const},} \quad (56)$$

где

$$\gamma \equiv 1 + R/c_V = (c_V + R)/c_V. \quad (57)$$

*) Заметим, что (54) следует непосредственно из (50), если мы используем общий результат (18), согласно которому энтропия изолированной системы не меняется в любом квазистатическом процессе.

Выражение (56) интересно сравнить с уравнением такого квазистатического процесса, когда газ не является термически изолированным, а удерживается при постоянной температуре T с помощью контакта с резервуаром, находящимся при той же температуре. В этом случае (37) дает

$$\bar{p}\bar{V}=\text{const.} \quad (58)$$

Сравнение (56) и (58) показывает, что если газ термически изолирован, его давление падает с увеличением объема более быстро, чем в том случае, когда температура газа поддерживается постоянной.

Интересным приложением формулы (56) является задача о распространении звука в газе. Пусть частота звуковых колебаний равна ω ; тогда интервал времени между последовательными сжатиями и разрежениями данного малого объема газа будет порядка $\tau \sim 1/\omega$. Частота ω обычного звука достаточно велика и величина τ соответственно мала. За время порядка τ не успевает происходить обмен теплом между нашим малым объемом газа и окружающей газовой средой. Поэтому каждый малый элемент газа испытывает сжатие и расширение, которые являются адиабатическими, и его упругие свойства описываются уравнением (56). В результате оказывается, что скорость распространения звука в газе зависит от константы γ , т. е. от удельной теплоемкости газа. Таким образом, измерение скорости звука является прямым методом определения величины γ [формула (57)].

7.4. Основные положения статистической термодинамики

Мы начали со статистических постулатов п. 3.3, а затем подробно исследовали тепловое и механическое взаимодействие между макроскопическими системами. В частности, мы рассмотрели основные положения теории, которая носит название *статистической термодинамики*. Теперь мы прервем наше изложение, с тем чтобы вернуться к этим основным положениям.

Первые четыре положения называются *законами термодинамики*. Мы перечислим их в обычном порядке, а для того, чтобы сохранить традиционные названия, начнем их нумерацию с нуля *).

Положение 0. Оно заключается в следующем простом результате, рассмотренном в п. 4.3.

Нулевой закон термодинамики. Если две системы находятся в тепловом равновесии с третьей системой, они будут в тепловом равновесии и друг с другом.

Это утверждение весьма важно, так как благодаря ему возможно применение термометра и на нем основана концепция температурного параметра, характеризующего макроскопические системы.

*) Первый из этих законов обычно называется *нулевым законом*. Его значение было оценено лишь после того, как первый и второй законы получили свое численное выражение.

Положение 1. В п. 3.7 мы рассмотрели различные типы взаимодействий между макроскопическими системами, что привело нас к следующему положению об энергии системы.

Первый закон термодинамики. Равновесное макросостояние системы характеризуется величиной \bar{E} (она называется *внутренней энергией*), обладающей следующими свойствами:

1. Для изолированной системы

$$\bar{E} = \text{const.} \quad (59)$$

2. Если система *взаимодействует* с другими системами и переходит из одного макросостояния в другое, окончательное изменение \bar{E} может быть записано в форме

$$\Delta \bar{E} = W + Q, \quad (60)$$

где W — макроскопическая работа, произведенная над системой в результате изменения ее внешних параметров. Величина Q , определяемая (60), называется *поглощенным системой количеством теплоты*.

Соотношение (60) выражает закон сохранения энергии, который рассматривает тепло как форму энергии, не связанную ни с какими изменениями внешних параметров. Соотношение (60) также вводит понятие о новом параметре — внутренней энергии системы, — который характеризует ее макросостояние. Кроме того, оно дает способ определения внутренней энергии и поглощенного тепла через измерение макроскопической работы (см. п. 5.3).

Положение 2. Мы видели, что число состояний, доступных системе (или, что эквивалентно, ее энтропия), является величиной, имеющей фундаментальное значение при описании макросостояния системы. В п. 7.2 было показано, что изменение энтропии системы связано с поглощенным ею теплом по формуле (32). Мы показали также в п. 3.6, что изолированная система стремится достичь наиболее вероятной ситуации, в которой число доступных состояний (или, эквивалентно, энтропия) больше начального. (В специальном случае, когда система сначала находилась в наиболее вероятной ситуации, она остается в равновесии и ее энтропия остается неизменной.) Мы пришли, таким образом, к следующему положению.

Второй закон термодинамики. Равновесное макросостояние системы можно характеризовать величиной S (называемой *энтропией*), которая обладает следующими свойствами:

1. При любом бесконечно малом квазистатическом изменении состояния, когда система поглощает тепло dQ , ее энтропия меняется на величину

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (61)$$

где T — параметр, характеризующий макросостояние системы, который называется ее *термодинамической температурой*.

2. В любом процессе, когда термически изолированная система переходит из одного макросостояния в другое, ее энтропия имеет тенденцию возрастать, т. е.

$$dS \geq 0. \quad (62)$$

Значение формулы (61) заключается в том, что она дает возможность определить *разность* энтропий по измерениям поглощенного тепла и служит для характеристики термодинамической температуры системы. Смысл формулы (62) в том, что она указывает направление, в котором должно происходить развитие неравновесных ситуаций.

Положение 3. В п. 5.2 мы установили, что энтропия системы стремится к определенному предельному значению, когда термодинамическая температура приближается к нулю. Это положение, заключенное в формуле (5.12), имеет следующий вид.

Третий закон термодинамики. Энтропия S системы обладает следующими предельными свойствами:

$$\text{при } T \rightarrow 0_+ \quad S \rightarrow S_0, \quad (63)$$

где S_0 — постоянная, не зависящая от структуры системы. Значение этого закона в том, что он устанавливает существование в системе, состоящей из определенного числа частиц данного типа, вблизи $T=0$ некоторого стандартного макросостояния, обладающего определенным значением энтропии. По отношению к этой энтропии могут быть измерены энтропии всех других макросостояний. Таким образом, вместо *разности* энтропий, определяемой формулой (61), мы можем получить абсолютные измерения действительного значения энтропии системы.

Положение 4. Число состояний Ω , доступных системе, (или ее энтропию $S = k \ln \Omega$) можно считать функцией ряда макроскопических параметров (y_1, y_2, \dots, y_n) . Если система изолирована и находится в равновесии, то наши основные статистические постулаты позволяют нам вычислить вероятность с помощью соотношения (3.20). Вероятность P нахождения системы в ситуации, характеризующейся данными значениями ее параметров, просто пропорциональна числу состояний, доступных системе при этих значениях параметров. Так как $S = k \ln \Omega$, или $\Omega = e^{S/k}$, это приводит к следующему положению.

Статистическое соотношение. Для изолированной и находящейся в равновесии системы вероятность ее нахождения в определенном макросостоянии, характеризующемся энтропией S , имеет вид

$$P \propto e^{S/k}. \quad (64)$$

Значение этого утверждения в том, что оно дает возможность вычислить вероятность осуществления различных ситуаций. В част-

ности, с помощью (64) можно вычислить статистические флуктуации, возникающие в любом равновесном состоянии.

Положение 5. Статистическое определение энтропии имеет фундаментальное значение. Оно может быть выражено следующим образом.

Связь с микроскопической физикой. Энтропия S системы связана с числом Ω доступных состояний системы соотношением

$$S = k \ln \Omega. \quad (65)$$

Значение этого положения в том, что оно позволяет вычислить энтропию из данных о микроскопических квантовых состояниях системы.

Обсуждение. Заметим, что положения 0—4, т. е. четыре закона термодинамики и статистическое соотношение, являются весьма общими утверждениями, имеющими *макроскопический* характер. Они не содержат никаких ссылок на атомы, из которых состоит рассматриваемая система. Таким образом, эти положения полностью независимы от микроскопических моделей, которые могут быть предложены для атомов и молекул системы и обладают большой общностью. Их можно использовать даже при полном отсутствии знаний об атомных свойствах рассматриваемой системы. Исторически законы термодинамики были введены как чисто макроскопические постулаты, задолго до появления атомной теории вещества. Полностью макроскопическое рассмотрение этих законов приводит к большому числу следствий. Изучение этих следствий — дело специальной и очень плодотворной отрасли физики, которая называется *термодинамикой*. Не меняя общности ее макроскопического содержания, термодинамику можно расширить, включив в нее статистическое соотношение (64); таким образом, мы приходим к так называемой *статистической термодинамике*.

Разумеется, степень нашего понимания и возможность предсказаний чрезвычайно возрастут, *если* мы сможем соединить статистический подход со знанием *микроскопических* свойств атомов и молекул системы. Такой подход и составляет суть *статистической механики*, которая включает в себя и соотношение (65). Статистическая механика дает нам возможность вычислить энтропию системы и сделать множество конкретных вероятностных утверждений, основанных на формуле (64) или на ее следствиях (например, на каноническом распределении). Мы оказываемся в состоянии вычислить свойства макроскопической системы на основании ее микросвойств.

Основное содержание этой книги было посвящено статистической механике, которая является, таким образом, весьма всеобъемлющей дисциплиной. Она содержит в себе, как частный случай, термодинамические законы, которые не зависят от атомных свойств рассматриваемой системы.

7.5. Условия равновесия

Основные статистические постулаты, рассмотренные в п. 3.3, имели в виду либо равновесное состояние изолированной системы,

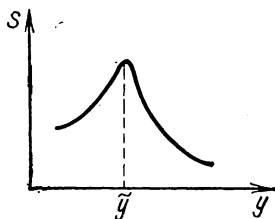


Рис. 7.6. График, показывающий зависимость энтропии S от некоторого макроскопического параметра y

либо приближение системы к такому состоянию. Эти постулаты, составляющие основу наших рассуждений, были сформулированы в понятиях числа доступных состояний или, что эквивалентно, в понятии энтропии. Мы вернемся теперь к основным идеям, с тем чтобы выразить их в другой форме, более удобной для многих практических приложений.

Изолированная система. Начнем с рассмотрения смысла указанных постулатов для изолированной системы. Полная энергия та-

кой системы остается постоянной. Предположим, что система может быть описана макроскопически с помощью параметра y (рис. 7.6) или нескольких параметров. (Например, y может означать энергию подсистемы A на рис. 3.9 или положение перегородки на рис. 3.10.) Число состояний, доступных системе, зависит от y . Разделим возможные значения y на небольшие равные интервалы δy и обозначим через $\Omega(y)$ число состояний, доступных системе в том случае, когда параметр y лежит в интервале значений от y до $y + \delta y$. Соответственно энтропия системы равна, по определению, $S = k \ln \Omega$. Наш фундаментальный постулат (3.19) утверждает, что когда система находится в равновесии, ее с равной вероятностью можно найти в любом из доступных состояний. Если параметр y может меняться, то вероятность $P(y)$ обнаружить систему в ситуации, когда ее параметр y лежит между y и $y + \delta y$, определяется соотношением:

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{в равновесном состоянии} \\ P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k}. \end{array}} \quad (66)$$

Пусть в некотором стандартном макросостоянии параметр y имеет значение y_0 , тогда из (66) следует

$$\frac{P(y)}{P(y_0)} = \frac{e^{S(y)/k}}{e^{S(y_0)/k}}, \quad P(y) = P_0 e^{\Delta S/k}, \quad (67)$$

где

$$\Delta S \equiv S(y) - S(y_0)$$

и $P_0 \equiv P(y_0)$. Отношение вероятностей определяется непосредственно разностью энтропий.

Из (66) следует, что в состоянии равновесия параметр y с наибольшей вероятностью принимает значение, при котором энтропия оказывается наибольшей. Даже плавный максимум величины $S = k \ln \Omega$ соответствует очень резкому максимуму величины Ω , а тем самым и вероятности P . Отсюда следует, что обычно величина

y с подавляющей вероятностью принимает значения, очень близкие к тому значению \bar{y} , при котором энтропия S достигает максимума. Итак,

Равновесное состояние изолированной системы характеризуется такими значениями своих параметров, при которых

$$S = \text{maximum.}$$

(68)

В состоянии равновесия вероятность $P(y)$ наблюдения в ансамбле систем значения y , заметно отличного от \bar{y} , очень мала. С другой стороны, мы можем заранее, с помощью внешнего воздействия или как-нибудь иначе, так приготовить систему, что в момент времени t_0 она с большей вероятностью окажется в макросостоянии, для которого параметр y принимает значение, сильно отличающееся от \bar{y} . Если после этого момента времени t_0 мы снова изолируем систему, а параметр y сможет меняться, то система уже *не будет* в состоянии равновесия. В соответствии с постулатом (3.18) состояние системы будет теперь меняться во времени, пока не будет достигнуто распределение вероятностей (66), отвечающее состоянию равновесия. Другими словами, система развивается в таком направлении, что значения y , отвечающие большей энтропии, становятся более вероятными. Это значит, что энтропия увеличивается и результирующее изменение энтропии удовлетворяет неравенству

$$\Delta S \geq 0. \quad (69)$$

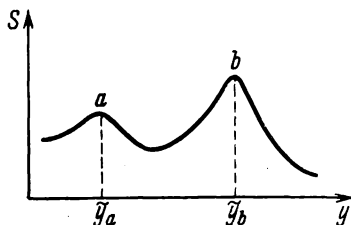


Рис. 7.7. График, иллюстрирующий наличие двух максимумов энтропии S , отвечающих двум различным значениям макроскопического параметра y

Изменение энтропии будет продолжаться, пока не будут достигнуты условия равновесия, при которых параметр y с подавляющей вероятностью будет иметь значение, отвечающее максимуму энтропии S .

Замечание о метастабильном равновесии. Возможно, что энтропия S , как это показано на рис. 7.7, будет обладать более чем одним максимумом. Если максимум энтропии при \bar{y}_b больше максимума при \bar{y}_a , то соответствующие вероятности $P(y)$ в (66), благодаря экспоненциальной зависимости от S , окажутся намного больше при \bar{y}_b , чем при \bar{y}_a . В подлинном состоянии равновесия система поэтому почти всегда будет обладать значением параметра, равным \bar{y}_b .

Предположим теперь, что система специально приготовлена таким образом, чтобы ее параметр в некоторый начальный момент времени имел значение, не слишком далекое от y_a . Тогда дальнейшая эволюция системы приведет к осуществлению весьма вероятной ситуации, при которой параметр y будет очень близок к y_a . Несмотря на то что ситуация, при которой параметр y очень близок к \bar{y}_b , гораздо более вероятна, эта последняя ситуация может быть достигнута лишь в том случае,

если система перейдет через область значений, где

$$\tilde{y}_a < y < \tilde{y}_b.$$

Эта область отвечает, однако, весьма маловероятной ситуации, и вероятность того, что без помощи извне система пройдет через нее, настолько мала, что потребуются очень большое время, пока система приблизится к окончательной равновесной ситуации, когда y близко к \tilde{y}_b . За время, представляющее практический интерес, состояние со значениями, близкими к \tilde{y}_b , может оказаться эффективно недоступным нашей системе. В то же время система сможет достичь равновесного состояния вблизи значения y , близкого к \tilde{y}_a . Такая ситуация называется *метастабильным равновесием*. Если окажется возможным найти какой-нибудь способ помочь переходу системы из состояний, где параметр y близок к \tilde{y}_a , в состояния, где он близок к \tilde{y}_b , то система быстро выйдет из состояния метастабильного равновесия, чтобы достичь состояния истинного равновесия, в котором y близок к \tilde{y}_b .

Примеры такого рода весьма эффективны. Например, вода в состоянии истинного равновесия вблизи 0°C существует в форме льда. Если, однако, медленно охлаждать очень чистую воду, мы можем иметь жидкость в состоянии метастабильного равновесия вплоть до температуры -20°C или еще меньшей. Если мы теперь введем в такую воду зерна или пыль, то тем самым поможем началу роста ледяных кристаллов и жидкость внезапно замерзнет, достигнув своего истинного равновесного состояния.

Система в контакте с резервуаром. Допустим, что интересующая нас система (обозначим ее A) не изолирована и может взаимодействовать с другой или многими системами (которые мы обозначим A'). Составная система A^* , состоящая из A и A' , является изолированной системой. Условия равновесия системы A могут быть получены из рассмотрения свойств изолированной системы A^* , уже известных нам.

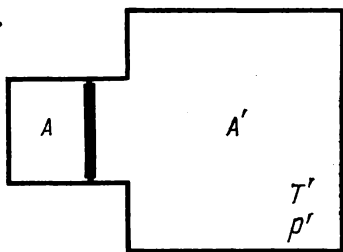


Рис. 7.8. Система A , находящаяся в контакте с тепловым резервуаром A' при постоянных температуре T' и давлении p'

Большинство лабораторных опытов выполняется в условиях постоянных температуры и давления. Обычно рассматриваемая система A находится в термическом контакте с тепловым резервуаром (им может быть окружающая атмосфера или водяная баня), температура которого постоянна, а объем системы A не является фиксированным. Система обычно находится при постоянном давлении (им может быть давление окружающей атмосферы). Попытаемся установить условия равновесия системы A , находящейся в контакте с резервуаром A' , который остается при постоянном давлении p' и постоянной температуре T' (рис. 7.8). Система A может обмениваться теплом с системой A' , но размеры последней столь велики, что этот обмен не влияет на ее температуру T' . Система A может менять свой объем за счет системы A' и производить работу над этой системой; но, аналогично, из-за больших размеров системы A' эти относительно небольшие изменения объема *) не вызовут изменения давления p' .

*) Система A' может быть неким резервуаром, с которым система A взаимодействует обменом тепла и совершением работы с помощью давления. Но A' мож-

Допустим, что система A описывается некоторым макроскопическим параметром y (или несколькими параметрами). При этом число состояний $\Omega^*(y)$, доступных составной системе A^* , будет равно произведению числа состояний $\Omega(y)$, доступных системе A при данном значении параметра y , на число состояний $\Omega'(y)$, доступных резервуару A' в этих условиях. Таким образом,

$$\Omega^* = \Omega \Omega'. \quad (70)$$

Из определения энтропии $S = k \ln \Omega$ следует, что

$$S^* = S + S', \quad (70a)$$

где S^* — энтропия составной системы $A + A'$, а S и S' — энтропии систем A и A' соответственно. Выберем некоторое исходное макросостояние, для которого параметр y принимает значение y_0 . Применив к составной системе A^* , которая является изолированной, формулу (67), мы получим вероятность $P(y)$ того, что параметр y принимает значение, лежащее в интервале от y до $y + dy$:

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S^*/k}. \quad (71)$$

Здесь $\Delta S^* = S^*(y) - S^*(y_0)$, а из (70a) вытекает, что

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S'. \quad (72)$$

Попытаемся упростить (72), выразив изменение энтропии резервуара через величины, относящиеся к интересующей нас системе A .

Резервуар A' очень велик, поэтому, даже поглотив некоторое количество теплоты Q' от системы A , он остается в равновесном состоянии с неизменившимися значениями температуры T' и давления p' . Изменение энтропии резервуара в таком квазистатическом процессе согласно (32) равно

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'}. \quad (73)$$

Но тепло Q' , поглощенное резервуаром A при изменении параметра от y_0 до y , равно

$$Q' = \Delta \bar{E}' - W'. \quad (74)$$

Здесь $\Delta \bar{E}'$ — изменение средней энергии системы A' , W' — работа, совершаемая над A' , когда объем системы A меняется на величину $\Delta V \equiv V(y) - V(y_0)$. Объем резервуара при этом меняется на величину $-\Delta V$, а работа, совершаемая системой A против сил давления резервуара, согласно (5.14) равна $W' = p' \Delta V$. Далее из закона сохранения энергии для составной системы A^* следует, что $\Delta \bar{E}' = -\Delta \bar{E}$, где $\Delta \bar{E} \equiv \bar{E}(y) - \bar{E}(y_0)$ представляет собой изменение

но представить себе и как комбинацию двух резервуаров: один из них имеет температуру T' и его взаимодействие с A ограничивается передачей тепла, другой резервуар находится при давлении p' и взаимодействует с A совершением механической работы.

средней энергии системы A . Таким образом, (74) принимает вид

$$Q' = -\Delta\bar{E} - p'\Delta V.$$

Используя (72) и (73), мы получаем

$$\Delta S^* = \Delta S - \frac{\Delta\bar{E} + p'\Delta V}{T'} = - \frac{-T'\Delta S + \Delta\bar{E} + p'\Delta V}{T'}. \quad (75)$$

Чтобы упростить стоящее справа выражение, введем новую функцию

$$G \equiv \bar{E} - T'S + p'V, \quad (76)$$

которая содержит величины \bar{E} , S и V , относящиеся к системе A , и давление p' и температуру T' резервуара. Так как последние две величины постоянны, мы имеем

$$\Delta G = \Delta\bar{E} - T'\Delta S + p'\Delta V.$$

Теперь выражение (75) принимает простой вид:

$$\Delta S^* = - \frac{\Delta G}{T'}, \quad (77)$$

где $\Delta G \equiv G(y) - G(y_0)$. Функция G , определяемая (76), имеет размерность энергии и носит название *гиббсовской свободной энергии* системы A для данной температуры T' и постоянного давления p' .

Из формулы (77) следует, что если энтропия S^* полной системы A^* возрастает, то гиббсовская свободная энергия подсистемы A *уменьшается*. Поэтому *максимум* вероятности (71) или *максимум* энтропии S^* для составной изолированной системы A^* соответствует *минимуму* гиббсовской свободной энергии для подсистемы A . Мы пришли, таким образом, к следующему утверждению:

$$\begin{array}{l} \text{Равновесная ситуация в системе, находящейся в} \\ \text{контакте с резервуаром, температура и давление} \\ \text{которого постоянны, характеризуется такими зна-} \\ \text{чениями параметров, при которых} \\ G = \text{minimum.} \end{array} \quad (78)$$

Это утверждение соответствует утверждению (68) для изолированной системы. Допустим, что условие (78) не выполнено, так что система A не находится в равновесии. В этом случае ситуация будет развиваться в таком направлении, чтобы энтропия S^* составной системы A^* возрастала. Рост энтропии будет происходить до установления окончательной равновесной ситуации, при которой параметры системы A приобретают с подавляющей вероятностью значения, соответствующие максимуму S^* . Это утверждение удобнее выразить с помощью гиббсовской свободной энергии системы A : ситуация будет развиваться в таком направлении, чтобы свобод-

ная энергия G системы A *уменьшалась*, т. е.

$$\Delta G \leq 0. \quad (79)$$

Это уменьшение будет продолжаться до установления окончательного равновесия, при котором параметры системы A с подавляющей вероятностью приобретают значение, соответствующее минимуму G .

Подставляя (77) в (71), мы получаем следующее простое утверждение:

$$P = P_0 e^{-\Delta G/kT}. \quad (80)$$

Так как $\Delta G = G(y) - G(y_0)$, где $G(y_0)$ — константа, определяемая выбором стандартного состояния, результат (80) может быть выражен в следующем виде:

в равновесном состоянии
 $P(y) \propto e^{-G(y)/kT}.$

 (81)

Этот результат аналогичен результату (66) для изолированной системы. Из (81) следует, что вероятность $P(y)$ имеет максимум, когда $G(y)$ минимально.

Большинство систем, представляющих интерес для физики или химии, изучается в условиях постоянных и заданных температуры и давления. Поэтому формулы (78) и (81) являются весьма удобной формой условий равновесия и исходным пунктом рассмотрения различных физических и химических систем. Соответствующий пример будет рассмотрен в следующем пункте.

7.6. Равновесие между фазами

Любое вещество может существовать в различных и определенных состояниях, называемых *фазами*, которые соответствуют различным силам сцепления между молекулами одного типа. Нам хорошо известно, что вещество может быть в виде твердого тела, жидкости или газа *). (Газообразное состояние иногда называют *паром*.) Например, вода существует в форме льда, жидкости или водяного пара. Различным фазам отвечают различные области температуры и давления. Кроме того, одна фаза может переходить в другую при определенных значениях температуры и давления. Например, при *плавлении* твердое тело становится жидкостью, жидкость, *испаряясь*, образует пар, а твердое тело может переходить в газообразное состояние, и этот переход называется *сублимацией*. В этом параграфе мы сделаем попытку достичь понимания таких фазовых переходов с помощью нашей общей теории.

Будем рассматривать систему, состоящую из двух пространственно разделенных фаз некоторого вещества, содержащего моле-

*) Могут даже существовать различные формы твердого состояния, отвечающие различной кристаллической структуре.

