



MAX PLANCK

МАКС ПЛАНК

EINFÜHRUNG  
IN DIE THEORETISCHE PHYSIK

ВВЕДЕНИЕ  
В ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ ФИЗИКУ

V

EINFÜHRUNG IN DIE THEORIE DER WÄRME

ЧАСТЬ ПЯТАЯ  
ТЕОРИЯ ТЕПЛОТЫ

Перевод с немецкого  
П. Н. УСПЕНСКОГО

*Допущено Наркомпросом РСФСР  
в качестве учебного пособия  
для государственных университетов*

Verlag von S. Hirzel  
Leipzig 1930

ОБЪЕДИНЕННОЕ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И НОМОГРАФИИ  
москва 1935 ленинград

## ПРЕДИСЛОВИЕ ПЕРЕВОДЧИКА

„Теория теплоты“ является последним томом „Введения в теоретическую физику“ Планка. В первой части этой новой книги Планка излагается исключительно классическая термодинамика, вне всякой связи с атомистическими представлениями. Следует отметить, что в этой части во многом имеет место почти текстуальное совпадение с соответствующими главами „Термодинамики“ Планка. Вторая часть посвящена изложению основ теории теплопроводности. Теплопроводность взята автором в качестве такого процесса, который является простейшим примером необратимых процессов. Благодаря такой точке зрения переход от термодинамики к теории теплопроводности оказывается в изложении Планка чрезвычайно ясным и естественным.

Изложение обеих этих частей книги имеет чисто феноменологический характер, который Планк по сравнению с изложением „Термодинамики“ даже еще усилил благодаря тому, что он настойчиво изгоняет из текста этих частей какие бы то ни было следы атомистических представлений.

Третья часть книги посвящена целиком явлениям теплового излучения. Значительная часть материала этой части заимствована автором из его же книги „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung“. Эта часть представляет собою по существу термодинамику излучения.

Четвертая часть книги излагает основы атомистики и теории квантов. Эта часть книги написана автором почти целиком заново. В первой главе этой части дается сравнение макроскопического и микроскопического способов рассмотрения физических явлений и, на основе представления о флюктуациях, чрезвычайно ясный и интересный анализ термодинамики со статистической точки зрения. Дальнейшие главы посвящены изложению классической и квантовой статистики и теории квантов.

Страницы, посвященные статистическому рассмотрению термодинамики, чрезвычайно интересны.

После чтения этой части книги впечатление, полученное от чтения первых трех частей, оказывающееся несколько раздробленным, соединяется в единое целое; у читателя возникает при этом ясное представление о содержании того, что названо „теорией теплоты“, и о том, какое место в ней занимает термодинамика. Этим до некоторой степени искупаются недостатки, обязанные тому идейному расчленению материала книги, убежденным сторонником которого Планк, повидимому, является и которого он так настойчиво в книге придерживается.

Перевод „Теории теплоты“ представил некоторое затруднение, связанное, главным образом, с вопросами терминологии.

Оформление Э. М. Бейлина.  
Корректор М. К. Саталкин.  
Выпускающий Л. М. Волкович.

Редактор Н. С. Хлебников.

Гл. ред. Общетехн. дисц. № 35. Тираж 5000. Сдано в набор 2/VI-35 г. Подписано в печать 9/VIII-35 г. Формат бумаги 62 × 94. Авт. лист. 16,6. Бумажн. лист. 7<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Печатн. знак. в бумажн. листе 101 000. Заказ № 919. Уполном. Главлита В-15494. Выход в свет август 1935 г.

Укажем в частности, что такое затруднение возникло при переводе терминов „Körperwärme“ и „Strahlungswärme“. С точки зрения современной термодинамики оба эти термина и соответствующие им понятия представляются, вопреки Планку, вообще мало удовлетворительными. Тем не менее, чтобы не нарушать терминологию Планка, мы перевели их как „теплота тел“ и „лучистая теплота“. Мы рассчитываем, однако, не на утверждение их в русской научной терминологии, а на то, что это даст повод к обсуждению подобных вопросов представителями критического направления нашей советской термодинамики и ускорит формирование уточненных термодинамических понятий и выработку рациональной термодинамической терминологии.

Выше уже было отмечено, что первая часть „Теории теплоты“ во многом текстуально совпадает с „Теплодинамикой“ Планка. Между тем на русском языке уже существует прекрасный перевод „Термодинамики“, принадлежащий акад. А. Н. Фрумкину. Совпадение, возникшее естественно и в русском тексте, переводчик настоящей книги усилил еще и тем, что позволил себе выправить некоторые места своего перевода по переводу „Термодинамики“. Переводчик выражает глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за благоприятный прием, который это встретило с его стороны. Переводчик считает также своим долгом поблагодарить своего прежнего коллегу — редактора издательства С. А. Каменецкого, с большим вниманием читавшего корректуру перевода и сделавшего ряд ценных замечаний.

*П. Успенский.*

Москва,  
25/VII 1935 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая книга представляет собой пятую и последнюю часть выпускаемого мною „Введения в теоретическую физику“. В отличие от того, как это принято делать обычно, я поместил в конце всей вещи учение о теплоте, а не учение об электричестве; поступая так, я следовал настойчивым требованиям строгой объективной систематики. Принятое расположение материала действительно оправдывается тем, что изложение теории теплоты можно построить на изложении механики и электродинамики, тогда как обратного сделать нельзя. Тесной связи между отдельными частями курса, которая выявлена здесь возможно более отчетливо, соответствует также и большое число ссылок на параграфы и уравнения предыдущих частей; цифра 1 при этом относится к общей механике, 2 — к механике деформируемых тел, 3 — к теории электричества и 4 — к оптике.

Несколько ранее я уже выпустил в свет две книги из области теории теплоты: по общей термодинамике (Walter de Gruyter & Co., Берлин и Лейпциг, 9-е изд., 1930) и по тепловому излучению (Joh. Ambg. Barth, Лейпциг, 5-е изд., 1923). Я считаю нужным указать здесь, что содержание обеих этих вещей ни в коем случае не вошло целиком в настоящую книгу; напротив, обе предыдущие книги и настоящая в известном смысле дополняют друг друга. Рассуждения общего характера повторяются, конечно, в соответствующих местах в той же форме и здесь, но что касается отдельных пояснений и приложений, то там они, как правило, развиты значительно шире и содержат больше материала, чем это можно было дать в настоящей книге ввиду ее ограниченного объема. Нужно, однако, сказать, что в то же время связь различных теорий друг с другом, в частности связь термодинамики с атомистикой и теорией квантов, выражена здесь более полно и отчетливо.

В конце книги помещен алфавитный указатель всех данных в ней определений и наиболее важных положений.

*Автор*

Берлин-Грюневальд,  
Март 1930 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие переводчика . . . . .	5
Предисловие автора к немецкому изданию . . . . .	7
Введение в теорию теплоты . . . . .	9
<i>Часть первая</i>	
<b>Термодинамика</b>	
Глава I. Температура. Мольный вес . . . . .	11
Глава II. Первое начало термодинамики . . . . .	27
Глава III. Второе начало термодинамики . . . . .	43
Глава IV. Равновесие вещества в различных агрегатных состояниях . . . . .	68
Глава V. Несколько независимых составных частей (компонент) . . . . .	80
<i>Часть вторая</i>	
<b>Теплопроводность</b>	
Глава I. Основное уравнение . . . . .	108
Глава II. Внутренняя теплопроводность . . . . .	111
Глава III. Внешняя теплопроводность . . . . .	121
<i>Часть третья</i>	
<b>Тепловое излучение</b>	
Глава I. Интенсивность излучения. Испускание и поглощение . . . . .	133
Глава II. Закон Кирхгофа. Черное излучение . . . . .	141
Глава III. Давление излучения. Закон Стефана-Больцмана . . . . .	150
Глава IV. Энтропия и температура пучка лучей. Закон смещения Вина . . . . .	157
<i>Часть четвертая</i>	
<b>Атомистика. Теория квантов</b>	
Глава I. Макроскопическое и микроскопическое рассмотрение. Флуктуации . . . . .	167
Глава II. Множество одинаковых систем. Сумма состояний. Вырожденные системы . . . . .	178
Глава III. Классическая теория. Теорема Лиувилля. Квантовая статистика. . . . .	194
Глава IV. Гармонические осцилляторы. Распределение энергии в нормальном спектре . . . . .	200
Глава V. Уравнение состояния материальных тел. Химическая константа. Тепловая теорема Нернста. . . . .	213
Указатель определений и важнейших положений . . . . .	227

## ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ТЕПЛОТЫ

§ 1. Понятие теплоты, как и всякое вообще физическое понятие, имеет своим источником определенные ощущения. Однако свое значение для физики оно приобретает только на основе полного отделения процессов, происходящих в наших органах чувств, от процессов внешних, возбуждающих ощущение тепла. В силу этого для теплоты, с точки зрения физики, тепловые ощущения имеют так же мало значения, как ощущение света для физического понятия цвета.

Внешние процессы, возбуждающие у нас ощущение тепла, могут быть самого различного характера. Это могут быть или процессы, происходящие непосредственно в телах, с которыми мы соприкасаемся, или же они могут сводиться к электромагнитным волнам, встречающим наши органы чувств. В зависимости от этого говорят или о теплоте тел или о лучистой теплоте. Эти два вида теплоты совершенно отличны и, вообще говоря, независимы друг от друга. Например интенсивное тепловое излучение может распространяться в очень холодном воздухе, совершенно его не нагревая. Оба эти вида теплоты мы рассмотрим последовательно друг за другом.

За исходный пункт нашего изложения мы возьмем, как сделали это и при изучении электричества, принцип (закон) сохранения энергии. Этот принцип является единственной надежной основой, на которую можно опереться, вступая в новую область. В теории теплоты этот принцип обычно называют первым началом. Принцип сохранения энергии устанавливает связь между термикой и механикой и этим самым определяет содержание так называемой термодинамики.

§ 2. Одного принципа сохранения энергии для построения законченной теории теплоты, конечно, еще недостаточно. Это можно сделать, лишь привлекая на помощь другой принцип, именно второе начало теории теплоты. Содержание этого второго принципа определяется одной своеобразной особенностью, отличающей тепловые процессы от процессов механических и электромагнитных и создающей для теории теплоты совершенно особое положение среди всех остальных физических теорий. В этом же, между прочим, заключается и причина того, что изложение теплоты в настоящем курсе отнесено на самый конец.

Представим себе какую-нибудь (не слишком малую) физическую систему, например какое-нибудь тело, помещенное в какое-либо электромагнитное поле, полностью изолированное от внешнего пространства; энергия этой системы будет, очевидно, оста-

ваться постоянной. В этой системе будут происходить известные процессы, течение которых определится совершенно однозначно, если исходить из определенного начального состояния. При этом оказывается следующее. Если предположить, что справедливы вообще только законы механики и электродинамики, то процессы эти никогда не должны закончиться: в продолжение всего времени они сохраняют свой характер. Можно даже показать, что состояние, которое однажды уже имело место, с течением времени, если и не абсолютно точно, то с любым желаемым приближением повторится снова и притом любое число раз. Но как только в этих процессах начнет принимать участие теплота (в виде ли теплоты тел или лучистой теплоты), они начнут приближаться, хотя бы и асимптотически, к определенному концу. Вся система будет стремиться при этом к состоянию, в котором прекращаются всякие механические и тепловые изменения (в макроскопическом смысле этого слова, § 115). Это состояние называют состоянием теплового равновесия.

В силу указанной особенности все процессы, в которых играет роль теплота, оказываются в известном смысле односторонне направленными. Это резко отличает их от процессов механических и электромагнитных, могущих протекать одинаково хорошо и в прямом и в обратном направлении, так как знак времени не играет в них никакой роли. Содержание второго начала и заключается в том, что оно дает количественный критерий для определения направления протекающих в природе изменений (§ 47).

В первых двух частях этой книги мы будем рассматривать только теплоту тел, а начиная с третьей части и лучистую теплоту.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

### ГЛАВА I

#### ТЕМПЕРАТУРА. МОЛЬНЫЙ ВЕС

§ 3. Перед теорией теплоты встает прежде всего задача найти количественную характеристику теплового состояния тела: ощущения, возникающие у нас, когда мы прикасаемся к телу, позволяют составить лишь очень несовершенное представление о его тепловом состоянии.

Для решения указанной задачи мы можем воспользоваться наблюдением, что всякое тело при нагревании, если сохранять давление, под которым оно находится (например атмосферное давление) постоянным, изменяет свой объем. Мы можем поэтому определить тепловое состояние тела величиной его объема в этом состоянии. Для этой цели можно воспользоваться и всяким другим свойством, зависящим от теплового состояния тела, например его термоэлектрической (электродвижущей) силой или его электрическим сопротивлением.

Чтобы сравнивать количественно тепловые состояния двух различных тел, нам нужно второе опытное положение; это положение является частным случаем общего принципа, о котором мы говорили в § 2, и формулируется следующим образом: если два или несколько (покоящихся) тел находятся в тепловом взаимодействии друг с другом, то между ними, в отличие от случая механического или электромагнитного взаимодействия, в конце концов всегда устанавливается состояние теплового равновесия, в котором всякие изменения прекращаются. Пользуясь выражением, заимствованным из механики, в этом случае говорят, что тела находятся в тепловом равновесии между собой. Отсюда тотчас же вытекает одна важная теорема, которая формулируется так: если тело  $A$  находится порознь в тепловом равновесии с двумя другими телами  $B$  и  $C$ , то и эти тела  $B$  и  $C$  находятся в тепловом равновесии между собою. Действительно, соединим тела  $A$ ,  $B$ ,  $C$  друг с другом в виде кольца, т. е. так, чтобы каждое тело соприкасалось с двумя другими. По предположению, тепловое равновесие имеется в местах соприкосновения  $AB$  и  $AC$ ; но оно будет необходимо существовать и в месте  $BC$ , иначе никакое общее тепловое равновесие не было бы возможно, что противоречило бы сформулированному выше общему принципу.

