

Элементы статистической термодинамики

В.А. Зорич

Газ в классической и статистической термодинамике.

Энтропия по Больцману.

Распределение Максвелла и распределение Больцмана.

Каноническое распределение Гиббса.

Квантовый вариант распределения Гиббса (по Шрёдингеру).

Исходная идея квантов и формула Планка.

Броуновское движение (по Эйнштейну).

Газ в классической и статистической термодинамике.

Напомним один расчёт, относящийся к идеальному газу. Он вскрывает статистический смысл таких классических понятий как давление и температура, а также проясняет содержание и связь всюду фигурирующих физических констант R , N_A , k (газовой постоянной, числа Авогадро и постоянной Больцмана).

а. *Вывод основного уравнения молекулярно-кинетической теории.*

Пусть имеется кубический сосуд с ребром длины l и одна частица массы m в нём. Пусть v_x — компонента скорости движения частицы вдоль выбранного x -ребра. Перед столкновением со стенкой сосуда x -импульс частицы равен mv_x , а после — $-mv_x$, поэтому стенке передается импульс $p_x = 2mv_x$. Время, через которое частица сталкивается с одной и той же стенкой, равно $t = \frac{2l}{v_x}$. Для соответствующей компоненты силы имеем $F_x = \frac{p_x}{t} = \frac{2mv_x^2}{2l}$, а для давления $\frac{F_x}{S} = \frac{mv_x^2}{lS} = \frac{mv_x^2}{V}$, где S площадь грани, а V — объём куба.

Если в сосуде будет не одна, а N таких частиц, то их совместное давление на эту стенку сосуда будет $P_x = N \frac{mv_x^2}{V}$, где \bar{v}_x^2 — среднее значение квадрата скорости частиц.

Это рассуждение можно повторить для y и z направлений.

Считая все направления равноправными и переходя в равенстве $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ к средним значениям по совокупности всех частиц, заметьте, что $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, а также $P_x = P_y = P_z = P = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V}$, откуда следует, что

$$PV = \frac{N}{3}m\bar{v}^2 = \frac{2N}{3} \left(\frac{m\bar{v}^2}{2} \right). \quad (1)$$

(Убедитесь, что это соотношение, конечно, верно не только в объёме кубической формы.)

б. Кинетическая трактовка температуры.

Пусть $\bar{\varepsilon}$ — среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа. Как только что установлено, $PV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}$. Вспоминая уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, где $\nu = \frac{N}{N_A}$ — количество вещества, выраженное в молях, а N_A — число Авогадро (число $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, названное химиками *молем*¹), находим, что

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = 3 \cdot \frac{kT}{2}, \quad (2)$$

где, в свою очередь, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана.

с. Найдя, что $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$, конечно, можно найти среднее значение $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$ квадрата скорости молекулы массы m в идеальном газе, находящемся при температуре T .

Эти результаты дают, таким образом, кинетическую (энергетическую) трактовку самого понятия температуры, фигурирующего в классической феноменологической термодинамике.

Проведённое рассуждение, связавшее температуру газа со средней кинетической энергией его молекул кратко, но эклектично. Более тонкий анализ, проведённый, например, в книге «Фейнмановские лекции по

¹По этому поводу Р.Фейнман в своих лекциях по физике сокрушённо пишет: «Моль — это очень искусственное число. Почему химики не приняли за единицу 10^{24} , чтобы вышло круглое число, — это вопрос исторический. Случилось так, что они для удобства выбрали стандартное число $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$ объектов и назвали это число молям объектов. После этого, вместо того, чтобы измерять число молекул в штуках, они измеряют его в молях. То, что химики называют молекулярным весом, есть не что иное, как масса моля молекул в граммах. Моль определяется так, что масса моля атомов углерода 12 (ядра которого состоят из 6 протонов и 6 нейтронов) равна в точности 12.»

физике», 4 (кинетика, теплота, звук), Изд-во Мир, М., 1967, позволяет получить этот результат непосредственно из законов механики. Точнее, позволяет определить температуру через среднюю кинетическую энергию молекул газа. Идея состоит в следующем.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух газов, разделённых теплопроводящей перегородкой. При любом определении температуры, по нашим представлениям, если система находится в тепловом равновесии, то температура и того, и другого газа одинакова. Покажем, что это эквивалентно тому, что средняя кинетическая энергия молекул обоих газов одинакова.

Рассматриваем две случайные молекулы, по одной от каждого газа. Пусть v_1 и v_2 их скорости, а $v_m := \frac{d}{dt} \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}$ — скорость их центра масс.