кулы одного типа. Такие фазы могут, например, быть твердым телом или жидкостью или жидкостью и газом (рис. 7.9). В общем случае мы будем обозначать их цифрами 1 и 2. Мы будем изучать эти фазы при некоторой определенной температуре T и давлении p , которые

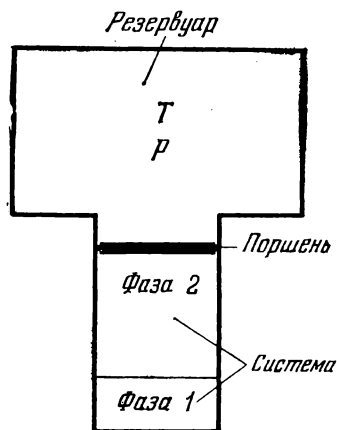


Рис. 7.9. Система состоит из двух фаз и находится в контакте с резервуаром, что обеспечивает постоянные температуру T и давление p

Так как давление и температура нашей системы заданы и остаются неизменными, все эти вопросы сводятся к исследованию гиббсовской свободной энергии G системы. Эта свободная энергия является функцией N_1 и N_2 . Из общей формулировки (78) условий равновесия следует, что параметры N_1 и N_2 должны быть такими, чтобы функция G , определяемая формулой (76), имела минимальное значение, т. е. *)

$$G = \bar{E} - TS + pV = \text{minimum.} \quad (83)$$

Полная средняя энергия \bar{E} в этой формуле равна сумме средних энергий обеих фаз; то же можно сказать и об энтропии **). Полный объем системы равен сумме объемов, занимаемых обеими фазами. Отсюда следует, что

$$G = G_1 + G_2, \quad (84)$$

где G_1 и G_2 — свободные энергии фазы 1 и фазы 2 соответственно. При заданных температуре и давлении такие величины, как средняя энергия, энтропия и объем каждой фазы пропорциональны коли-

достигаются контактом с некоторым тепловым резервуаром, имеющим эти параметры. Обозначим через N_1 и N_2 число молекул нашего вещества, находящихся в фазах 1 и 2 соответственно. Так как вещество не может исчезнуть, то полное число молекул N должно оставаться постоянным, независимо от того, каким образом молекулы распределены между обеими фазами. Таким образом,

$$N_1 + N_2 = N = \text{const.} \quad (82)$$

Нас интересует следующий вопрос: будет ли наше вещество при данных давлении и температуре в условиях равновесия существовать в виде фазы 1, или в виде фазы 2, или в форме обеих фаз одновременно?

*) Штрихи у переменных T и p , стоящие в формуле (76), здесь опущены, так как мы обозначили температуру и давление резервуара через T и p соответственно. Температура и давление обеих систем также предполагаются равными T и p , так как мы пренебрегаем небольшими флуктуациями температуры и давления в системах.

**) Это объясняется равенством (70), которое утверждает, что число состояний, доступных составной системе, равно произведению чисел доступных состояний для каждой фазы.

честву вещества в фазе. (Эти величины являются экстенсивными величинами; см. п. 5.6.) Поэтому мы можем написать $G_1 = N_1 g_1$ и $G_2 = N_2 g_2$, где g_1 и g_2 зависят от T и p , но не от чисел N_1 и N_2 . Величина

$$g_i(T, p) \equiv \text{свободная энергия, приходящаяся на одну молекулу } i\text{-й фазы при данных температуре и давлении,} \quad (85)$$

характеризует внутренние свойства i -й фазы. Теперь мы можем записать формулу (84) в таком виде:

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2. \quad (86)$$

Если обе фазы находятся в равновесии, N_1 и N_2 должны иметь такие значения, чтобы функция G была согласно (83) минимальной. Если функция G имеет минимум, она не должна изменяться при бесконечно малых изменениях N_1 и N_2 :

$$dG = g_1 dN_1 + g_2 dN_2 = 0, \quad (g_1 - g_2) dN_1 = 0,$$

так как из условия сохранения материи (82) следует, что $dN_1 = -dN_2$. Таким образом, мы получим необходимое условие равновесия двух фаз:

Для равновесного существования фаз необходимо, чтобы

$$g_1 = g_2.$$

(87)

Если это условие выполнено, переход молекулы вещества из одной фазы в другую не меняет значения величины (86), которая, таким образом, имеет экстремум *).

Исследуем теперь понятие свободной энергии (86) более подробно. Вспоминая, что свободная энергия $g_i(T, p)$, приходящаяся на одну молекулу в данной фазе i , является определенной функцией, характеризующей свойства фазы при данных температуре и давлении, мы можем сделать следующие утверждения.

Если T и p таковы, что $g_1 < g_2$, то минимальное значение G в (86) будет достигнуто в том случае, если все N молекул вещества перейдут в фазу 1, так что $G = Ng_1$. Это значит, что в состоянии стабильного равновесия может существовать только фаза 1.

Если T и p таковы, что $g_1 > g_2$, то минимальное значение G соответствует $G = Ng_2$; в состоянии стабильного равновесия может находиться лишь фаза 2.

Если же T и p таковы, что $g_1 = g_2$, то условие (87) выполнено и любое число N_1 молекул фазы будет находиться в равновесии с оставшимся числом $N_2 = N - N_1$ молекул второй фазы. Таким образом, при изменении N_1 величина G остается неизменной. Гео-

*) Условие (87) является лишь необходимым условием существования минимума. Изучение дополнительных условий, гарантирующих, что величина G имеет минимум, а не максимум, не представляет для нас существенного интереса.

метрическое место точек на диаграмме (T, p) , для которых выполняется условие (87), называется *кривой фазового равновесия*. В любой точке вдоль этой кривой возможно равновесное существование обеих фаз. Кривая фазового равновесия, вдоль которой $g_1 = g_2$, разбивает плоскость (T, p) на две области: в первой из них $g_1 < g_2$ и стабильной является только фаза 1, во второй области $g_1 > g_2$ и здесь стабильна лишь фаза 2.

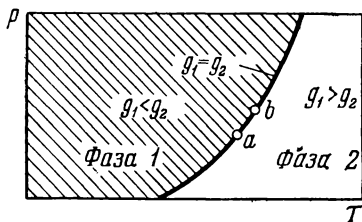


Рис. 7.10. Кривая зависимости давления p от температуры T , разделяющая область, где каждая из двух фаз в отдельности может находиться в равновесии

Кривую фазового равновесия можно выразить в дифференциальной форме. Рассмотрим (рис. 7.10) некоторую точку a , которая лежит на кривой фазового равновесия и соответствует температуре T и давлению p . Условия равновесия (87) означают, что

$$g_1(T, p) = g_2(T, p). \quad (88)$$

Рассмотрим соседнюю точку b на кривой, отвечающую температуре $T + dT$ и давлению $p + dp$. Из условия равновесия (87) следует, что

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp). \quad (89)$$

Вычитая (88) из (89), мы получаем

$$dg_1 = dg_2. \quad (90)$$

Здесь dg_i — изменение приходящейся на одну молекулу i -й фазы свободной энергии при изменении температуры и давления от значений T, p , отвечающих точке a , до значений $T + dT, p + dp$, отвечающих точке b .

Используя (83), мы можем написать следующее определение свободной энергии на одну молекулу i -й фазы:

$$g_i = G_i/N_i = (\bar{E}_i - TS_i + pV_i)/N_i, \quad g_i = \bar{\epsilon}_i - Ts_i + pv_i,$$

где $\bar{\epsilon}_i \equiv \bar{E}_i/N_i$ — средняя энергия, $s_i \equiv S_i/N_i$ — энтропия и $v_i \equiv V_i/N_i$ — объем, приходящиеся на одну молекулу i -й фазы. Таким образом,

$$dg_i = d\bar{\epsilon}_i - T ds_i - s_i dT + p dv_i + v_i dp.$$

Основное термодинамическое соотношение (34) дает нам возможность связать изменение энтропии ds_i с количеством теплоты, поглощенной фазой при этом изменении:

$$T ds_i = d\bar{\epsilon}_i + p dv_i,$$

и мы найдем, подставляя это выражение в предыдущее равенство:

$$dg_i = -s_i dT + v_i dp. \quad (91)$$

Применив этот результат к каждой фазе, мы получаем

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp, \quad (s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dp,$$

или

$$dp/dT = \Delta s / \Delta v, \quad (92)$$

где $\Delta s \equiv s_2 - s_1$ и $\Delta v \equiv v_2 - v_1$. Соотношение (92) называется *уравнением Клаузиуса — Клапейрона*. Рассмотрим некоторую точку на кривой фазового равновесия. Этой точке соответствует температура T и давление p . Уравнение (92) связывает наклон кривой в этой точке с изменениями ΔS энтропии и Δv объема (на одну молекулу), происходящими при изменении фазового равновесия вблизи данных значений T и p . Заметим, что если мы имеем дело не с одной молекулой, а с произвольным количеством вещества, состоящим из N молекул, то соответствующие изменения энтропии и объема равны $\Delta S = N\Delta s$ и $\Delta v = N\Delta v$. Поэтому (92) можно записать в виде

$$dp/dT = \Delta S / \Delta V. \quad (93)$$

Так как при фазовом переходе изменяется энтропия, то должно происходить и поглощение тепла. Теплотой фазового перехода L_{12} называется количество теплоты, поглощенной данным количеством вещества фазы 1 при его переходе в фазу 2, когда обе фазы сосуществуют в равновесном состоянии. Так как переход происходит при постоянной температуре T , соответствующее изменение энтропии связано с величиной L_{12} выражением (32), и мы получаем

$$\Delta S = S_2 - S_1 = L_{12}/T, \quad (94)$$

где L_{12} — теплота фазового перехода при данной температуре. Мы приходим, таким образом, к другой форме уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$dp/dT = L_{12} / T \Delta V. \quad (95)$$

Если V означает объем одного моля, то L_{12} — теплота фазового перехода для одного моля, если V — объем одного грамма, то L_{12} — теплота фазового перехода для одного грамма.

Рассмотрим некоторые важные применения этих результатов.

Фазовые переходы для простых веществ. Мы уже упоминали, что простые вещества могут существовать в виде трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. (Твердых фаз может быть несколько, соответственно различной структуре кристалла.) Кривые фазового равновесия между всеми тремя фазами на плоскости (температура — давление) имеют характер, показанный на рис. 7.11, и делят диаграмму на три смежные области: область твердого, жидкого и газообразного состояния, пересекаясь в общей точке, называемой *тройной точкой*. Произвольные количества всех трех фаз

могут сосуществовать, находясь в равновесии друг с другом, лишь при единственных значениях температуры и давления тройной точки. (Это свойство тройной точки делает тройную точку воды

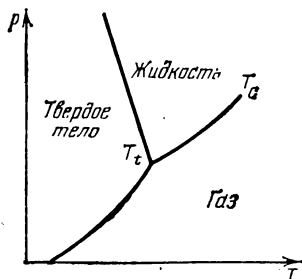


Рис. 7.11. Фазовая диаграмма вещества, подобного воде. Через T_t обозначена тройная точка, T_c — критическая точка

удобным и легко воспроизводимым эталоном температуры.) Кривая равновесия жидкость — газ оканчивается в точке T_c , называемой *критической точкой*. В этой точке разность объемов ΔV данного количества жидкости и газа становится равной нулю. За точкой T_c нет фазовых переходов, здесь существует лишь одна «жидкая» фаза (давление здесь столь велико, что плотный газ и жидкость неразличимы).

Переход вещества из твердого состояния (s) в жидкое (l) почти всегда сопровождается увеличением его энтропии *) (или степени беспорядка). Поэтому теплота фазового перехода L_{sl} положительна

и переход происходит с поглощением теплоты. Во многих случаях после плавления объем вещества увеличивается, так что $\Delta V > 0$. В этом случае из уравнения Клаузиуса — Клапейрона (93) следует, что наклон кривой равновесия твердое тело — жидкость положителен. Другие вещества, подобно воде, после плавления сжимаются, и $\Delta V < 0$. У таких веществ наклон кривой отрицателен (подобный случай показан на рис. 7.11).

Приближенное вычисление давления пара. Уравнением Клаузиуса — Клапейрона можно воспользоваться для вывода приближенного выражения, дающего давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью (или твердым телом) при температуре T . Это давление называется *давлением пара над жидкостью* (или твердым телом) при данной температуре. Уравнение (95), написанное для одного моля вещества, имеет вид

$$dp/dT = L/T\Delta V, \quad (96)$$

где $L \equiv L_{12}$ — теплота испарения одного моля, а V — молярный объем. Пусть индекс 1 относится к жидкости, индекс 2 — к пару. Тогда

$$\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_2,$$

так как плотность пара гораздо меньше плотности жидкости (или твердого вещества), и $V_2 \gg V_1$. Допустим также, что пар можно считать идеальным газом, так что уравнение состояния одного моля пара имеет вид

$$pV_2 = RT; \quad \text{тогда} \quad \Delta V \approx V_2 = RT/p.$$

*) Исключением является твердый ^3He при очень низкой температуре. Квантовомеханические эффекты в этом случае приводят к тому, что ядерные спины в жидкости ориентируются антипараллельно, тогда как в твердом теле их ориентация случайна.

В этих приближениях (96) принимает вид

$$(1/p)(dp/dT) \approx 1/RT^2. \quad (97)$$

Обычно можно приближенно считать, что L не зависит от температуры. Тогда (97) легко проинтегрировать. Мы получаем

$$\ln p \approx -L/RT + \text{const},$$

или

$$p \approx p_0 e^{-L/RT}, \quad (98)$$

где p_0 — некоторая постоянная. Мы видим, таким образом, что температурная зависимость давления пара определяется теплотой фазового перехода. Эта теплота приблизительно равна энергии, необходимой для разделения моля жидкости (или твердого тела) на отдельные молекулы, удаленные друг от друга. Поэтому величина L должна быть значительно больше тепловой энергии жидкости (или твердого тела), имеющей порядок RT/N_A . Так как $L \gg RT$, то давление пара, определяемое формулой (98), является очень быстро растущей функцией температуры T .

Заметим, что давление пара можно было бы вычислить, исходя из наших основных условий равновесия. Действительно, зная микроскопическое устройство каждой фазы, мы можем вычислить для нее число доступных состояний, что дает возможность определить энтропию и среднюю энергию, а следовательно, вычислить свободную энергию, приходящуюся на одну молекулу, в зависимости от температуры и давления. Написав основное условие равновесия

$$g_1(T, p) = g_2(T, p),$$

мы получим уравнение, которое можно решить относительно T . Таким образом, можно найти выражение, связывающее давление пара с температурой, которое не будет содержать неизвестных постоянных (таких, как p_0). Микроскопические вычисления такого типа могут быть сделаны в простых случаях.

7.7. Переход беспорядка в порядок

Любая изолированная система стремится достичь ситуации, отвечающей наибольшему беспорядку, т. е. ситуации с максимальным значением энтропии. Этот ключевой принцип включен в наши основные статистические постулаты и проходит через все рассуждения в этой книге. Можно привести большое число иллюстрирующих его примеров. Мы ограничимся двумя.

1. Рассмотрим систему, состоящую из наполненного водой сосуда, колеса с лопастями и груза, соединенного с осью колеса веревкой (см. рис. 5.6). Допустим, что эта изолированная система предоставлена самой себе. Груз может перемещаться вверх или вниз, вращая колесо и обмениваясь энергией с водой. Если груз опускается, то потенциальная энергия груза в гравитационном

поле, связанная с его единственной степенью свободы (т. е. с высотой груза над полом), переходит в эквивалентное количество внутренней энергии, которая оказывается распределенной между огромным числом молекул воды. Если груз будет сам по себе подниматься, то энергия, случайно распределенная между молекулами воды, будет переходить в потенциальную энергию, связанную с упорядоченным подъемом груза. Так как энтропия стремится возрасти, реальным процессом, который происходит с подавляющей вероятностью, будет опускание груза. Таким образом, система переходит в менее упорядоченное, или более случайное, состояние.

2. Рассмотрим живое существо или любой другой биологический организм. Он также состоит из простых атомов (например, из атомов углерода, водорода, кислорода, азота), но эти атомы не образуют случайной смеси. Они собраны в системы с исключительно высокой степенью организации. Действительно, прежде всего атомы объединены в специальные органические молекулы (мы знаем, например, около 20 различных типов аминокислот). Затем эти органические молекулы используются в качестве строительных блоков, соединяемых в строгой последовательности для образования различных типов больших молекул, называемых *макромолекулами* и обладающих весьма специальными свойствами. (Например, аминокислоты являются строительными блоками для образования различных белков.) Предположим теперь, что наше существо помещено в ящик и полностью изолировано. В этом случае высокая степень организации не сможет сохраниться. В соответствии с принципом возрастания энтропии наше существо не выживет и его упорядоченная организация сложных макромолекул в конце концов распадется на неупорядоченную смесь простых органических молекул.

Принцип возрастания энтропии создает впечатление, что мир приближается к ситуации, характеризующейся все возрастающим беспорядком. Не делая никаких утверждений относительно Вселенной (которую, может быть, незаконно считать изолированной системой), мы можем с уверенностью считать, что для каждого спонтанно возникающего в изолированной системе процесса преимущественным направлением будет переход от более упорядоченной к менее упорядоченной ситуации. Мы можем поэтому поставить следующий вопрос, представляющий большой интерес: *в какой мере возможно обратить направление таких процессов, чтобы перевести систему из более случайной в менее случайную ситуацию?* Чтобы показать, насколько велико значение этой проблемы, мы выразим ее в более конкретной форме, отвечающей двум рассмотренным выше примерам.

1. В какой мере возможно превращение внутренней энергии, случайным образом распределенной среди огромного числа молекул вещества (например, воды, бензина, угля), в энергию, связанную с систематическим изменением внешних параметров (примером таких изменений является движение поршня или вращение оси), т. е. в работу поднятия тяжестей или движения грузов?

Иными словами, какова мера эффективной работы различных двигателей и машин, создание которых означало промышленную революцию?

2. В какой мере возможно превращение случайной смеси простых молекул в сложные и высокоорганизованные макромолекулы, из которых состоит животное или растение? Иными словами, в какой мере возможно существование живых организмов?

Поставленные вопросы далеко не просты; мы видим, что они непосредственно связаны со столь грандиозными проблемами, как возможность жизни или возможность промышленной революции.

Сформулируем наши вопросы в более общей форме. В какой мере возможен перевод системы A из более случайной в менее случайную ситуацию? Этому вопросу можно придать количественный смысл, поставив его следующим образом: в какой мере возможен переход системы A из макросостояния a с энтропией S_a в макросостояние b с энтропией S_b , если $\Delta S \equiv S_b - S_a < 0$?

Мы не сможем ответить на этот вопрос с такой же общностью. Если система A изолирована, то ее энтропия с подавляющей вероятностью будет возрастать (или, в крайнем случае, оставаться постоянной), так что $\Delta S \geq 0$. В этом случае ответ на наш вопрос заключается в том, что желаемое уменьшение беспорядочности не может быть осуществлено. Допустим, однако, что система A не изолирована, но может взаимодействовать с некоторой другой системой A' . Тогда, аналогично, энтропия S^* изолированной составной системы A^* , состоящей из систем A и A' , будет возрастать и $\Delta S^* \geq 0$. Но

$$S^* = S + S',$$

где S' обозначает энтропию системы A' . Утверждение о возрастании энтропии, примененное к изолированной системе A^* , позволяет написать:

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0. \quad (99)$$

Из этого условия совсем *не следует* с необходимостью, что $\Delta S \geq 0$. Действительно, вполне возможно, что энтропия S системы A будет уменьшаться, тогда как энтропия системы A' возрастает настолько, чтобы по меньшей мере скомпенсировать это уменьшение и обеспечить выполнение условия (99) для *полной* системы. При этом степень беспорядка в интересующей нас системе A уменьшится за счет другой системы A' , с которой система A взаимодействует. Мы приходим, таким образом, к следующему выводу, который можно назвать «принципом компенсации энтропии».

Энтропия системы может быть уменьшена только в том случае, если система взаимодействует с другой или с другими системами таким образом, что в процессе взаимодействия происходит компенсирующее увеличение энтропии. (100)

Утверждение (100), воспроизводящее в словесной форме содержание неравенства (99), является общим ответом на наш вопрос. Допустим, что нам нужно выяснить, как можно уменьшить энтропию некоторой системы на определенную величину. Эта цель может быть достигнута различными способами с помощью различных дополнительных систем и процессов. При этом утверждение (100) может оказать нам существенную помощь.

1. Оно позволяет немедленно отвергнуть некоторые способы на том основании, что они не осуществимы (если они таковы, что $\Delta S^* < 0$).

2. Оно дает возможность выбрать из многих альтернативных процессов процесс наиболее эффективный.

Утверждение (100) не содержит, однако, информации о процессах и методах, с помощью которых можно достичь уменьшения эн-

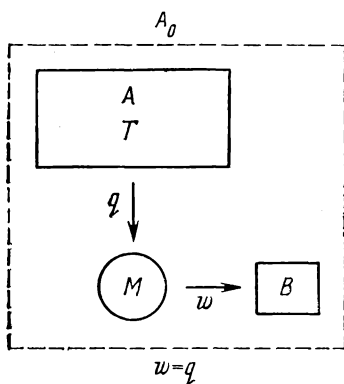


Рис. 7.12. Идеальная машина A_0 , состоящая из движущегося механизма M , системы B , над которой производится работа, и единственного теплового резервуара A , от которого отбирается тепло

тропии системы. Это дело талантов, которые время от времени изобретают паровые машины, бензиновые двигатели, двигатели Дизеля и другие системы, преобразующие внутреннюю энергию в работу. Аналогично, биологическая эволюция, длящаяся миллионы лет, приводит к отбору таких биохимических реакций, которые приводят к синтезу макромолекул, делающих жизнь возможной.

Рассмотрим примеры использования общего принципа (100) для нескольких конкретных ситуаций.

Двигатели. Двигателем называется устройство для превращения некоторой части внутренней энергии системы в работу. В процессе превращения (рис. 7.12) сам механизм M двигателя (он состоит из ряда поршней, цилиндров и т. д.) должен оставаться неизменным. Поэтому механизм работает следующими один за другим циклами, так что к концу каждого цикла механизм приводится в то же макросостояние, в котором он пребывал в конце предыдущего цикла. Двигатель может таким образом работать непрерывно, проходя последовательность повторяющихся циклов. Энтропия самого механизма за цикл не изменяется, так как он возвращается в свое начальное макросостояние. Совершаемая двигателем работа w чаще всего идет на изменение внешнего параметра какой-либо системы B (например, поднятие груза или смещение поршня). Единственным изменением энтропии, возникшем после завершения цикла работы двигателя, является изменение энтропии системы A , чья внутренняя энергия \bar{E} частично превратилась в макроскопическую работу.

Простейшим случаем был бы такой, когда система A является единственным тепловым резервуаром с температурой T . Идеальной

была бы машина, забирающая в течение цикла из теплового резервуара A некоторое количество теплоты q (при этом внутренняя энергия резервуара уменьшается на q) и использующая эту теплоту q для совершения над системой B некоторой работы w^*). Для выполнения закона сохранения энергии необходимо, чтобы $w=q$. Мы имели бы «совершенную машину», схема которой показана на рис. 7.12. Легко видеть, что, несмотря на всю ее привлекательность, осуществить такую машину невозможно. Действительно, резервуар A поглощает за цикл количество теплоты $-q$, что соответствует уменьшению энтропии резервуара на величину

$$\Delta S = -q/T. \quad (101)$$

Это единственное происшедшее за цикл изменение энтропии в составной изолированной системе A_0 , показанной на рис. 7.12. Из наших общих рассуждений следует, что такую совершенную машину невозможно построить. Действительно, единственным итогом ее действия было бы уменьшение степени беспорядка теплового резервуара за счет отнятия у него энергии.

Если мы хотим добиться успеха в превращении некоторой части внутренней энергии резервуара A в работу, мы должны в соответствии с утверждением (100) произвести компенсацию уменьшения энтропии [(см. 101)]. Для этого следует ввести дополнительную систему A' , с которой система A_0 рис. 7.12 могла бы взаимодействовать. Возьмем в качестве A' некоторый тепловой резервуар при температуре T' . Пусть взаимодействие этого резервуара с системой A_0 заключается в том, что резервуар поглощает в течение цикла некоторое количество теплоты q' . При этом энтропия системы S' возрастает на величину

$$\Delta S' = q'/T'. \quad (102)$$

Для достижения желаемой компенсации энтропии необходимо, чтобы изменение энтропии сложной изолированной системы S^* , состоящей из систем A_0 и A' , удовлетворяло условию

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0. \quad (103)$$

Чтобы выполнить это условие наиболее легким способом, мы должны уменьшить энтропию системы A на возможно меньшую величину, а энтропию системы A' увеличить возможно больше. При заданном количестве теплоты q уменьшение энтропии S системы A будет тем меньше, чем выше температура T . Таким образом, температура A должна быть возможно более высокой. Точно так же, чтобы при заданном количестве теплоты q' достичь возможно большего увеличения энтропии S' , мы должны температуру T' резервуара A' сделать возможно более низкой.

Мы пришли, таким образом, к возможному общему устройству двигателя, показанному на рис. 7.13. Прежде чем изучить его свой-

*) Мы используем малые буквы q и w для обозначения положительных значений тепла и работы.