Эта теорема ни в коем случае не является сама собой разумеющейся. Это особенно легко видеть, если пытаться применить ее к случаю электрического равновесия; для последнего она не имеет места. Так, если привести в соприкосновение медную и цинковую пластинки, находящиеся в электрическом равновесии с разбавленной серной кислотой, то никакого равновесия в месте соприкосновения пластинок не устанавливается; здесь, напротив, возникает течение электричества от меди к цинку.

§ 4. На только что изложенной теореме, справедливой относительно теплоты, основывается возможность сравнивать тепловые состояния каких-нибудь двух тел  $B$  и  $C$ , не приводя их в непосредственное соприкосновение. Для этого каждое из тел  $B$  и  $C$  в отдельности приводят в соприкосновение с произвольно выбранным телом  $A$  (например с некоторым количеством ртути, заключенным в резервуар с узкой трубкой); это тело  $A$  служит измерительным инструментом. Тепловое состояние первого тела определяют при этом соответствующим объемом тела  $A$  или, что еще лучше, разностью между этим объемом и произвольно установленным „нормальным объемом“. В качестве последнего берут тот объем, который принимает тело  $A$ , находясь в тепловом равновесии с тающим льдом. Если единица этой разности объемов выбрана так, что последняя становится равной 100, когда  $A$  находится в тепловом равновесии с парами кипящей при атмосферном давлении воды, то эту разность объемов называют температурой  $\theta$  (в градусах Цельсия) по термометру с термометрическим веществом  $A$ . Два тела одинаковой температуры всегда, следовательно, находятся в тепловом равновесии, и обратно.

§ 5. Температурные показания двух различных термометрических веществ, за исключением точек  $0^\circ$  и  $100^\circ$ , никогда, вообще говоря, не совпадают. Чтобы завершить определение температуры, не остается поэтому ничего другого, как сделать из всех веществ определенный выбор и пользоваться выбранным веществом для определения условной температуры  $\theta$ . Этот выбор естественно остановить на газе, так как оказывается, что различные газы дают в качестве термометрических веществ в пределах значительной области температур, особенно при малых плотностях, очень близкое совпадение температурных показаний; даже более того: абсолютная величина расширения у всех газов также оказывается приблизительно одинаковой, так как равные объемы газов при одинаковом нагревании (при постоянном давлении) расширяются в одинаковой мере. Величина этого расширения, при нагревании от  $0^\circ$  до  $1^\circ$ , составляет  $1/273,2$  первоначального объема. Мы будем поэтому в дальнейшем относить температуру  $\theta$  к газовому термометру, а именно к водородному термометру. Несмотря на указанные преимущества введенная здесь температура  $\theta$ , с принципиальной точки зрения имеет исключительно условное, временное, значение.

Позднее мы получим возможность определить, на основании второго начала термодинамики, так называемую абсолютную температуру (§ 45), которой присуще уже реальное объектив-

ное значение, поскольку она совершенно не зависит от механических или электрических свойств отдельных тел.

§ 6. В дальнейшем мы будем заниматься главным образом однородными изотропными телами произвольной формы, обладающими одинаковыми повсюду плотностью и температурой. Мы будем предполагать, что эти тела находятся под постоянным давлением, действующим всюду нормально к их поверхности. Точно такое же давление они должны, очевидно, производить наружу [ср. 2, (211)]. Явления поверхностного натяжения мы здесь принимать во внимание не будем. Состояние такого тела определяется его химической природой, его массой  $M$ , объемом  $V$  и температурой  $\theta$ . Все другие свойства тела в данном его состоянии зависят определенным образом от названных. К этим свойствам, в первую очередь, следует отнести давление  $p$  и энергию  $E$ . Первую величину мы будем рассматривать в этой же главе, вторую — в следующей.

Совершенно очевидно, что давление тела зависит исключительно от его внутренних свойств, но не от формы и массы тела. Поэтому  $p$ , кроме температуры  $\theta$ , зависит только от отношения массы  $M$  к объему  $V$ , т. е. от плотности или от обратной ей величины, равной объему единицы массы:

$$\frac{V}{M} = v. \quad (1)$$

Эту величину мы будем называть, как обычно, удельным объемом тела. Мы видим, таким образом, что для каждого вещества существует определенное характерное соотношение:

$$p = f(v, \theta), \quad (2)$$

называемое уравнением состояния вещества. Функция  $f$  в случае газов всегда положительна, в случае же жидких и твердых тел может принимать, при известных условиях, и отрицательные значения.

§ 7. Наиболее простую форму уравнение состояния имеет для газов при не слишком больших плотностях. Именно, согласно 2, (285):

$$p = \frac{\theta}{v}, \quad (3)$$

где  $\theta$  зависит только от природы газа и от температуры  $\theta$  (закон Бойля-Мариотта). Но, согласно определению § 4, температура  $\theta$  пропорциональна разности между объемом  $v$  и „нормальным объемом“  $v_0$ , т. е.

$$\theta = (v - v_0) \cdot P, \quad (4)$$

где  $P$  зависит только от давления  $p$ . При этом согласно уравнению (3):

$$v_0 = \frac{\theta_0}{p}, \quad (5)$$

где  $\theta_0$  — значение, принимаемое температурной функцией  $\theta$  при  $\theta = 0$ .

Воспользуемся еще наблюдением, также уже приведенным выше, в § 5, согласно которому величина расширения при нагревании от 0 до 1° составляет для всех газов приблизительно одну и ту же часть:

$$\alpha = \frac{1}{273,2} = 0,00366 \quad (6)$$

их объема при 0° (закон Гей-Люссака). Если, таким образом, положить  $\theta = 1$ , то  $v - v_0 = \alpha v_0$ , и уравнение (4) переходит в следующее:

$$1 = \alpha v_0 \cdot P. \quad (7)$$

Исключая  $p$ ,  $P$ ,  $v_0$  и  $v$  из уравнений (3), (4), (5) и (7), мы получим следующее выражение для температурной функции  $\Theta$ :

$$\Theta = \Theta_0 (1 + \alpha\theta), \quad (8)$$

где постоянная  $\Theta_0$  зависит уже исключительно от природы газа. Обозначим  $\Theta_0$  через  $C$ ; тогда уравнение состояния газа (3) примет следующую форму:

$$p = \frac{C}{v} (1 + \alpha\theta) = \frac{CM}{V} (1 + \alpha\theta). \quad (9)$$

Численное значение  $C$  может быть найдено, если для какой-нибудь пары значений  $\theta$  и  $p$ , например для 0°С и атмосферного давления, будет известен удельный объем газа  $v$ ; значения  $C$  для различных газов, при одинаковых температуре и давлении, очевидно, пропорциональны удельным объемам  $v$  или обратно пропорциональны плотностям  $\frac{1}{v}$ . Таким образом можно сказать, что плотности всех газов, взятых при одинаковых температуре и давлении, находятся в постоянных отношениях между собой.

В соответствии с этим газы часто характеризуют постоянным отношением их плотности к плотности некоторого нормального газа, взятого при том же самом давлении и той же самой температуре (удельная плотность по отношению к воздуху или водороду). Если все величины, отнесенные к водороду, мы будем отмечать индексом Н, то удельная плотность газа по отношению к водороду выразится так:

$$\frac{1}{v} : \frac{1}{v_H} = \frac{C_H}{C}. \quad (10)$$

Укажем здесь для некоторых газов значения их удельных плотностей по отношению к водороду: кислород 16, азот 14, воздух 14,4, водяной пар 9, аммиак 8,5, перекись водорода 17.

§ 8. Уравнение состояния вещества позволяет полностью разрешить все вопросы, касающиеся поведения этого вещества при любых изменениях температуры, объема и давления. Важно заметить, что, решая ту или иную задачу, надо обращать внимание на то, какие из названных переменных избраны в качестве

независимых и какие — в качестве зависимых. Если сохраняется постоянным давление  $p$ , то изменения, происходящие с веществом, называют изобарными или изопьестическими. Коэффициентом расширения при этом называется отношение увеличения объема при нагревании на 1° к объему при 0°, т. е. величина:

$$\frac{V_{\theta+1} - V_{\theta}}{V_{\theta}}.$$

Но для газа, по уравнению состояния (9):

$$V_{\theta+1} - V_{\theta} = \frac{CM\alpha}{p}$$

и

$$V_{\theta} = \frac{CM}{p}.$$

Таким образом коэффициент расширения для всех газов равен величине  $\alpha$ . Если же остается постоянным объем, то говорят об изохорных или изостерических изменениях, называя (термическим) коэффициентом давления отношение увеличения давления при нагревании на 1° к давлению при 0°, т. е. величину:

$$\frac{p_{\theta+1} - p_{\theta}}{p_{\theta}}.$$

Так как для газа, по уравнению состояния (9):

$$p_{\theta+1} - p_{\theta} = \frac{C\alpha}{v}$$

и  $p_{\theta} = \frac{C}{v}$ , то термический коэффициент давления для всех газов будет равен точно так же  $\alpha$ . Если, наконец, остается постоянной температура газа, то изменения называются изотермическими. В этом случае называют коэффициентом упругости отношение бесконечно малого увеличения давления к вызванному этим увеличением сжатию единицы объема, т. е. величину:

$$dp : - \left( \frac{dV}{V} \right) = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\theta} \cdot v.$$

Для газа, по уравнению состояния (9):

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\theta} = - \frac{C}{v^2} (1 + \alpha\theta).$$

Отсюда следует, что коэффициент упругости газа равен  $\frac{C}{v} (1 + \alpha\theta)$ , т. е. равен давлению  $p$ . Обратная величина коэффициента упругости носит название коэффициента сжимаемости.

Эти три коэффициента, характеризующие поведение вещества при изобарных, изохорных и изотермических изменениях, не независимы между собой: для всякого вещества между ними



существует совершенно определенное соотношение. Действительно, дифференцируя уравнение состояния, мы получаем в общем случае:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \cdot d\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta \cdot dv.$$

Если положить  $dp = 0$ , то получится соотношение между дифференциалами  $d\theta$  и  $dv$  для изобарных изменений. Его можно записать в таком виде:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta}. \quad (11)$$

Это соотношение позволяет вычислить для каждого состояния вещества одну из трех величин — коэффициент расширения, термический коэффициент давления, коэффициент сжимаемости — по двум другим.

**§ 9. Смеси газов.** Если различные произвольные количества одного и того же газа, имеющие одинаковые температуру и давление и разделенные первоначально перегородками, привести в соприкосновение, внезапно удаляя эти перегородки, то понятно, что общий объем всей системы делается и будет оставаться равным сумме отдельных объемов. Опыт показывает, что общий объем смеси остается равным сумме первоначальных отдельных объемов и в том случае, когда приведенные в соприкосновение газы различны по своей природе. Необходимо только, чтобы температура и давление были постоянны и одинаковы во всех точках этих отдельных объемов. Итак отмеченное равенство имеет место и здесь, хотя при этом и происходит медленный процесс смешения, диффузии, газов, который заканчивается только тогда, когда состав смеси делается повсюду одинаковым, т. е. когда смесь становится физически однородной.

Относительно строения образовавшейся смеси можно сделать заранее два различных предположения. Можно принять, что при смешении каждый отдельный газ делится на бесчисленное множество малых частей, причем каждая такая часть сохраняет неизменными свой объем и давление и что эти малые части различных газов при диффузии перемешиваются, не проникая одна в другую; тогда и по окончании диффузии каждый отдельный газ имел бы в смеси свой прежний объем (парциальный объем) и все газы обладали бы одним и тем же общим давлением. Но можно также принять — и это представление, как окажется впоследствии (§ 12), единственно правильное, — что отдельные газы изменяются и проникают друг в друга и в мельчайших частях своего объема, так что по окончании диффузии каждый отдельный газ, поскольку еще возможно вообще говорить о таковом, занимает объем всей смеси, заполняя его с одинаковой повсюду плотностью. При этом давление каждого газа в результате возникшего разбавления падает до некоторой меньшей величины, до так называемого парциального давления.

Если обозначать величины, относящиеся к отдельным газам, соответствующими буквами с числовыми индексами, а объем  $V$ , температуру  $\theta$  и давление  $p$  смеси оставить без индексов, то парциальные объемы газов в смеси (первое представление), согласно уравнению (9), напишутся так:

$$V_1 = \frac{C_1 M_1}{p} (1 + \alpha \theta), \quad V_2 = \frac{C_2 M_2}{p} (1 + \alpha \theta), \dots, \quad (12)$$

причем

$$V_1 + V_2 + \dots = V, \quad (13)$$

а парциальные давления (второе представление):

$$p_1 = \frac{C_1 M_1}{V} (1 + \alpha \theta), \quad p_2 = \frac{C_2 M_2}{V} (1 + \alpha \theta), \dots \quad (14)$$

Складывая эти уравнения, находим:

$$p_1 + p_2 + \dots = \frac{V_1}{V} \cdot p + \frac{V_2}{V} \cdot p + \dots = p, \quad (15)$$

т. е. закон Дальтона, гласящий, что в смеси газов общее давление равно сумме парциальных давлений всех отдельных газов. Кроме этого мы видим, что

$$p_1 : p_2 : \dots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \dots = V_1 : V_2 : \dots, \quad (16)$$

т. е. что парциальные давления (второе представление) отдельных газов относятся между собой, как их парциальные объемы (первое представление) или, что то же, как объемы, занимавшиеся ими до диффузии.