Векторы v_1, v_2, v_m и $v := v_1 - v_2$ можно считать независимыми.

Тогда в состоянии термодинамического равновесия системы средние от скалярных произведений $\langle v, v_m \rangle$ и $\langle v_1, v_2 \rangle$ равны нулю.

Тогда равно нулю и среднее от

$$\langle v, v_m \rangle = \langle (v_1 - v_2), \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \rangle = \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) \langle v_1, v_2 \rangle}{m_1 + m_2}.$$

Это значит, что в состоянии термодинамического равновесия равно нулю и среднее от $(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2)$.

Тем самым установлено, что в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия молекул обоих газов в системе центра масс должна быть одинакова. Её, или любую её монотонную функцию, теперь можно принять за температуру.

Вообще, исходная идея статистической физики — получить термодинамику из механики. Помимо упомянутой выше работы Даниила Бернулли, этапным здесь было открытие Максвеллом (1860) закона распределения кинетической энергии молекул.

Уравнение адиабаты. Понимая связь температуры и энергии, можно теперь найти уравнение адиабаты (не обязательно одноатомного газа).

$$PV = (\gamma - 1)E \quad dE = \frac{1}{\gamma - 1} d(PV) = \frac{1}{\gamma - 1} (PdV + VdP)$$

$$\delta Q = dE + PdV \quad dE = -PdV = \frac{1}{\gamma - 1} (PdV + VdP)$$

$$VdP = -\gamma PdV \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma \ln V + \ln P = \ln C$$

$PV^\gamma = C$ — адиабата (изоэнтропа) газа (для одноатомного $\gamma = 5/3$).

$PV = cT$ — изотерма идеального газа.

Не погружаясь в детали, отметим всё же следующее. Мы начали статистические рассуждения с того, что, вслед за Д.Бернулли, выразили давление газа через импульсы, которые его молекулы сообщают стенкам ёмкости, содержащей газ. Потом мы обратились к законам идеального газа (закону Клапейрона-Менделеева) и связали среднюю кинетическую энергию молекул газа, находящегося в равновесном состоянии, с температурой газа. В этом эклектическом рассуждении, комбинируя механику и феноменологическую термодинамику, молекула фигурировала как твёрдое тело. Фактически рассуждение относилось к одноатомной молекуле. Её средняя кинетическая энергия сводилась к кинетической энергии $3 \cdot \frac{kT}{2}$ её единственного атома, имевшего три степени свободы.

Следуя Р.Фейнману, мы привели выше другое рассуждение, связывающее кинетическую энергию движения, соответствующую любой доступной движению степени свободы, с температурой. Это рассуждение опиралось только на фундаментальные законы механики. Оно показало, что температура (в зависимости от температурной шкалы) измеряется значениями монотонной функции этой энергии.

Молекула, состоящая из r атомов, имеет $3r$ степеней свободы. Средняя кинетическая энергия такой молекулы равна $3r \cdot \frac{kT}{2}$. Из них $3 \cdot \frac{kT}{2}$ приходится на кинетическую энергию движения молекулы как целого (связанную с движением центра масс), а остальная часть $3(r - 1) \cdot \frac{kT}{2}$ на внутренние движения (колебания, вращения, ...). Это важно иметь в виду, оценивая общую внутреннюю энергию газа, молекулы которого не одноатомны.

Одновременно следует отметить, что в классической физике (доквантовой эпохи), как мы только что сказали, считалось, что в равновесном состоянии термодинамической системы при температуре T на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{kT}{2}$. Это вело к абсурдным бесконечным значениям совокупной энергии систем типа равновесного излучения (таков был вытекавший из классики спектр интенсивности излучения чёрного тела). Противоречие разрешила квантовая физика с её идеей квантовости изменения энергии и следовавшим из неё подтверждением догадки о «вымораживании» высокочастотных движений при понижении температуры термодинамической системы.

Об этом, хотя и вскользь, мы ещё упомянем ниже в связи с формулой Планка.

Энтропия по Больцману.

Макро и микро состояния термодинамической системы. Статистический вес макро термодинамического состояния.

Принцип концентрации микросостояний в окрестности наиболее вероятного. Тенденция к переходу в более вероятное состояние. Устойчивость равновесного макросостояния, отвечающего наиболее вероятным микросостояниям.