ства, заметим, что условие (103), если принять во внимание (101) и (102), приобретает вид

$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0. \quad (104)$$

Далее, из закона сохранения энергии следует, что работа, производимая двигателем за цикл, равна

$$\omega = q - q'. \quad (105)$$

Чтобы получить от двигателя максимальную работу, нам следует передать дополнительному резервуару A' возможно меньшее количество теплоты q' , согласующееся еще, однако, и с нашей целью компенсации возрастания энтропии ΔS^* . Подставляя (105) в (104), находим

$$-\frac{q}{T} + \frac{q - \omega}{T'} \geq 0,$$

$$\frac{\omega}{T'} \leq q \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right),$$

$$\frac{\omega}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T} = \frac{T - T'}{T}. \quad (106)$$

В нереальном случае совершенного двигателя все тепло, взятое из резервуара A , должно было бы превратиться в работу, так что $\omega = q$. В реальном двигателе, который мы сейчас обсуждаем, $\omega < q$, так как некоторое тепло q' должно быть передано дополнительному резервуару A' . Отношение

$$\eta \equiv \omega/q = (q - q')/q \quad (107)$$

называется *коэффициентом полезного действия* (к. п. д.) двигателя. Для совершенного двигателя к. п. д. был бы равен единице, а для реальных двигателей он меньше единицы. Формула (106) дает значение максимально возможного к. п. д. тепловой машины, работающей между двумя тепловыми резервуарами с заданными термодинамическими температурами:

$$\eta \leq (T - T')/T. \quad (108)$$

Как и следует ожидать при учете сделанных выше замечаний, к. п. д. теплового двигателя тем выше, чем больше разность температур обоих резервуаров.

Наше высоко индустриальное общество использует огромное число двигателей различного типа. Но среди них нет совершенного двигателя, так как в любом двигателе происходит передача тепла

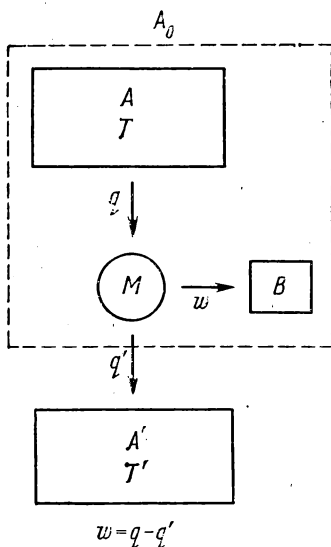


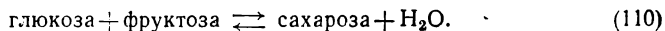
Рис. 7.13. Реальная машина состоит из системы A_0 (см. рис. 7.12), соединенной с дополнительным тепловым резервуаром A' , термодинамическая температура которого меньше температуры теплового резервуара A

в некоторый резервуар с низкой температурой. Обычно таким резервуаром является атмосфера. Выражение (108) дает теоретически возможный верхний предел к. п. д. двигателя. Хотя на практике этот максимальный к. п. д. недостижим, формула (108) определяет направление многих инженерных стремлений. Например, использование сверхперегретого пара в паровых двигателях вместо обычного пара с температурой около 100 °С основано на том, что большая разность температур перегретого пара и атмосферы должна обеспечить двигателю в согласии с выражением (108) больший к. п. д.

Заметим, что теоретически возможное максимальное значение к. п. д. двигателя, работающего между двумя резервуарами с фиксированной температурой, получается тогда, когда в выражении (108) стоит знак равенства. Это возможно в том случае, если тот же знак равенства стоит и в формуле (103), т. е. если процесс происходит квазистатически и не ведет поэтому к изменению энтропии. Формула (108) показывает, таким образом, что никакой двигатель, работающий между двумя резервуарами с заданной температурой T и T' , не может иметь к. п. д. большего, чем к. п. д. двигателя, совершающего между этими резервуарами квазистатический процесс. Более того, из (108) следует, что любые двигатели, работающие между этими двумя резервуарами квазистатически, имеют одинаковые к. п. д., т. е. для квазистатического двигателя

$$\eta = (T - T')/T. \quad (109)$$

Б и о х и м и ч е с к и й с и н т е з. Приведем простой пример, дающий представление о биологических процессах, играющих роль в синтезе макромолекул. Молекула сахара — *глюкоза* — имеет шесть атомов углерода, расположенных по кольцу. Эта молекула играет большую роль в процессах обмена веществ. Другая молекула сахара — *фруктоза* — имеет другую кольцевую структуру и также состоит из шести атомов углерода. Эти две молекулы могут быть объединены в более сложную молекулу сахара — *сахарозу*, которая состоит из соединенных вместе углеродных колец глюкозы и фруктозы. Соответствующая химическая реакция может быть записана следующим образом:



В большинстве случаев химические реакции можно считать происходящими при постоянных температуре и давлении. В этих условиях изменение энтропии всей изолированной системы (включая и резервуар, с помощью которого поддерживаются постоянные значения температуры и давления) удобнее всего выразить через свободную энергию G рассматриваемой системы. Измерения, выполненные над системой, которая состоит из молекул, входящих в уравнение реакции (110), показали, что если эта реакция происходит в направлении слева направо, она сопровождается изменением свободной энергии, равным $\Delta G = -0,24$ эВ. Но из рас-суждений п. 7.5 нам известно, что в системе, находящейся при постоянных давлении и температуре, свободная энергия должна уменьшаться. Поэтому реакция (110) будет протекать сама по себе в противоположном направлении, т. е. справа налево. Этот процесс приводит к образованию более простых молекул глюкозы и фруктозы за счет разрушения более сложных молекул сахарозы. Таким образом, реакция (110) сама по себе не может быть использована для синтеза сахарозы. Действительно, в растворе, содержащем молекулы из реакции (110), в состоянии равновесия будет гораздо больше простых молекул глюкозы и фруктозы, чем молекул сахарозы.

Из нашего принципа компенсации энтропии (100) следует, что для осуществления желаемого синтеза сахарозы мы должны соединить реакцию (110) с какой-нибудь другой реакцией, сопровождающейся таким приращением свободной энергии, которое имело бы отрицательный знак и было бы достаточно велико, чтобы полное изменение свободной энергии в обеих реакциях вместе удовлетворяло условию

$$\Delta G + \Delta G' \leq 0. \quad (111)$$

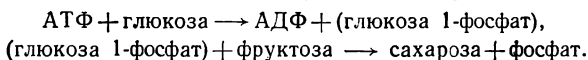
Для достижения этого отрицательного значения биологические организмы наиболее интенсивно используют молекулы АТФ (аденозин трифосфат), которые легко теряют одну из своих слабо связанных фосфатных групп, превращаясь в молекулы АДФ (аденозин дифосфат). Соответствующая реакция имеет вид



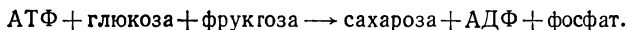
Изменение свободной энергии (при постоянных температуре и давлении) в этой реакции составляет $\Delta G' = -0,30$ эВ. Этого достаточно для компенсации положительного изменения свободной энергии ΔG в реакции (110). Действительно,

$$\Delta G + \Delta G' = 0,24 \text{ эВ} - 0,30 \text{ эВ} = -0,06 \text{ эВ}. \quad (113)$$

Мы хотели бы связать эти две реакции (110) и (111) и осуществить их одновременное протекание с целью достичь желаемого синтеза сахарозы. Это можно осуществить с помощью промежуточного состояния, каким является молекула *глюкоза 1-фосфата*, состоящая из молекул глюкозы с присоединенной фосфатной группой. В присутствии подходящих катализаторов (ферментов), обеспечивающих достаточную скорость реакции, механизм желаемого синтеза в биологических организмах заключается в последовательности следующих двух реакций:



Итогом этих двух реакций является следующее превращение:



Эта реакция эквивалентна реакциям (110) и (112), протекающим одновременно. Действительно, начальные и конечные состояния этой реакции совпадают с начальными и конечными состояниями в реакциях (110) и (112). Синтез более сложных молекул оказался скомпенсированным превращением молекул АТФ в более простую молекулу АДФ.

Этот принцип, поясненный нами на весьма простом примере, лежит в основе синтеза белков из аминокислот (или ДНК молекул, несущих генетическую информацию, из нуклеиновых кислот).

Сводка определений

Обобщенная сила. Обобщенная сила X_r , сопряженная с внешним параметром x системы, находящейся в квантовом состоянии r с энергией E_r , определяется как $X_r = \partial E_r / \partial x$.

Свободная энергия по Гиббсу. Если система находится в контакте с резервуаром при постоянных температуре T' и давлении p' , то гиббсовская свободная энергия системы равна

$$G \equiv \bar{E} - T'S + p'V,$$

где \bar{E} — средняя энергия, S — энтропия и V — объем системы.

Фаза. Форма агрегатного состояния молекул данного вещества.

Теплота фазового перехода. Теплота, которая поглощается при переходе данного количества вещества, находящегося в форме одной фазы, в другую фазу при условии, что обе фазы находятся в равновесии друг с другом.

Давление пара. Давление газообразной фазы, находящейся в равновесии с жидкой (или твердой) при данной температуре.

Кривая равновесия фаз. Кривая зависимости давления p от температуры T , определяющая соответственные значения p и T , при которых две фазы могут находиться в равновесии друг с другом.

Клаузиуса — Клапейрона уравнение. Уравнение $dp/dT = \Delta S/\Delta V$, связывающее наклон кривой равновесия фаз dp/dT с изменением энтропии ΔS и изменением объема ΔV обеих фаз при данных температуре и давлении.

Машина. Устройство для превращения внутренней энергии системы в работу.

Основные формулы

В любом квазистатическом процессе

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (I)$$

Для изолированной системы в равновесии:

$$S = \text{maximum}, \quad (II)$$

$$P \propto e^{S/k}. \quad (III)$$

Для системы, находящейся в равновесии с резервуаром при постоянных температуре T' и давлении p' :

$$G = \text{minimum}, \quad (IV)$$

$$P \propto e^{-G/kT'}. \quad (V)$$

Условие равновесия двух фаз:

$$g_1 = g_2. \quad (VI)$$

Условие равновесия вдоль кривой равновесия фаз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (VII)$$

Задачи

7.1. *Новый вывод уравнения состояния идеального газа.* Из ответа на задачу 3.8 следует, что число $\Omega(E)$ состояний, доступных N атомам идеального одноатомного газа, заключенным в объем V и обладающим энергией в интервале от E до $E + \delta E$, дается соотношением

$$\Omega \propto V^N E^{(3/2)N}.$$

Воспользуйтесь этим результатом и общей формулой (15), чтобы вычислить среднее давление \bar{p} этого газа.

7.2. *Адиабатическое сжатие газа.* Рассмотрим термически изолированный идеальный одноатомный газ, находящийся вначале при температуре 400 К и давлении в одну атмосферу. Газ медленно сжимают до 1/3 начального объема.

а) Чему равно конечное давление газа? Ответ. 6,21 атм.

б) Какова конечная температура газа? Ответ. 832 К.

7.3. *Работа, совершаемая над идеальным газом при квазистатическом адиабатическом процессе.* Термически изолированный газ обладает молярной теплоемкостью c_V , не зависящей от температуры. В результате квазистатического сжатия газ переходит из начального макросостояния, где его объем равен V_i и давление \bar{p}_i , в конечное макросостояние с объемом V_f и давлением \bar{p}_f .

а) Вычислите работу, совершаемую над газом в этом процессе, и выразите ответ через начальные и конечные давления и объемы. Ответ. $(c_V/R)(\bar{p}_f V_f - \bar{p}_i V_i)$.

б) Выразите полученный ответ через начальную T_i и конечную T_f термодинамические температуры газа. Покажите, что этот результат непосредственно

следует из рассмотрения внутренней энергии газа в начальном и конечном состояниях. О т в е т. $\gamma c_V(T_f - T_i)$.

7.4. Разность теплоемкостей $c_p - c_V$ для идеального газа. Рассмотрим идеальный газ, находящийся в вертикальном сосуде, закрытом поршнем. Поршень может свободно перемещаться и поддерживает груз; таким образом, газ находится при постоянном давлении (равном силе тяжести поршня с грузом, деленной на площадь поршня).

а) Вычислите с помощью (43) тепло dQ , поглощенное газом при увеличении температуры на величину dT . Воспользуйтесь полученным результатом, чтобы показать, что молярная теплоемкость c_p связана с молярной теплоемкостью c_V формулой $c_p = c_V + R$.

б) Чему равно c_p для одноатомного газа, например He? О т в е т. $(5/2)R = 20,8$ Дж/(моль·К).

в) Покажите, что отношение c_p/c_V равно величине γ , определяемой равенством (57). Чему равна эта величина для одноатомного идеального газа? О т в е т. $5/3$.

7.5. Квасистатический процесс, совершаемый с идеальным газом. Внутренняя энергия моля идеального двухатомного газа равна $\bar{E} = (5/2)RT$. Моль такого газа расширяется квазистатически, переходя сначала из состояния a в состояние b , а затем из b в c , как это показано на рис. 7.14.

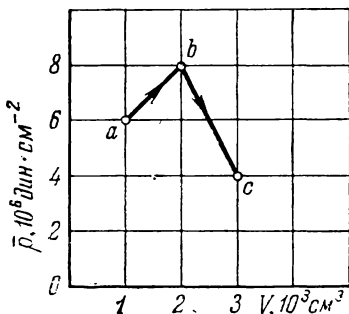


рис. 7.14. Некоторый процесс, изображенный на диаграмме: среднее давление \bar{p} , объем V

а) Чему равна молярная теплоемкость этого газа при постоянном объеме? О т в е т. $(5/2)R$.

б) Чему равна работа, совершаемая газом на участках $a \rightarrow b \rightarrow c$? О т в е т. 1300 Дж.

в) Чему равно тепло, поглощенное газом в этих процессах? Ответ. 1500 Дж.

г) Чему равно изменение энтропии в этих процессах? О т в е т. 23,6 Дж/К.

7.6. Изменение энтропии в необратимом процессе. Рассмотрим газ из задачи 5.8. Вычислите его конечную энтропию и выразите ее через начальную энтропию, существовавшую до освобождения поршня. Покажите, что изменение энтропии $\Delta S \equiv S - S_0$ положительно. О т в е т. $(3/2) R \ln [(T/T_0)(V/V_0)^{2/3}]$,

где T и V — см. ответ к задаче 5.8.

7.7. Условия равновесия для системы с постоянным объемом, находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Рассмотрим систему A , внешним параметром которой является ее объем V , сохраняющийся неизменным. Система находится в контакте с тепловым резервуаром A' , температура которого постоянна и равна T' .

а) Воспользовавшись соображениями, аналогичными высказанным в п. 7.5, покажите, что если система A находится в равновесии, то функция

$$F \equiv \bar{E} - T'S$$

имеет минимум. Здесь \bar{E} — средняя энергия и S — энтропия системы A . Функция F называется свободной энергией системы по Гельмгольцу.

б) Покажите, что свободная энергия по Гиббсу (76) для системы, находящейся при постоянном давлении \bar{p}' в контакте с тепловым резервуаром с постоянной температурой T' , равна

$$G = F + \bar{p}'V.$$

7.8. Тройная точка для аммиака. Давление паров твердого аммиака \bar{p} (в мм рт. ст.) выражается формулой

$$\ln \bar{p} = 23,03 - 3754/T; \text{ жидкого } \ln \bar{p} = 19,46 - 3063/T.$$

Воспользуйтесь этими данными, чтобы ответить на следующие вопросы.

а) Чему равна температура аммиака в тройной точке? О т в е т. 195 К.

б) Чему равна теплота сублимации и испарения аммиака в тройной точке? О т в е т. $3,12 \cdot 10^4$ Дж/моль для возгонки, $2,55 \cdot 10^4$ Дж/моль для испарения.

в) Чему равна теплота плавления аммиака в тройной точке? Ответ. $5,7 \cdot 10^3$ Дж/моль.

7.9. *Кривая плавления гелия вблизи абсолютного нуля.* При атмосферном давлении гелий остается жидкостью вплоть до абсолютного нуля температуры, но при достаточно высоком давлении он затвердевает. Как обычно, плотность твердого гелия больше плотности жидкого. Рассмотрите кривую равновесия жидкой и твердой фаз. Каков наклон этой кривой (положительный, отрицательный, нулевой) в пределе $T \rightarrow 0$? (Укажите знак и единицу. Воспользуйтесь поведением энтропии при $T \rightarrow 0$.) Ответ. Нулевой.

7.10. *Интенсивность атомного пучка, созданного испарением.* При испарении жидкого натрия (Na), находящегося при высокой температуре T , образуется пучок атомов натрия. Жидкий натрий находится в сосуде с узкой щелью, и атомы, выходящие из щели, благодаря эффузии образуют пучок с интенсивностью I . (Интенсивность I равна числу атомов пучка, проходящих через единицу поверхности за единицу времени.) Теплота испарения моля жидкого Na равна L . Чтобы оценить чувствительность интенсивности пучка к флуктуации температуры сосуда, вычислите относительное изменение интенсивности $I^{-1}(dI/dT)$ и выразите эту величину через L и T . Ответ. $[(L/RT) - 1/2]T^{-1}$.

7.11. *Получение низких температур откачкой жидкости.* Жидкий гелий кипит при температуре $T_0 = 4,2$ К, когда давление его паров равно $p_0 = 1$ атм, или 760 мм рт. ст. При этих условиях теплота испарения жидкого гелия равна $L \approx 85$ Дж/моль и почти не зависит от температуры. Жидкость помещена в дьюар, который изолирует ее от окружающей среды, находящейся при комнатной температуре. Из-за несовершенства изоляции каждую секунду в дьюар проникает некоторое количество теплоты, что приводит к испарению части гелия. (Мы считаем, что приток тепла Q постоянен и не зависит от колебаний температуры жидкости около значения T_0 .) Для достижения меньших температур можно уменьшать давление паров He над жидкостью, откачивая пары с помощью насоса, находящегося при комнатной температуре T_k . (Достигая насоса, пары He нагреваются до комнатной температуры.) Максимальная скорость откачки равна \mathcal{V} объемов газа в секунду и не зависит от давления газа. (Это — особенность обычного механического насоса с вращающимся ротором: за каждый оборот он удаляет определенную часть газового объема.)

а) Вычислите минимальное давление газа p_m , которое можно поддерживать с помощью такого насоса над поверхностью жидкости, если приток тепла равен Q . Ответ. $(RT_k/L)(Q/\mathcal{V})$.

б) Вычислите температуру жидкости T_m , если при давлении p_m она находится в равновесии со своим паром. Ответ. $[1/T_0 - (R/L) \ln(RT_k Q/L p_0 \mathcal{V})]^{-1}$.

в) Оцените, сколь низкой температуры T_m и давления p_m можно достичь на практике, если вы располагаете большим насосом со скоростью откачки 70 л/с, а приток тепла таков, что производит испарение 50 см³ жидкого гелия в час (плотность гелия равна 0,145 г/см³). Ответ. 1,4 К.

7.12. *Условие равновесия между фазами, выраженное через химические потенциалы.* Рассмотрим систему из двух фаз 1 и 2, находящуюся благодаря контакту с соответствующим тепловым резервуаром при постоянных температуре T и давлении p . Полная гиббсовская свободная энергия G такой системы при заданных температуре и давлении зависит от числа N_1 молекул первой фазы и числа N_2 молекул второй фазы: таким образом, $G = G(N_1, N_2)$.

а) Покажите с помощью несложной математики, что изменение ΔG свободной энергии, происходящее из-за небольших изменений ΔN_1 и ΔN_2 числа молекул в обеих фазах, равно

$$\Delta G = \mu_1 \Delta N_1 + \mu_2 \Delta N_2, \quad (1)$$

где

$$\mu_i \equiv \partial G / \partial N_i. \quad (2)$$

Величина μ_i называется *химическим потенциалом* первой фазы.

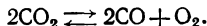
б) Когда фазы находятся в равновесии, G должно иметь минимальное значение. При этом ΔG должно быть равно нулю, если молекула переходит из одной фазы в другую. Покажите, что из формулы (1) вытекает следующее условие

равновесия:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (3)$$

а) Воспользовавшись формулой (86), покажите, что $\mu_i = g_i$, т. е. равно приходящейся на одну молекулу гиббсовской свободной энергии фазы i . Результат (3) совпадает с (87).

7.13. *Условие химического равновесия.* Рассмотрим какую-нибудь химическую реакцию, например



Для упрощения записи обозначим молекулу CO_2 через A_1 , CO — через A_2 и O_2 — через A_3 . В этих обозначениях имеем



Предположим, что система, состоящая из молекул A_1 , A_2 и A_3 , находится при постоянных температуре и давлении. Пусть N_i — число молекул типа i ; тогда гиббсовская свободная энергия системы будет зависеть от трех чисел:

$$G = G(N_1, N_2, N_3).$$

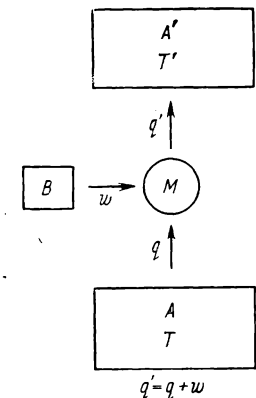
В равновесии G должно иметь минимум, а ΔG должно обращаться в нуль, если в соответствии с реакцией (1) две молекулы A_1 превращаются в две молекулы A_2 и одну молекулу A_3 . С помощью тех же рассуждений, что и в задаче 7.12, покажите, что условие равновесия имеет вид

$$2\mu_1 = 2\mu_2 + \mu_3, \text{ где } \mu_i \equiv \partial G / \partial N_i \quad (2)$$

называется *химическим потенциалом*, приходящимся на одну молекулу типа i .

7.14. *Холодильник.* Холодильником называется устройство, отбирающее тепло у системы A и передающее его другой системе A' при более высокой температуре. Предположим, что A является тепловым резервуаром с температурой T , а A' — другой резервуар при температуре T' .

Рис. 7.15. Схема работы холодильника



а) Покажите, что если $T' > T$, то переход тепла q от A к A' сопровождается уменьшением полной энтропии составной системы и что такой переход не может быть, следовательно, реализован без какой-то дополнительной системы.

б) Если мы отбираем от системы A тепло q и тем самым уменьшаем ее энтропию, нам придется скомпенсировать это уменьшение энтропии, передав системе A' тепло q' большее, чем q . Это можно осуществить, заставив некоторую систему совершить работу w над механизмом холодильника, работающим в цикле. Этот процесс показан на рис. 7.15, из которого становится понятным, почему кухонный холодильник нуждается во внешнем источнике энергии. Воспользуйтесь понятием энтропии, чтобы показать, что

$$q/q' \leq T/T'.$$

7.15. *Тепловой насос.* Холодильные циклы используются для накопления тепла. Процесс заключается в создании устройства, которое поглощает тепло из окружающей почвы или воздуха в \clubsuit е дома, а затем передает тепло при более высокой температуре внутренним частям здания. (Такое устройство называется *тепловым насосом*.)

а) Пусть наружная температура равна T_0 , а внутренняя T_i . Чему равно максимальное число киловатт-часов тепла, переданное внутрь здания, приходящееся на каждый киловатт-час электрической энергии, затрачиваемой на работу устройства? (Укажите ответ. Используйте понятие энтропии.) Ответ. $T_i/(T_i - T_0)$.

б) Получите численный ответ для случая, когда наружная температура равна 0°C , а внутренняя 25°C . Ответ. 11,9.

в) Сравните стоимость энергии, необходимой для работы рассматриваемого теплового насоса, со стоимостью энергии, затрачиваемой на создание того же количества теплоты внутри здания с помощью электрического обогревателя на сопротивлении.

7.16. Максимальная работа, получаемая от двух одинаковых систем. Рассмотрим два идентичных тела A_1 и A_2 . Их теплоемкость C не зависит от температуры. Вначале тела находятся при температурах T_1 и T_2 соответственно, причем $T_1 > T_2$. Мы хотим включить некоторую машину, которая действовала бы между телами A_1 и A_2 , превращая часть их внутренней энергии в работу. В предельном случае долгого действия машины температуры обоих тел выравниваются и станут T_f .

а) Чему равна полная работа W , совершенная машиной? Выразите ответ через C , T_1 , T_2 и T_f . Ответ. $C(T_1 + T_2 - 2T_f)$.

б) Воспользовавшись понятием энтропии, получите неравенство, связывающее T_f с начальными температурами T_1 и T_2 . Ответ. $T_f \geq (T_1 T_2)^{1/2}$.

в) Чему равна максимальная работа, которую может совершить машина при данных начальных температурах T_1 и T_2 ? Ответ. $C(T_1^{1/2} - T_2^{1/2})^2$.

7.17. Машина Карно с идеальным газом. Мы хотим рассмотреть один из способов осуществления идеальной машины, которая может за цикл своей работы отнять у некоторого резервуара, находящегося при температуре T , тепло q , передать другому резервуару A' при меньшей температуре T' тепло q' и совершить полезную работу $w = q - q'$. Простейшей из таких машин является машина (впервые рассмотренная Сади Карно в 1824 г.), работающая квазистатически. Ее цикл состоит из четырех этапов, которые переводят машину из начального состояния a в состояние b , c , d и обратно в a (рис. 7.16). Машина содержит ν молей идеального газа, заключенного в цилиндр, закрытый поршнем. Объем газа обозначим через V , среднее давление через \bar{p} . Рассмотрим последовательно четыре этапа работы машины.

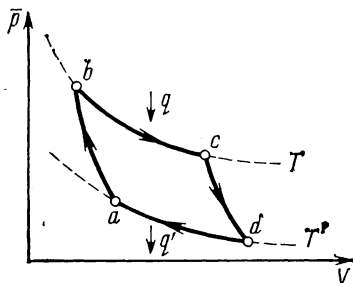


Рис. 7.16. Схема цикла Карно в переменных: среднее давление \bar{p} , объем V

Этап 1 ($a \rightarrow b$). Машина термически изолирована и находится при температуре T' . Ее объем медленно уменьшается от начального значения V_a до конечного значения V_b , при котором температура машины равна T .