Состав газовой смеси определяют или отношениями масс  $M_1, M_2, \dots$  или же постоянными, согласно уравнению (16), отношениями парциальных давлений, а также и парциальных объемов. В зависимости от этого говорят о весовых и об объемных процентах. Атмосферный воздух содержит, например, около 23,1% кислорода и 76,9% азота по весу (весовые проценты), по объему же (объемные проценты) 20,9% кислорода и 79,1% азота.

Уравнение состояния смеси газов, согласно (12) и (13), напишется следующим образом:

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{V} (1 + \alpha \theta) \quad (17)$$

или

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M} \cdot \frac{M}{V} (1 + \alpha \theta).$$

Оно, таким образом, полностью соответствует уравнению состояния (9) простого газа, характеристическая постоянная которого равна:

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M_1 + M_2 + \dots}. \quad (18)$$

Отсюда следует, между прочим, что исследование уравнения состояния никогда не позволит решить, является ли данный газ

химически простым или же он представляет собой смесь нескольких различных химически простых газов.

§ 10. Уравнение состояния (9) справедливо для всех газов и паров при достаточно малых плотностях. Если же порядок величины плотности переходит через некоторую границу, то всегда обнаруживаются известные отклонения; уравнение состояния в этом случае должно быть обобщено. Различными исследователями был предложен целый ряд различных уравнений состояния, в большей или меньшей степени удовлетворяющих своему назначению. Первое и простейшее из них принадлежит ван-дер-Ваальсу; особенно большой интерес придает ему то, что это уравнение применимо и к жидкому состоянию вещества. Уравнение ван-дер-Ваальса пишется так:

$$p = \frac{C(1 + \alpha\theta)}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (19)$$

где  $a$  и  $b$  — новые постоянные, зависящие от природы вещества. Для больших значений  $v$  уравнение (19), как это и должно быть, переходит в уравнение (9).

Зависимость давления  $p$  от объема  $v$  и температуры  $\theta$  легко представить в наглядном виде, если вычертить „изотермические“ кривые. С этой целью каждые два соответствующие друг другу

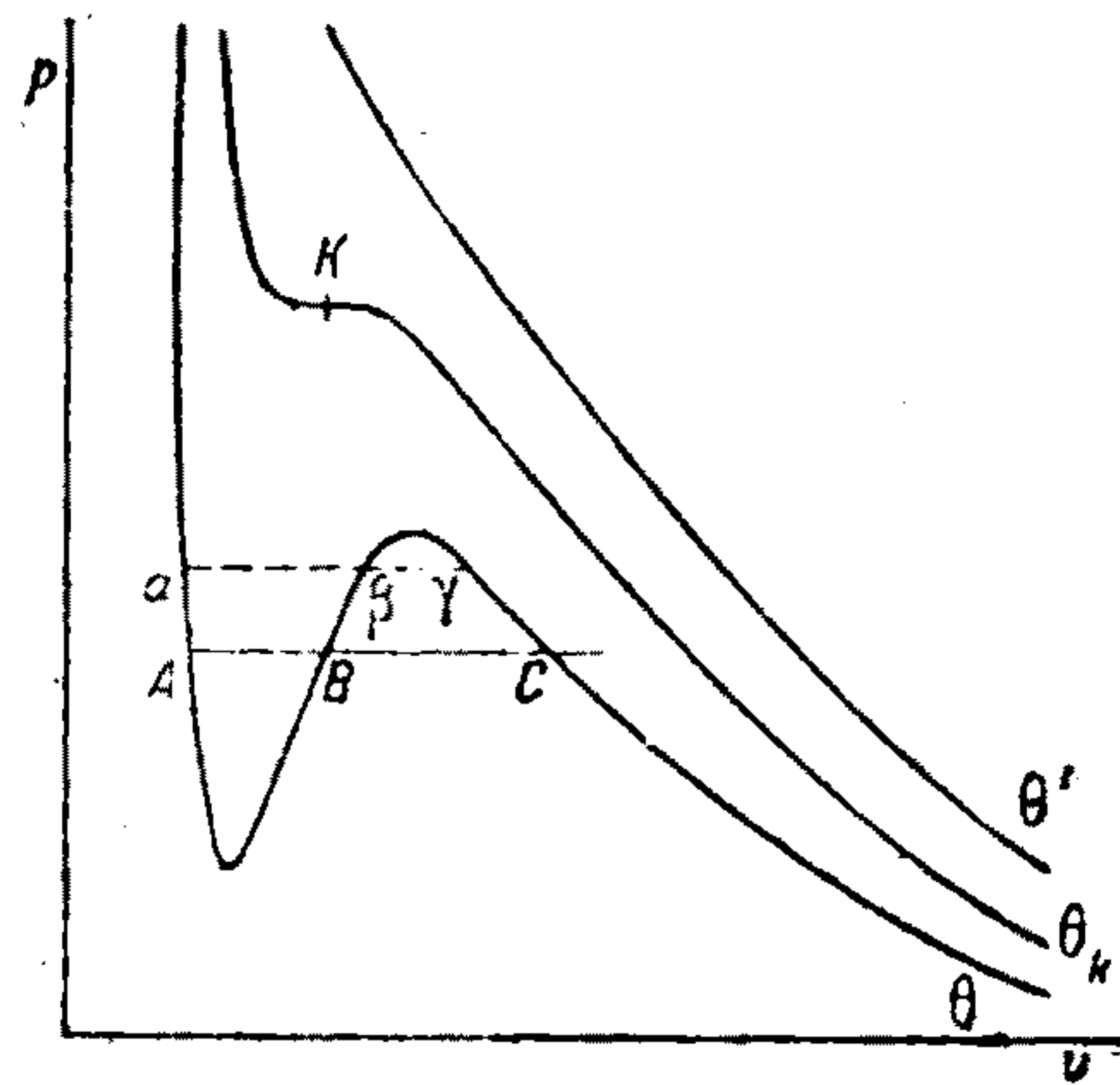


Рис. 1.

значения  $v$  и  $p$  для произвольной постоянной температуры  $\theta$  принимаются за абсциссу и ординату точки плоскости, на которой расположена система координат. Совокупность всех изотерм дает полную картину уравнения состояния.

Из простого уравнения состояния газа (9) следует, что все изотермы представляют собой равноугонные гиперболы с осями координат в качестве асимптот, так как для них  $pv = \text{const}$ . Согласно же уравнению ван-дер-Ваальса, форма изотерм совершенно другая (рис. 1). Каждому определенному значению  $p$  здесь соответствуют, как можно видеть из уравнения (19), вообще говоря, даже три значения  $v$ . Поэтому прямая, параллельная оси абсцисс, пересекает изотерму в общем случае в трех точках. Две из этих точек могут быть, впрочем, мнимыми, как это действительно и имеет место для больших значений  $\theta$ . Таким образом при высоких температурах (например  $\theta'$  на рис. 1) при данном давлении существует только один действительный объем; напротив, при низких температурах (например  $\theta$  на рис. 1) каждому определенному значению давления соответствует три действительных значения объема. Из этих трех значений, представленных на рис. 1, например, точками  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , только меньшее ( $\alpha$ ) и большее ( $\gamma$ ) отвечают устойчивым состояниям вещества, могущим быть воспроизведенными в природе. Это ясно из того, что

для среднего значения ( $\beta$ ) давление вдоль изотермы с возрастанием объема возрастает; сжимаемость здесь, следовательно, отрицательна. Подобное состояние имеет только теоретическое значение.

Точка  $\alpha$  соответствует жидкому, точка  $\gamma$  — газообразному состоянию вещества при температуре  $\theta$  и при давлении  $p$ , представляемом общей для  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ординатой. Следует указать, что и из этих двух состояний устойчиво, вообще говоря, только одно (на рисунке — состояние  $\alpha$ ). Действительно, если сжимать газообразное вещество, заключенное, например, в цилиндре, с подвижным поршнем, поддерживая при этом температуру постоянной, то последовательные состояния вещества вначале будут изображаться точками изотермы  $\theta$ , лежащими справа. С уменьшением объема точка, изображающая состояние вещества, перемещается по изотерме все более и более влево, пока не достигнет, наконец, некоторой определенной точки  $C$ . При дальнейшем изотермическом сжатии вещества точка, как оказывается, не переходит через место  $C$ , так как вещество начинает частично конденсироваться, т. е. разделяется на жидкую и газообразную части, обладающие, разумеется, одинаковым давлением и одинаковой температурой. Состояние газообразной части при этом последующем изотермическом сжатии все время изображается точкой  $C$ , состояние же жидкой части — точкой  $A$  той же изотермы. Единственное изменение, которое при этом происходит, состоит в том, что постепенно осаждается все большее и большее количество пара. Точка  $C$  называется точкой насыщения газообразного вещества при температуре  $\theta$ . Когда весь пар, наконец, сконденсировался, все вещество находится в жидком состоянии; оно, следовательно, снова однородно. Дальнейшее изотермическое сжатие снова дает увеличение плотности и возрастание давления вдоль изотермы  $\theta$ , причем вещество проходит также и через точку  $\alpha$ . На этой стороне, как легко видеть из рисунка, изотерма много круче, чем на другой, другими словами, сжимаемость вещества здесь значительно меньше.

При сжатии пара изотерму удается иногда проследить на некотором расстоянии за точкой  $C$  в сторону  $\gamma$  и получить так называемый пересыщенный пар. При этом мы получаем, однако, лишь более или менее неустойчивые состояния равновесия. Это следует из того, что при малейших нарушениях равновесия происходит внезапная конденсация, т. е. скачкообразный переход в устойчивое состояние. Благодаря изучению пересыщенных паров теоретические области изотерм приобретают отчасти и практическое значение.

§ 11. Согласно сказанному, на всякой изотерме, допускающей для известных значений  $p$  три действительных значения объема, имеются две определенные точки  $A$  и  $C$ , указывающие состояние насыщения. Определить положение их непосредственно из чертежа изотермы нельзя. Однако теоремы термодинамики дают простой геометрический способ нахождения этих точек, который будет изложен в главе IV (§ 61). Чем выше температура, тем более суживается область прямых (параллельных оси абсцисс),

пересекающих изотермы в трех действительных точках, и тем более приближаются эти три точки друг к другу. Переход к изотермам гиперболического типа, пересекающимся со всякой прямой, параллельной оси абсцисс, лишь в одной точке осуществляется одной определенной изотермой, для которой все три точки пересечения сливаются в одну. Эта точка является, таким образом, точкой перегиба изотермы: касательная к изотерме в ней параллельна оси абсцисс. Это есть критическая точка  $K$  вещества (см. рис. 1), она определяет критическую температуру  $\theta_k$ , критический удельный объем  $v_k$  и критическое давление  $p_k$ ; в этой точке насыщенный пар тождественен со своим конденсатом. Выше критической температуры ( $\theta > \theta_k$ ) и выше критического давления ( $p > p_k$ ) никакая конденсация, как легко видеть из рисунка, вообще невозможна. Из рисунка непосредственно ясно также, что между газообразным и жидким состоянием не существует никакой определенной границы, так как из области безусловно газообразных состояний, например из точки  $C$ , можно легко перейти, по кривой, обходящей критическую точку сверху, в область безусловно жидких состояний, например в точку  $A$ , не переступая нигде через состояние насыщения. Таким образом между паром и газом нельзя провести никакого принципиального разграничения.

Критическое состояние легко определить из уравнения состояния (2). Действительно, для него, согласно сказанному, имеют место следующие два уравнения:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\theta = 0. \quad (20)$$

Первое из этих уравнений говорит, что касательная к изотерме в точке  $K$  параллельна оси абсцисс, а второе — что изотерма имеет в  $K$  точку перегиба.

Если исходить в частности из уравнения ван-дер-Ваальса, то получим:

$$v_k = 3b, \quad \theta_k = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{8a}{27bC} - 1 \right), \quad p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (21)$$

§ 12. Если смешивать газы или пары, плотность которых настолько велика, что простое уравнение состояния (9) для них уже не имеет места, то к уравнению состояния смеси, справедливому с очень большим приближением, можно притти, применяя закон Дальтона. Согласно этому закону, давление смеси равно сумме парциальных давлений, которые производили бы входящие в состав смеси газы (или пары), если бы каждый из них в отдельности занимал объем, равный объему всей смеси. Предложение это позволяет ответить на вопрос, поставленный в § 9: следует ли приписать отдельным газам в смеси общее давление и различные объемы или, наоборот, общий объем и различные давления? Рассматривая пар, температура которого лежит ниже критической, легко показать, что последнее представление является единственно допустимым. Возьмем, например, смесь воздуха и водяного пара при  $0^\circ$  и при атмосферном дав-

лении; нельзя предположить, что водяной пар находится под давлением одной атмосферы, так как он под этим давлением при  $0^\circ$  вовсе не существует. Остается, следовательно, только приписать воздуху и водяному пару общий объем и различные давления.

§ 13. До сих пор мы рассматривали исключительно взаимную зависимость переменных  $p$ ,  $v$  и  $\theta$ , входящих в уравнение состояния. Обратим теперь внимание на смысл постоянной  $C$  уравнения (9). Эта постоянная зависит от химической природы газа.