Идея Больцмана сопоставить энтропии равновесного термодинамического состояния системы логарифм статистического веса этого состояния. Формула Больцмана (1872 г.), выгравированная на его могиле

$$S = k \log W. \quad (3)$$

Здесь W — статистический вес состояния с энтропией S , а k — универсальный размерный множитель, названный впоследствии Планком *постоянной Больцмана*.

С этой постоянной $k = R/N_A$ мы уже встретились при обсуждении формулы (2) связи температуры газа и средней кинетической энергии его молекул. Объясним теперь, почему Больцман ввёл её множителем в своё статистическое определение энтропии, упомянутое выше.

а. В сосуде, равномерно заполненном газом, выделены две области объёма V_1 и V_2 соответственно. Если p_1 и p_2 вероятности обнаружить какую-то выделенную молекулу в первой области или второй соответственно, то, очевидно, $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_2}{V_1}$. Если в сосуде N молекул газа, то отношение вероятностей, того, что весь газ соберётся в той или иной из этих областей, очевидно, $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$.

б. Независимо рассмотрим термодинамический процесс, при котором идеальный газ изотермически расширяется от объёма V_1 до объёма V_2 . Подсчитаем приращение термодинамической энтропии. Учитывая, что внутренняя энергия идеального газа, как нам (после Джоуля) известно, зависит только от температуры, имеем $\delta Q = dE + PdV = PdV$. Но $\delta Q = TdS$, а $PdV = \nu R \frac{T}{V} dV$. Значит,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N,$$

где $\nu R = \left(\frac{N}{N_A}\right)(N_A k) = Nk$.

с. Сопоставьте результаты, полученные в пунктах a и b , получаем

$$S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right),$$

и убеждаемся в естественности появления размерного множителя k в статистическом определении (3) термодинамической энтропии, данном Больцманом.

Распределение Максвелла и распределение Больцмана.

а. Газ и многомерная сфера. Рассмотрим однородный газ в какой-то покоящейся ёмкости. Пусть v_1, \dots, v_n — трёхмерные векторы скорости молекул. В стандартных условиях естественно считать, что совокупная кинетическая энергия $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$ молекул пропорциональна их количеству n , т.е. $E_n = \bar{\varepsilon} n$ и $\sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{2\bar{\varepsilon}}{m} n$. Последнее соотношение определяет сферу радиуса $\sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m} n}$ в пространстве \mathbb{R}^{3n} . Пусть это будет пояснением к физической интерпретации следующих геометрических рассуждений.

В n -мерном евклидовом пространстве \mathbb{R}^n рассмотрим сферу $S^{n-1}(r)$ радиуса $r = \sigma\sqrt{n}$ с центром в начале координат, заданную уравнением

$$x_1^2 + \dots + x_n^2 = \sigma^2 n. \quad (4)$$

Эту сферу $S^{n-1}(r)$ спроектируем ортогонально на прямую, проходящую через её центр, например, на какую-то (пусть первую) координатную ось. Получится отрезок $[-r, r]$. Фиксируем отрезок $[a, b] \subset [-r, r]$. Пусть $S[a, b]$ — площадь той части $S_{[a,b]}^{n-1}(r)$ сферы $S^{n-1}(r)$, которая проектируется в отрезок $[a, b]$.

Подсчитав отношение $\frac{S[a,b]}{S[-r,r]}$, т.е. вероятность $\text{Pr}_n[a, b]$ того, что случайно выбранная точка сферы окажется в слое $S_{[a,b]}^{n-1}(r)$ над отрезком $[a, b]$ (полагая, что точки распределены по сфере равномерно), найдём, что

$$\text{Pr}_n[a, b] = \frac{\int_a^b (1 - (x/r)^2)^{\frac{n-3}{2}} dx}{\int_{-r}^r (1 - (x/r)^2)^{\frac{n-3}{2}} dx}. \quad (5)$$

б. Нормальное распределение. Вспоминая, что в интересной для термодинамики ситуации $r = \sigma\sqrt{n}$, а $n \gg 1$, переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$,

приходим к классическому нормальному закону распределения вероятностей

$$\Pr_n[a \leq x \leq b] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_a^b e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (6)$$

Мы получили распределение вероятностей значений одной координаты случайной точки сферы $S^{n-1}(\sigma\sqrt{n}) \subset \mathbb{R}^n$ при $n \gg 1$.

При термодинамической интерпретации мы фактически нашли (с точностью до естественных переобозначений и преобразований) закон распределения координат скорости (а тем самым и энергии) одной частицы в огромной системе, энергию которой можно считать бесконечно большой по сравнению с энергией одной частицы.

с. Распределение Максвелла.