Этап 2 ($b \rightarrow c$). Машина находится в тепловом контакте с резервуаром A при температуре T . Ее объем медленно изменяется от V_b до V_c . Оставаясь при постоянной температуре T , машина забирает от резервуара A некоторое количество теплоты q .

Этап 3 ($c \rightarrow d$). Машина снова термически изолирована. Ее объем продолжает медленно возрастать от V_c до V_d . При объеме V_d температура машины равна T' .

Этап 4 ($d \rightarrow a$). Машина приводится в тепловой контакт с резервуаром A' при температуре T' . Ее объем медленно уменьшается от V_d до начального значения V_a ; при этом машина остается при температуре T' и передает резервуару A' тепло q' .

Ответьте на следующие вопросы.

а) Чему равно тепло q , поглощенное на этапе 2? Выразите q через V_b , V_c и T . Ответ. $\nu RT \ln (V_c/V_b)$.

б) Чему равно тепло q' , отданное на этапе 4? Выразите q' через V_d , V_a и T' . Ответ. $\nu RT \ln (V_d/V_a)$.

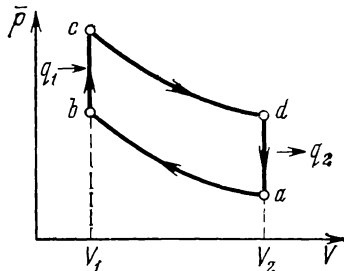


Рис. 7.17. Упрощенная схема работы бензинового двигателя в переменных \bar{p} , V

в) Вычислите отношения V_b/V_a на этапе 1 и V_d/V_c на этапе 3 и найдите, как эти отношения связаны друг с другом. О т в е т. $V_a/V_b = V_d/V_c$.

г) Воспользуйтесь ответом на предыдущий вопрос, чтобы выразить отношение q/q' через T и T' . О т в е т. $q'/q = T'/T$.

д) Вычислите к. п. д. η машины и покажите, что он находится в согласии с общим результатом (109), пригодным для любой квазистатической машины.

7.18. К. п. д. бензинового двигателя. Рабочая смесь бензинового двигателя состоит из воздуха, к которому добавлено небольшое количество бензина. Смесь находится в цилиндре, закрытом поршнем. Рабочий цикл такого двигателя схематически показан на рис. 7.17, где V обозначает объем, а \bar{p} — среднее давление рабочей смеси. Участок $a \rightarrow b$ соответствует адиабатическому сжатию смеси, $b \rightarrow c$ — возрастанию давления из-за взрыва рабочей смеси, происходящего при постоянном объеме (взрыв происходит очень быстро, и поршень не успевает сместиться), $c \rightarrow d$ — адиабатическому расширению газа, в течение которого производится работа смещения поршня, и $d \rightarrow a$ — конечному охлаждению газа при постоянном объеме на заключительном этапе цикла.

Чтобы облегчить вычисления, предположим, что рассмотренный цикл осуществляется квазистатически с определенным количеством идеального газа, молярная теплоемкость c_V которого постоянна. Определите к. п. д. η двигателя (отношение произведенной двигателем работы к поглощенному им теплу q_1). Выразите ответ через V_1 , V_2 и величину $\gamma \equiv 1 + R/c_V$. О т в е т. $1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}$.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

До сих пор мы почти всегда рассматривали системы, находящиеся в состоянии равновесия. Постулат равной априорной вероятности был основой общего количественного анализа таких систем. В частности, у нас не было необходимости детально рассматривать сам механизм взаимодействий, устанавливающих равновесие; достаточно было знать, что такое взаимодействие существует. Но несмотря на важную роль равновесных состояний, они все же являются особым случаем и во многих задачах, представляющих огромный физический интерес, мы имеем дело с системами, не находящимися в равновесии. Поэтому мы посвятим последнюю главу краткому рассмотрению простейших неравновесных процессов.

При изучении систем, не находящихся в равновесии, мы обычно оказываемся перед необходимостью исследовать специфический характер взаимодействий, приводящих в конце концов систему в равновесное состояние. Поэтому рассмотрение неравновесных процессов оказывается делом весьма сложным. Ситуация, однако, сильно упрощается в случае разреженных газов, с которыми мы и будем иметь дело. Мы рассмотрим проблему с помощью простейших приближенных методов. Несмотря на приближенный характер наших вычислений, мы все же сможем, исходя из весьма простых соображений, получить ясное представление о физической сути дела. Эти соображения находят применение в широкой области явлений. Во-первых, их можно применить с равным успехом к рассмотрению неравновесных процессов в твердых телах. Во-вторых, с их помощью часто удается получить хорошие численные оценки и правильно предсказать зависимости от всех существенных параметров (таких, как температура и давление) в случаях, которые настолько сложны, что точные вычисления становятся весьма затруднительными.

Молекулы газа взаимодействуют, сталкиваясь между собой. Если вначале газ не был в равновесии, эти столкновения в конце концов приводят газ в состояние равновесия, где осуществляется максвелловское распределение скоростей. Рассмотрение газа сильно упрощается, если он настолько разрежен, что выполняются следующие условия.

1. Большую часть времени каждая молекула находится далеко от других молекул и не взаимодействует с ними. Говоря короче, мы предполагаем, что время *между* соударениями гораздо больше времени, затрачиваемого *на* соударение.

2. Вероятность того, что три молекулы *одновременно* окажутся так близко друг от друга, что будут взаимодействовать, пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью такого сближения двух молекул. Иначе, тройные столкновения происходят гораздо реже двойных. Поэтому анализ столкновений сводится к относительно простой механической задаче взаимодействия только *двух* частиц.

3. Среднее расстояние между молекулами велико по сравнению со средней длиной волны де Бройля молекулы. В этом случае поведение молекулы между столкновениями может быть описано классической траекторией, несмотря на то, что сам процесс столкновения между двумя молекулами требует квантовомеханического рассмотрения.

8.1. Средняя длина свободного пробега

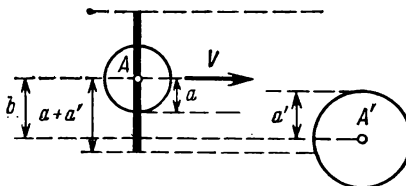
Начнем с рассмотрения столкновений между молекулами разреженного газа. Наши замечания будут не более чем повторением и некоторым уточнением замечаний, сделанных в п. 1.6. Столкновение молекулы с другими молекулами газа можно считать случайным процессом. При этом мы считаем, что вероятность того, что в течение некоторого малого интервала времени dt молекула испытает столкновение с какой-либо другой молекулой, не зависит от истории предыдущего столкновения. Рассмотрим данную молекулу в *некоторый* момент времени. У нее существует некоторая вероятность $P(t)$ того, что до следующего столкновения пройдет время t . *Среднее* время τ движения молекулы до следующего столкновения называется *средним временем свободного пробега* молекулы. (Так как прошлое не отличается от будущего, τ может быть также средним временем до предыдущего столкновения.) Аналогично, *среднее* расстояние l между точками данного и последующего столкновений молекулы (или между данным и предыдущим столкновениями) называется *средней длиной свободного пробега* молекулы. Так как все рассуждения этой главы носят приближенный характер, мы пренебрегаем деталями, связанными с распределением молекул по скоростям. Поэтому мы будем считать, что молекулы движутся в случайных направлениях с одинаковой скоростью, равной их средней скорости v . В этом приближении средняя длина и среднее время свободного пробега связаны формулой

$$l = \bar{v}\tau. \quad (1)$$

Чтобы оценить среднюю длину свободного пробега, мы должны проследить процесс столкновения молекул более подробно. Рассмотрим определенную молекулу A , сближающуюся с другой молекулой A' с *относительной* скоростью V . Допустим, что расстояние между центрами обеих молекул при их максимальном сближении (если бы они не отклонились) было бы равно b (рис. 8.1). Предположим далее, что силы, действующие между молекулами, подобны силам, возникающим при столкновении двух твердых шаров с радиусами a и a' . Тогда молекулы не будут подвергаться действию сил, если рас-

стояние между их центрами $b > a + a'$, и будут испытывать действие большой силы, если $b < a + a'$. В последнем случае скорость молекул при столкновении заметно изменится и мы говорим, что молекулы рассеиваются, или *испытывают столкновения*. Мы можем сформулировать условия, необходимые для столкновения, представив себе, что молекула A несет на себе диск радиусом $a + a'$.

Рис. 8.1. Схема, иллюстрирующая столкновение между двумя твердыми шарами, радиусы которых равны a и a' . Черной вертикальной чертой обозначен воображаемый диск; его радиус равен $a + a'$, и диск расположен на сфере с радиусом a



Центр диска совпадает с центром молекулы, и плоскость диска перпендикулярна к относительной скорости V . Столкновение между двумя молекулами произойдет только в том случае, если центр молекулы A' окажется внутри объема, занятого воображаемым диском с поверхностью σ , равной

$$\sigma = \pi (a + a')^2 \quad (2)$$

или, если молекулы одинаковы, так что $a = a'$,

$$\sigma = \pi d^2, \quad (3)$$

где $d = 2a$ — диаметр молекулы. Величина σ называется *полным поперечным сечением рассеяния*, характеризующим столкновение между двумя молекулами.

Силы, действующие между реальными молекулами, гораздо сложнее сил между сталкивающимися твердыми сферами. Аналогия с твердыми сферами удачна в том смысле, что при очень тесном сближении двух молекул возникают большие силы отталкивания. Но, в отличие от твердых сфер, при некотором увеличении расстояния между молекулами возникает слабое притяжение. Столкновение между двумя молекулами можно строго описать с помощью эффективной поверхности σ , характеризующей эффективное сечение столкновения. Квантовая механика дает возможность вычислить эту величину, если известны силы, действующие между молекулами. Но при этом простые соотношения типа (2) или (3) уже теряют свой смысл, и в общем случае поперечное сечение σ зависит также от относительной скорости V молекул. Однако для приближенных оценок мы вполне можем использовать соотношения (2) и (3) (несмотря на то, что понятие о радиусе молекулы не является вполне определенным).

Вычислим теперь приближенно среднее время τ свободного пробега молекулы в разреженном газе. Пусть в единице объема нашего газа содержится n одинаковых молекул. Предположим, что полное поперечное сечение рассеяния σ известно. Рассмотрим в данный момент времени некоторую молекулу A . Эта молекула

движется с какой-то средней относительной скоростью \bar{V} по отношению к другой молекуле A' , с которой она может взаимодействовать. Воображаемый диск с поверхностью σ , несомый молекулой A , движется к молекуле A' и за время t вырезает в пространстве объем $\sigma(\bar{V}t)$ (рис. 8.2). Время t будет равно τ , если вырезанный объем будет содержать в среднем одну молекулу, т. е. если

$$(\sigma\bar{V}\tau)n = 1,$$

откуда

$$\tau = 1/n\sigma\bar{V}. \quad (4)$$

Этот результат вполне нагляден: среднее время τ тем меньше (или, эквивалентно, число столкновений за секунду τ^{-1} тем больше), чем

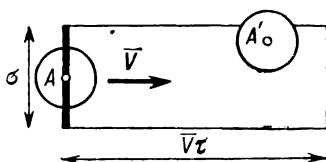


Рис. 8.2. Схема, иллюстрирующая столкновение молекулы A с другой молекулой A' , центр которой попадает в объем, образованный движением поверхности σ воображаемого диска, несомого молекулой A

больше число молекул в единице объема n (т. е. чем с большим числом молекул может столкнуться рассматриваемая молекула), чем больше поперечное сечение молекулы (т. е. чем с большего расстояния молекулы рассеивают друг друга) и чем больше относительная средняя скорость молекул (т. е. чем чаще происходят столкновения молекул).

В соответствии с (1) средняя длина свободного пробега l равна

$$l = \bar{v}\tau = \frac{\bar{v}}{\bar{V}} \frac{1}{n\sigma}. \quad (5)$$

Так как движутся обе сталкивающиеся молекулы, их средняя относительная скорость \bar{V} несколько отличается от средней скорости \bar{v} отдельной молекулы, и отношение \bar{v}/\bar{V} не равно единице. Чтобы вычислить это отношение, рассмотрим две молекулы, A и A' , с относительными скоростями \mathbf{v} и \mathbf{v}' . Скорость молекулы A относительно молекулы A' равна

$$\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{v}',$$

откуда следует, что

$$V^2 = v^2 + v'^2 - 2\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}'. \quad (6)$$

При усреднении обеих частей этого равенства следует иметь в виду, что $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}' = 0$, так как косинус угла между \mathbf{v} и \mathbf{v}' может принимать положительные и отрицательные значения с равной вероятностью. Поэтому из (6) следует

$$\bar{V}^2 = \bar{v}^2 + \bar{v}'^2.$$

Пренебрегая различием между средним квадратом скорости и квадратом средней скорости (т. е. между корнем из среднего квадрата и средним значением), мы получим приближенное равенство

$$\overline{V^2} \approx \overline{v^2} + \overline{v'}^2. \quad (7)$$

Если все молекулы одинаковы, то $\overline{v} = \overline{v'}$ и (7) сводится к

$$\overline{V} \approx \sqrt{2\overline{v}}, \quad (8)$$

после чего формула (5) принимает вид *)

$$l \approx 1/\sqrt{2n\sigma}. \quad (9)$$

Уравнение состояния идеального газа позволяет нам выразить n через среднее давление \overline{p} и термодинамическую температуру T газа. Так как $\overline{p} = nkT$, равенство (9) принимает вид

$$l \approx kT/\sqrt{2\sigma\overline{p}}. \quad (10)$$

Таким образом, при заданной температуре средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению газа.

Из формулы (10) легко оценить среднюю длину свободного пробега в газе, находящемся при комнатной температуре ($T \approx 300$ К) и атмосферном давлении ($\overline{p} \approx 10^6$ дин/см²). Взяв типичное значение радиуса молекулы $a \sim 10^{-8}$ см, мы получим $\sigma \sim 12 \cdot 10^{-16}$ см² и

$$l \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}. \quad (11)$$

Средняя скорость \overline{v} молекулы при этих условиях имеет порядок $4 \cdot 10^4$ см/с [см. (6.33) или (1.30)], и для среднего времени свободного пробега мы получаем

$$\tau = l/\overline{v} \sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}.$$

Таким образом, молекула сталкивается около $\tau^{-1} \sim 10^9$ раз в секунду с другими молекулами; эта частота соответствует микроволновой области электромагнитного спектра. Из (11) мы получаем

$$l \gg d, \quad (12)$$

где $d \sim 10^{-8}$ см — диаметр молекулы. Из неравенства (12) следует, что газы при обычных условиях действительно являются достаточно разреженными, так что, прежде чем столкнуться с другой молекулой, данная молекула должна пролететь относительно большое расстояние.

*) Эта формула точнее оценки (1.30), полученной в гл. 1, и является точным результатом для газа из молекул в виде твердых сфер, обладающих максвелловским распределением скоростей.

8.2. Вязкость и перенос импульса

Рассмотрим макроскопический объект, находящийся в жидкости или газе. Пусть среда, в которую помещен объект, находится в покое и на нее не действуют никакие внешние силы. Если объект находится в равновесном состоянии, он также покоится. С другой стороны, если объект будет двигаться в среде, она не будет в равновесии. Молекулярные взаимодействия, ответственные за установление равновесия, проявят себя в макроскопических силах трения, действующих на движущийся объект и вызывающих его торможение. В хорошем приближении эти силы пропорциональны скорости объекта; они полностью исчезают, когда движение объекта прекращается. Силы трения зависят от свойства среды, называемого *вязкостью*. На один и тот же объект в потоке или меде действуют

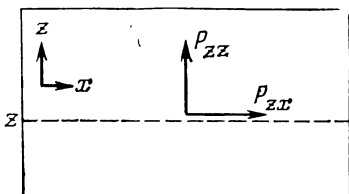


Рис. 8.3. Плоскость $z = \text{const}$ в жидкости. Находящаяся ниже этой плоскости жидкость действует с силой \mathbf{P}_z на жидкость над плоскостью

бóльшие силы, чем в воде. Соответственно, патока обладает гораздо большей вязкостью, чем вода. Мы займемся теперь более точным исследованием вязкости и попытаемся объяснить микроскопическое происхождение вязкости в случае разреженного газа.

Определение вязкости. Рассмотрим любую среду (жидкость или газ) и вообразим в ней некоторую плоскость, нормаль к которой направлена вдоль оси z (рис. 8.3). Среда ниже этой плоскости (т. е. на стороне с меньшими значениями z) испытывает некоторую среднюю силу на единицу площади поверхности (или среднее *напряжение*) \mathbf{P}_z со стороны жидкости, находящейся по другую сторону плоскости. Из третьего закона Ньютона следует, что на среду выше плоскости действует средняя сила $-\mathbf{P}_z$ со стороны среды, расположенной ниже плоскости. Средняя напряженность, нормальная к плоскости, т. е. z -компонента \mathbf{P}_z , показывает среднее давление в среде, точнее, $P_{zz} = \bar{p}$. Если среда находится в равновесии, т. е. покоится или движется с *постоянной* скоростью, то из соображений симметрии следует, что среднее значение сил, действующих *параллельно* плоскости, равно нулю. Таким образом, $P_{zx} = 0$. Заметим, что величина P_{zx} снабжена двумя индексами. Первый из них отвечает ориентации плоскости, а второй означает компоненту силы, лежащую в этой плоскости *).

Рассмотрим теперь простую неравновесную ситуацию, которая заключается в том, что средняя скорость \mathbf{u} нашей среды (т. е. макроскопическая скорость потока) неодинакова в разных ее точках. Для конкретности рассмотрим случай, когда компонента скорости u_x в направлении x не зависит от времени, но значение u_x зависит от z , т. е. $u_x = u_x(z)$. Такое положение может возникнуть, если

*) Величина $P_{\alpha\gamma}$ (где α и γ означают x, y или z) называется *тензором давления*.

среда заключена между двумя пластинами, находящимися на расстоянии L , причем пластина, для которой $z=0$, покоится, а пластина с $z=L$ движется в направлении x с постоянной скоростью u_0 (рис. 8.4). С хорошим приближением можно считать, что слои жидкости, непосредственно прилегающие к пластинам, имеют скорость пластин. Тогда слои среды между пластинами будут

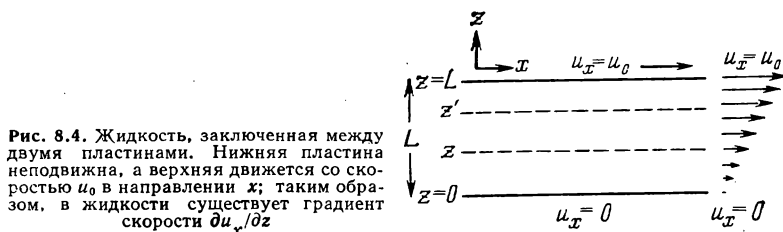


Рис. 8.4. Жидкость, заключенная между двумя пластинами. Нижняя пластина неподвижна, а верхняя движется со скоростью u_0 в направлении x ; таким образом, в жидкости существует градиент скорости $\partial u_x / \partial z$

иметь разные скорости u_x , меняющиеся от 0 до u_0 . В этом случае среда будет действовать на пластину с тангенциальной силой, стремящейся замедлить ее движение и восстановить равновесную ситуацию.

Очевидно, что, вообще, любой слой жидкости, расположенный в плоскости $z=\text{const}$, будет испытывать со стороны лежащей выше жидкости тангенциальное напряжение P_{zx} , т. е.

P_{zx} — средняя сила в направлении x , приходящаяся на единицу поверхности, с которой жидкость под плоскостью действует на жидкость над плоскостью. (13)

Мы уже видели, что в состоянии равновесия, когда $u_x(z)$ не зависит от z , сила $P_{zx}=0$. В нашем неравновесном случае, когда $\partial u_x / \partial z \neq 0$, следует ожидать, что P_{zx} будет некоторой функцией от производной u_x по z . Эта функция должна обращаться в нуль, когда u_x не зависит от z . Если производная $\partial u_x / \partial z$ достаточно мала, то первый член в разложении P_{zx} в ряд Тейлора может оказаться достаточно хорошим приближением. Тогда мы имеем линейную зависимость следующего вида:

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}. \quad (14)$$

Входящая в эту формулу постоянная η называется *вязкостью* нашей среды. Если с увеличением z величина $\partial u_x / \partial z$ возрастает, то среда, находящаяся под слоем z , будет замедлять среду, находящуюся над этим слоем, т. е. действовать на нее с силой, направленной по $-x$. Таким образом, если $\partial u_x / \partial z > 0$, то $P_{zx} < 0$. Чтобы сделать вязкость η положительной, в формулу (14) введен знак минус. Из (14) следует, что коэффициент η имеет в системе СГС размерность $\text{г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ *). Пропорциональность (14) между силой P_{zx} и градиентом скорости $\partial u_x / \partial z$ хорошо подтверждена эксперимен-

*) Эта комбинация единиц носит название *пуаза* по имени физика Пуазейля.

тально для большого числа жидкостей и газов при условии, что градиент скорости не слишком велик.

З а м е ч а н и е. Рассмотрим силы в различных сечениях z , действующие в направлении x в простых геометрических условиях рис. 8.4. Среда, расположенная ниже плоскости z , действует с силой P_{zx} на единицу поверхности среды выше z . Среда, расположенная между слоем z и любым другим слоем z' , движется без ускорения. Поэтому жидкость, расположенная выше z' , должна действовать с силой $-P_{zx}$ на единицу поверхности среды, расположенной ниже плоскости z' . По третьему закону Ньютона жидкость, расположенная ниже z' , действует с силой P_{zx} на единицу поверхности среды выше z' . Таким образом, в любом сечении, в том числе и на верхней пластине, действуют равные силы. Так как P_{zx} является не зависящей от z постоянной, из (14) следует, что $du_x/dz = \text{const}$, а именно

$$\frac{du_x}{dz} = \frac{u_0}{L}, \quad P_{zx} = -\eta \frac{u_0}{L}.$$

Вычисление вязкости для разреженного газа. В простом случае разреженного газа вязкость легко вычислить на основе молекулярного рассмотрения. Допустим, что средняя компонента скорости газа равна u_x (предположим, что эта скорость мала по сравнению со средней тепловой скоростью молекул) и что u_x зависит от z . Рассмотрим некоторую плоскость $z = \text{const}$. Какова молекулярная природа силы P_{zx} , действующей в плоскости z ? Чтобы дать хотя бы качественный ответ на этот вопрос, заметим, что молекулы над плоскостью z на рис. 8.4 имеют несколько большую скорость, чем молекулы, расположенные под ней. Когда движущиеся вверх и вниз молекулы пересекают плоскость z , они переносят с собой и x -компоненту импульса. При этом газ, расположенный ниже плоскости z , получает приращение x -компоненты импульса, так как проникающие сверху молекулы приносят с собой избыток x -компоненты импульса. Точно так же газ, расположенный над z , теряет свой импульс из-за того, что проникающие снизу молекулы приносят уменьшенную x -компоненту импульса. По второму закону Ньютона сила, действующая на систему, равна скорости изменения импульса системы. Поэтому сила, с которой газ под плоскостью действует на газ над плоскостью, равна изменению за единицу времени импульса газа над плоскостью, вызванному газом под плоскостью. Таким образом, сила P_{zx} из (13) равна

$$P_{zx} = \text{среднему возрастанию в единицу времени и на единицу поверхности площади } x\text{-компоненты импульса газа над плоскостью, вызванному переносом импульса молекулами, пересекающими эту плоскость.} \quad (15)$$

Поясняющее замечание. Чтобы пояснить механизм вязкости переносом импульса, приведем следующую аналогию. Пусть два железнодорожных вагона движутся рядом по параллельным путям, причем скорость одного вагона больше скорости другого. Представим себе, что грузчики из каждого вагона занимаются тем, что перебрасывают ящики с песком на соседний вагон. Это перебрасывание вызывает перенос импульса, при котором более медленный вагон будет испытывать ускорение, а более быстрый — замедление.