Процессы химические отличаются от физических процессов прежде всего тем, что они протекают прерывно, скачкообразно; вторым же свойственен, вообще говоря, непрерывный характер. Это связано с тем, что химическая природа газа есть нечто постоянное, между постоянными же величинами не может существовать непрерывных переходов, но лишь одни скачки. Различные химические вещества образуют поэтому не сплошной ряд, члены которого непрерывно переходят друг в друга, а ряд дискретный; члены этого ряда резко отделены друг от друга. Эта особенность обнаруживается в том факте, что реагирующие вещества, как показывает опыт, соединяются или разделяются в совершенно определенных постоянных весовых отношениях. Последнее обстоятельство позволяет приписать всякому химически однородному веществу, будь то элемент или химическое соединение, определенное значение веса (правильнее сказать — значение массы), так называемый эквивалентный вес. Это можно сделать следующим образом. Для одного какого-нибудь элемента, например для водорода, эквивалентный вес полагается произвольно равным единице. Соответствующий эквивалентный вес всякого другого элемента, например кислорода, определится тогда как то весовое количество кислорода, которое соединяется химически с 1 г водорода, образуя воду. Это будет, очевидно, 8 г. Весовое количество образовавшегося соединения, 9 г, есть эквивалентный вес воды. Продолжая поступать так же и далее, мы получим эквивалентные веса всех элементов, не исключая и такие, которые с водородом непосредственно не соединяются. Действительно, всегда можно найти элементы, которые образуют соединение как с интересующим нас элементом, так и с водородом; они и позволяют нам осуществить переход от данного элемента к водороду.

Закон постоянных весовых отношений легко сделать наглядным, если условиться рассматривать эквивалентный вес  $a$  вещества как некоторую определенную дискретную величину или, другими словами, как нечто индивидуальное. Всякое химически однородное тело массы  $M$  будет содержать тогда, согласно этому представлению, определенное число  $n$  эквивалентных весов или эквивалентов:

$$n = \frac{M}{a}. \quad (22)$$

Таким образом справедлива теорема, что при всяком химическом превращении различные вещества реагируют с одинаковыми числами эквивалентов.

Приведенное только что определение эквивалентного веса страдает одним недостатком, который неприятно ощущался в течение известного времени в теоретической химии. Этот недостаток заключается в том, что два элемента часто образуют не одно, а несколько соединений; величина эквивалентного веса в результате этого оказывается многозначной. Так, например, 1 г водорода соединяется не только с 8 г кислорода, с образованием воды, но и с 16 г последнего, образуя перекись водорода; при определении же эквивалентного веса нет никаких оснований для того, чтобы предпочесть одно соединение другому. Опыт, однако, показывает, что во всех подобных случаях различные возможные значения эквивалентного веса находятся между собой в отношениях простых целых чисел (в примере для кислорода  $8:16=1:2$ ). Таким образом теорему, гласящую, что реагируют друг с другом „одинаковые“ числа эквивалентов, можно обобщить следующим образом: эквиваленты реагируют друг с другом в отношениях простых целых чисел.

§ 14. В случае газов неопределенность в определении эквивалентного веса устраняется тем, что из различных возможных значений последнего берут одно определенное значение, которое называют мольным весом  $\mu$  газа. Такой прием оправдывается другим законом, также полученным из опыта. Этот последний закон говорит, что газы реагируют друг с другом не только в простых количествах эквивалентов, но, будучи взяты при одинаковых температуре и давлении, и в простых объемных отношениях (Гей-Люссак). Отсюда тотчас же следует, что количества эквивалентов различных газов, содержащихся в равных объемах [определяемых уравнением (22)], находятся между собою в отношениях простых целых чисел. Значения этих простых отношений содержат, конечно, ту же самую неопределенность, что и значения эквивалентных весов.

Уточним последний закон, приняв, что количества эквивалентов  $n$ , содержащихся в равных объемах различных газов, равны между собой. Этим самым мы сделаем определенный выбор среди различных возможных для эквивалентного веса  $a$  значений. В результате этого мы получим для каждого газа совершенно определенный мольный вес  $\mu$ . Любое количество газа  $M$  также будет содержать, согласно уравнению (22), определенное число молей:

$$n = \frac{M}{\mu}. \quad (23)$$

Итак, все газы в одинаковых объемах содержат одинаковое число молей (Авогадро).

Определение мольного веса  $\mu$ , как определенной величины, зависящей только от природы самого газа, но не от его химического взаимодействия с другими веществами, является одним из наиболее важных и плодотворных достижений теоретической химии. Это определение позволяет измерить  $\mu$  физическим путем. В самом деле, так как числа молей каких-нибудь двух га-

зов, взятых в одинаковых объемах, равны, то согласно уравнению (23):

$$\frac{M_1}{\mu_1} = \frac{M_2}{\mu_2},$$

т. е. мольные веса  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , относятся, как массы равных объемов газов  $M_1:M_2$  или как плотности газов. Но, согласно § 7, отношение плотностей этих двух газов может быть представлено постоянным отношением  $\frac{1}{C_1}:\frac{1}{C_2}$ ; таким образом, мы получаем:

$$\mu_1:\mu_2 = \frac{1}{C_1}:\frac{1}{C_2}. \quad (24)$$

Следовательно, мольный вес можно вычислять из уравнения состояния.

Если принять мольный вес водорода равным  $\mu_H$ , то мольный вес любого газа по уравнению (24) выразится так:

$$\mu = \frac{C_H}{C} \cdot \mu_H. \quad (25)$$

Стоящий здесь множитель  $\frac{C_H}{C}$ , согласно уравнению (10), есть удельная плотность газа по отношению к водороду. Численные значения этой плотности для нескольких газов были указаны выше.

§ 15. Уравнение (25) определяет совершенно однозначно мольный вес всякого газа. Это позволяет дать однозначный же ответ и на дальнейший вопрос о том, как образуется из мольных весов химических элементов химического соединения мольный вес последнего. Пусть  $\mu$  — мольный вес химического соединения, образованного двумя химическими элементами с мольными весами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . Спрашивается, сколько молей каждого элемента входит в один моль соединения; известными величинами здесь следует считать мольные веса  $\mu$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ , — все они указываются уравнением (25), искомыми же — числа молей  $n_1$  и  $n_2$ .

Для нахождения обоих неизвестных у нас есть, во-первых, уравнение:

$$n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = \mu, \quad (26)$$

во-вторых, нам известно отношение весовых количеств обоих элементов в соединении:

$$\frac{n_2\mu_2}{n_1\mu_1} = \frac{M_2}{M_1}. \quad (27)$$

Отсюда следует, что

$$n_1 = \frac{\mu}{\mu_1 \left( \frac{M_2}{M_1} + 1 \right)}, \quad (28)$$

$$n_2 = \frac{\mu}{\mu_2 \left( \frac{M_1}{M_2} + 1 \right)}. \quad (29)$$

Например, для моля водяного пара, состоящего из водорода (1) и кислорода (2):  $\mu_1 = \mu_H$ ; далее, согласно уравнению (25), если воспользоваться приведенными в конце § 7 числовыми значениями удельных плотностей кислорода и водяного пара по отношению к водороду:  $\mu_2 = 16\mu_H$ ,  $\mu = 9\mu_H$ ; наконец, отношение весовых количеств  $\frac{M_2}{M_1} = 8$ . Таким образом, согласно уравнениям (28) и (29),  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = \frac{1}{2}$ , т. е. моль водяного пара состоит из одного моля водорода и половины моля кислорода.

Для моля аммиака, состоящего из водорода (1) и азота (2),  $\mu_1 = \mu_H$ , далее, согласно уравнению (25) и § 7,  $\mu_2 = 14\mu_H$ ,  $\mu = 8,5\mu_H$ , а отношение весовых количеств:

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{14}{3}.$$

Следовательно, согласно уравнениям (28) и (29):

$$n_1 = \frac{3}{2}, \quad n_2 = \frac{1}{2},$$

т. е. моль аммиака состоит из полутора молей водорода и половины моля азота.

§ 16. Наименьшее весовое количество химического элемента, встречающееся в молях соединений этого элемента, называется атомом или более точно, для отличия от действительного атома, грамм-атомом. Так, половина моля водорода называется атомом водорода H, половина моля кислорода — грамм-атомом кислорода O, половина моля азота — грамм-атомом азота N. Моль каждого из этих элементов состоит, таким образом, из двух грамм-атомов: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Напротив у ртути и благородных газов грамм-атом равен целому молю, потому что ни в одном из соединений этих элементов не встречается дробных частей моля. Моль водяного пара есть H<sub>2</sub>O, моль аммиака H<sub>3</sub>N.

Чтобы получить определенные числовые значения для мольных и атомных весов, необходимо еще приписать определенный атомный вес одному произвольно выбранному элементу. Прежде всегда принимали H = 1г и отсюда O = 16г. Позднее, однако, было установлено, что отношение мольных весов кислорода и водорода равно не точно 16, а приблизительно 15,87. В связи с этим, а также в связи с тем, что для большинства элементов их соединения с кислородом проанализированы значительно точнее, чем соединения с водородом, за основу стали обычно принимать атомный вес кислорода O = 16. Мольный вес кислорода будет тогда равен:

$$O_2 = 32. \quad (30)$$

Мольный вес водорода:

$$H_2 = \mu_H = \frac{32}{15,87} = 2,016. \quad (31)$$

Атомный вес водорода:

$$H = 1,008. \quad (32)$$

Вообще мольный вес газообразного химического соединения, согласно уравнениям (25) и (31), равен:

$$\mu = 2,016 \cdot \frac{C_H}{C}$$

или же

$$\mu = 32 \cdot \frac{C_O}{C},$$

где C<sub>O</sub> — постоянная, входящая в уравнение состояния кислорода.

Обратно, зная мольный вес данного газа, можно определить его постоянную C:

$$C = \frac{2,016 \cdot C_H}{\mu} = \frac{32 \cdot C_O}{\mu}. \quad (33)$$

Так, для кислорода при 0°С и атмосферном давлении плотность

$$\frac{1}{v} = 0,0014291 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Следовательно, согласно уравнению (9),

при  $\theta = 0$  и  $p = 1013250 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-2}$  [2, (284)]:

$$C_O = pv = \frac{1013250}{0,0014291} = 7,09 \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-2},$$

и уравнение состояния (9) по (33) напишется так:

$$p = \frac{2,27 \cdot 10^{10}}{\mu v} (1 + \alpha\theta) = \frac{2,27 \cdot 10^{10} \cdot M}{\mu V} (1 + \alpha\theta). \quad (34)$$

Но  $\frac{M}{\mu}$  есть число молей газа  $n$ ; следовательно:

$$V = \frac{2,27 \cdot 10^{10}}{p} \cdot n \cdot (1 + \alpha\theta), \quad (35)$$

т. е. объем газа при определенной температуре  $\theta$  и определенном давлении  $p$  зависит исключительно от числа содержащихся в нем молей, но не от природы газа, как того и требует теорема Авогадро.

Уравнение (35) справедливо также и для смеси газов, т. е. для случая, когда  $n$  молей газа химически неоднородны. Это можно видеть непосредственно из уравнения (17). Для этого нужно заменить в нем постоянные  $C_1, C_2, \dots$ , по уравнению (33), соответствующими мольными весами  $\mu_1, \mu_2, \dots$ , приняв также во внимание, что отношения  $\frac{M_1}{\mu_1}, \frac{M_2}{\mu_2}, \dots$  равны числам молей отдельных газов смеси. Одновременно оказывается, что отношения (16) парциальных давлений или парциальных объемов суть не что иное, как отношения чисел молей отдельных газов:

$$p_1 : p_2 : \dots = n_1 : n_2 : \dots \quad (36)$$

Если уравнение состояния смеси газов и не отличается ничем от уравнения состояния химически однородного газа, то здесь все же можно говорить не об определенном мольном весе

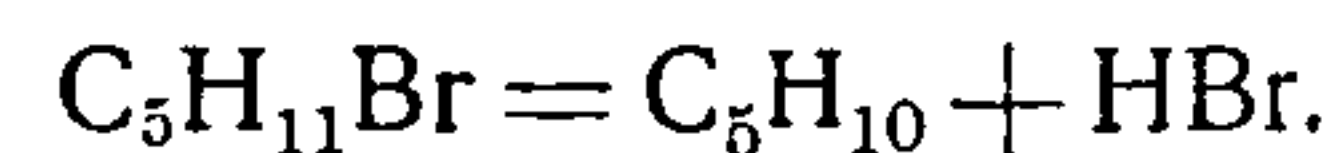
смеси, а лишь о „среднем“ ее мольном весе, понимая под ним тот мольный вес, который имел бы химически однородный газ, содержащий в той же массе то же число молей, что и смесь. Таким образом:

$$\frac{M_1 + M_2 + \dots}{\mu} = \frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots \quad (37)$$

Это уравнение и позволяет вычислить средний мольный вес смеси. Например средний мольный вес воздуха оказывается равным 28,8 в соответствии с указанным в конце § 7 значением плотности воздуха.

§ 17. Во всех предыдущих рассуждениях мы принимали, что газы следуют уравнению состояния (9). Во всех этих случаях число молей в уравнении (35) было некоторой постоянной величиной, не зависящей от температуры и давления. Если газ или пар обнаруживают отклонения от этого уравнения, то мы должны или принять какое-то более общее уравнение состояния или, считая уравнение (35) попрежнему справедливым, допустить, что число молей  $n$  зависит от температуры и давления, другими словами, искать причину отклонений от уравнения (9) в обстоятельствах физического или химического порядка. Согласно первому предположению, число молей газа остается неизменным, но действуют они друг на друга каким-то более сложным образом; согласно же второму газ оказывается смесью переменного процентного состава, отдельные составные части которой подчиняются уравнению состояния (9). Процентное содержание, для любых температуры и давления, в этом случае можно вычислить по уравнению (26) из соответствующего числу молей  $n$  среднего мольного веса  $\mu = \frac{M}{n}$ , при условии, что известны мольные веса  $\mu_1$  и  $\mu_2$  составных частей.