В случае газа, состоящего из $n \gg 1$ одинаковых молекул массы m , надо в пространстве \mathbb{R}^{3n} рассматривать сферу $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2}mv_i^2$, где E_n — совокупная энергия всех молекул газа. В этом случае $r_n^2 = \sigma^2 3n = \frac{2E_n}{m}$, поэтому $\sigma^2 = \frac{2E_n}{3nm} = \frac{2}{3} \frac{\bar{\varepsilon}}{m}$, где $\bar{\varepsilon}$ — средняя кинетическая энергия молекул. (Предполагается, конечно, что газ находится в термодинамическом равновесии и система в целом, т.е. ёмкость, содержащая газ, покоится.)

Но у нас есть формула (2), из которой следует, что $\sigma^2 = \frac{2}{3} \frac{\bar{\varepsilon}}{m} = \frac{kT}{m}$.

Значит, выражение $\exp(-\frac{v^2}{2\sigma^2})$ можно записать в виде

$$\exp(-\frac{mv^2}{2kT}) = \exp(-\frac{\varepsilon}{kT}). \quad (7)$$

С точностью до нормирующего множителя это и есть плотность открытого Максвеллом распределения молекул равновесного газа по уровням их кинетической энергии.

d. Распределение Больцмана.

Развив результат Максвелла, который нашёл распределение молекул равновесного газа по уровням энергии, Больцман в 1868–71 гг. показал, что равновесное распределение частиц идеального газа в пространстве во внешнем потенциальном силовом поле (например, в поле тяготения) при постоянной температуре имеет плотность распределения $\exp(-E/kT)$, где E — потенциальная энергия частицы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Из этого распределения Больцмана следующим рассуждением можно получить и распределение Максвелла. В самом деле, высота, на которую

в поле тяготения (в потенциальном поле) может взлететь молекула, приобретя при этом определённую потенциальную энергию, в точности соответствующую величине её исходной кинетической энергии. В этом смысле распределение Больцмана расширяет действие исходного распределения Максвелла. Оно по этой причине часто называется общим распределением Больцмана или просто *законом Больцмана* о распределении по энергии малых частей большой системы, находящейся в термодинамически равновесном состоянии. В другой терминологии такой общий закон называют *распределением Гиббса*. Таким образом мы имеем здесь дело с *законом Максвелла-Больцмана-Гиббса*.

Каноническое распределение Гиббса.

Напоминания:

Макро и микро состояния термодинамической системы (стабилизация макро за счёт концентрации микро).
Энтропия по Больцману $S = k \ln P$.

Температура, энергия и энтропия:

В классике $\delta Q = dE + PdV$, $TdS = dE + PdV$ $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = 3 \cdot \frac{kT}{2},$$

Замечание о распределении энергии по степеням свободы молекулы газа. Разобран был случай одноатомной молекулы. Теплоёмкость и проблемы классики.

а. Напомним, что термостатом в термодинамике обычно называют среду, тепловой резервуар, океан тепла, большую термодинамическую систему, находящуюся при определённой и неизменной температуре.

Классическое соотношение $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, связывающее энтропию, энергию и температуру, с учетом формулы Больцмана $S = k \ln P$, выражающей энтропию через статистический вес термодинамического состояния, можно переписать в виде $\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{kT}$. Если температура T постоянна, то имеем $P = P_0 e^{\frac{E}{kT}}$. В частности, так меняется статистический вес термостата в зависимости от его энергии.

Рассмотрим теперь возможные состояния малой порции термостата или, как говорят, малой термодинамической системы в термостате.

Если E — энергия термостата, а ε — энергия этой малой системы, то $\mathcal{E} = E - \varepsilon$ — энергия части термостата, дополнительной к малой системе. Поскольку система мала по сравнению с термостатом, то эта дополнительная часть очень велика, её тоже можно считать термостатом и её статистический вес \mathcal{P} можно вычислять по формуле $\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}}$. Последнюю формулу перепишем в символах E и ε

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E-\varepsilon}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Вероятность малой подсистеме термостата иметь энергию в окрестности величины ε равна вероятности того, что часть термостата, дополнительная к подсистеме, будет иметь энергию около $\mathcal{E} = E - \varepsilon$. Взяв отношение \mathcal{P}/P соответствующих статистических весов, находим интересующую нас плотность $p(\varepsilon)$ распределения вероятностей состояния малой системы по энергии

$$p(\varepsilon) = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} . \quad (8)$$

Полученный результат о распределении по энергии малых систем в термостате называется каноническим распределением Гиббса. Это обобщение распределения Максвелла дававшего распределение по энергии молекул равновесного газа.