Чтобы оценить вязкость, допустим, что все молекулы газа движутся с одинаковой скоростью, равной их средней скорости \bar{v} . Одна треть из всех находящихся в единице объема n молекул имеют составляющие скорости, направленные вдоль оси z ; у половины этих молекул скорости направлены вдоль $+z$, а у другой половины вдоль $-z$. Рассмотрим плоскость, обозначенную буквой z (рис. 8.5). За единицу времени единицу площади поверхности этой плоскости пересечет $(1/6) n \bar{v}$ молекул снизу и $(1/6) n \bar{v}$ молекул сверху. Из определения среднего свободного пробега l следует, что молекулы, пришедшие снизу, испытали последнее столкновение на расстоянии l под плоскостью, а молекулы, пришедшие сверху, — на таком же расстоянии l над плоскостью. Так как средняя скорость $u_x = u_x(z)$ зависит от координаты z , то молекулы в плоскости $(z - l)$ будут иметь среднюю x -компоненту скорости $u_x(z - l)$. Каждая такая молекула с массой m переносит через плоскость среднюю x -компоненту импульса $mu_x(z - l)$. Мы приходим к следующему выводу *):

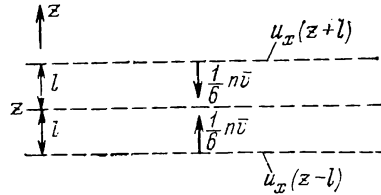


Рис. 8.5. Молекулы, пересекающие плоскость, переносят импульс

$$\left[\begin{array}{l} \text{Средняя } x\text{-компонента импульса, пе-} \\ \text{ренесенного в единицу времени через} \\ \text{единицу площади поверхности } z \text{ в} \\ \text{направлении снизу вверх,} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} [mu_x(z-l)]. \quad (16)$$

Точно так же, рассматривая молекулы, пересекающие плоскость сверху, где координата их последнего столкновения была $(l+z)$, мы можем написать:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Средняя } x\text{-компонента импульса,} \\ \text{перенесенного в единицу времени} \\ \text{через единицу площади поверхно-} \\ \text{сти } z \text{ в направлении сверху} \\ \text{вниз,} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} [mu_x(z+l)]. \quad (17)$$

Вычитая (17) из (16), мы получаем окончательное среднее значение x -компоненты импульса, перенесенного молекулами в единицу времени через единицу площади поверхности плоскости z , т. е. напряжение P_{zx} , определяемое в (15) или (13). Итак,

$$P_{zx} = \frac{1}{6} n \bar{v} mu_x(z-l) - \frac{1}{6} n \bar{v} mu_x(z+l) = \frac{1}{6} n \bar{v} m [u_x(z-l) - u_x(z+l)]. \quad (18)$$

Так как средняя длина свободного пробега l весьма мала (по сравнению с расстояниями, на которых градиент скорости du_x/dz ме-

*) Чтобы избежать путаницы, напомним, что символ $u_x(z-l)$ не означает произведение; это среднее значение скорости u_x в плоскости $(z-l)$.

няется заметным образом), мы можем с хорошим приближением записать так:

$$u_x(z+l) = u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z} l, \quad u_x(z-l) = u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z} l.$$

Таким образом,

$$P_{zx} = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left(-2 \frac{\partial u_x}{\partial z} l \right) \equiv -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}, \quad (19)$$

где

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} n \bar{v} m l.} \quad (20)$$

Из формулы (19) следует, что P_{zx} действительно пропорционально градиенту скорости $\partial u_x / \partial z$, что согласуется с (14). Кроме того, формула (20) выражает вязкость η через молекулярные параметры, характеризующие свойства газовых молекул.

Наши вычисления имели весьма упрощенный характер. Мы не пытались вычислять средние значения различных величин. Поэтому множителю $1/3$ в формуле (20) не следует придавать большого значения. Коэффициент пропорциональности, полученный при более тщательных расчетах, может иметь несколько другое значение. Заметим, однако, что полученная нами зависимость вязкости от молекулярных параметров n , m , \bar{v} и l должна быть верной.

Обсуждение. Из формулы (20) следует ряд интересных предсказаний. Найдя n из выражения (9),

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}, \quad (21)$$

и подставив его в (20), мы получим следующее выражение для η :

$$\eta = \frac{1}{3 \sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \bar{v}, \quad (22)$$

которое уже не содержит n . Приближенное значение \bar{v} можно получить из теоремы о равномерном распределении:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} kT, \quad \text{или} \quad \bar{v}_x^2 = \frac{kT}{m}.$$

Но

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2 = \frac{3kT}{m},$$

так как $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$ из соображений симметрии. В приближенных вычислениях этой главы мы можем не делать различия между средней скоростью \bar{v} и корнем из среднего квадрата скорости $(\bar{v}^2)^{1/2}$. Поэтому с достаточной степенью точности можно положить

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (23)$$

Независимо от точного значения коэффициента пропорциональности в (23), средняя скорость молекулы зависит только от температуры T , но не от n — числа молекул в единице объема. Таким образом, вязкость (22) оказывается не зависящей от n . При данной температуре T она не зависит также и от давления газа $\bar{p} = nkT$.

Мы получили замечательный результат, показывающий, что в ситуации, изображенной на рис. 8.4, тормозящая сила, с которой газ действует на движущуюся верхнюю пластину, будет одной и той же, независимо от того, равно ли давление газа между пластинами 1 мм или, например, 1000 мм рт. ст. На первый взгляд этот вывод кажется странным, так как интуиция подсказывает нам, что тангенциальная сила торможения в газе должна быть пропорциональна числу газовых молекул, переносящих импульс с одной пластины на другую. Следует, однако, иметь в виду, что при этом средняя длина свободного пробега уменьшается и молекулы переносят импульс с расстояния, составляющего только часть первоначального. Поэтому конечное значение перенесенного импульса остается неизменным. Независимость вязкости η газа от плотности (при постоянной температуре) была предсказана Максвеллом в 1860 г. и экспериментально подтверждена им же.

Очевидно, что этот результат не может оставаться справедливым для произвольно большого интервала изменения плотности газа. Действительно, при выводе формулы (20) мы сделали два допущения:

1. Мы предполагали, что газ достаточно разрежен для того, чтобы можно было полностью пренебречь одновременным столкновением трех или большего числа молекул. Мы ограничились рассмотрением двух молекул. Это ограничение допустимо, если плотность молекул достаточно мала, т. е.

$$l \gg d, \quad (24)$$

где величина $d \sim \sigma^{1/2}$ характеризует диаметр молекулы.

2. С другой стороны, мы предполагали, что газ достаточно плотен, так что молекулы гораздо чаще сталкиваются друг с другом, чем со стенками сосуда. Это предположение означает, что n настолько велико, что

$$l \ll L, \quad (25)$$

где L — наименьший линейный размер сосуда. (Например, на рис. 8.4 L — расстояние между пластинами.) В предельном случае полного вакуума ($n \rightarrow 0$) тангенциальная сила, действующая на движущуюся пластину (рис. 8.4), должна исчезнуть, так как в этом случае нет газа, который переносил бы импульс. Если n настолько мало, что условие (25) не выполняется, вязкость должна уменьшиться и стремиться к нулю по мере дальнейшего уменьшения n . Действительно, если средняя длина свободного пробега (21), связанная со столкновением с другими молекулами, становится больше размера сосуда L , молекула будет преимущественно сталкиваться со стенками сосуда, а не с другими молекулами. Эффективное значение средней длины свободного пробега молекулы в этих условиях

становится приблизительно равным L (величина l больше не зависит от числа молекул газа в сосуде) и вязкость η в (22) оказывается пропорциональной плотности n .

Заметим, однако, что область плотностей, где условия (24) и (25) удовлетворяются одновременно, весьма велика. Действительно, в обычных макроскопических опытах $L \gg d$. Таким образом, вязкость газа η не зависит от давления в весьма значительном интервале давлений.

Обсудим теперь зависимость вязкости η от температуры. Если молекулы похожи на твердые шары, то поперечное сечение σ , определяемое равенством (2), будет числом, не зависящим от T . В этом случае из (22) следует, что η зависит от температуры так же, как и \bar{v} , т. е.

$$\eta \propto T^{1/2}. \quad (26)$$

В общем случае оказывается, что σ зависит от средней относительной скорости \bar{V} молекул. Так как $\bar{V} \propto T^{1/2}$, то σ оказывается зависящим от температуры. В результате зависимость η от температуры оказывается более сильной, чем в (26): η приблизительно пропорционально $T^{0.7}$. Качественное объяснение такой зависимости заключается в том, что, кроме больших и короткодействующих сил отталкивания, между молекулами действуют проявляющиеся на относительно больших расстояниях слабые силы притяжения. Эти силы увеличивают вероятность рассеяния молекулы, но с увеличением температуры эффективность действия этих сил уменьшается, так как средняя скорость молекул возрастает и те же силы вызывают меньшее отклонение. Поэтому поперечное сечение рассеяния несколько *уменьшается* с увеличением температуры и соответственно вязкость η , которая в модели твердых шаров пропорциональна $T^{1/2}/\sigma$, в действительности возрастает с температурой *быстрее*, чем $T^{1/2}$.

Обратим внимание на то, что с увеличением температуры вязкость газа *растет*, в отличие от вязкости жидкости, *уменьшающейся* с увеличением температуры. Причиной такого различия является близость молекул жидкости: передача импульса через данную плоскость в жидкости происходит не только из-за перехода молекул, но и благодаря непосредственному взаимодействию молекул, находящихся по обе стороны плоскости.

В заключение оценим порядок величины η для обычного газа при комнатной температуре. Для азота N_2 $m=28/(6 \cdot 10^{23})=4,7 \times 10^{-23}$ г, и средний импульс молекулы азота при комнатной температуре $T=300$ К равен $m\bar{v} \approx \sqrt{3mkT} = 2,4 \cdot 10^{-18}$ г·см·с⁻¹. Диаметр молекулы азота близок к $d \sim 2 \cdot 10^{-8}$ см, откуда, $\sigma \sim \pi d^2 \approx 1,2 \cdot 10^{-15}$ см². Из (22) получаем следующую оценку для η :

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{m\bar{v}}{\sqrt{2} \sigma} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Для сравнения укажем, что измеренное значение вязкости η азота при комнатной температуре 300 К равно $1,78 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻¹·с⁻¹.

Подставляя (23) в (22), мы получим приближенное выражение для вязкости:

$$\eta \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}. \quad (27)$$

8.3. Теплопроводность и перенос энергии

Определение теплопроводности. Рассмотрим вещество, в котором распределение температуры не является однородным. Допустим, например, что температура зависит от координаты z , так что $T=T(z)$. Наше вещество не находится, таким образом, в равновесном состоянии, и стремление к достижению равновесия проявится в существовании потока тепла, направленного от участков вещества, обладающих высокой температурой, к участкам с низкой температурой. Рассмотрим плоскость $z=\text{const}$, где $T=T(z)$ (рис. 8.6). Нас будет интересовать следующая величина:

Q_z — количество теплоты, перенесенное в единицу времени через единицу площади поверхности в направлении $+z$. (28)

Величина Q_z называется *плотностью потока тепла* в направлении оси z . Если температура однородна, $Q_z=0$. В противном случае рассуждения, аналогичные тем, которые мы провели при рассмотрении вязкости, приводят к тому, что величина Q_z должна быть (в хорошем приближении) пропорциональна градиенту температуры $\partial T/\partial z$, если этот градиент не слишком велик. Мы имеем, таким образом,

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (29)$$

Величина κ называется *теплопроводностью* рассматриваемого вещества. Так как тепло течет от областей с высокой температурой к области с более низкой температурой, то $Q_z < 0$, если $\partial T/\partial z > 0$. Для того чтобы величина κ была положительной, в (29) стоит знак минус. Выражение (29) справедливо практически во всех газах, жидкостях и однородных твердых телах.

Вычисление теплопроводности разреженного газа. В простом случае разреженного газа теплопроводность может быть вычислена с помощью того же упрощенного молекулярного рассмотрения, использованного нами при изучении вязкости газа. Рассмотрим в газе плоскость $z=\text{const}$, где $T=T(z)$ (рис. 8.7). Механизм

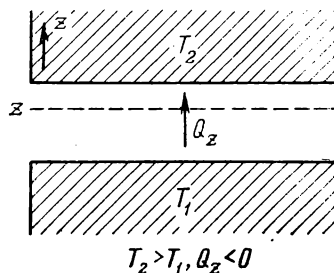


Рис. 8.6. Вещество, находящееся в тепловом контакте с двумя телами, термодинамическая температура которых равна T_1 и T_2 . Если $T_2 > T_1$, тепло течет в направлении $-z$, от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой, таким образом, величина Q_z отрицательна

переноса тепла заключается в том, что молекулы газа пересекают плоскость сверху и снизу. Если $\partial T/\partial z > 0$, то средняя энергия $\bar{\epsilon}(T)$ молекул, приходящих снизу, меньше чем $\bar{\epsilon}(T)$ у молекул, пересекающих плоскость сверху. В результате возникнет перенос энергии из области над плоскостью в область под ней. Как и при расчете вязкости, мы можем написать, что за единицу времени через единицу поверхности сверху вниз пройдет около $(1/6) n\bar{v}$ молекул *).

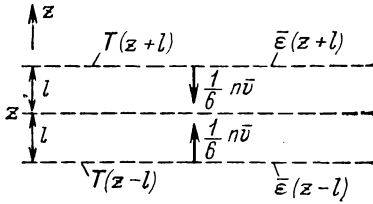


Рис. 8.7. Молекулы, пересекающие плоскость, переносят энергию

Здесь n — число молекул в единице объема вблизи плоскости z , а \bar{v} — средняя скорость молекул. Молекулы, пересекающие плоскость z снизу, испытали последнее столкновение в среднем на расстоянии l от плоскости. Но температура T зависит от z , а средняя энергия $\bar{\epsilon}$ от температуры, поэтому средняя энергия молекул $\bar{\epsilon}$ зависит от координаты z , т. е. $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(z)$. Молекулы, пересекающие плоскость z снизу, переносят среднюю энергию $\bar{\epsilon}(z-l)$, так как мы считаем, что последнее столкновение имело координату $z-l$. Таким образом,

[средняя энергия, перенесенная в единицу времени через единицу площади поверхности z в направлении снизу вверх,

$$]= \frac{1}{6} n \bar{v} \bar{\epsilon}(z-l). \quad (30)$$

Аналогично, рассматривая молекулы, приходящие сверху, где последнему столкновению отвечает координата $z+l$, мы имеем:

$$[\text{средняя энергия, перенесенная в единицу времени через единицу площади поверхности } z \text{ в направлении сверху вниз,}] = \frac{1}{6} n \bar{v} \bar{\epsilon}(z+l). \quad (31)$$

Вычитая (31) из (30), мы получаем результирующий поток энергии Q_z через единицу площади поверхности $z = \text{const}$ в направлении снизу вверх:

$$\begin{aligned} Q_z &= \frac{1}{6} n \bar{v} [\bar{\epsilon}(z-l) - \bar{\epsilon}(z+l)] = \\ &= \frac{1}{6} n \bar{v} \left[\left\{ \bar{\epsilon}(z) - l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right\} - \left\{ \bar{\epsilon}(z) + l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right\} \right] = \\ &= \frac{1}{6} n \bar{v} \left[-2l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} \right] = -\frac{1}{3} n \bar{v} l \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned} \quad (32)$$

*) Теплопроводность газа изучается нами в стационарных условиях, когда конвективное движение отсутствует. Поэтому поток молекул, пересекающих поверхность с одного направления, равен потоку молекул с противоположного направления, и в нашем элементарном рассмотрении мы можем считать, что произведение $n\bar{v}$ постоянно. Таким образом, мы пренебрегаем небольшим различием в значениях n и \bar{v} над и под плоскостью, вызванным существованием градиента температуры.

так как $\bar{\epsilon}$ зависит от z через температуру T . Введем обозначение:

$$c \equiv \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}. \quad (33)$$

Величина c означает теплоемкость (при постоянном объеме), отнесенную к одной молекуле. Теперь (32) принимает следующий вид:

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (34)$$

где

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} c l.} \quad (35)$$

Из (34) следует, что Q_z пропорционально градиенту температуры [см. (29)], а (35) выражает теплопроводность κ газа через основные молекулярные величины.

Обсуждение. Коэффициент $1/3$ в формуле (35) получен в результате приближенных вычислений и не заслуживает большого доверия. Формула (35) дает, однако, правильную зависимость κ от всех параметров, имеющих существенное значение. Так как $l \propto n^{-1}$, то плотность опять исчезает. Воспользовавшись (21), мы получаем выражение для κ :

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{c}{\sigma} \bar{v}. \quad (36)$$

Таким образом, при заданной температуре теплопроводность *не зависит* от давления газа. Этот результат имеет то же объяснение, что и аналогичное свойство вязкости. Он справедлив в области давлений, где средняя длина свободного пробега молекулы удовлетворяет условию $d \ll l \ll L$ (здесь d — диаметр молекулы и L — наименьший размер сосуда).

Для одноатомного газа из теоремы о равномерном распределении следует $\bar{\epsilon} = (3/2)kT$, поэтому теплоемкость, отнесенная к одной молекуле, равна $c = (3/2)k$.

Применим выражение (36) к молекулам, которые ведут себя подобно твердым шарам. Так как $\bar{v} \propto T^{1/2}$, а c от температуры не зависит, мы получаем, что теплопроводность κ пропорциональна квадратному корню из термодинамической температуры:

$$\kappa \propto T^{1/2}. \quad (37)$$

В действительности σ несколько меняется с температурой. Мы обсуждали этот вопрос в предыдущем параграфе при рассмотрении вязкости. В результате κ меняется с температурой более быстро, чем это следует из (37).

С помощью (36) легко оценить порядок теплопроводности κ для газа при комнатной температуре. Заметим, что измеренное на опыте значение теплопроводности аргона при 273 К равно $\kappa = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Используя выражение (23) для \bar{v} , мы получим из (35) следующее приближенное выражение для теплопроводности:

$$\kappa \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{c}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (38)$$

Сравнивая выражения (20) и (35) для вязкости η и теплопроводности κ , мы видим, что их отношение равно

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m}. \quad (39)$$

После умножения числителя и знаменателя (39) на постоянную Авогадро N_A мы получаем

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_V}{\mu},$$

где $c_V = N_A c$ — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме, а $\mu = N_A m$ — молярная масса газа. Таким образом, между двумя коэффициентами переноса κ и η существует весьма простое соотношение, которое легко проверить на опыте. Такая проверка показала, что отношение $(\kappa/\eta)(c/m)^{-1}$ лежит в пределах 1,3—2,5, но не равно единице, как это следует из (39). Имея в виду, что наши оценки η и κ были получены с помощью весьма приближенных методов, мы можем быть вполне удовлетворены такой степенью согласия между теорией и экспериментом. Действительно, часть обнаруженного расхождения объясняется тем, что в своих рассуждениях мы не принимали во внимание распределения молекул по скоростям, а оперировали со средними величинами. В действительности быстрые молекулы пересекают плоскость чаще, чем медленные. В случае теплопроводности эти быстрые молекулы переносят больше кинетической энергии, но в случае вязкости с ними не связан перенос большего числа x -компоненты импульса. Поэтому отношение κ/η действительно должно быть несколько больше, чем следует из (39).

8.4. Самодиффузия и перенос молекул

Определение самодиффузии. Рассмотрим вещество, состоящее из одинаковых молекул, но предположим, что часть этих молекул каким-то образом помечена. Например, ядра меченых молекул могут быть радиоактивными. Пусть n_1 — число таких молекул в единице объема. В состоянии равновесия меченые молекулы равномерно распределены по всему доступному объему и, таким образом, n_1 не зависит от координат. Допустим, однако, что распределение не является однородным и n_1 зависит от координат. Пусть n_1 зависит только от координаты z , так что $n_1 = n_1(z)$. (При этом предполагается, что полное число n молекул в единице объема остается постоянным, так что результирующее перемещение молекул вещества отсутствует.) Такое состояние не является равновесным.

Меченые молекулы будут перемещаться в сосуде таким образом, чтобы достичь равновесного состояния, когда они будут равномерно распределены по всему объему. Рассмотрим плоскость $z=\text{const}$ и обозначим *плотность потока* меченых молекул через J_z . Под величиной J_z мы понимаем следующее:

$$J_z \equiv \text{среднее число меченых молекул, пересекающих в единицу времени единицу площади поверхности в направлении } +z. \quad (40)$$

Если n_1 не зависит от координаты (однородное распределение), то $J_z=0$. Если n_1 неоднородно, мы можем ожидать, что величина J_z с хорошим приближением будет пропорциональна градиенту концентрации меченых молекул.

Мы можем, таким образом, написать

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}. \quad (41)$$

Коэффициент пропорциональности D называется *самодиффузией* вещества. Если $\partial n_1 / \partial z > 0$, то поток частиц течет в направлении $-z$, т. е. $J_z < 0$. Поэтому, чтобы сделать диффузию D величиной положительной, в формуле (41) поставлен знак минус. Эта формула достаточно хорошо описывает самодиффузию молекул в газах, жидкостях и изотропных твердых телах *).

Уравнение диффузии. Покажем с помощью формулы (41), что величина n_1 удовлетворяет простому дифференциальному уравнению.

Рассмотрим одномерную задачу.

Пусть $n_1(z, t)$ есть среднее число меченых молекул в единице объема, находящихся в момент времени t вблизи z . Рассмотрим слой вещества толщиной dz и площадью A (рис. 8.8). Так как полное число меченых молекул остается постоянным, мы можем утверждать, что увеличение в единицу времени числа меченых молекул в слое должно быть равно числу меченых молекул, входящих в слой в единицу времени через площадь A , минус число меченых молекул, покидающих слой в единицу времени через площадь A . Запишем это утверждение в виде формулы

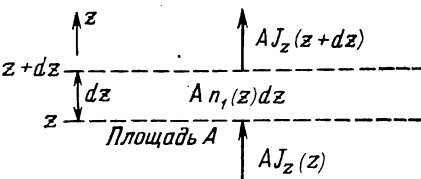


Рис. 8.8. Схема, иллюстрирующая сохранение числа меченых молекул при диффузии

Рис. 8.8. Схема, иллюстрирующая сохранение числа меченых молекул при диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_1 A dz) = A J_z(z) - A J_z(z + dz).$$

Таким образом,

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} dz = J_z(z) - \left[J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right], \quad \text{или} \quad \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z}. \quad (42)$$

*) Мы говорим о *самодиффузии*, если «меченые» молекулы ничем кроме отметки не отличаются от остальных молекул среды. Более общим и более сложным случаем диффузии является диффузия различных молекул, например диффузия гелиевых молекул в аргоне.

Эта формула является выражением того факта, что полное число меченых молекул не меняется. Воспользовавшись формулой (41), мы получим

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}. \quad (43)$$

Это и есть уравнение в частных производных (так называемое *уравнение диффузии*), которому удовлетворяет величина $n_1(z, t)$.

Вычисление самодиффузии в разреженном газе. В простом случае разреженного газа самодиффузию можно получить с помощью тех же соображений, опирающихся на понятие о средней длине свободного пробега, которые были нами использованы при рассмотрении вязкости и теплопроводности. Рассмотрим в газе некоторую плоскость $z = \text{const}$ (рис. 8.9). Так как $n_1 = n_1(z)$, то среднее число молекул, пересекающих единицу площади в направлении

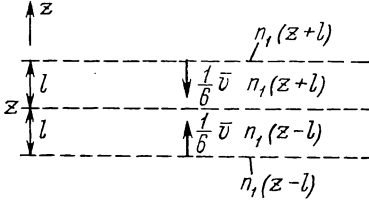


Рис. 8.9. Перенос меченых молекул через плоскость

снизу, равно $(1/6)\bar{v}n_1(z-l)$, а в противоположном направлении $(1/6)\bar{v}n_1(z+l)$. Поэтому результирующий поток молекул через единичную площадь поверхности в направлении $+z$ равен

$$J_z = \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z-l) - \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z+l) = \frac{1}{6}\bar{v}[n_1(z-l) - n_1(z+l)] = \frac{1}{6}\bar{v}\left[-2\frac{\partial n_1}{\partial z}l\right] = -D\frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad (44)$$

где

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}l. \quad (45)$$

Из (44) следует, что поток J_z пропорционален градиенту концентрации, что согласуется с общей формулой (41). Выражение (45) дает приближенное значение самодиффузии, выраженное через основные молекулярные величины. Используя (10) и (23):

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}\frac{kT}{p}, \quad \bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

мы получим зависимость самодиффузии D от температуры и давления:

$$D \approx \frac{1}{\sqrt{6}}\frac{1}{p\sigma}\sqrt{\frac{(kT)^3}{m}}. \quad (46)$$

Таким образом, самодиффузия оказывается зависящей от давления. При заданной температуре T

$$D \propto \frac{1}{n} \propto \frac{1}{p}. \quad (47)$$

При заданном давлении

$$D \propto T^{3/2}, \quad (48)$$

если молекулы можно считать твердыми шарами, сечение которых не зависит от температуры.

Из (45) легко получить порядок величины D при комнатной температуре и атмосферном давлении: $D \approx (1/3)\bar{v}l \sim (1/3)(5 \cdot 10^4)(3 \times 10^{-5}) \sim 0,5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Измеренное на опыте значение D для азота N_2 при $T=273 \text{ К}$ и атмосферном давлении равно $0,185 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Сравнивая (45) с выражением для вязкости, мы получаем

$$D/\eta = 1/nm = 1/\rho, \quad (49)$$

где ρ — массовая плотность газа. Опыт дает для отношения $D\rho/\eta$ значения, лежащие в области 1,3—1,5 вместо 1, следующей из (49). Имея в виду приближенный характер наших вычислений, такое согласие между опытом и теорией следует считать вполне удовлетворительным.