Это последнее представление оказалось наиболее плодотворным во всех тех случаях, в которых изменения плотности очень значительны, — в случаях так называемых аномальных плотностей паров, особенно же тогда, когда плотность вне пределов определенной области температур или давлений снова делается постоянной. Здесь можно считать, что химическое превращение полностью закончилось, и число молей больше не изменяется. Так, например, бромистоводородный амилен, как ниже 160°, так и выше 360°, подчиняется уравнению (9), однако в последнем случае с половинной плотностью, следовательно, с удвоенным числом молей, соответственно реакции:



В тех же случаях, когда отклонения от уравнения состояния (9), напротив, незначительны, их приписывают обычно причинам физического порядка и рассматривают как предвестников конденсации. Заметим, что с точки зрения чистой термодинамики принципиальное разделение физических и химических влияний и, в связи с этим, законченное определение мольного веса для случая переменных плотностей представляется не-

возможным. Отсюда следует, что причиной отклонений газов от уравнения состояния (9) надо считать как физические, так и химические изменения. С полной уверенностью можно утверждать только то, что с уменьшением плотности физические влияния по сравнению с химическими отходят все более и более на задний план. Это видно из того, что для всех газов и паров с неизменными химическими свойствами при достаточно малых плотностях справедливо уравнение состояния (9) [§ 10].

## ГЛАВА II

### ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 18. Первое начало термодинамики есть не что иное, как универсальный принцип сохранения энергии в применении к тепловым процессам. Под энергией  $E$  физической системы можно понимать некоторый однозначно определяемый запас производительности, зависящий от состояния, в котором система находится в данный момент. Этот запас производительности может встречаться в различных формах и может претерпевать различные превращения. Пока система изолирована от внешнего мира, общая величина этого запаса производительности с течением времени не изменяется:  $E = \text{const.}$  или  $E' - E = 0$ , если значение  $E$  относится к начальному, а значение  $E'$  — к конечному состоянию системы.

Но как только система подвергнется некоторому воздействию извне или сама окажет некоторое воздействие на окружающее, ее энергия  $E$  изменится в соответствии с этим внешним воздействием. Если внешнее воздействие механического характера, то изменение энергии равно работе  $W$ , которую совершают над материальными точками системы внешние силы; если же воздействие электромагнитного характера, — направленному внутрь потока энергии  $P$  через поверхность системы. Если, наконец, это воздействие термическое, — изменение энергии равно поступившему в систему извне количеству теплоты  $Q$ .

Таким образом в общем случае, когда приходится рассматривать все три вида внешних воздействий, принцип сохранения энергии выразится в виде следующего соотношения:

$$E' - E = W + P + Q. \quad (38)$$

Сумма, стоящая направо, называется механическим эквивалентом внешних воздействий, которые произведены на систему при ее переходе из начального состояния в конечное.

Полученное уравнение нельзя рассматривать исключительно как определение, так как оно основано на утверждении, которое вовсе не является очевидным, но должно быть проверено на опыте. Согласно этому утверждению, значение энергии зависит только от мгновенного состояния системы. Пусть какая-нибудь физическая система будет переходить различным обра-

зом или, как говорят, различными путями из определенного начального состояния в определенное конечное состояние; механический эквивалент внешних воздействий будет при этом всякий раз иметь одно и то же значение. Это положение, как мы сказали уже, непосредственно не очевидно: его необходимо проверить путем самых различных измерений. Если бы оно оказалось неверным хотя бы в одном только случае, если бы, другими словами, можно было указать такие два перехода какой-нибудь физической системы из некоторого начального состояния в некоторое конечное состояние, чтобы приведенная выше сумма имела для этих двух переходов различное значение, то этим был бы открыт путь к построению *perpetuum mobile*. Для этого было бы достаточно переводить систему по одному пути из начального состояния в конечное, а затем, по другому пути, снова в начальное состояние. Весь процесс будет так называемым „круговым процессом“. Его можно было бы повторять как угодно часто, и мы приобрели бы в нем периодически действующую машину, производительность которой была бы равна разности механических эквивалентов обоих отдельных переходов. По принципу энергии эта разность равна нулю; это следует непосредственно из уравнения (38), если обратить внимание на то, что для кругового процесса  $E' = E$ , а следовательно, алгебраическая сумма механических эквивалентов внешних воздействий равна нулю:

$$W + P + Q = 0. \quad (39)$$

Возможность осуществления *perpetuum mobile* этим самым исключена.

Так как мы ничем не стеснены в выборе рассматриваемой физической системы, то применять принцип сохранения энергии (38) к определенному физическому процессу можно самым различным образом. Можно, например, исключить все внешние воздействия, включив тело или тела, от которых они происходят, в рассматриваемую физическую систему. Соответствующие внешние воздействия тогда выпадут. Взамен этого в выражение энергии системы  $E$  войдет новый член. Таким образом, расширяя соответствующим образом систему, всегда можно достигнуть того, что внешние воздействия будут устранены и систему можно будет рассматривать как замкнутую. Энергия системы будет при этом, очевидно, постоянной величиной. В такой системе, совершенно изолированной от внешнего мира, нельзя, конечно, производить никаких измерений, так как всякое измерение требует сообщения с последним.

§ 19. Поглощенное телом количество теплоты  $Q$  может быть или механического или электромагнитного происхождения. В зависимости от этого говорят о теплопроводности и о тепловом излучении. Следует заметить, что величина  $Q$  всегда относится к теплоте, перешедшей в тело, но ни в коем случае не к теплоте, „содержащейся“ в нем. Общая термодинамика не позволяет еще говорить сколько-нибудь определенно

об этой последней величине. Рассмотрение этого вопроса требует введения особых гипотез относительно атомистического состояния тел. Непосредственному измерению, независимому от всяких гипотез, доступен лишь тепловой переход, но не тепловое состояние тела в энергетическом смысле этого слова. Это согласуется и с тем, что уравнение (38) позволяет измерить только разности энергий. В выражении энергии тела всегда остается, следовательно, неопределенной аддитивная постоянная.

В первой и второй частях книги мы будем принимать во внимание только теплопроводность и только в третьей части обратимся и к тепловому излучению. Кроме этого мы, как правило, будем ограничиваться рассмотрением покоящихся тел. При этих условиях энергия  $E$  тела сведется к так называемой „внутренней“ энергии  $U$ .

Внутреннюю энергию тела  $U$ , так же как и давление  $p$ , следует рассматривать как функцию химической природы тела, его температуры  $\theta$  и объема  $V = M \cdot v$ , определенную с точностью до аддитивной постоянной. Если мы отвлечемся еще от электромагнитных воздействий, то уравнение (38), выражающее принцип энергии, приобретет следующую форму:

$$U' - U = W + Q. \quad (40)$$

§ 20. Так как  $Q$  обозначает механический эквивалент сообщенного системе тепла, то этим указывается, что оно выражено в механических единицах (эргах —  $1$ , § 47). При термических измерениях из практических соображений пользуются, однако, особой единицей — калорией. Калория есть то количество тепла, которое нужно сообщить 1 г воды для того, чтобы его температура поднялась с  $14,5$  до  $15,5^\circ$ . Этой единицей можно пользоваться при всех калориметрических измерениях.

Отношение поглощенного телом количества тепла  $Q$  к вызванному этим количеством повышению температуры  $\theta' - \theta = \Delta\theta$  называется средней теплоемкостью тела между температурами  $\theta$  и  $\theta'$ :

$$\frac{Q}{\Delta\theta} = C_m.$$

Теплоемкость, отнесенная к 1 г вещества, называется его удельной теплоемкостью:

$$C_m = \frac{C_m}{M} = \frac{Q}{M \cdot \Delta\theta} = \frac{q}{\Delta\theta}.$$

Из сказанного следует, что средняя удельная теплоемкость воды между  $14,5$  и  $15,5^\circ$  равна одной калории. Если перейти к бесконечно малым интервалам температуры, то получают так называемые „истинная теплоемкость“ тела и „истинная удельная теплоемкость“ вещества при температуре  $\theta$ :

$$\frac{Q}{d\theta} = C \text{ и } \frac{q}{d\theta} = c. \quad (41)$$

Эти величины, вообще говоря, очень медленно изменяются с температурой.

Указанное определение теплоемкости и удельной теплоемкости, строго говоря, нуждается еще в некотором дополнении. В самом деле, так как внутреннее состояние тела, кроме температуры, зависит еще от второго переменного, например от давления, то изменение состояния, связанное с повышением температуры, не определено до тех пор, пока не указано, как ведет себя при этом вторая переменная. У твердых и жидких тел теплоемкость, правда, почти не зависит от того, происходит ли нагревание при постоянном или при переменном внешнем давлении, так что здесь определение теплоемкости, как правило, не дополняют никаким особым условием относительно давления.

Напротив теплоемкость газов существенно зависит от того, при каких условиях протекает нагревание. Поэтому ее определение нужно всегда дополнять указанием этих внешних условий; последние можно, понятно, регулировать как угодно.

В тех случаях, когда говорят просто о теплоемкости газа, подразумевают его теплоемкость при постоянном атмосферном давлении, которая легче всего доступна измерению.

§ 21. Чтобы иметь возможность, применяя уравнение энергии (40), пользоваться результатами калориметрических измерений, необходимо знать переводный множитель от термической единицы количества теплоты — калории — к механической единице — эргу. Этот переводный множитель, так называемый механический эквивалент тепла, есть постоянная, зависящая только от применяемой системы единиц. Всего проще его определить, переводя какую-нибудь систему из некоторого начального в некоторое конечное состояние и применяя один раз исключительно механические, а другой раз — исключительно термические воздействия. Разность  $E' - E$  в обоих случаях имеет одно и то же значение; поэтому соответствующие механические эквиваленты внешних воздействий будут равны друг другу, и механическая работа  $W$ , совершенная в первом случае, будет эквивалентна количеству тепла  $Q$ , сообщенному системе во втором случае.

Подобные измерения были впервые произведены Д. П. Джаулем. Джауль двумя различными способами переводил жидкость (воду, масло) из некоторого определенного состояния с более низкой температурой в другое состояние с более высокой температурой. При первом способе это осуществлялось сообщением жидкости известного количества тепла, при другом же — исключительно затратой, через посредство трения, известной механической работы. Трение в жидкости вызывалось мешалкой, приводившейся в движение падающими грузами. При этом, конечно, совершенно безразлично, как мы представляем себе механизм процесса возникновения тепла при трении. Существенно только, чтобы конечное состояние жидкости было совершенно одинаково с тем, в которое жидкость переводится

сообщением ей тепла. Из измерений оказывается, что одна калория эквивалентна  $4,19 \cdot 10^7$  эргам. Таким образом, механический эквивалент тепла:

$$J = 4,19 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{кал}^{-1}. \quad (42)$$

Это численное значение было проверено многочисленными измерениями. То обстоятельство, что оно при всех опытах с различными веществами, температурами, различными приспособлениями для трения и различными грузами всегда оказывается одним и тем же, представляет собой убедительное экспериментальное подтверждение принципа сохранения энергии (40).

§ 22. Применим теперь первое начало термодинамики к однородному телу массы  $M$ , состояние которого определяется его температурой  $\theta$  и объемом  $V$ . Заметим, что слово „однородный“ и здесь и в дальнейшем мы будем употреблять всегда в смысле „физически однородного“. Мы назовем, таким образом, однородной системой такую, у которой все, даже мельчайшие в макроскопическом смысле (см. ниже § 115), частицы ничем не отличаются друг от друга. Будет ли тело при этом и химически однородным, т. е. состоит ли оно исключительно из одинаковых молей, не имеет никакого значения. Так, например, частично диссоциированный пар вполне может быть однородным. Мы предполагаем лишь, что состояние рассматриваемого однородного тела однозначно определяется температурой и объемом, независимо от того, испытывает ли тело в течение рассматриваемых изменений его состояния какие-либо химические превращения или нет. При этих условиях давление  $p$  и внутреннюю энергию  $U$  следует рассматривать как определенные функции  $\theta$  и  $V$ .

Чтобы установить вид функции  $U$ , нужно воспользоваться уравнением энергии (40); что же касается давления  $p$ , то оно может быть измерено непосредственно.

§ 23. Рассмотрим прежде всего газообразные тела. Пусть газ с внутренней энергией  $U$ , находившийся вначале в термодинамическом равновесии, вытекает из одного сосуда в другой, из которого предварительно выкачан воздух. При этом процессе внутри газа сначала происходит ряд сложных механических и термических изменений. Вытекающая часть газа приходит в быстрое движение, затем, ударяясь о стенки второго сосуда и сжимаясь под действием врывающихся за ней новых масс, нагревается. В то же время часть газа, оставшаяся в первом сосуде, в результате расширения охлаждается и т. д. Если сделать допущение, что стенки обоих сосудов абсолютно тверды и абсолютно не проводят тепла, то в уравнении (40) как  $W$ , так и  $Q$  будут равны нулю, и следовательно, энергия газа остается постоянной. Во втором состоянии она складывается из многих частей, а именно из кинетической и внутренней энергий всех отдельных частиц (участков) газа. Если подождать, пока в газе вновь наступит полный покой и восстановится термодинамическое равновесие, то энергия газа в этом конечном состоянии опять будет



состоять только из внутренней энергии; из уравнения (40) следует поэтому, что

$$U' = U.$$

Но переменные  $\theta$  и  $V$ , от которых зависит  $U$ , переходят при этом от своих первоначальных значений к значениям  $\theta'$  и  $V'$ , причем  $V' > V$ . Таким образом, измеряя температуру и объем перед началом процесса и после его окончания, можно установить, как изменяется при изменении объема газа его температура  $\theta$ , если внутренняя энергия  $U$  остается постоянной.