Проведённое рассуждение, хотя и завершилось правильным заключением, конечно, не вполне аккуратно. Ведь если P и \mathcal{P} — статистические веса состояний, целые числа, то и их отношение \mathcal{P}/P — положительное число, соответствующее вероятности $p(\varepsilon)$ малой системе иметь энергию, равную ε . Но если величина ε может меняться непрерывно, то эта вероятность, в отличие от плотности вероятности, равна нулю.

Безукоризненный и прозрачный в математическом отношении вывод распределения Максвелла-Больцмана-Гиббса в дискретном (квантовом) варианте будет рассмотрен в следующем разделе.

Квантовый вариант распределения Гиббса (по Шрёдингеру).

Следуя Шрёдингеру, рассмотрим ансамбль из N одинаковых, но перенумерованных систем, каждая из которых может находиться в одном из перенумерованных состояний $1, 2, \dots, l, \dots$. Пусть $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_l \leq \dots$ — значения энергии индивидуальной системы в этих состояниях и $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ — количество систем ансамбля, находящихся в состоянии $1, 2, \dots, l, \dots$ соответственно.

Такой набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ может реализоваться многими способами. А точнее, число способов равно $\binom{N}{a_1} \binom{N-a_1}{a_2} \cdot \dots \cdot \binom{N-a_1-\dots-a_{l-1}}{a_l}$, т.е.

$$G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots} .$$

Совокупность чисел $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ должна удовлетворять условиям

$$\sum_l a_l = N , \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E ,$$

где E — полная совокупная энергия систем ансамбля.

Будем искать максимальное значение G при указанных ограничениях, что даст нам наиболее вероятный набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ чисел заполнения.

(Поясним, что в интересных для термодинамики случаях, когда число N и количество возможных уровней энергии ε_l очень велики, имеет место явление концентрации. Можно показать, что общее число всех возможных при наших условиях состояний ансамбля почти совпадает с максимальным значением G , которое мы намерены искать. Значит, мы действительно найдем и наиболее вероятный набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ чисел заполнения.)

При больших значениях n по формуле Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$. Поэтому можно считать что $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$.

Счёт квантовых состояний.

а. Действуя методом Лагранжа отыскания условного экстремума, записав, что

$$\sum_l \ln a_l da_l + \lambda \sum_l da_l + \nu \sum_l \varepsilon_l da_l = 0 ,$$

находим, что при любом l выполняется равенство

$$\ln a_l + \lambda + \nu \varepsilon_l = 0 \quad \text{и} \quad a_l = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_l} ,$$

причем λ и ν подчинены условиям

$$\sum_l e^{-\lambda - \nu \varepsilon_l} = N , \quad \sum_l \varepsilon_l e^{-\lambda - \nu \varepsilon_l} = E .$$

b. Обозначая через $E/N = U$ среднюю энергию, приходящуюся на одну систему ансамбля, запишем полученный результат в следующем виде:

$$\frac{E}{N} = U = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\nu \varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\nu \varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial \nu} \ln \sum_l e^{-\nu \varepsilon_l} ,$$

$$a_l = N \frac{e^{-\nu \varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\nu \varepsilon_l}} = -\frac{N}{\nu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \ln \sum_l e^{-\nu \varepsilon_l} .$$

Дополнительные рассмотрения (они будут проведены ниже), выясняющие физический смысл величины ν в термодинамической ситуации, приводят к тому, что

$$\nu = \frac{1}{kT} ,$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

c. Обозначим через $E/N = U$ среднюю энергию, приходящуюся на одну систему. Возникает, как мы уже понимаем, важная величина, называемая *статистической суммой*:

$$Z = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} .$$

Теперь можно написать, как именно числа заполнения распределены по энергетическим уровням при данной абсолютной температуре:

$$a_l = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{Z} .$$

Можно проверить, что энтропия системы с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} = k \ln \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}} .$$

d. Полезно заметить, как ведет себя указанная энтропия при $T \rightarrow 0$. Пусть для общности нижнему уровню энергии отвечает n возможных состояний системы, т. е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$, и пусть следующие m уровней тоже одинаковы, т. е. $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$.