Диффузия как задача о случайном блуждании. Предположим,

что в начальный момент времени t вблизи плоскости $z=0$ находится N_1 меченых молекул. Эти молекулы будут с течением времени диффундировать и распространяться на все увеличивающуюся часть пространства, как это показано на рис. 8.10. Число $n_1(z, t)$ молекул в единице объема в любой точке z и в любой момент времени t может быть получено в результате решения уравнения диффузии (43). Другой подход к этой задаче заключается в том, что мы рассматриваем процесс диффузии как случайное блуждание меченых молекул. При этом, применив рассуждения, изложенные в гл. 2, мы немедленно получим основные свойства процесса диффузии. Предположим, что смещения меченой молекулы после каждого столкновения статистически независимы, и обозначим через s_i z -компоненту i -го смещения молекулы. Если молекула начинает движение с $z=0$, то z -компонента ее положения после i -го смещения равна

$$z = \sum_{i=1}^N s_i. \quad (50)$$

Так как смещения молекулы случайны, то среднее значение смещения равно нулю: $\bar{z}=0$. Аналогично (2.49), мы получаем из (50) величину дисперсии:

$$\bar{z}^2 = \sum_i \bar{s}_i^2 + \sum_{i \neq j} \sum_i \bar{s}_i s_j. \quad (51)$$

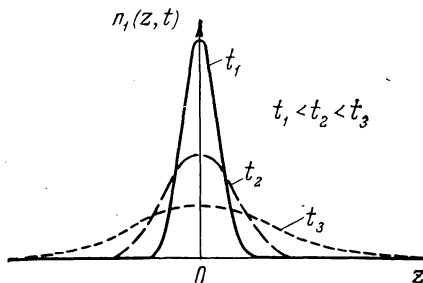


Рис. 8.10. Число $n_1(z, t)$ меченых молекул в единице объема как функция координаты z в различные моменты времени. При $t=0$ молекулы расположены вблизи плоскости $z=0$. Поверхность под всеми кривыми одна и та же и равна полному числу N_1 меченых молекул

Смещения статистически независимы, поэтому $\overline{s_i s_j} = \overline{s_i} \overline{s_j} = 0$ и (51) принимает вид

$$\overline{z^2} = N \overline{s^2}. \quad (52)$$

Если скорость молекулы v , то z -компонента ее смещения за время t' равна $v_z t'$. Средний квадрат смещения за среднее время смещения τ равен

$$\overline{s^2} \approx \overline{v_z^2} \tau^2 = \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau^2. \quad (53)$$

Мы считали, что $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_z^2}$, так как $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ из соображений симметрии. Далее, полное число смещений, совершаемых молекулой за время t , приблизительно равно t/τ . Теперь из (53) мы получаем приближенное значение среднего квадрата смещения меченой молекулы

$$\overline{z^2} \approx \frac{t}{\tau} \left(\frac{1}{3} \overline{v^2} \tau^2 \right) = \left(\frac{1}{3} \overline{v^2} \tau \right) t. \quad (54)$$

Ширина кривых на рис. 8.10 характеризуется квадратным корнем из $\overline{z^2}$, т. е. стандартным отклонением

$$\Delta_z = (\overline{z^2})^{1/2} \propto t^{1/2}.$$

Эта величина дает представление о том, как далеко «расползаются» молекулы, в начальный момент времени находившиеся у плоскости $z=0$. Она пропорциональна $N^{1/2}$ или $t^{1/2}$. Полученный результат отражает статистический характер процесса диффузии. Можно показать, что формула (54) находится в согласии с выводами, следующими из уравнения диффузии (43), и со значением диффузии (45).

8.5. Электропроводность и перенос заряда

Рассмотрим систему (жидкость, твердое тело или газ), содержащую заряженные частицы, которые могут свободно перемещаться. Если приложить в направлении z слабое однородное электрическое поле \mathcal{E} , то возникнет неравновесная ситуация и в результате в направлении z будет течь ток. Рассмотрим некоторую плоскость $z = \text{const}$ и определим плотность тока j_z :

$$j_z = \text{средний электрический заряд, пересекающий в единицу времени единицу площади поверхности плоскости в направлении } +z. \quad (55)$$

Плотность тока в состоянии равновесия, когда $\mathcal{E} = 0$, равна нулю, так как на заряженные частицы не действуют внешние силы. При достаточно малом электрическом поле можно ожидать следующей связи между плотностью тока и электрическим полем:

$$j_z = \sigma_e \mathcal{E}. \quad (56)$$

Коэффициент пропорциональности σ_e называется удельной *электрической проводимостью* системы, а формула (56) выражает собой *закон Ома* *).

Рассмотрим теперь разреженный газ, состоящий из частиц с массой m и зарядом q , которые взаимодействуют с некоторой другой системой частиц. Результатом такого взаимодействия может быть рассеяние заряженных частиц. Простым примером двух таких систем является относительно небольшое число ионов (или электронов), находящихся в газе, где эти ионы рассеиваются главным образом в столкновениях с нейтральными молекулами газа. В качестве другого примера можно рассмотреть электроны в металле, где они рассеиваются колеблющимися атомами решетки металла или атомами примесей **). Электрическое поле \mathcal{E} , приложенное в направлении $+z$, вызывает появление z -компоненты у средней скорости заряженных частиц. Среднее число таких частиц, пересекающих единицу поверхности (в направлении, перпендикулярном к оси z) за единицу времени, равно $n\bar{v}_z$, где n — среднее число заряженных частиц в единице объема. Так как каждая частица переносит заряд q , мы получаем

$$j_z = nq\bar{v}_z. \quad (57)$$

Остается только вычислить \bar{v}_z . Начнем измерение времени с момента последнего столкновения, для которого $t=0$. Уравнение движения частицы между этим и следующим столкновением имеет вид

$$m \frac{dv_z}{dt} = q\mathcal{E},$$

откуда следует, что

$$v_z = \frac{q\mathcal{E}}{m} t + v_z(0). \quad (58)$$

Чтобы вычислить среднее значение \bar{v}_z , сначала усредним (58) по всем возможным скоростям $v_z(0)$ частицы немедленно после столкновения, а затем произведем усреднение по всем временам t пролета частицы до следующего столкновения. Мы допускаем, что результатом каждого столкновения является возвращение частицы в равновесное состояние; таким образом, после столкновения все направления скорости v равновероятны и $\bar{v}_z(0)=0$, независимо от истории поведения частицы до этого столкновения ***). Среднее

*) Не смешивайте обозначение удельной электрической проводимости с обозначением поперечного сечения рассеяния σ .

**) Случай электронов в металле характерен некоторыми особенностями, так как электроны не обладают максвелловским распределением скоростей (это было показано в конце п. 6.3). Они подчиняются так называемому *распределению Ферми — Дирака*, которое следует из строгого квантовомеханического рассмотрения электронного газа.

***) Можно ожидать, что это приближение окажется очень хорошим, если заряженная частица испытывает столкновение с частицами значительно большей массы. В противном случае после каждого столкновения у заряженной частицы остается некоторая «память» о компоненте скорости, которой она обладала до этого столкновения. Мы пренебрегаем всеми поправками, связанными с такими эффектами «памяти».

значение времени между двумя последовательными столкновениями равно, по определению, среднему времени свободного пробега τ , и усредненное значение (58) равно

$$\bar{v}_z = \frac{q\mathcal{E}}{m} \tau. \quad (59)$$

Выражение (57) для плотности тока принимает вид

$$j_z = \sigma_e \mathcal{E}, \quad (60)$$

где

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{m} \tau. \quad (61)$$

Мы получили, что j_z действительно пропорционально \mathcal{E} , как следует из (56). Формула (61) дает значение удельной электрической проводимости, выраженное через молекулярные параметры, характеризующие газ. Формула (61) имеет общее значение, сохраняющееся даже для электронов в металле.

Если проводимость создается небольшим числом находящихся в газе ионов, то столкновения, ограничивающие свободное движение ионов, происходят главным образом с нейтральными молекулами газа *). Обозначим через σ полное поперечное сечение рассеяния иона молекулой и предположим, что в единице объема находится n_1 молекул с массой $m_1 \gg m$. В этом случае тепловая скорость ионов будет намного больше тепловой скорости молекул и среднее значение относительной скорости иона — молекулы будет приблизительно равна средней скорости иона \bar{v} . Поэтому среднее время свободного пробега иона согласно (4) будет равно

$$\tau = \frac{1}{n_1 \sigma \bar{v}}.$$

Если воспользоваться выражением (23) для \bar{v} , то из (61) следует:

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{n_1 m \sigma \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{nq^2}{n_1 \sigma \sqrt{mkT}}. \quad (62)$$

Сводка определений

Среднее время свободного пробега. Среднее время движения молекулы между двумя столкновениями.

Средняя длина свободного пробега. Среднее расстояние между двумя столкновениями молекулы.

*) Даже если столкновения между двумя одинаковыми ионами происходили бы часто, они не повлияли бы на электрическую проводимость. Причина заключается в том, что в каждом таком столкновении сохраняется полный импульс сталкивающихся ионов. Если ионы идентичны, то их массы равны и векторная сумма скоростей обоих ионов не изменяется от столкновения. Так как оба иона несут одинаковые заряды, столкновение не меняет общего тока, переносимого обоими ионами.

Полное поперечное сечение рассеяния. Эффективная площадь поверхности, определяющая вероятность того, что молекула, сталкивающаяся с другой молекулой, будет рассеяна.

Напряжение. Сила, приходящаяся на единицу площади поверхности.

Вязкость. Вязкость определяется равенством

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z},$$

которое связывает напряжение P_{zx} в движущейся среде с градиентом скорости потока u_x .

Теплопроводность. Теплопроводность κ определяется равенством

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z},$$

которое связывает плотность потока тепла Q_z с градиентом температуры T .

Самодиффузия. Самодиффузия D определяется равенством

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z},$$

которое связывает плотность потока J_z меченых частиц с градиентом их концентрации n_1 .

Удельная электрическая проводимость. Удельная электрическая проводимость σ_e определяется равенством

$$j_z = \sigma_e \mathcal{E},$$

которое связывает плотность тока j_z с электрическим полем \mathcal{E} (т. е. с градиентом электрического потенциала).

Основные формулы

Средняя длина пробега

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}.$$

Задачи

8.1. *Бросание монеты.* Рассмотрим бросание монеты, для которой вероятность выпадеть любой из сторон равна $1/2$.

б) Чему равно среднее число бросаний монеты до ближайшего выпадения «решки»? Ответ. 2.

б) Чему равно это среднее число бросаний после последнего появления «решки»? Ответ. 2.

в) Предположим, что в предыдущем бросании выпала «решка». Как эта информация изменяет ответ на вопрос а)? Ответ. Не действует.

8.2. *Аналогия между рассуждениями о времени пробега и предыдущей задачей.* Рассмотрим газ, для которого среднее время свободного пробега молекулы равно τ . Будем рассматривать определенную молекулу в некоторый момент времени.

а) Чему равно среднее время движения этой молекулы до ближайшего столкновения? Ответ. τ .

б) Чему равно среднее время движения этой молекулы после последнего столкновения? Ответ. τ .

в) Допустим, что молекула только что испытала последнее столкновение. Как эта информация изменяет ответ на вопрос а)? Ответ. Не действует.

8.3. *Среднее время пробега и время между столкновениями.* Ион с зарядом q и массой m находится в газе и испытывает действие электрического поля, направленного по оси z . Рассмотрим для упрощения следующую модель: после столкновения

вения ион начинает движение вдоль оси z с начальной нулевой скоростью и движется с ускорением $a=q\mathcal{E}/m$ в течение определенного времени t_c . Следующее столкновение приводит к остановке иона, и процесс ускорения начинается сначала. На рис. 8.11 показана зависимость скорости иона от времени для нашей модели.

а) Рассмотрим ансамбль таких ионов в произвольный момент времени. Чему равно среднее время τ до следующего столкновения иона? Выразите ответ через время t_c между последовательными столкновениями. О т в е т. $t_c/2$.

б) Чему равно среднее время, прошедшее от предыдущего столкновения? Выразите ответ через t_c . О т в е т. $t_c/2$.

в) Чему равна максимальная скорость, приобретаемая ионом? Чему равна его средняя скорость \bar{v} ? Выразите ответ через t_c и через среднее время τ (вопрос а). Сравните ваш ответ с (59). Ответ. at_c . $at_c/2 = a\tau$.

г) Чему равно расстояние S , которое ион проходит за время t ? Определите среднюю скорость иона \bar{v} как S/t_c . Чему равна в этом случае величина \bar{v} ? Выразите ответ через t_c и через τ . Сравните результат с ответом в). О т в е т. $at_c^2/2$. $at_c/2 = a\tau$.

8.4. Падение капель, опыт Милликена. Опыт Милликена, в котором впервые был измерен заряд электрона, заключается в сравнении электрической силы,

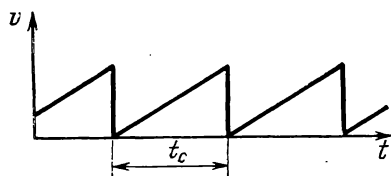


Рис. 8.11. Зависимость скорости от времени для простой модели движения иона в газе

действующей на малую заряженную каплю масла, с силой тяжести. Этот опыт требует определения массы капли, что можно сделать, наблюдая падение капли (с постоянной скоростью) в условиях, когда сила тяжести скомпенсирована силой трения, действующей на каплю благодаря вязкости окружающего воздуха. (Воздух находится при атмосферном давлении, так что средний пробег молекул воздуха во много раз меньше диаметра капли.)

Конечная (постоянная) скорость падения масляной капли обратно пропорциональна вязкости воздуха. Пусть температура воздуха возрастает. Будет ли при этом конечная скорость капли возрастать, уменьшаться или оставаться постоянной? Что произойдет при возрастании атмосферного давления? О т в е т. Конечная скорость капли будет уменьшаться.

8.5. Вискозиметр (измеритель вязкости) с вращающимся цилиндром. Необходимо измерить вязкость η воздуха при комнатной температуре. Для этого предполагают использовать вискозиметр, состоящий из неподвижного внутреннего цилиндра (радиус R , длина L), поддерживаемого закручивающейся нитью, и внешнего цилиндра (его радиус $R+\delta$), медленно вращающегося с угловой скоростью ω (рис. 8.12). Узкая область между цилиндрами толщиной δ ($\delta \ll R$) заполнена воздухом, и мы измеряем момент кручения G , действующий на внутренний цилиндр.

а) Выразите момент кручения, действующий на внутренний цилиндр, через η и параметры установки. О т в е т. $2\pi\eta R^3 L \omega / \delta$.

б) Пусть для создания противодействующего момента используется кварцевая нить. Чтобы определить диаметр подходящей нити, воспользуемся известным значением вязкости и вычислим момент кручения, возникающий в приборе. Зададимся следующими параметрами прибора: $R=2$ см, $\delta=0,1$ см, $L=15$ см и $\omega=2\pi$ рад/с. О т в е т. ≈ 25 дин·см.

8.6. Оценка вязкости газообразного аргона. Оцените вязкость η аргона (Ar) при 25°C и атмосферном давлении. Примите для определения размеров атома аргона, что при низкой температуре они являются твердыми шарами, касающимися друг друга в твердом азоте. Изучение дифракции рентгеновского излучения показало, что твердый азот обладает гранецентрированной кристаллической решеткой. Это значит, что атомы Ar занимают вершины и центр приставленных вплотную друг к другу кубов. Плотность твердого аргона равна $1,65$ г/см³, его атомная масса $39,9$. Сравните вашу оценку с экспериментальным значением $\eta=2,27 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻¹·с⁻¹. О т в е т. $1,4 \cdot 10^{-4}$ г·см⁻¹·с⁻¹.

8.7. Влияние рассеяния, эффективное сечение которого зависит от скорости. Предположим, что молекулы газа взаимодействуют с радиальной силой F , которая следующим образом зависит от расстояния между молекулами: $F = CR^{-s}$, где s — целое положительное число, а C — постоянная.

а) Найдите, воспользовавшись соображениями размерности, зависимость полного эффективного сечения σ рассеяния молекул от их относительной скорости V . Величина σ может зависеть от V , массы молекулы m и константы C (в классическом приближении). Ответ. $\sigma \sim V^{-4/(s-1)}$.

б) Как будет зависеть от температуры T вязкость η ?

8.8. Вакуум, необходимый для достижения термической изоляции. Рассмотрим сосуд Дьюара цилиндрической формы, имеющий обычное устройство, показанное на рис. 5.3. Нагруженный диаметр внутреннего цилиндра равен 10 см, внутренний диаметр внешнего цилиндра 10,6 см. Сосуд наполнен смесью льда и воды; температура окружающей среды равна комнатной, т. е. около 25°C .

а) Предположим, что в пространстве между цилиндрами находится гелий (He) при атмосферном давлении. Оцените поток тепла (в Вт на см высоты сосуда), вызванный теплопроводностью газа (радиус атома He можно считать близким к 10^{-8} см). Ответ. 1,4 Вт/см.

б) Оцените, до какого значения (в мм рт. ст.) нужно уменьшить давление газа между стенками сосуда, чтобы поток тепла, вызванный теплопроводностью, упал в 10 раз по сравнению с а)? Ответ. $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

8.9. Сравнение коэффициентов переноса. Обозначим вязкость гелия (He) и аргона (Ar) при $T = 273$ К и одной атмосфере через η_1 и η_2 , а атомные массы этих одноатомных газов — через μ_1 и μ_2 соответственно.

а) Чему равно отношение полных эффективных сечений рассеяния σ_2/σ_1 атомов аргона на аргоне (Ar—Ar) и гелия на гелии (He—He)? Ответ. $(\eta_1/\eta_2)(\mu_2/\mu_1)^{1/2}$.

б) Чему равно отношение теплопроводностей κ_2/κ_1 аргона (Ar) и гелия (He) при $T = 273$ К? Ответ. $(\eta_2/\eta_1)(\mu_1/\mu_2)$.

в) Чему равно отношение диффузий D_2/D_1 этих газов при $T = 273$ К. Ответ. $(\eta_2/\eta_1)(\mu_1/\mu_2)$.

г) Атомные массы гелия и аргона равны соответственно $\mu_1 = 4$ и $\mu_2 = 40$. Измеренные значения вязкости при $T = 275$ К равны соответственно $\eta_1 = 1,87 \cdot 10^{-4}$ и $\eta_2 = 2,105 \cdot 10^{-4}$ г·см $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Воспользуйтесь этой информацией для приближенной оценки эффективных сечений σ_1 и σ_2 .

д) Предположим, что атомы рассеиваются, как твердые шары. Оцените в этом предположении диаметры d_1 и d_2 атомов гелия и аргона. Ответ. $d_1 \approx 1,9 \cdot 10^{-8}$ см, $d_2 \approx 3,1 \cdot 10^{-8}$ см.

8.10. Смешивание изотопов при диффузии. Для опытов со смесью изотопов азота N_2 имеется сферический сосуд диаметром 1 м, в котором находится газ $^{14}N_2$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. С помощью крана, расположенного у стенки, в сосуд вводится небольшое количество газа $^{15}N_2$. Оцените в отсутствие конвекции, сколько времени пройдет до равномерного перемешивания обоих газов? Ответ. ≈ 10 ч.

8.11. Влияние межпланетного газа на космический корабль. Космический корабль в форме куба с длиной ребра L движется в пространстве со скоростью v , параллельной одному из ребер. Окружающий газ состоит из молекул массой m , температура газа T , а число n молекул в единицу объема настолько мало, что средняя длина пробега молекул во много раз больше L . Оцените, предполагая, что

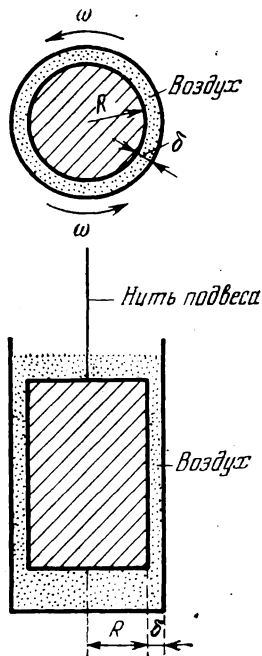


Рис. 8.12. Вискозиметр с вращающимся цилиндром, вид сверху и сбоку

столкновения молекул с кораблем являются упругими, среднюю силу торможения, испытываемую космическим кораблем из-за столкновений с межпланетным газом. Считайте, что v мало по сравнению со средней скоростью газовых молекул и игнорируйте распределение молекул по скоростям. Пусть M — масса корабля и внешние силы отсутствуют. Оцените время, в течение которого скорость корабля уменьшится наполовину. О т в е т. $\approx (3/2)(\ln 2)(M/m)(n\bar{L}^2)^{-1}$.

8.12. Вероятность того, что молекула просуществует время t без столкновения. Рассмотрим определенную молекулу газа в некоторый момент времени. Пусть

$w dt$ — вероятность того, что молекула испытывает столкновение в течение интервала времени dt .

Рассмотрим теперь вероятность существования молекулы без столкновения:

$P(t) \equiv$ вероятность того, что молекула просуществует время t без столкновения.

Очевидно, что $P(0)=1$ (в течение исчезающе малого интервала времени молекула не испытывает столкновения), $P(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$ (рано или поздно, молекула все же испытывает столкновение). Вероятность $P(t)$ должна быть как-то связана с вероятностью столкновения $w dt$. Действительно, вероятность $P(t+dt)$ существования без столкновения в течение времени $t+dt$ должна быть равна вероятности $P(t)$, помноженной на вероятность того, что за время от t до $t+dt$ не произойдет столкновения. Таким образом,

$$P(t+dt) = P(t)(1 - w dt).$$

Получите отсюда дифференциальное уравнение для $P(t)$. Решите его и, воспользовавшись тем, что $P(0)=1$, покажите, что $P(t) = e^{-wt}$.

8.13. Вычисление среднего времени пробега. Вероятность $\mathcal{P}(t)$ того, что молекула, не испытывавшая столкновения за время t , испытает его в интервале от t до $t+dt$, равна $P(t)w dt$.

а) Покажите, что эта вероятность удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} \mathcal{P}(t) dt = 1.$$

Это условие означает, что вероятность того, что молекула, не испытывавшая столкновения, в будущем его испытает, равна 1.

б) Воспользовавшись вероятностью $\mathcal{P}(t)dt$, покажите, что среднее время $\bar{t} \equiv \tau$, в течение которого молекула существует не испытывая столкновения, равно $\tau = 1/w$.

в) Выразите средний квадрат времени $\bar{t^2}$ через τ . О т в е т. $2\tau^2$.

8.14. Дифференциальное уравнение теплопроводности. Рассмотрим некоторую среду, температура T которой зависит от времени t и от пространственной координаты z . Плотность среды ρ , удельная теплоемкость c и теплопроводность κ . С помощью макроскопического рассмотрения, использованного при выводе уравнения диффузии (43), получите общее уравнение теплопроводности в частных производных, которому должна удовлетворять температура T . О т в е т. $(\partial T / \partial t) = (\kappa / \rho c)(\partial^2 T / \partial z^2)$.

8.15. Прибор для измерения теплопроводности газа. Вдоль оси длинного цилиндрического сосуда радиуса b натянута нить, радиус которой a и электрическое сопротивление на единицу длины R . Сосуд находится при постоянной температуре T_0 и наполнен газом, теплопроводность которого κ . Вычислите разность температур проволоки и стенки сосуда, если по проволоке течет небольшой ток I . Покажите, что измерение величины ΔT является методом определения теплопроводности κ газа. При решении задачи следует считать, что состояние равновесия достигнуто, так что температура T в любой точке не зависит от времени. (У к а з а н и е. Рассмотрите условие, которое должно быть выполнено для лю-

бюго цилиндрического слоя газа, заключенного между радиусами r и $r+dr$.)
 О т в е т. $\Delta T = (I^2 R / 2\pi b^2) \ln(b/a)$.

*8.16. *Течение вязкой жидкости в трубе.* Жидкость, вязкость которой η , течет в трубе длиной L и радиусом a . Течение жидкости происходит под действием разности давлений; на одном конце трубы давление p_1 , на другом p_2 . Запишите условия, которые должны быть выполнены для того, чтобы трубка жидкости радиусом r двигалась без ускорения под действием разности давлений и тормозящей силы, вызванной вязкостью среды. Получите выражение для массы, протекающей за секунду через трубу, в следующих двух случаях:

а) Жидкость несжимаема и ее плотность равна ρ . О т в е т. $(\pi/8)(\rho a^4/\eta L) \times (p_1 - p_2)$.

б) В трубе течет идеальный газ, температура которого T и молярная масса μ . (Формула, которую вы получите, называется формулой Пуазейля.) Считайте, что соприкасающаяся со стенкой трубы среда находится в покое. Обратите внимание на то, что через любое сечение трубы за единицу времени проходит один и тот же поток жидкости или газа. О т в е т. $(\pi/16)(\mu a^4/\eta R T L)(p_1^2 - p_2^2)$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П.1. Распределение Гаусса

Рассмотрим биномиальное распределение, выражаемое формулой (2.14):

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (1)$$

где $q=1-p$. Если N велико, то определение вероятности $P(n)$ оказывается затруднительным, так как необходимо вычислять факториалы больших чисел. При этом, однако, оказывается возможным использовать приближения, которые приводят формулу (1) к весьма простому виду.