Такой опыт был произведен Джаулем. Джауль нашел, что для газов  $\theta'$  почти равно  $\theta$ ; он поместил оба сосуда, из которых один вначале был наполнен воздухом под большим давлением, а другой откачан, в общую водяную ванну той же температуры. По окончании описанного выше процесса истечения воздуха и установления равновесия Джауль нашел, что изменение температуры водяной ванны было неизмеримо мало. Отсюда следует, что и при полностью непроницаемых для тепла стенках сосудов конечная температура газа должна равняться начальной; в противном случае изменение температуры в этом опыте сообщилось бы водяной ванне. Итак, если внутренняя энергия газа при изменении объема остается постоянной, то почти постоянной остается и температура газа. Другими словами, внутренняя энергия газа зависит почти исключительно от его температуры и не зависит от его объема.

§ 24. Для того чтобы это важное заключение показалось вполне убедительным, необходимы, однако, еще более точные измерения. Действительно, в опыте Джауля теплоемкость газа так мала по сравнению с теплоемкостью стенок сосуда и водяной ванны, что для сколько-нибудь заметного изменения температуры воды потребовалось бы очень значительное изменение температуры газа. Более надежные результаты дает существенное видоизменение этого способа, предложенное В. Томсоном (лорд Кельвин) и использованное им совместно с Джаулем для точных измерений; этот видоизмененный способ основывается на том, что газ путем искусственно замедленного истечения непосредственно переводится во второе состояние равновесия, а температура измеряется прямо в самом газе. При этом происходит не беспорядочное истечение некоторой ограниченной массы газа в вакуум, а газ неограниченным стационарным потоком медленно переводится из пространства с большим давлением в пространство с меньшим давлением; это достигается продавливанием газа через цилиндрическую трубку из самшита, в которую в одном месте вставлена пробка из ваты или очесок шелка (на рис. 2 заштрихована).

Описанный опыт позволяет сделать определенное заключение относительно внутренней энергии газа. Применим с этой целью, после того как течение сделалось стационарным, уравнение энергии (40) к системе  $AB$ , состоящей из массы газа, расположенной с передней (левой) стороны пробки и считаемой от не-

которого произвольного сечения  $A$ , и самой пробки вместе с находящимся в ней газом. Пусть объем массы газа, расположенной слева, будет  $V$ . Конечным состоянием системы  $A'B'$  мы будем считать то, которое наступает в момент, когда частицы газа, бывшие вначале в  $A$ , достигают переднего края пробки  $A'$ . В этот момент частицы газа, бывшие вначале в сечении  $B$ , оказываются в сечении  $B'$ . Массы газа  $AA'$  и  $BB'$  равны, объемы же их  $V$  и  $V'$ , конечно, различны. Вычислим прежде всего механический эквивалент  $W + Q$  внешних воздействий на рассматриваемую систему. Сообщенное системе тепло  $Q$  равно нулю; в самом деле, дерево трубки практически не проводит тепла; притока или отдачи тепла не происходит также и через сечения  $A$  и  $B'$ , так как температуры  $\theta$  и  $\theta'$  в газе постоянны. Остается, таким образом, одна механическая работа, совершаемая внешними силами над медленно перемещающейся системой. Сила, действующая на систему слева (спереди), равна давлению  $p$ , умноженному на площадь сечения трубки, а перемещение системы  $AA'$  равно объему  $V$ , деленному на площадь сечения трубки.

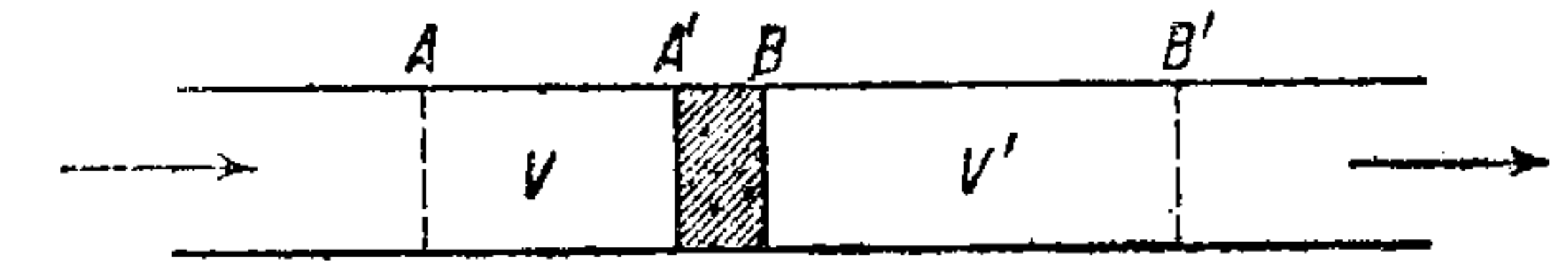


Рис. 2.

Отсюда следует, что работа, т. е. произведение силы на перемещение, равна  $pV$ . На правой стороне внешняя работа равна  $-p'V'$ , так как здесь перемещение имеет направление, противоположное тому, которое имеет внешняя сила, действующая справа налево. Полная внешняя работа равна, следовательно,  $W = pV - p'V'$ . Что касается, наконец, разности энергий рассматриваемой системы в начальном и в конечном состоянии, то последняя сводится, очевидно, к разности внутренних энергий  $U$  и  $U'$  двух одинаковых масс газа  $AB$  и  $A'B'$ , так как пробка и содержащийся в ней газ находятся все время в одном и том же состоянии. Поэтому как бы ни были сложны явления, происходящие в пробке, можно совершенно не интересоваться их энергетическим балансом, так как процесс стационарен. На основании всего сказанного, применяя к рассматриваемому стационарному процессу уравнение энергии (40), мы получаем:

$$U' - U = pV - p'V'. \quad (43)$$

Все изложенное и представляет собой общую теорию опыта Джауля-Томсона.

Что касается результатов измерений, то при стационарном состоянии для воздуха они обнаруживают очень малую, а для водорода — еще меньшую, едва измеримую, разность температур по обе стороны пробки. Согласно уравнению (9), отсюда следует, что правая часть уравнения (43), а вместе с ней и левая близки к нулю. Это означает, что и внутренняя энергия и температура газа, несмотря на очень сильное изменение объема, остаются почти постоянными. Таким образом вывод (получен-

ный в конце § 23), что внутренняя энергия газа, взятого при определенной температуре, почти не зависит от объема газа, подтверждается:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_\theta = 0. \quad (44)$$

§ 25. Для теории особенно важны те процессы, которые протекают, как принято говорить, бесконечно медленно и состоят поэтому исключительно из состояний равновесия. Понимаемый дословно такой способ выражения, конечно, не имеет смысла, так как всякий процесс необходимо предполагает наличие каких-то изменений, т. е. нарушений равновесия. Эти нарушения равновесия можно, однако, принять, если не в отношении времени, то в отношении конечного результата каждого изменения, как угодно малыми; можно принять, что изменения величин, которыми характеризуется состояние рассматриваемой системы, как угодно малы по сравнению со значениями самих этих величин. Можно, например, как угодно медленно сжать до любой степени газ, причем внешнее давление в каждый отдельный момент будет крайне незначительно превосходить давление газа. Если поэтому при вычислении внешней работы вместо внешнего давления в выражение работы подставить давление газа, то совершенная при этом ошибка будет очень мала. При переходе к пределу эта ошибка исчезнет совершенно, и результат будет вполне строго справедлив. Действительно, ошибка какого-либо определенного результата всегда есть некоторая определенная величина. Если она оказывается меньше любой как угодно малой величины, то она необходимо равна нулю.

Сказанное относится к сжатию как при постоянном, так и при переменном давлении. В последнем случае необходимо в каждый данный момент сообщать давлению требуемую величину. Это можно сделать с помощью особых регулирующих приспособлений, действие которых не связано с затратой работы.

С теплотой, сообщаемой газу или отводимой от него, дело обстоит совершенно так же, как и с внешней работой. Если речь идет о количестве тепла, которое тело получает от окружающей среды или отдает ей, причем время здесь не играет никакой роли, то достаточно принять, что температура применяемого резервуара теплоты на произвольно малую величину больше или меньше (в зависимости от того, сообщается телу теплота или отнимается от него) температуры тела. Эта незначительная разность температур определяет только направление процесса; величина ее совсем не должна приниматься в расчет в сравнении с изменением, вызванным самим процессом. Поэтому мы и можем говорить как о переходе теплоты от одного тела к другому с той же температурой, так и о сжатии газа давлением, равным давлению самого газа. Этим только предвосхищается результат, вытекающий из перехода к пределу от малой конечной разности температур к разности, равной нулю.

Описанный способ можно применять к рассмотрению не только изотермических процессов, но и процессов с переменной температурой. Для последних, правда, недостаточно одного резервуара тепла с постоянной температурой. Здесь нужно располагать достаточно большим числом резервуаров различной температуры. В каждый отдельный момент включается тот резервуар тепла, температура которого всего ближе к температуре рассматриваемого тела в данный момент.

Высокое теоретическое значение этого способа рассмотрения заключается в том, что всякий „бесконечно медленный“ процесс можно представить протекающим и в обратном направлении. Действительно, если весь процесс, не считая упомянутых ничтожных отклонений, состоит исключительно из состояний равновесия, то очевидно, что всегда будет достаточно подходящим образом выбранного, также совершенно ничтожного, изменения чтобы заставить его протекать в противоположном направлении. Величина этого изменения путем перехода к пределу может быть сведена к нулю.

§ 26. Применим теперь первое начало к такому состоящему исключительно из состояний равновесия и поэтому обратимому процессу. Такой процесс легко представить графически, изображая в виде кривой в координатной плоскости совокупность последовательно проходимых телом состояний равновесия. Значения независимых переменных будут определять координаты точек кривой. В качестве независимых переменных мы снова (рис. 3) возьмем объем  $V$  (ось абсцисс) и давление  $p$  (ось ординат). Каждой точке плоскости будет тогда соответствовать определенное состояние рассматриваемого однородного тела, а каждой непрерывной кривой — определенная непрерывная обратимая последовательность изменений состояния этого тела. Например, обратимый процесс, переводящий тело из состояния 1 в состояние 2, представится графически кривой  $\alpha$ , идущей от точки 1 к точке 2. По уравнению (40) энергии тела возрастают при этом на величину:

$$U_2 - U_1 = W + Q, \quad (45)$$

где  $W$  — работа, совершенная внешним давлением, а  $Q$  — теплота, сообщенная телу извне.

§ 27. Значение  $W$  можно вычислить непосредственно. Величина  $W$ , во-первых, есть алгебраическая сумма элементарных работ, которые совершаются внешним давлением во время последовательных бесконечно малых изменений состояния тела, соответствующих отдельным элементам кривой  $\alpha$ . Но внешнее давление, вследствие предположенной обратимости процесса, во всякий момент времени равно давлению  $p$  тела. Поэтому, согласно 2 (278), работа, совершенная при бесконечно малом

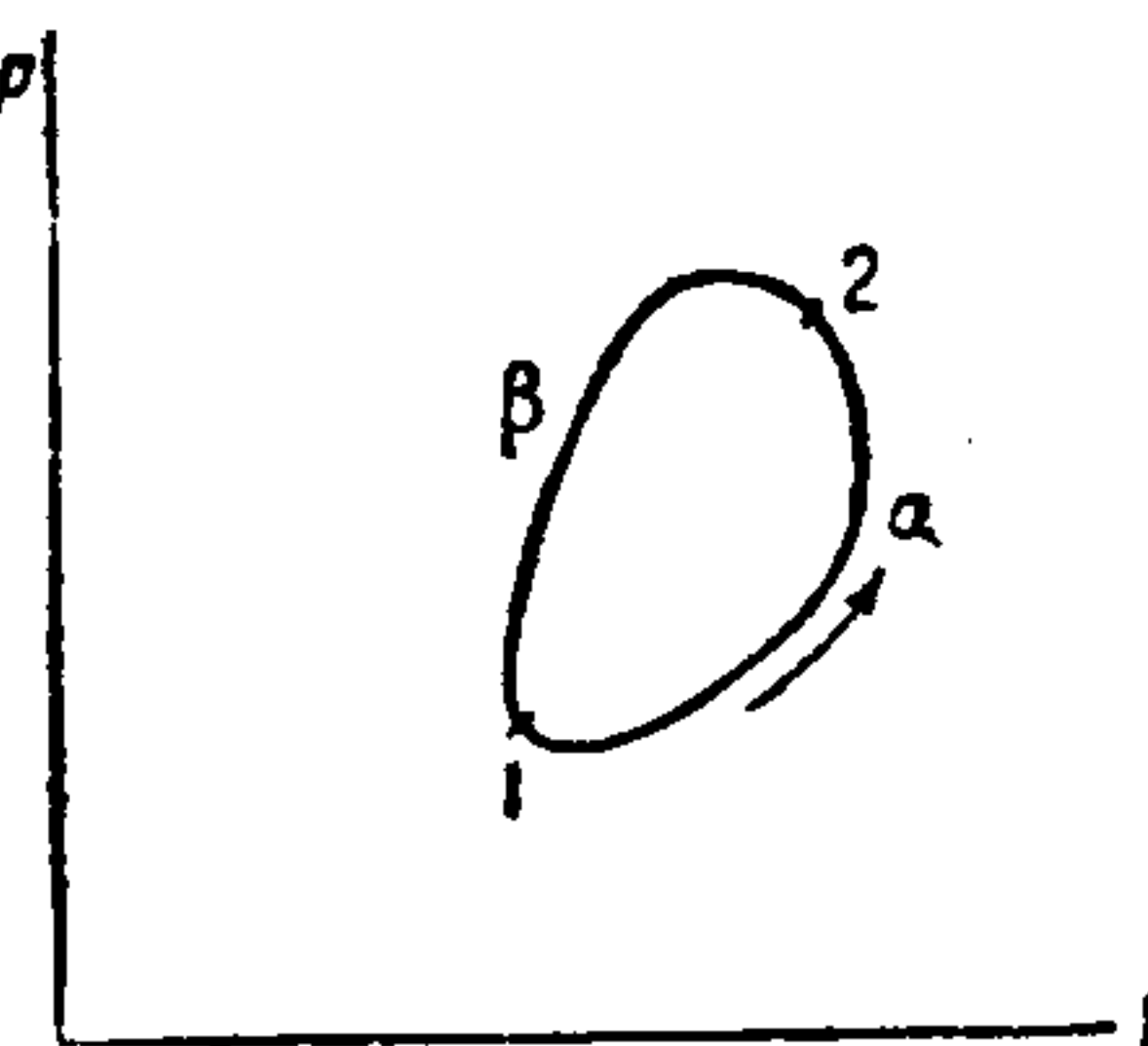


Рис. 3.