Тогда при $T \rightarrow +0$ мы имеем

$$S \sim k \ln \left(n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}},$$

откуда следует, что $S \sim k \ln n$ при $T \rightarrow +0$. В частности, в физически значимом случае, когда $n = 1$, предел точно равен нулю. Но даже если $n \neq 1$ и n не грандиозно, величина $k \ln n$ почти равна нулю, ввиду малости постоянной Больцмана ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Проделанная выкладка объясняет, почему в термодинамике, вслед за Нернстом, принимается, что при нулевом значении абсолютной температуры энтропия любой термодинамической системы одна и та же, и её можно считать равной нулю. Это положение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

Статистический вес и энтропия.

Проведённые вычисления можно немного видоизменить, получив при этом как выражение энтропии по Больцману, так и физический смысл параметра ν , анонсированный в пункте *b* предыдущего раздела.

a. Мы видели, что набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$, описывающий количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l, \dots$ соответственно, может реализоваться следующим числом способов $G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots}$. Эту величину, следуя Планку, иногда называют *статистическим весом* такого набора состояний системы. Статистический вес G события не равен вероятности p события, а лишь пропорционален ей ($p = G/K^N$, где K — число возможных состояний; обычно $1 \ll K \ll N$). Но статистический вес — целое число. При вычислении энтропии по Больцману берём логарифм от статистического веса. Если статистический вес окажется равным единице (когда все частицы системы находятся в одинаковых состояниях, например, как это происходит при нулевой абсолютной температуре системы), то энтропия будет равна нулю. Это согласуется с упомянутой выше теоремой Нернста (третьим началом термодинамики). Именно при такой нормировке энтропия аддитивна.

Если все числа $N, a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ большие, что мы, естественно, и предполагаем, то подавляющая часть наборов $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ будет сконцентрирована в области максимума величины G статистического веса. Именно поэтому Больцман в качестве энтропии брал (с точностью до коэффи-

циента — постоянной Больцмана) логарифм максимума статистического веса.

Пользуясь формулой Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$, находим, что $G = c(N) / \prod_i a_i^{a_i+1/2}$, где числитель $c(N)$ зависит только от фиксированного значения N — общего числа элементарных подсистем нашей системы.

Тогда, взяв $\ln G$ и отделяя неизменную часть $\ln c(N)$, в соответствии с определением Больцмана $S := k \ln G$, найдите $S = -k \sum_i (a_i + \frac{1}{2}) \ln a_i + \text{const}$. Пренебрегая здесь величиной $1/2$ по сравнению с a_i , окончательно получите

$$S = -k \sum_i a_i \ln a_i + \text{const}. \quad (9)$$

b. В пункте *a* предыдущего раздела было найдено распределение

$$a_l = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_l} = N_0 e^{-\nu \varepsilon_l},$$

а в пункте *b* там же было сказано, что дополнительные рассуждения, выясняющие физический смысл величины ν в термодинамической ситуации, приводят к тому, что $\nu = \frac{1}{kT}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Проведём теперь эти рассуждения.

Можно заключить систему в неподвижные теплопроводящие стенки и без совершения механической работы квазистатически изменять её температуру. Изменение энергии системы равно $dE = \sum \varepsilon_i da_i$, а изменение энтропии (в силу соотношения (9)) равно $dS = -k \sum \ln a_i da_i = k\nu \sum \varepsilon_i da_i$. Так как в рассматриваемом процессе $dE = T dS$, то $\nu = \frac{1}{kT}$.

Можно было бы рассуждать иначе, более формально. Подставив в формулу (9) значения $a_l = N_0 e^{-\nu \varepsilon_l}$, получим $S = k\nu E + \text{const}$ и $\frac{\partial S}{\partial E} = k\nu$. Сопоставляя это с классическим соотношением $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, получим, что $\nu = \frac{1}{kT}$.

Исходная идея квантов и формула Планка

Противоречия классики.

Устойчивость атомов (дискретность уровней орбит электронов).

Слишком высокие теплоёмкости при низких температурах. Бесконечная энергия равновесного излучения абсолютно чёрного тела.

Идея «вымораживания» степеней свободы. Идея квантов энергии.

1. *Осовремененное изложение.*

(хотя всё ещё не безупречное, эклектичное)

а. Гипотеза квантов : излучение и поглощение атомом ($E_e - E_b = \hbar\omega$)

б. Поглощение только порциями, кратными $\hbar\omega$:

$$E_0 = 0, E_1 = \hbar\omega, \dots, E_n = n\hbar\omega.$$

2. *Подсчёт числа атомов с данной энергией $E_n = n\hbar\omega$.*

(опираясь на распределение Максвелла-Больцмана-Гиббса)

$$(0 = E_0 \rightarrow N_0, \dots, E_n \rightarrow N_n = N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}))$$

3. *Общее число частиц системы.* (Полагаем для краткости $x = \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$)

$$N = N_0 + N_1 + \dots = N_0(1 + x + x^2 + \dots) = N_0 \frac{1}{1-x}.$$

4. *Подсчёт энергии.*

а. По группам $E_n N_n = n\hbar\omega N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}) = n\hbar\omega N_0 x^n$.