Мы отмечали еще в п. 2.3, что вероятность $P(n)$ имеет максимум, острота которого быстро растет с увеличением N . Это означает, что вероятность $P(n)$ становится пренебрежимо малой, если n заметно отличается от значения $n=\tilde{n}$, соответствующего максимуму. Поэтому значения n , для которых вероятность $P(n)$ не является пренебрежимо малой, не отличаются слишком сильно от значения \tilde{n} . В этой относительно малой области значений n , обычно и представляющей интерес, легко найти приближенное выражение для $P(n)$.

Таким образом, нам важно исследовать свойства $P(n)$ вблизи значения \tilde{n} , отвечающего максимуму. Заметим, что если только p или q не очень близки к 0, это значение \tilde{n} не может лежать близко к 0 или к N . Таким образом, если N велико, то и \tilde{n} является большим числом, и интересующие нас числа n , близкие к \tilde{n} , также велики. Но если n велико, то при изменении n на единицу $P(n)$ меняется незначительно, т. е.

$$|P(n+1)-P(n)| \ll P(n),$$

и P является медленно меняющейся функцией n . Поэтому с хорошим приближением P можно считать плавной функцией непрерывной переменной n , хотя физическое значение имеют только целые n . Второе обстоятельство, облегчающее нашу задачу, заключается в том, что логарифм P является значительно медленнее меняющейся функцией n , чем P . Вместо того чтобы иметь дело непосредственно с P , нам легче исследовать поведение $\ln P$ и найти для этой величины хорошее приближение, пригодное в достаточно большой области изменения переменной n .

Логарифмируя (1), мы имеем

$$\ln P = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q. \quad (2)$$

Значение $n=\tilde{n}$, при котором P достигает максимума, определяется из условия

$$\frac{dP}{dn} = 0$$

или, что эквивалентно, из условия максимума $\ln P$,

$$\frac{d \ln P}{dn} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dn} = 0. \quad (3)$$

Обратим внимание на то, что все факториалы в выражении (2) являются числами, значительно большими единицы. Поэтому мы можем для каждого факториала воспользоваться приближенной формулой (М.7), из которой следует, что для любого числа m , значительно большего единицы, $m \gg 1$,

$$\frac{d \ln m!}{dm} \approx \ln m. \quad (4)$$

Таким образом, дифференцируя (2), мы с хорошим приближением имеем

$$\frac{d \ln P}{dn} = -\ln n + \ln (N-n) + \ln p - \ln q. \quad (5)$$

Чтобы найти максимум P , выражение (5) следует приравнять нулю:

$$\ln \left[\frac{(N-n)}{n} \frac{p}{q} \right] = 0, \quad \text{или} \quad \frac{(N-n)}{n} \frac{p}{q} = 1.$$

Поэтому

$$(N-n)p = nq, \quad Np = n(p+q).$$

Так как $p+q=1$, то значение $n=\tilde{n}$, отвечающее максимуму P , оказывается равным

$\tilde{n} = Np.$

(6)

Чтобы исследовать поведение $\ln P$ вблизи максимума, нам следует разложить его в окрестности \tilde{n} в ряд Тейлора. Мы можем написать

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) + \left[\frac{d \ln P}{dn} \right] y + \frac{1}{2!} \left[\frac{d^2 \ln P}{dn^2} \right] y^2 + \frac{1}{3!} \left[\frac{d^3 \ln P}{dn^3} \right] y^3 + \dots, \quad (7)$$

где

$$y \equiv n - \tilde{n}, \quad (8)$$

а квадратные скобки означают, что производные берутся в точке $n=\tilde{n}$. Так как разложение производится в окрестности точки, соответствующей максимуму P , первая производная [см. (3)] обращается в нуль. Следующие производные могут быть получены последовательным дифференцированием (5). В частности,

$$\frac{d^2 \ln P}{dn^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} = -\frac{N}{n(N-n)}.$$

Значение этой производной при $n=\tilde{n}$, т. е. при $n=Np$ и $N-n=N(1-p)=Nq$, равно

$$\left[\frac{d^2 \ln P}{dn^2} \right] = -\frac{1}{Npq}.$$

Теперь выражение (7) принимает вид

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) - \frac{y^2}{2Npq} + \dots,$$

или

$$P(n) = \tilde{P} e^{-y^2/2Npq} \dots = \tilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^2/2Npq} \dots, \quad (9)$$

где мы написали $\tilde{P} \equiv P(\tilde{n})$. Заметим, что из-за экспоненциального множителя вероятность $P(n)$ в (9) становится пренебрежимо малой по сравнению со значениями в максимуме \tilde{P} , если y настолько велико, что $y^2/(Npq) \gg 1$, или $|y| \gg (Npq)^{1/2}$. Вероятность $P(n)$ имеет заметное значение только в области $|y| \lesssim (Npq)^{1/2}$. Здесь величина y достаточно мала для того, чтобы в разложении (7) можно было пренебречь всеми членами высших порядков, кроме оставленного нами члена, пропорционального y^2 *). Мы приходим, таким образом, к выводу, что выражение (9) действительно является хорошим приближением к вероятности $P(n)$ в области, где эта вероятность имеет заметную величину.

Величина \tilde{P} в (9) может быть выражена через p и q с помощью условия нормировки

$$\sum_n P(n) = 1, \quad (10)$$

где суммирование выполняется по всем возможным значениям n . Так как $\tilde{P}(n)$ мало меняется при изменении целого значения на единицу, мы можем заменить сумму (10) интегралом. Область значений n протяженностью dn содержит dn возможных значений $P(n)$. Таким образом, условие (10) принимает вид

$$\int P(n) dn = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^2/2Npq} dn = \tilde{P} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} dy = 1. \quad (11)$$

Для облегчения интегрирования мы производим его от $-\infty$ до $+\infty$. Такое приближение является очень хорошим, так как $P(n)$ пренебрежимо мало при достаточно больших значениях $|n - \tilde{n}|$. Воспользовавшись формулой (М.23), мы получаем из (11)

$$\tilde{P} \sqrt{2\pi Npq} = 1, \quad \tilde{P} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}. \quad (12)$$

Используя этот результат и значение $\tilde{n}=Np$ из (6), мы получаем следующее выражение для вероятности $P(n)$:

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(n-Np)^2/2Npq}.$$

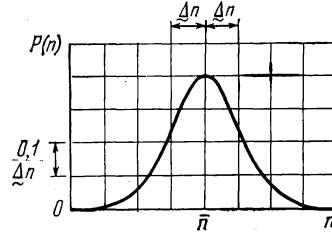
(13)

*) Это верно, пока $(Npq)^{1/2} \gg 1$. См. дополнительную задачу 3.

Заметим, что вычисления по формуле (13) гораздо проще вычислений по формуле (1), так как (13) не содержит факториалов.

Вероятность, определяемая формулами (9) и (13), известна как *гауссовское распределение* (рис. П.1). Оно было получено нами в результате разложения в ряд логарифма. Поэтому нет ничего

Рис. П.1. Гауссовское распределение плотности вероятности $P(n)$ как функция n . Вероятность $W(x)$ того, что n принимает значения, лежащие между $\bar{n}-x$ и $\bar{n}+x$, определяется площадью под кривой, ограниченной этим интервалом. Вычисления показывают, что если Δn означает стандартное отклонение от n , то $W(\Delta n) = 0,683 W(2\Delta n) = 0,954$ и $W(3\Delta n) = 0,997$



удивительного, что гауссовское распределение в статистических рассуждениях появляется очень часто, когда рассматриваемые числа велики.

Выражением (13) для $P(n)$ удобно воспользоваться при вычислении различных средних значений n . Вычисление сумм может быть сведено к вычислению эквивалентных интегралов. Это выполняется тем же методом, который был использован при вычислении нормирующего множителя в (11). Мы имеем, таким образом,

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum P(n) n = (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq} n \, dn = \\ &= (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} (\bar{n} + y) \, dy = \\ &= \bar{n} (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} \, dy + (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} y \, dy.\end{aligned}$$

Первый интеграл совпадает с интегралом в (11). Он равен $(2\pi Npq)^{1/2}$. Второй интеграл обращается в нуль; это ясно из соображений симметрии, так как подынтегральное выражение нечетно (оно имеет противоположные знаки для $+y$ и $-y$), и вклады в интеграл при значениях $+y$ и $-y$ уничтожают друг друга. Таким образом, мы получаем

$$\bar{n} = \bar{n} = Np, \quad (14)$$

т. е. среднее значение n равно значению $\bar{n} = Np$, при котором вероятность P имеет максимум.

Точно так же мы получаем выражение для дисперсии

$$\begin{aligned}(\Delta n)^2 &= \overline{(n - \bar{n})^2} = \sum_n P(n) (n - Np)^2 = \\ &= (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq} (n - Np)^2 \, dn = (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2Npq} y^2 \, dy.\end{aligned}$$

Используя (М.26), мы получаем, что этот интеграл равен

$$(\Delta n)^2 = Npq. \quad (15)$$

Таким образом, стандартное отклонение от n равно *)

$$\Delta n = \sqrt{Npq}. \quad (16)$$

*) Заметим, что (14) и (15) точно совпадают с результатами (2.66) и (2.67), полученными в тексте при более общем условии произвольной величины N .

Независимо от того, как мы получили гауссовское распределение, мы можем определить его полностью с помощью двух параметров \bar{n} и Δn [см. (14) и (16)]:

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta n} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{n - \bar{n}}{\Delta n} \right)^2 \right]. \quad (17)$$

Введем переменную

$$z \equiv \frac{n - \bar{n}}{\Delta n}, \text{ так что } n = \bar{n} + (\Delta n) z,$$

с помощью которой выражению (17) можно придать более компактный вид:

$$P(n) \Delta n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(1/2)z^2}.$$

Заметим, что гауссовское распределение симметрично относительно переменной z , т. е. значения $P(n)$ для z и $-z$ совпадают.

П.2. Распределение Пуассона

Рассмотрим снова биномиальное распределение (2.14):

$$P(n) = \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (18)$$

В предыдущем пункте мы показали, что если $N \gg 1$, то выражение (18) можно приближенно представить гауссовским распределением, и такое приближение справедливо в области значений переменной n , для которой вероятность $P(n)$ имеет заметное значение [т. е. в области, не слишком удаленной от значения \bar{n} , отвечающего максимуму $P(n)$]. Мы рассмотрим теперь приближение к (18), справедливое в другой области. Это приближение имеет значение в случае, если вероятность p достаточно мала:

$$p \ll 1, \quad (19)$$

а числа n , представляющие интерес, также малы:

$$n \ll N. \quad (20)$$

В противоположность ситуации, рассмотренной при обсуждении гауссовского приближения, число n может быть произвольно мало.

Рассмотрим теперь приближение, соответствующее условиям (19) и (20). Заметим прежде всего, что

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1).$$

Так как $n \ll N$, каждый множитель справа мало отличается от N , и мы имеем

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n. \quad (21)$$

Обратимся к множителю

$$y \equiv (1-p)^{N-n}$$

или к его логарифму

$$\ln y = (N-n) \ln(1-p).$$

Так как $n \ll N$, мы можем считать $N - n \approx N$. Далее, условие $p \ll 1$ разрешает нам ограничиться первым членом разложения логарифма в ряд Тейлора, т. е. мы полагаем $\ln(1-p) \approx -p$. Таким образом,

$$\ln y \approx -Np,$$

или

$$y \equiv (1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}. \quad (22)$$

Подставляя приближения (21) и (22) в выражение (18), мы получаем

$$P(n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np},$$

или

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}, \quad (23)$$

где

$$\lambda \equiv Np. \quad (24)$$

С помощью величины λ условие (19) можно записать так:

$$\lambda \ll N. \quad (25)$$

Формула (23) называется *распределением Пуассона* (рис. П.2).

Заметим, что из-за коэффициента $n!$ в знаменателе величина $P(n)$ очень быстро убывает, когда n становится достаточно большим. Действительно, если $\lambda < 1$, то λ^n есть убывающая функция n и поэтому множитель $P(n)$ монотонно убывает с ростом n . При $\lambda > 1$ λ^n увеличивается с ростом n , поэтому множитель $\lambda^n/n!$, а значит, и функция $P(n)$ проходят через максимум вблизи $n \approx \lambda$ и уменьшаются с дальнейшим ростом n *). В любом случае, когда $n \gg \lambda$, вероятность $P(n)$ становится пренебрежимо малой. В области значений $n \ll \lambda$, где величиной $P(n)$ нельзя пренебречь, условие (25) означает, что $n \ll \lambda \ll N$. При этом условие (20), использовавшееся при выводе распределения Пуассона, выполняется автоматически.

Из (2.66) следует, что параметр λ , определенный равенством (24), равен среднему значению \bar{n} :

$$\lambda = \bar{n}. \quad (26)$$

Отметим, что для данного значения λ или \bar{n} условие (25) или (19), требующее, чтобы $p \ll 1$, выполняется все лучше и лучше по мере того, как $N \rightarrow \infty$. В этом пределе пуассоновское распределение всегда применимо.

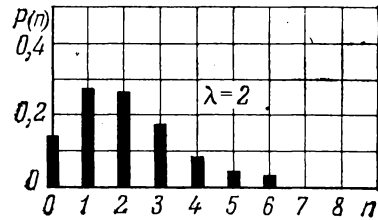
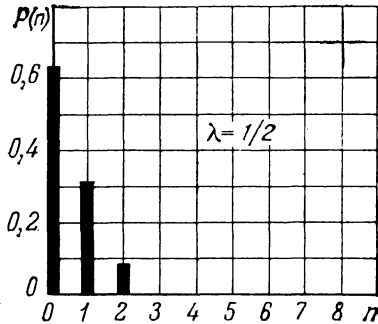


Рис. П.2. Распределение Пуассона $P(n)$ как функция n . Два случая соответствуют средним значениям $n = \lambda = 1/2$ и 2

*) При больших N и $\lambda \gg 1$ распределение Пуассона сводится к распределению Гаусса для значений n , не слишком далеких от λ .

Проверка того, что $\lambda = \bar{n}$. Выражение (26) для среднего значения \bar{n} непосредственно следует из распределения Пуассона (23). Используя определение среднего значения, мы имеем

$$\bar{n} \equiv \sum_{n=0}^N P(n) n = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^N \frac{\lambda^n}{n!} n.$$

Так как $P(n)$ пренебрежимо мало при больших n , мы не сделаем заметной ошибки, если распространим суммирование до бесконечности. Заметим, что член с $n=0$ исчезает, и положив $k=n-1$, мы найдем

$$\bar{n} = e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^{k+1}}{k!} = e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} \lambda e^{\lambda},$$

так как последняя сумма представляет собой разложение экспоненциальной функции. Таким образом,

$$\bar{n} = \lambda. \quad (27)$$

П.3. Флуктуации энергии

Рассмотрим две макроскопические системы, A и A' , находящиеся в термическом равновесии друг с другом. Используем замечания, сделанные в п. 4.1, и исследуем более подробно вероятность $P(E)$ того, что энергия системы A лежит в пределах от E до $E + \delta E$. В частности, мы должны будем рассмотреть поведение $P(E)$ вблизи значения энергии $E = \bar{E}$, где $P(E)$ имеет максимум.

С этой целью исследуем медленно меняющийся логарифм $P(E)$, определенный формулой (4.6):

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E'). \quad (28)$$

Разложим это выражение в ряд Тейлора в окрестности \bar{E} . Обозначая разность энергий через

$$\epsilon \equiv E - \bar{E}, \quad (29)$$

мы получим следующее разложение $\ln \Omega(E)$ в ряд Тейлора:

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\bar{E}) + \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \epsilon + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right] \epsilon^2. \quad (30)$$

Здесь квадратные скобки указывают на то, что производные взяты в точке $E = \bar{E}$. Члены, содержащие третью и большие степени ϵ , в разложении опущены. Вводя обозначения

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right], \quad \gamma \equiv - \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right] = - \left[\frac{\partial \beta}{\partial E} \right], \quad (31), (32)$$

мы можем переписать выражение (30) в простом виде:

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\bar{E}) + \beta \epsilon - \frac{1}{2} \gamma \epsilon^2. \quad (33)$$

Знак минус в определении (32) введен для того, чтобы параметр γ был положительным [в соответствии с формулой (4.32)].

Аналогичное разложение в ряд Тейлора можно написать для $\ln \Omega'(E')$, где $E' = E^* - E$. Мы имеем

$$E' - \bar{E}' = -(E - \bar{E}) = -\varepsilon,$$

и разложение по степеням ε дает

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\bar{E}') + \beta'(-\varepsilon) - \frac{1}{2} \gamma'(-\varepsilon)^2, \quad (34)$$

где

$$\beta' \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right], \quad \gamma' \equiv - \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2} \right] = - \left[\frac{\partial \beta'}{\partial E'} \right]$$

определены аналогично (31) и (32) через производные в точке $E' = \bar{E}'$. Складывая (33) и (34), мы получаем

$$\ln \{ \Omega(E) \Omega'(E') \} = \ln \{ \Omega(\bar{E}) \Omega'(\bar{E}') \} + (\beta - \beta') \varepsilon - \frac{1}{2} (\gamma + \gamma') \varepsilon^2. \quad (35)$$

При значении $E = \bar{E}$, где $P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E')$ имеет максимум, из (4.8) следует, что $\beta = \beta'$, поэтому член, линейный по ε , исчезает, как это и должно быть. Теперь (28) принимает вид

$$\ln P(E) = \ln P(\bar{E}) - \frac{1}{2} \gamma_0 \varepsilon^2,$$

или

$$P(E) = P(\bar{E}) e^{(-1/2) \gamma_0 (E - \bar{E})^2}, \quad (36)$$

где *)

$$\gamma_0 \equiv \gamma + \gamma'. \quad (37)$$

Из (36) следует, что для того, чтобы вероятность $P(E)$ имела максимум (а не минимум) при $E = \bar{E}$, величина γ_0 должна быть положительной. Действительно, из (36) сразу следует, что вероятность $P(E)$ пренебрежимо мала по сравнению со своим значением в максимуме, если $\frac{1}{2} \gamma_0 (E - \bar{E})^2 \gg 1$, т. е. если $|E - \bar{E}| \gg \gamma_0^{-1/2}$. Другими словами, весьма мало вероятно, чтобы энергия E оказалась за пределами интервала $\bar{E} \pm \Delta E$, где **)

$$\Delta E = \gamma_0^{-1/2}. \quad (38)$$

Порядок ΔE легко оценить, если воспользоваться определением (32) для γ и приближенным выражением (3.38) для $\Omega(E)$. Мы можем, таким образом, написать для любой обычной системы, энергия

*) Заметим, что наши аргументы аналогичны тем, которые были использованы в П.1, и что (36) является обычным гауссовским распределением.

**) Выражение (36) зависит только от абсолютного значения $|E - \bar{E}|$ и симметрично относительно значения \bar{E} . Поэтому среднее значение энергии равно \bar{E} , т. е. $\bar{E} = \bar{E}$. Тот же результат следует из формулы (П.17) для любого гауссовского распределения. Аналогично, из (П.17) следует, что ΔE в (38) равно стандартному отклонению энергии E .

основного состояния которой равна E_0 :

$$\ln \Omega \sim f(E - E_0) + \text{const.}$$

Из определений (31) и (32) мы получаем для $E = \bar{E} = \bar{E}$

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right] \sim \frac{f}{\bar{E} - E_0}, \quad \gamma = - \left[\frac{\partial \beta}{\partial E} \right] \sim \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} \sim \frac{\beta^2}{f}. \quad (39)$$

Из последнего выражения следует, что γ — величина положительная. Из него также следует, что при данном значении β , общем для всех находящихся в равновесии друг с другом систем, наименьшая система (т. е. система с наименьшим числом степеней свободы) имеет наибольшую величину γ . Поэтому величина γ_0 в (37) определяется главным образом *наименьшей* из двух систем. Допустим, например, что система A значительно меньше A' , так что $\gamma \gg \gamma'$ и $\gamma_0 \approx \gamma$. Тогда из (38) и (39) следует

$$\Delta E \sim \frac{\bar{E} - E_0}{\sqrt{f}}. \quad (40)$$

В случае макроскопических систем f — весьма большое число, и из (40) следует, что относительная величина флуктуаций энергии $\Delta E / (\bar{E} - E_0)$ чрезвычайно мала. Этот результат весьма подробно обсуждался в п. 4.1, где (4.10) следует из (40).

П.4. Столкновения молекул и давление газа

Рассмотрим разреженный газ, находящийся в равновесии, и вычислим число молекул, ударяющихся с малую поверхность dA стенки сосуда. Направим ось z перпендикулярно к этой поверхности, наружу из сосуда, как это показано на рис. П.3. Сосредоточим наше внимание на молекулах, расположенных вблизи

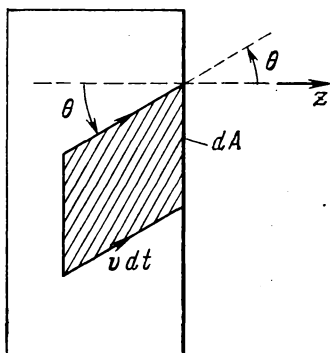


Рис. П.3. Столкновение молекул, скорость которых лежит между v и $v + dv$, с элементом поверхности dA стенки. (Заметьте, что высота цилиндра стремится к нулю, если $dt \rightarrow 0$.)

стенки и имеющих скорости в интервале от v до $v + dv$. За бесконечно малое время dt эти молекулы смещаются на $v dt$. Поэтому в течение такого интервала времени все рассматриваемые молекулы, находящиеся в бесконечно малом цилиндре с основанием dA и длиной $v dt$, ударят о стенку; молекулы, лежащие за

пределами цилиндра, до стенки не дойдут *). Если θ — угол между \mathbf{v} и осью z , то объем цилиндра равен

$$dA v dt \cos \theta = dA v_z dt,$$

где $v_z = v \cos \theta$ — z -компонента скорости \mathbf{v} . Среднее число молекул в цилиндре, скорости которых лежат между \mathbf{v} и $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, равно

$$[f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}] [dA v_z dt], \quad (41)$$

где $f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}$ — среднее число молекул в единице объема со скоростями в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Выражение (41) дает число молекул, ударяющих в поверхность dA за время dt , поэтому величина

$$\mathcal{J}(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} \equiv \text{среднее число молекул со скоростями от } \mathbf{v} \text{ до } \mathbf{v} + d\mathbf{v}, \text{ ударяющих в единицу времени о единичную поверхность стенки,} \quad (42)$$

получается делением (41) на dA и dt . Таким образом,

$$\mathcal{J}(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = f(\mathbf{v}) v_z d^3 \mathbf{v}. \quad (43)$$

Величина $f(\mathbf{v})$ задается максвелловским распределением (6.21).

Чтобы получить *полное* среднее число молекул \mathcal{J}_0 , ударяющих о единичную поверхность стенки за единицу времени, мы должны проинтегрировать выражение (42) по всем возможным скоростям молекул, ударяющих о стенку. Таким образом, нам следует интегрировать по всем положительным значениям v_z , так как только при $v_z > 0$ молекулы движутся по направлению к стенке и ударяют о нее. Итак **),

$$\mathcal{J}_0 = \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v}) v_z d^3 \mathbf{v}. \quad (44)$$

Формула (43) позволяет вычислить среднюю силу, с которой молекулы газа действуют на единицу поверхности (т. е. давление). Для этого следует повторить рассуждения, приведенные в п. 1.6. Молекула со скоростью \mathbf{v} имеет z -составляющую количества движения, равную $m v_z$. Поэтому средняя z -компонента импульса, передаваемая за единицу времени единице поверхности стенки всеми молекулами, движущимися к стенке, равна произведению среднего числа молекул $\mathcal{J}(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}$ на $m v_z$, просуммированному по всем моле-

*) Длину цилиндра $v dt$ можно считать произвольно малой — это позволяет рассматривать лишь молекулы, находящиеся в непосредственной близости от стенки. Если величину $v dt$ сделать много меньше средней длины свободного пробега, то можно не принимать во внимание столкновения между молекулами; действительно, любая молекула, находящаяся в цилиндре и движущаяся к стенке, не будет отклонена из-за столкновения с другой молекулой и ударит о стенку.

**) После интегрирования по всем углам (44) принимает вид $\mathcal{J}_0 = (1/4) n \bar{v}$, где n — среднее число молекул в единице объема, а \bar{v} — их средняя скорость.