изменении, равна просто  $-p \cdot dV$ , независимо от формы поверхности тела, а внешняя работа, совершенная в течение всего процесса:

$$W = - \int_1^2 p dV, \quad (46)$$

где интегрирование производится вдоль кривой  $\alpha$  от точки 1 до точки 2. Если  $p$ , как это имеет место у газов, положительно, а  $V_2 > V_1$  (как на рис. 3), то  $W$  отрицательно. Это значит, что внешняя работа не затрачивается, а приобретает, например поднимается некоторый груз, оказывающий на газ давление.

Чтобы выполнить интегрирование, надо знать зависимость давления  $p$  от объема  $V$ , т. е. знать уравнение кривой  $\alpha$ . Если же даны только точки 1 и 2, но не указана соединяющая их кривая, то интеграл (46) не имеет никакого определенного значения. Так, например, если переход из 1 в 2 происходит по другой кривой  $\beta$ , значение интеграла будет совсем иное. Отсюда следует, что дифференциал  $p dV$  не является полным дифференциалом. С точки зрения математики это значит, что  $p$ , кроме  $V$ , зависит еще от другой переменной, от температуры  $\theta$ , которая определенным образом изменяется вдоль пути интегрирования  $\alpha$ . До тех пор, пока  $\alpha$  не дано, относительно зависимости  $\theta$  от переменной интегрирования  $V$  сказать ничего нельзя, и интегрирование невыполнимо.

Внешнюю работу  $W$  можно очень наглядно представить с помощью рис. 3. Согласно уравнению (46), она равна, очевидно, взятой с обратным знаком площади плоской фигуры, ограниченной кривой  $\alpha$ , осью абсцисс и ординатами точек 1 и 2. Из этого также ясно, что значение  $W$  существенно зависит от хода кривой  $\alpha$ .  $W$  целиком определяется начальной и конечной точками кривой только для бесконечно малых изменений состояния, т. е. для тех случаев, когда точки 1 и 2 лежат бесконечно близко друг к другу и кривая  $\alpha$  сокращается до одного элемента.

§ 28. Из выражения (46) для работы  $W$  и уравнения энергии (45) мы находим для теплоты  $Q$  следующее выражение:

$$Q = U_2 - U_1 + \int_1^2 p dV. \quad (47)$$

Отсюда следует, что значение  $Q$  также зависит не только от положения точек 1 и 2, но, подобно  $W$ , и от характера соединяющей их кривой  $\alpha$  или  $\beta$ . Для вычисления  $Q$ , кроме этого, надо знать еще энергию  $U$  тела в состояниях 1 и 2. Теплоту  $Q$  независимо от энергии  $U$  можно вычислить только в том случае, когда тело, в конце концов, возвращается в свое начальное состояние 1, т. е. когда оно совершает круговой процесс. Например, тело можно сперва перевести по пути  $\alpha$  в состоя-

ние 2, а затем по пути  $\beta$  обратно в состояние 1. Тогда, как уже было показано в § 18:

$$Q = -W = \int_1^1 p dV, \quad (48)$$

причем интеграл следует брать вдоль замкнутой кривой  $1 \alpha 2 \beta 1$ . Работа  $W$  равна, очевидно, площади фигуры, ограниченной этой кривой. Она положительна, если процесс протекает в направлении, указанном на рис. 3 стрелкой. Такой круговой процесс, совершаемый как угодно часто в соответствующем направлении, является примером периодически действующей машины, непрерывно превращающей тепло в механическую работу.

§ 29. Займемся теперь ближе тем частным случаем, когда кривая  $\alpha$ , характеризующая изменение состояния, сжимается в один элемент и точки 1 и 2 располагаются бесконечно близко друг к другу. Уравнение (47) в этом случае переходит в следующее:

$$Q = du + p dV. \quad (49)$$

Если отнести это уравнение к единице массы тела, то оно примет вид:

$$q = du + p dv, \quad (50)$$

если частные от деления  $Q$ ,  $U$  и  $V$  на массу  $M$  обозначить соответствующими строчными буквами.

Сейчас важно установить, какими переменными мы будем пользоваться в качестве независимых. В качестве последних обычно выбирают температуру  $\theta$  и либо объем  $v$ , либо давление  $p$ . В выборе независимых переменных мы будем следовать каждый раз особенностям задачи и, чтобы избежать ошибок, будем отмечать особыми индексами, по какому переменному производится дифференцирование.

§ 30. Применим теперь уравнение (50) к однородному телу.

Удельная теплоемкость вещества, согласно уравнениям (41) и (50), равна:

$$c = \frac{q}{d\theta} = \frac{du}{d\theta} + p \frac{dv}{d\theta}. \quad (51)$$

Как уже было отмечено в § 20, эта величина имеет определенное значение только тогда, когда указан самый характер процесса нагревания. В самом деле, производные в уравнении (51) приобретают смысл только тогда, когда независимые переменные, например  $\theta$  и  $v$ , связаны друг с другом некоторым уравнением. Важнейшие случаи — это те, когда при нагревании сохраняется постоянным или объем  $v$ , или давление  $p$ .

Для нагревания при постоянном объеме  $dv = 0$ . Поэтому для удельной теплоемкости при постоянном объеме из уравнения (51) получается следующее выражение:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial \theta} \right)_v. \quad (52)$$

В случае нагревания при постоянном давлении  $dp=0$ , и для удельной теплоемкости при постоянном давлении из уравнения (51) следует:

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \quad (53)$$

или, так как:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p,$$

то, принимая во внимание уравнение (52):

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p. \quad (54)$$

§ 31. Применим последнее уравнение к газу. Для газа согласно уравнению (44):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = 0,$$

а по уравнению (34):

$$v = \frac{2,27 \cdot 10^{10}}{\mu p} (1 + \alpha \theta).$$

Таким образом из уравнения (54), если воспользоваться уравнением (6), вытекает, что:

$$\mu c_p - \mu c_v = \frac{2,27 \cdot 10^{10}}{273,2} = 8,31 \cdot 10^7 = R, \quad (55)$$

т. е. разность мольных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме имеет для всех газов почти одно и то же значение  $R$ . Непосредственная экспериментальная проверка этой формулы сопряжена со значительными трудностями, так как у газа удобно измерять только удельную теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$ , но не удельную теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$ . Это обстоятельство обусловлено тем, что теплоемкость газа, заключенного в замкнутый сосуд постоянного объема, слишком мала по сравнению с теплоемкостью окружающих тел и прежде всего самих стенок сосуда, чтобы с обычными средствами получить измеримый термический эффект. Тем не менее само по себе уравнение (55) ведет к одному практически важному заключению. Именно вследствие того, что  $c_v$ , а также и  $u$ , согласно уравнению (52), зависят только от температуры, но не от объема, то по уравнению (55) то же следует и для  $c_p$ .

Это заключение было подтверждено впервые измерениями Реньо. Следует заметить, что оно вовсе не является наперед самоочевидным. Более старая теория Карно, рассматривавшая теплоту как некоторую неразрушимую материю, из факта, что газ при сжатии нагревается, делала, напротив, следующий вывод: теплоемкость газа с уменьшением объема значительно уменьшается, так что теплота из газа при этом как бы выжимается, подобно воде из сжатой смоченной губки. Результаты Реньо доказали неоснова-

тельность этого представления. Помимо этого Реньо нашел, что  $c_p$  почти постоянно в пределах довольно широкого интервала температур. Согласно уравнению (55) в том же самом температурном интервале будет почти постоянно и  $c_v$ . Из уравнения (52) для энергии газа тогда получится выражение:

$$u = c_v \cdot \theta + \text{const.} \quad (56)$$

Аддитивная постоянная интегрирования остается при этом принципиально неопределимой (§ 19).

Если выражать мольные теплоемкости не в механических единицах, а в калориях, то величину  $R$  в уравнении (55) нужно будет разделить еще на механический эквивалент тепла  $J$  из (42). Разность мольных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме получит тогда значение:

$$\frac{R}{J} = \frac{8,31 \cdot 10^7}{4,19 \cdot 10^7} = 1,983. \quad (57)$$

Измерения дают для мольной теплоемкости при постоянном давлении для всех одноатомных газов значение, очень близкое к 5, для двухатомных — значение, близкое к 7, а для многоатомных еще большее. Отсюда для мольной теплоемкости при постоянном объеме мы получаем по уравнению (57) соответственно значения 3, 5 и больше; отношения теплоемкостей будут равны:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}, \frac{7}{5} \text{ и т. д. } > 1. \quad (58)$$

С возрастанием числа содержащихся в моле атомов  $\gamma$  убывает, неограниченно приближаясь к 1. Обоснование всех этих закономерностей дает только атомистика (§ 144).

§ 32. Как объяснить согласно развитой здесь теории нагревание газа при сжатии? Чтобы ответить на этот вопрос, применим уравнение (50) первого начала к процессу сжатия газа, протекающему в таких условиях, что теплота не может проникать через стенки сосуда, в котором заключен газ. Такой процесс называют адиабатическим. Для адиабатического процесса  $q=0$ , и следовательно, согласно уравнению (50):

$$du + p dv = 0$$

и согласно (56) и (34):

$$c_v d\theta + \frac{2,27 \cdot 10^{10}}{\mu v} (1 + \alpha \theta) dv = 0.$$

Разделим это дифференциальное уравнение на  $(1 + \alpha \theta)$ ; его можно тогда интегрировать почленно. Мы получим:

$$\frac{c_v}{\alpha} \ln(1 + \alpha \theta) + \frac{2,27 \cdot 10^{10}}{\mu} \ln v = \text{const.}$$

или, согласно уравнениям (6) и (55):

$$\mu c_v \ln(1 + \alpha \theta) + R \ln v = \text{const.} \quad (59)$$

Значение постоянной интегрирования можно определить из начального состояния.

Если воспользоваться соотношением (55) и ввести отношение теплоемкостей  $\gamma$  (53), то предыдущее уравнение можно переписать так:

$$\ln(1 + \alpha\theta) + (\gamma - 1) \cdot \ln v = \text{const.} \quad (60)$$

Мы получили закон повышения температуры с уменьшением объема. Он принимает окончательный вид, если указано численное значение  $\gamma$ .

Найдем теперь адиабатическое соотношение между объемом и давлением. Для этого нужно исключить с помощью уравнения состояния (34) из уравнения (60) величину  $\theta$ . Уравнение состояния для этого всего удобнее переписать в такой форме:

$$\ln p + \ln v - \ln(1 + \alpha\theta) = \text{const.}$$

Складывая последние два уравнения, получим:

$$\ln p + \gamma \ln v = \text{const, или } pv^\gamma = \text{const.,} \quad (61)$$

— уравнение, выражающее закон адиабатического сжатия газа. Сравнение этого закона с законом изотермического сжатия  $pv = \text{const.}$  показывает, что при адиабатическом сжатии давление с убыванием объема возрастает, естественно, скорее, чем при сжатии изотермическом.

§ 33. Уравнение (61) показывает, что адиабатическими процессами можно воспользоваться для определения числа  $\gamma$ . Сравнение результатов измерений со значениями (58), вычисленными из механического эквивалента теплоты делает эти процессы важным средством проверки теории.

Для определения  $\gamma$  можно, например, воспользоваться измерениями скорости звука в газе. Согласно 2 (293), скорость звука:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma p}{D}},$$

где  $D$  обозначает плотность газа, равную  $\frac{1}{v}$ . Отсюда следует, что

$$\gamma = \frac{Da^2}{p}.$$

Подставим сюда для воздуха при  $0^\circ$  и атмосферном давлении

$$a = 33\,200 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$p = 1\,013\,000 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-2},$$

согласно 2 (284):

$$D = 0,001293 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Таким образом для  $\gamma$  получается значение 1,40 в согласии со значением  $\frac{7}{5}$  в (58) для двухатомного газа.