б. Полная (объединённая) энергия групп

$$E = \hbar\omega N_0 (0 + x + x^2 + \dots + nx^n \dots) = \hbar\omega N_0 x (1 + 2x + 3x^2 \dots) = \\ = \hbar\omega N_0 x (x + x^2 + x^3 \dots)' = \hbar\omega N_0 x (\frac{x}{1-x})' = \hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}$$

с. Средняя энергия частицы (формула Планка)

$$E/N = (\hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}) / (N_0 \frac{1}{1-x}) = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

д. Излучение полости в тепловом равновесии

$$I(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)} \text{ — Планк} \quad (I(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 kT d\omega}{\pi^2 c^2} \text{ — ДЖИНС}).$$

Броуновское движение (по Эйнштейну)

Напомним полезный расчёт, связанный с броуновским движением, а также напомним об истоках большой области современной математики, называемой «Случайные процессы».

1. *Исходные допущения.*

Рассматриваем движение броуновской частицы в жидкости.

Опыт и теория показывают, что если частица движется в жидкости со скоростью v , то на неё действует сила сопротивления F , пропорциональная скорости, если скорость v не слишком велика. Коэффициент пропорциональности B в формуле $v = BF$ называется *подвижностью частицы*.

Подвижность частицы можно измерить, например, по скорости установившегося её движения под действием разности силы тяжести и архимедовой подъёмной силы, действующей на частицу.

В случае, когда частица имеет форму шарика радиуса a , Стокс теоретически нашёл, что $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$, где η — коэффициент внутреннего трения, называемый коэффициентом вязкости или просто вязкостью жидкости.

2. Уравнение движения.

Пусть m — масса частицы. Уравнение движения броуновской частицы в направлении оси x имеет вид

$$m\ddot{x} = -B^{-1}\dot{x} + X, \quad (10)$$

где $-B^{-1}\dot{x}$ — регулярная сила сопротивления, а слагаемое X должно учитывать беспорядочные толчки, которые частица испытывает под действием молекул жидкости. Среднее значение $\langle X \rangle$ силы X равно нулю.

Умножим уравнение (10) на x и, воспользовавшись тождествами $\frac{d}{dt}x^2 = 2x\dot{x}$ и $\frac{d^2}{dt^2}x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$, приведём уравнение (10) к виду

$$m\frac{d^2}{dt^2}x^2 + B^{-1}\frac{d}{dt}x^2 - 2m\dot{x}^2 = 2Xx. \quad (11)$$

Усредняя уравнение (11) по всем таким броуновским частицам, и, учитывая, что $\langle Xx \rangle = 0$ (поскольку $\langle X \rangle = 0$) и то, что из термодинамических соображений $\langle m\dot{x}^2 \rangle = kT$, получаем

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + B^{-1}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \quad (12)$$

3. Исследование движения.

Сделаем несколько простых, но важных, общих замечаний, касающихся движения броуновской частицы.

Величина смещения частицы за промежуток времени $[t_1, t_2]$ от момента t_1 до момента t_2 является случайной величиной, которая, очевидно, зависит только от разности $\tau = t_2 - t_1$. Обозначим эту случайную величину символом x_τ .

Далее, $x_{t+\tau} = x_t + x_\tau$. В силу независимости x_t, x_τ , имеем $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$, поэтому $\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle$.

Итак, функция $f(t) = \langle x_t^2 \rangle$, которая уже не случайная величина, удовлетворяет уравнению $f(t + \tau) = f(t) + f(\tau)$. Это означает, что величина $\langle x_t^2 \rangle$ является линейной однородной функцией At времени t , причём это справедливо для любых броуновских частиц.

Коэффициент A теперь легко находится. Подставляя $\langle x_t^2 \rangle = At$ в уравнение (12), находим, что

$$\langle x_t^2 \rangle = 2kT B t . \quad (13)$$

Это знаменитая *формула Эйнштейна*.

В этой формуле x — это проекция вектора \mathbf{r} смещения частицы на направление одной оси x . Учитывая равноправность осей и то, что $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$, получаем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6kT B t . \quad (14)$$

Для шарообразных частиц с учётом формулы Стокса $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$, имеем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{kTt}{\pi\eta a} .$$

4. Некоторые следствия.