кулам, движущимся к стенке. Таким образом, средний импульс равен

$$\int_{v_z > 0} \mathcal{J}(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} (mv_z) = m \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v}) v_z^2 d^3\mathbf{v}. \quad (45)$$

Если газ находится в равновесии, в нем нет выделенного направления и среднее значение z -компоненты импульса молекул, отраженных от стенки, равно и противоположно среднему значению импульса молекул, ударяющих о стенку. Поэтому *полное* среднее значение z -компоненты импульса, передаваемой единице поверхности стенки за единицу времени, равно удвоенной величине (45). В соответствии со вторым законом Ньютона средняя сила, действующая на единицу площади (давление), равна

$$\bar{p} = 2m \int_{v_z > 0} f(\mathbf{v}) v_z^2 d^3\mathbf{v}. \quad (46)$$

Но $f(\mathbf{v})$ зависит только от $|\mathbf{v}|$, поэтому подынтегральные выражения для $+v_z$ и $-v_z$ совпадают, и значение интеграла (46) равно половине такого же интеграла, распространенного на *все* без исключения значения v_z . Таким образом, имеем

$$\bar{p} = m \int f(\mathbf{v}) v_z^2 d^3\mathbf{v} = mn\bar{v}_z^2, \quad (47)$$

где

$$\bar{v}_z^2 = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{v}) v_z^2 d^3\mathbf{v},$$

по определению, представляет собой среднее значение \bar{v}_z^2 . Из симметрии следует, что $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$ и, таким образом,

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_z^2.$$

Выражение (47) принимает вид

$$\boxed{\bar{p} = \frac{1}{3} nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3} n\overline{\varepsilon^{(k)}}}, \quad (48)$$

где $\overline{\varepsilon^{(k)}} = \frac{1}{2} m\bar{v}^2$ равно средней кинетической энергии молекулы. Формула (48) отличается от результата (1.19), полученного при нашем раннем и упрощенном рассмотрении, тем, что она содержит \bar{v}^2 вместо \bar{v}^2 . Из теоремы о равномерном распределении энергии следует, что $\overline{\varepsilon^{(k)}} = \frac{3}{2} kT$, поэтому (48) дает

$$\bar{p} = nkT, \quad (49)$$

что является знакомым нам уравнением состояния идеального газа.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

М.1. Обозначения суммирования

Обозначим через x переменную, которая принимает дискретные значения x_1, x_2, \dots, x_n . Тогда для суммы

$$x_1 + x_2 + \dots + x_m \equiv \sum_{i=1}^m x_i \quad (1)$$

мы применяем сокращение, показанное в правой части равенства (1). Выбор индекса i является произвольным; мы можем с равным успехом взять другой индекс, например k , и написать

$$\sum_{i=1}^m x_i = \sum_{k=1}^m x_k.$$

Этими обозначениями легко воспользоваться и для двойного суммирования. Предположим, что y — переменная, принимающая дискретные значения y_1, y_2, \dots, y_n . Сумма произведений $x_i y_j$ по всем возможным значениям x и y равна

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i y_j &= x_1 (y_1 + y_2 + \dots + y_n) + x_2 (y_1 + y_2 + \dots + y_n) + \dots \\ &+ x_m (y_1 + y_2 + \dots + y_n) = (x_1 + x_2 + \dots + x_m) (y_1 + y_2 + \dots + y_n), \end{aligned}$$

или

$$\boxed{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_i y_j = \left(\sum_{i=1}^m x_i \right) \left(\sum_{j=1}^n y_j \right).} \quad (2)$$

М.2. Сумма геометрического ряда

Рассмотрим сумму

$$S_n \equiv a + af + af^2 + \dots + af^n. \quad (3)$$

Правая часть равенства представляет собой *геометрический ряд*, каждый член которого получается умножением предыдущего члена на f . Множитель f может быть вещественным или комплексным числом. Чтобы вычислить сумму (3), умножим обе части равенства на f . Имеем

$$fS_n = af + af^2 + \dots + af^n + af^{n+1}. \quad (4)$$

Вычитая (4) из (3), получаем

$$(1 - f) S_n = a - af^{n+1},$$

или

$$S_n = a \frac{1-f^{n+1}}{1-f}. \quad (5)$$

Если $|f| < 1$ и геометрический ряд (3) бесконечен, т. е. $n \rightarrow \infty$, то ряд сходится. Действительно, в этом случае $f^{n+1} \rightarrow 0$ и для $n \rightarrow \infty$ выражение (3) принимает вид

$$S_\infty = \frac{a}{1-f}. \quad (6)$$

М.3. Производная от $\ln n!$ для больших n

Рассмотрим $\ln n!$ для большого и целого n . Так как $\ln n!$ меняется на небольшую часть своего значения, если n меняется на небольшое целое число, то $\ln n!$ можно рассматривать как непрерывную функцию n . Тогда мы имеем

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln (n+1)! - \ln n!}{1} = \ln \frac{(n+1)!}{n!} = \ln (n+1).$$

Так как $n \gg 1$, то $n+1 \approx n$. Мы получаем, что для $n \gg 1$

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \ln n. \quad (7)$$

З а м е ч а н и е. В более общем виде производную от $\ln n!$ можно выразить через любое малое, но целое приращение m :

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \frac{\ln (n+m)! - \ln n!}{m}.$$

Отсюда следует

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \frac{1}{m} \ln \frac{(n+m)!}{n!} = \frac{1}{m} \ln [(n+m)(n+m-1) \dots (n+1)].$$

Так как $m \ll n$, мы получаем

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{1}{m} [n^m] = \ln n,$$

что совпадает с (7).

М.4. Значение $\ln n!$ для больших n

Вычисление $n!$ для больших n становится слишком трудоемким. Поэтому удобно для этого случая иметь простое приближение. По определению,

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n.$$

Отсюда

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{m=1}^n \ln m. \quad (8)$$

Если n велико, то почти все члены в сумме (8) [за исключением нескольких первых членов, вклад которых в (8) мал] соответствуют столь большим значениям m , что $\ln m$ меняется очень мало при изменении m на единицу. Сумма (8) (она равна сумме площадей заштрихованных прямоугольников на рис. М.1) с небольшой ошибкой может быть, таким образом, выражена через интеграл (дающий площадь под непрерывной кривой на рис. М.1). В таком приближении имеем

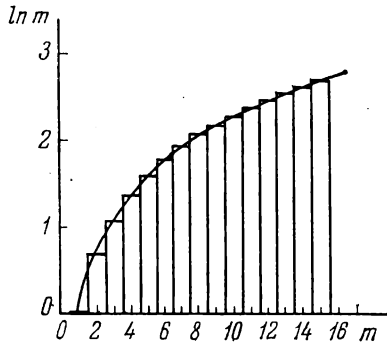


Рис. М.1. Поведение $\ln m$ в зависимости от m .

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^n. \quad (9)$$

Мы получаем для $n \gg 1$

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad (10)$$

так как вкладом от нижнего предела в (9) можно пренебречь.

Лучшее приближение, справедливое для $n!$ с погрешностью, меньшей 1% даже при $n=10$, дает формула Стирлинга

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln (2\pi n). \quad (11)$$

Если n очень велико, то $n \gg \ln n$ и формула Стирлинга переходит в (10).

Отметим, что из (10) следует

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \ln n + n \left(\frac{1}{n} \right) - 1 = \ln n,$$

что совпадает с (7).

М.5. Неравенство $\ln x \leq x - 1$

Сравним $\ln x$ с x для положительных значений x . Рассмотрим функцию, равную разности этих величин:

$$f(x) \equiv x - \ln x. \quad (12)$$

$$\text{При } x \rightarrow 0 \quad \ln x \rightarrow -\infty, \text{ поэтому } f(x) \rightarrow \infty.$$

$$\text{При } x \rightarrow \infty \quad \ln x \ll x, \text{ поэтому } f(x) \rightarrow \infty. \quad (13)$$

Чтобы изучить поведение $f(x)$ между этими пределами, заметим, что при $x=1$

$$df/dx = 1 - 1/x = 0. \quad (14)$$

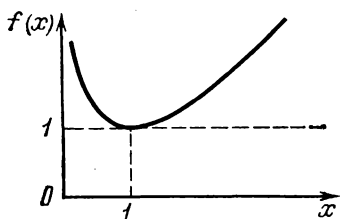


Рис. М.2. Функция $f(x) \equiv x - \ln x$

Таким образом, $f(x)$ является непрерывной функцией x , удовлетворяющей условиям (13) и имеющей единственный экстремум при $x=1$ (рис. М.2).

Отсюда следует, что поведение $f(x)$ описывается кривой, показанной на рис. М.2, имеющей минимум при $x=1$. Таким образом, $f(x) \geq f(1)$ (равно при $x=1$), или, с помощью (12),

$$x - \ln x \geq 1.$$

Поэтому

$$\ln x \leq x - 1 \quad (\text{равно при } x=1). \quad (15)$$

М.6. Вычисление интеграла $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$

Неопределенный интеграл $\int e^{-x^2} dx$ не может быть выражен через элементарные функции. Обозначим через I искомое значение определенного интеграла:

$$I \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx. \quad (16)$$

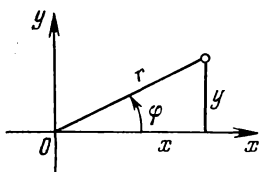


Рис. М.3. Полярные координаты r и φ , используемые для вычисления интеграла (18)

Этот интеграл можно вычислить, воспользовавшись свойствами экспоненциальной функции. Мы можем выразить (16) через новую переменную интегрирования:

$$I \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy. \quad (17)$$

Перемножая (16) и (17), получаем

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy. \quad (18)$$

Этот двойной интеграл следует брать по всей плоскости x, y .

Теперь выполним это интегрирование в полярных координатах r и φ (рис. М.3). Мы имеем $x^2 + y^2 = r^2$, а элемент площади в этих координатах равен $r dr d\varphi$. Чтобы заполнить всю плоскость, переменные φ и r должны меняться в пределах $0 < \varphi < 2\pi$ и $0 < r < \infty$ соответственно. Таким образом, (18) принимает вид

$$I^2 = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\varphi = 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2} r dr, \quad (19)$$

так как интегрирование по φ дает 2π . Множитель r в подынтегральном выражении делает интегрирование тривиальным. Имеем

$$I^2 = 2\pi \int_0^{\infty} -\frac{1}{2} d(e^{-r^2}) = -\pi [e^{-r^2}]_0^{\infty} = -\pi(0-1) = \pi, \quad I = \sqrt{\pi}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.} \quad (20)$$

Так как e^{-x^2} не меняет своего значения при замене x на $-x$, мы имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx,$$

откуда следует:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}. \quad (21)$$

М.7. Вычисление интегралов типа $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$

Обозначим вычисляемый интеграл так:

$$I_n \equiv \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx. \quad (22)$$

Обозначим также $x = \alpha^{-1/2} y$, тогда для $n=0$ интеграл (22) равен

$$I_0 = \alpha^{-1/2} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2}. \quad (23)$$

Мы воспользовались здесь формулой (21). Аналогично,

$$I_1 = \alpha^{-1} \int_0^{\infty} e^{-y^2} y dy = \alpha^{-1} \left[-\frac{1}{2} e^{-y^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2} \alpha^{-1}. \quad (24)$$

Все остальные интегралы, для которых целое $n \geq 2$, могут быть выражены через I_0 или I_1 последовательным интегрированием по частям. Действительно,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx &= -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} d(e^{-\alpha x^2}) x^{n-1} = \\ &= -\frac{1}{2\alpha} [e^{-\alpha x^2} x^{n-1}]_0^{\infty} + \frac{n-1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{n-2} dx. \end{aligned}$$

Так как проинтегрированное выражение обращается в 0 для обоих пределов, мы получаем

$$I_n = \left(\frac{n-1}{2\alpha} \right) I_{n-2}. \quad (25)$$

Например,

$$I_2 = \frac{I_0}{2\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}. \quad (26)$$

М.8. Математические символы

=	равно
≡	тождественно равно (равно по определению)
≈	приближенно равно, близко к
~	имеет порядок
∝	пропорционально
≠	не равно
>	больше
≪	на много больше
≥	больше или равно
≳	больше или приближенно равно
<	меньше
≪	на много меньше
≤	меньше или равно
≲	меньше или приближенно равно
exp <i>u</i>	e^u
ln <i>u</i>	натуральный логарифм <i>u</i> (при основании <i>e</i>)

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. *Простое применение распределения Гаусса.* Монету бросают 400 раз. Найдите вероятность 215 выпадений «орла». Ответ. 0,013.

2. *Гауссовская плотность вероятности.* Рассмотрим идеальную систему из *N* спинов равных 1/2. Пусть каждому спину соответствует магнитный момент μ_0 , который может быть направлен вверх или вниз с вероятностью *p* и *q* соответственно. Воспользуйтесь выражением (2.74) и гауссовским приближением (П. 13), пригодным для больших *N*, чтобы написать выражение для вероятности $\mathcal{P}(M)dM$ того, что магнитный момент системы имеет значение между *M* и *M*+*dM*. Ответ. $(2\mu_0)^{-1} (2\pi Npq)^{-1/2} \exp \{ - [M - N(p-q)\mu_0]^2 / 8Npq\mu_0^2 \}$.

3. *Точность гауссовского приближения.* Исследуйте степень пригодности гауссовского приближения (П.13), оценив выражение (П. 7) с точностью до членов y^3 включительно.

а) Покажите, что (П. 9) может быть записано в виде

$$\tilde{P}(n) = \tilde{P} e^{-(1/2) z^2} \exp \left[- \frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}} z^3 \right], \quad (1)$$

где

$$z \equiv \frac{y}{\sqrt{Npq}} \equiv \frac{n - Np}{\sqrt{Npq}}. \quad (2)$$

б) Первый экспоненциальный множитель делает вероятность P пренебрежимо малой, если $|z| \gg 1$. Таким образом, P имеет заметное значение лишь при $|z| \leq 1$. В этой области значений z показатель второй экспоненты в (1) значительно меньше единицы, если $\sqrt{Npq} \gg 1$. При этом условии вторую экспоненту можно разложить в степенной ряд

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(1/2)z^2} \left[1 - \frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}} z^3 + \dots \right]. \quad (3)$$

в) Покажите, что ошибка, возникающая от использования простого гауссовского приближения, имеет порядок $(Npq)^{-1/2}$. Она становится пренебрежимо малой, если N настолько велико, что $Npq \gg 1$. Покажите также, что в симметричном случае, когда $p=q$, поправочный член в (3) исчезает и порядок ошибки становится равным $(Npq)^{-1}$.

4. *Свойства распределения Пуассона.* Рассмотрим распределение Пуассона (П. 23).

а) Покажите, что это распределение правильно нормировано, т. е. что $\sum_n P(n) = 1$.

б) Вычислите дисперсию n и покажите, что она равна λ .

5. *Появление опечаток.* Предположим, что типографские ошибки, совершаемые наборщиком, имеют случайный характер и что книга из 600 страниц содержит 600 таких опечаток. Воспользовавшись распределением Пуассона, вычислите вероятность того, что: страница не содержит опечатки, страница содержит не меньше трех опечаток. Ответ. 0,37; 0,08.

6. *Радиоактивный распад.* Рассмотрим альфа-частицы, испускаемые радиоактивным источником в течение некоторого интервала времени t . Представим себе этот интервал разделенным на большое число малых интервалов длиной Δt . Так как альфа-частицы испускаются случайным образом, вероятность распада в течение любого из интервалов Δt совершенно не зависит от того, происходили ли распады в других интервалах времени. Кроме того, интервалы могут быть взяты настолько малыми, что вероятностью более чем одного распада в течение интервала можно пренебречь. Это означает, что если p — вероятность распада в течение интервала Δt ($p \ll 1$), то $(1-p)$ — вероятность того, что за это время не произойдет распада. Каждый наш интервал Δt может, таким образом, рассматриваться как независимое испытание; всего мы имеем $N=t/\Delta t$ таких испытаний за время t .

а) Покажите, что вероятность $P(n)$ того, что за время t произойдет n распадов, описывается распределением Пуассона.

б) Предположим, что активность радиоактивного источника такова, что среднее число распадов в минуту равно 24. Какова вероятность наблюдения n распадов за 10 с? Получите приближенные значения вероятностей для всех целых n от 0 до 8.

7. *Столкновение молекул газа.* Разделим время на малые интервалы Δt . Пусть p — очень малая вероятность того, что молекула газа испытывает столкновение в течение одного из интервалов Δt .

а) Воспользовавшись распределением Пуассона, покажите, что вероятность P_N того, что молекула не испытывает столкновения в течение N последовательных интервалов, равна $P_N = e^{-Np}$.

б) Записав $p = \omega \Delta t$ (здесь ω — вероятность столкновения в единицу времени) и выразив N через протекающее время t , покажите, что вероятность $P(t)$ не испытать столкновения в течение времени t равна $P(t) = e^{-\omega t}$. Сравните этот результат с результатом, полученным в задаче 8.12 из других соображений.

8. *Флуктуации толщины тонкого слоя.* Помещенный на накаливаемую нить металл испаряется в вакууме. Атомы металла попадают на кварцевую пластинку, расположенную на некотором расстоянии от нити, и образуют на ней тонкий металлический слой. Пластинка находится при низкой температуре, и каждый атом, попавший на пластинку, не испытывает миграции. Атомы с равной вероятностью поглощаются любым участком поверхности пластинки.

Рассмотрим элемент площади пластинки размером b^2 (b имеет порядок диаметра атома). Покажите, что число атомов металла, которое может поглотить такой элемент, приближенно описывается распределением Пуассона. Допустим, что испаренного металла достаточно, чтобы образовать на поверхности пластинки пленку со средней толщиной в шесть атомных слоев. Какая часть поверхности пластинки окажется вообще не покрытой металлом? Какая часть поверхности будет покрыта тремя и шестью слоями соответственно? Ответ. 0,0025. 0,090; 0,162.

9. Степень точности распределения Пуассона. Чтобы выяснить степень точности распределения Пуассона, воспользуемся следующим порядком разложения, сделанного в (П.2).

а) Воспользуйтесь явным выражением для $N!/(N-n)!$ и разложением его логарифма, чтобы показать, что

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n \exp \left[-\frac{n(n-1)}{2N} \right].$$

б) Разложив $\ln(1-p)$ до членов, пропорциональных p^2 , получите улучшенное приближение для $(1-p)^{N-n}$.

в) Покажите теперь, что биномиальное распределение может быть представлено выражением

$$P(n) \approx \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \exp \left[\frac{n-(n-\lambda)^2}{2N} \right].$$

г) Воспользовавшись этим результатом, покажите, что распределение Пуассона справедливо пока $\lambda \ll N^{1/2}$ и $n \ll N^{1/2}$, а совершаемая ошибка меньше или порядка $(\lambda^2 + n^2)/N$.

10. Флуктуации энергии системы, находящейся в тепловом контакте. Рассмотрим две макроскопические системы A и A' , находящиеся в тепловом равновесии при термодинамической температуре T . Пусть C и C' соответственно — теплоемкости этих систем (при постоянных внешних параметрах).

а) Покажите, воспользовавшись результатами (П. 32) и (П. 37), что стандартное отклонение энергии E системы A равно

$$\Delta E = kT \left[\frac{CC'}{k(C+C')} \right]^{1/2}.$$

б) Чему равно ΔE , если $C' \gg C$? Ответ. $T(kC)^{1/2}$.

в) Предположим, что системы A и A' являются одноатомными идеальными газами, содержащими N и N' молекул соответственно. Вычислите относительную флуктуацию энергии $\Delta E/\bar{E}$, где \bar{E} — средняя энергия системы A . Ответ. $[(2/3)N'/N(N+N')]^{1/2}$.

г) Рассмотрите ответ в) в предельных случаях $N' \gg N$ и $N' \ll N$. Согласуется ли ваш результат с тем, чего следует ожидать для ΔE в пределе $N' \rightarrow 0$? Ответ. $[(2/3)N]^{1/2}$, если $N' \gg N$; $N^{-1}(2N'/3)^{1/2}$, если $N' \ll N$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. *Dyson F. J.* What is Heat? — *Sci. American*, 1954, т. 191, с. 58.
2. *Alder B. J. Wainwright T. E.* Molecular Motions.— *Sci. American*, 1959, т. 201, с. 113.
В этой статье рассмотрено применение электронных вычислительных машин к исследованию движения молекул в различных макроскопических системах.
3. *Мак-Дональд Д.* Введение в физику шумов и флуктуаций.— М.: Мир, 1964.
В первых главах этой книги дано элементарное изложение теории броуновского движения и других флуктуационных явлений.
Книги [4—7] являются хорошим дополнением к материалу, изложенному в гл. 2 и 3.
4. *Борель Э.* Вероятность и достоверность.— М.: Наука, 1967.
5. *Яглом А. М., Яглом И. М.* Вероятность и информация.— М.: Наука, 1960.
6. *Гнеденко В. В., Хинчин А. Я.* Элементарное введение в теорию вероятностей.— М.: Наука, 1970.
7. *Компанеев А. С.* Законы физической статистики.— М.: Наука, 1970.
Книги [8—16] являются вузовскими курсами различной степени трудности.
Книги Р. Поля и Дж. Робертса интересны описанием большого числа лабораторных и лекционных опытов.
8. *Фейнман Р.* Лекции по физике.— М.: Мир, 1967.
9. *Тер-Хаар Т., Вертеланд Г.* Элементарная термодинамика.— М.: Мир, 1968.
10. Элементарный учебник физики, ч. I. Механика, теплота, молекулярная физика / Под ред. Г. С. Ландсберга.— М.: Наука, 1985.
11. *Поль Р.* Механика, акустика и учение о теплоте.— М.: Наука, 1971.
12. *Робертс Дж.* Теплота и термодинамика.— М.: Гостехиздат, 1950.
13. *Самойлович А. Г.* Термодинамика и статистическая физика.— М.: Гостехиздат, 1954.
14. *Морзе Ф.* Теплофизика.— М.: Наука, 1968.
15. *Кикоин И. К., Кикоин А. К.* Молекулярная физика.— М.: Физматгиз, 1963.
16. *Путилов К. А.* Курс физики, т. I.— М.: Физматгиз, 1963.
Книги [17—31] являются учебниками и монографиями. В книгах [17—20] классическая термодинамика рассматривается с макроскопической точки зрения.
17. *Ферми Э.* Термодинамика.— Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1969.
18. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика.— М.: Наука, 1983.
19. *Лорентц Г. А.* Лекции по термодинамике.— М.: Гостехиздат, 1946.
20. *Кубо Р.* Термодинамика.— М.: Мир, 1970.
21. *Лорентц Г. А.* Статистическая теория в термодинамике.— М.: ОНТИ, 1935.
22. *Де Бур Я.* Введение в молекулярную физику и термодинамику.— М.: ИЛ, 1962.
23. *Кубо Р.* Статистическая физика.— М.: Мир, 1967.
24. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика, т. V. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
25. *Киттель Ч.* Элементарная статистическая физика.— М.: ИЛ, 1960.
26. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика.— М.: ИЛ, 1955.
27. *Планк М.* Введение в теоретическую физику, ч. 5. Теория теплоты.— М.: ОНТИ, 1935.
28. *Бриллюэн Л.* Термодинамика, статистика и информация.— УФН, т. 77, с. 337, 1962.

*) Нам пришлось изменить список литературы, указанный автором, заменив значительную часть книг и статей источниками, более доступными нашему читателю. При этом список рекомендуемой литературы был расширен. (Примеч. ред.)

29. Малков М. П., Данилов И. Б. Криогеника.— М.: Знание, 1970.
30. Земанский М. Температуры очень низкие и очень высокие.— М.: Мир, 1968.
31. Мендельсон К. Физика низких температур.— М.: ИЛ, 1963.
- Книги и статьи [32—36] написаны основоположниками термодинамики и статистической физики. Они интересны также и с точки зрения истории науки. Книги являются дополнением к гл. 5.
32. Больцман Л. Лекции по теории газов.— М.: Гостехиздат, 1956.
33. Карно С. Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу, сб. «Два начала термодинамики».— М.: ОНТИ, 1934.
34. Майер Р. Закон сохранения и превращения энергии. Четыре исследования 1841—51 гг.— М.: ГТТИ, 1933.
35. Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона.— М.: ГНТИ, 1929. В этой книге изложена история открытия третьего закона термодинамики.
36. Клаузиус Р. Механическая теория тепла, сб. «Второе начало термодинамики».— М.: ГТТИ, 1934.
- Рассмотрение процессов переноса, выполненное в гл. 8, является всего лишь кратким введением в обширную и важную область явлений. К ним относятся, например, зависимость электропроводности металла или плазмы от температуры, зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, возникновение электрических полей под действием разности температур, «термоэлектрические эффекты», и т. п. явления.
- Количественное рассмотрение явлений переноса требует более точной теории. Поэтому мы рекомендуем следующие книги, где читатель найдет дальнейшие ссылки:
37. Морс Ф. Теплофизика.— М.: Наука, 1968, гл. 14.
38. Пригожин П. Введение в термодинамику необратимых процессов.— М.: ИЛ, 1966.
39. Шефер К. Теория теплоты.— М.: ГТТИ, 1933.
40. Reif F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.— N. Y.: McGraw-Hill Book Company, 1965.
41. Present R. D. Kinetic Theory of Gases—N. Y.: McGraw-Hill Book Company, 1958.
- История, биографии**
42. Спасский Б. И., Саранов Ц. С. К истории открытия теоремы Карно.— УНФ, 1969, т. 99, с. 347.
43. Мак-Дональд Д., Фарадей, Максвелл и Кельвин.— М.: Атомиздат, 1967.
44. Франкфурт У. П., Френк А. М. Джозайя Виллард Гиббс.— М.: Наука, 1965.
45. Кричевский П. Р. Понятия и основы термодинамики.— М.: Химия, 1970.
- В этой книге рассмотрена история предмета и имеется подробная библиография.
46. Планк М. Научная автобиография.— УФН, 1958, т. 64, с. 625.
47. Больцман Л. Статьи и речи.— М.: Наука, 1970.
48. Максвелл Д. К. Статьи и речи.— М.: Наука, 1958.