Формулы Эйнштейна (13), (14) позволяют, наблюдая броуновское движение, экспериментально найти значение постоянной Больцмана k . Из закона $PV = RT$ для равновесного состояния моля газа к этому времени уже была найдена величина универсальной газовой постоянной R . Но $k = R/N_A$, где N_A — число Авогадро, точное значение которого не знали. Теперь и оно становилось конкретным числом. А зная объём моля газа при заданных температуре и давлении, имея число Авогадро, можно получить первые представления о размерах молекул и атомов.

5. Историческая справка.

Идея атомного строения вещества, как и идея гелиоцентричности нашей планетной системы, древняя, но облик эффективной теории (а не философской идеи) приобрела относительно недавно. Как ни странно, первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном (Броун, Браун, Brown) всего-то в 1827 или 1828 году. Броун наблюдал в микроскоп хаотичное движение цветочной пыльцы.

Математические основы теории броуновского движения с важными для физики выводами были заложены Эйнштейном в знаменитом 1905 году его интеллектуального взрыва работой (А. Эйнштейн. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. Собрание научных трудов, Том III. — М.:

Наука, 1966. С. 108–117) и последовавшей за ней работой (А. Эйнштейн. К теории броуновского движения. Собрание научных трудов, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 118–127). Во многих отношениях интересны и очень показательны следующие вводные строки первой из этих работ.

«В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько неточны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различимых областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдывается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте».

Статьи Эйнштейна получили многоплановые математические и физические развития (в исследованиях Смолуховского, Ланжевена, Перрена² ...). В математическом аспекте эти работы стали истоком большой области современной математики, называемой «Случайные процессы».

А почти за полвека до этого прозорливый гений Максвелл, понимая проблемы, к которым приводит классическая статистическая термодинамика, видимо, предчувствуя квантовую революцию, прямо утверждал, что «Истинная логика нашего мира — это подсчёт вероятностей»

²Реализовав идеи работ Эйнштейна, Перрен (впоследствии лауреат Нобелевской премии 1926 года за исследования по дискретной природе материи) «сумел сделать то, что казалось совершенно невозможным, — взвесить молекулы и атомы». Сам Эйнштейн получил Нобелевскую премию только в 1921 году, но не за эти работы, и не за теорию относительности, а за работу того же 1905 года о фотоэффекте и квантовой теории света. (А за теорию относительности Нобелевскую премию так и не дали ни Эйнштейну, ни Пуанкаре, ни Лоренцу, ни Минковскому.)

Одно общее заключительное замечание

Рассматривая элементы классической термодинамики, мы ограничились рассмотрением простейшей ситуации, когда состав термодинамической системы (например, число частиц газа) оставался неизменным. Природа всё же просит освободиться от этого ограничения, если мы желаем применять термодинамику, положим, к химическим реакциям или к фазовым переходам типа всем известного контакта двух фаз воды, жидкости и пара, когда в зоне контакта происходит не только обмен энергией, но и обмен составом (молекулами).

Надо сказать, что классики (Гиббс) уже имели это в виду и учли в следующей математической модели

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j, \quad (15)$$

обобщающей рассмотренную здесь феноменологическую модель термодинамической системы как дифференциальной формы

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (16)$$

Теперь система может иметь несколько однородных частей (фаз), способных обмениваться составом. Коэффициенты μ_j называются *химическими потенциалами*. Слагаемое $\mu_j dN_j$, грубо говоря, соответствует энергетическим затратам, связанным с появлением в системе элементарного количества dN_j соответствующей компоненты состава.

Математическая структура модели как дифференциальной формы при таком её расширении не изменилась, поэтому изложенная ранее математическая часть теории вовсе не теряется. Более того, многое естественно и без дополнительной математической работы распространяется и на этот более общий случай. Конечно, появляются дополнительные соотношения и связи, которые и теперь надо будет обдумать, понять их физический смысл и содержание.

В статистической части взамен канонического распределения Гиббса появляется, так называемый, большой канонический ансамбль, появляются соответствующая статистическая сумма и порождаемый ею большой термодинамический потенциал; вплотную возникает потребность ис-

следования и математического моделирования фазовых переходов; возникает много новых вопросов и трудных задач, но опыт и общая ориентация, приобретённые при рассмотрении простейшей модели, описанной выше, весьма полезны. Это уже некоторый фундамент, позволяющий многое понимать и возводить дальнейшие конструкции не на песке.