Можно, конечно, пойти обратным путем и воспользоваться вычисленным из скорости звука значением  $\gamma$  для вычисления (в калориях)  $c_v$ , а затем, применяя уравнение (55), вычислить механический эквивалент тепла. Именно этим методом Роберт Майер в 1842 г. впервые нашел численное значение механического эквивалента тепла. Конечно, расчет этот правилен лишь постольку, поскольку можно принять, согласно уравнению (44), что энергия воздуха зависит только от температуры, иначе говоря, что разница между  $c_p$  и  $c_v$  вызвана только наличием внешней работы, — предположение, которое можно считать непосредственно доказанным только после описанных в § 24 опытов Джауля и Томсона. Если бы это предположение оказалось неверным, то для решения задачи нужно было бы воспользоваться общим соотношением (54).

§ 34. От обратимых изменений состояния однородного тела мы перейдем теперь к процессам, которые связаны с изменениями агрегатного состояния или с химическими превращениями. Мы снова будем при этом всякий раз применять уравнение (47). Величина  $Q$  будет здесь обозначать „теплоту превращения“ или „тепловой эффект“ процесса, положительный, если теплота сообщается извне. Конечную температуру  $\theta_2$  мы будем всегда принимать одинаковой с начальной температурой  $\theta_1$ . При изменениях агрегатного состояния  $Q$ , взятое с соответствующим знаком, будет выступать как теплота испарения, теплота конденсации, теплота плавления, теплота замерзания, при химических процессах — как теплота реакции, теплота соединения, теплота растворения, теплота диссоциации и т. д. Значение  $Q$ , как мы знаем, зависит вообще не только от начального и конечного состояний рассматриваемой системы, но и от пути перехода, в частности от внешней работы. Для процессов, которые происходят при постоянном объеме (пример: сжигание в калориметрической бомбе),  $Q = U_2 - U_1$ , т. е. просто равно разности энергий.

Напротив для изобарных процессов, какими является большинство химических процессов, — так как они протекают при обычном атмосферном давлении, — имеем:

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \quad (62)$$

или, для единицы массы:

$$q = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1). \quad (63)$$

Написав эти уравнения в форме:

$$Q = (U + pV)_2 - (U + pV)_1,$$

мы видим, что и в случае изобарных процессов теплота превращения зависит только от начального и конечного состояний

системы. В отличие от изохорных процессов она выражается, однако, не через разность энергий, а через разность значений функции:

$$I = U + pV, \quad (64)$$

которую по Гиббсу называют тепловой функцией при постоянном давлении, а по Моллье — энтгальпией. Для единицы массы:

$$i = u + pv. \quad (65)$$

Во многих случаях, особенно при бурно протекающих химических реакциях, а также при изменениях агрегатного состояния, если только в них не участвуют газы, величина внешней работы настолько незначительна по сравнению с тепловым эффектом  $Q$ , что энтгальпию без заметной ошибки можно заменить энергией. Если же система в начальном или в конечном состоянии содержит газообразные части, то при вычислении внешней работы, как правило, учитывают только их, пренебрегая изменением объема жидких и твердых тел. Если  $n_1$  и  $n_2$  — числа газообразных молей в начальном и в конечном состояниях, то для изобарного процесса, согласно уравнениям (62) и (35), в механических единицах имеем:

$$Q = U_2 - U_1 + 2,27 \cdot 10^{10} (n_2 - n_1) \cdot (1 + \alpha\theta). \quad (66)$$

Следовательно, величина внешней работы зависит только от изменения числа молей газов и от температуры, но не зависит от давления.

То, что в изобарных процессах энтгальпия играет такую же роль, какую в изохорных играет энергия, можно видеть и на примере удельных теплоемкостей. Действительно, уравнение (52) для  $c_p$  соответствует уравнению:

$$c_p = \left( \frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_p, \quad (67)$$

которое, вследствие (65), тождественно с уравнением (53).

§ 35. Так как теплота превращения относится к определенной температуре  $\theta$ , то значение  $Q$  вообще зависит от  $\theta$ . Эта зависимость выражается одним простым соотношением, которое можно получить дифференцируя  $Q$  по  $\theta$ .

Для изохорных превращений  $Q = U_2 - U_1$ ; поэтому:

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_V = \left( \frac{\partial U_2}{\partial \theta} \right)_V - \left( \frac{\partial U_1}{\partial \theta} \right)_V = (C_V)_2 - (C_V)_1. \quad (68)$$

Напротив для изобарных превращений  $Q = I_2 - I_1$ , и согласно уравнению (67):

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_p = \left( \frac{\partial i_2}{\partial \theta} \right)_p - \left( \frac{\partial i_1}{\partial \theta} \right)_p = (C_p)_2 - (C_p)_1, \quad (69)$$

если через  $C_p$  и  $C$  обозначить теплоемкости системы при по-

стоянном объеме и постоянном давлении, а цифрами 1 и 2 состояние системы перед превращением и после превращения.

Чтобы учесть, например, влияние температуры на теплоту сгорания водорода в жидкую воду, вычтем из теплоемкости гремучей газовой смеси, состоящей из одного моля водорода и половины моля кислорода (состояние 1), теплоемкость одного моля жидкой воды (состояние 2). Так как молярные теплоемкости водорода и кислорода по § 31 равны 7, удельная теплоемкость жидкой воды равна 1 и ее молярный вес 18, то:

$$(C_p)_1 = 7 + \frac{1}{2} \cdot 7 = 10,5,$$

$$(C_p)_2 = 18 \cdot 1 = 18.$$

Отсюда согласно уравнению (69):

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_p = 18 - 10,5 = 7,5.$$

$Q$  здесь отрицательно, потому что теплота реакции отдается наружу; следовательно теплота сгорания моля водорода с повышением температуры убывает на 7,5 калории на градус.

### ГЛАВА III

#### ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 36. Второе начало термодинамики по своему содержанию резко отличается от первого, так как оно относится к вопросу о направлении протекающих в природе тепловых процессов, который совершенно не затрагивается первым началом.

Оказывается, что не всякое изменение, совместимое с принципом сохранения энергии, удовлетворяет и тому гораздо дальше идущему условию, которое накладывает на все действительно происходящие в природе процессы второе начало. Если, например, между двумя телами различной температуры происходит теплообмен путем теплопроводности, то первое начало требует только, чтобы количество тепла, отданное одним телом, равнялось количеству тепла, полученному другим. Первое начало не дает, однако, никаких указаний относительно того, в каком направлении происходит при этом переход тепла. Вообще самое понятие температуры чуждо принципу сохранения энергии: это ясно уже из того, что этот принцип не приводит к точному определению температуры.

Рассмотрение вопроса о направлении возникающего в природе процесса и того ответа, который дает на него второе начало, обнаруживает принципиальное различие между механическими и электромагнитными процессами, с одной стороны, и тепловыми и химическими процессами, — с другой. Это обстоятельство уже было отмечено в § 2. Указанное различие заключается в том, что первые процессы всегда могут протекать

в двух прямо противоположных направлениях: тяжелое тело одинаково хорошо может подниматься вверх и падать вниз; сферическая электромагнитная волна одинаково хорошо может распространяться и внутрь и наружу, напротив, никакой тепловой процесс, согласно второму началу, не может быть непосредственно обращен.

Задача получения точной и общей формулировки второго начала потребовала от физиков десятков лет работы. Эта работа продолжалась до тех пор, пока не стало ясным, что содержание второго начала не исчерпывается тем, что — как это делал иногда еще Клаузиус и позднее с новой энергией Оствальд — каждый процесс природы разлагается на ряд превращений энергии, после чего ставится вопрос о направлении каждого такого отдельного превращения. В каждом отдельном случае, правда, можно выявить взаимно превращающиеся формы энергии: это следует из первого начала.

Однако в каком порядке расположить эти превращения, остается до известной степени произвольным, и этот произвол не может быть однозначно устранен никакими ограничениями общего характера.

Сущность второго начала пытаются иногда еще и теперь видеть в тенденции процессов природы к „обесценению“ энергии. Согласно этому воззрению, механическая энергия может быть превращена в теплоту полностью, теплота же в механическую энергию, напротив, только частично; превращение некоторого количества теплоты в механическую энергию всегда сопровождается другим превращением, например: переходом некоторого другого количества теплоты от более высокой температуры к более низкой; это второе превращение служит компенсацией первого.

Такое представление, пригодное в некоторых частных случаях, несколько, однако, не передает сущности дела. Это можно показать на следующем простом примере. Пусть мы имеем некоторый газ. Дадим ему расширяться и производить работу, и будем в то же время поддерживать его температуру постоянной, заимствуя для этого тепло из резервуара, находящегося при более высокой температуре.

В этом случае можно сказать, что тепло, отдаваемое резервуаром, полностью превращается в работу, так как температура газа, а вместе с ней и его энергия остаются постоянными и никаких других превращений энергии при этом не происходит.

Против этого утверждения нельзя привести никаких фактических данных, во втором же начале термодинамики мы сталкиваемся с совершенно особыми фактами, установленными путем измерений. Именно поэтому второе начало нельзя вывести a priori. О доказательстве второго начала можно говорить лишь в том смысле, что имеется в виду вывести все его содержание из одного простого опытного закона, обладающего несомненной достоверностью.

§ 37. В согласии со сказанным мы дадим общее доказательство второго начала, основываясь на следующем опытным законе: „невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводилась бы к поднятию некоторого груза и соответствующему охлаждению теплового резервуара“.

Такая машина могла бы быть использована одновременно и как мотор и как холодильная машина, без какой бы то ни было затраты энергии и материалов: она была бы, таким образом, самой выгодной машиной в мире. Правда, она не была бы равноценна *perpetuum mobile*, так как производила бы работу вовсе не из ничего, а из теплоты, заимствуемой ею из резервуара. Такая машина не являлась бы поэтому, как *perpetuum mobile*, противоречием первому началу. Однако она обладала бы наиболее важным для человечества достоинством *perpetuum mobile* — способностью производить работу даром, так как тепло, которое содержится в почве, в воздухе, в океане, подобно кислороду воздуха, предоставляется в неисчерпаемом количестве в непосредственное распоряжение каждого. Это обстоятельство и побуждает нас начать с названного положения. Выводя из него второе начало термодинамики, мы обеспечиваем себе возможность практически очень выгодно использовать всякое, кем-либо открытое, отклонение явлений природы от требований второго начала. Действительно, если будет открыто какое-либо явление, находящееся в противоречии хотя бы с одним из следствий второго начала, то противоречие это должно проистекать из какой-то неправильности основного предположения; поэтому можно было бы, следя за нитью рассуждений и идя шаг за шагом обратно, использовать это явление для построения названной машины. В дальнейшем, следуя предложению Оствальда, мы будем для краткости называть эту машину „*perpetuum mobile* второго рода“, потому что она находится в таком же отношении ко второму началу, в каком *perpetuum mobile* первого рода — к первому началу.

§ 38. При сравнении этих двух различных видов *perpetuum mobile* сразу же бросается в глаза следующее фундаментальное их различие: закон о невозможности *perpetuum mobile* первого рода можно обратить, т. е. можно сказать, что работа не может ни производиться из ничего, ни абсолютно уничтожаться; напротив, закон о невозможности *perpetuum mobile* второго рода не допускает никаких обращений, т. е. вполне возможно построить такую машину, вся деятельность которой сводилась бы к опусканию груза и соответствующему нагреванию теплового резервуара. Такой машиной является аппарат, применявшийся Джаулем в его измерениях механического эквивалента тепла. Этот аппарат приводился в движение падающим грузом, и жидкость нагревалась с помощью трения вращавшейся мешалкой. Если груз в аппарате достигает земли с исчезающе малой скоростью, то в природе к этому моменту не произошло никаких других изменений, кроме того, что нагрелась жидкость, служащая здесь тепловым резервуаром.

Очевидно, что всякий процесс, сопровождающийся трением, представляет собой обращенное *regretium mobile* второго рода. Поэтому наше основное положение можно формулировать еще и так: никаким образом нельзя полностью обратить процесс, при котором за счет трения возникает теплота. Под словом „полностью“ здесь подразумевается, что всюду в точности восстановлено состояние, имевшее место в начале процесса трения. В самом деле, если бы после того, как опыт Джауля был выполнен, каким-либо способом удалось поднять опустившийся груз на первоначальную высоту и соответствующим образом охладить жидкость и притом сделать все это так, чтобы нигде не оставалось никаких изменений, то этот способ, очевидно, и был бы *regretium mobile* второго рода. Он представлял бы собой не что иное, как поднятие груза и охлаждение теплового резервуара.

Процесс, который никаким способом нельзя полностью обратить, мы будем называть коротко „необратимым“, все же остальные процессы — „обратимыми“. Для обратимости процесса, таким образом, недостаточно, чтобы участвующие в нем тела могли быть возвращены в свое начальное состояние, — принципиально это всегда возможно, — необходимо, чтобы повсюду в природе каким-либо способом удалось восстановить состояние, имевшее место в начале процесса. Какие будут при этом применены технические средства и аппараты — механические, термические, химические или электрические, — совершенно безразлично. Существенно только то, чтобы все как-либо использованные материалы и аппараты оказались, в конце концов, в точно таком же состоянии, в каком они были вначале, прежде чем были пущены в ход.

§ 39. Всякий происходящий в природе процесс является или обратимым или необратимым. Примером обратимых процессов являются все чисто механические и электромагнитные процессы; если эти процессы протекают в обратном направлении, то начальное состояние снова полностью восстанавливается. Пример необратимого процесса дает, как мы видели, процесс возникновения тепла при трении; другие примеры будут приведены ниже.

Значение второго начала заключается в том, что оно дает необходимый и достаточный критерий для определения обратимости или необратимости всякого происходящего в природе процесса. Так как решение этого вопроса зависит только от того, можно ли полностью обратить данный процесс, то для него существенны исключительно природа начального и конечного состояний, и совершенно безразлично, как в остальном протекает процесс. Действительно, здесь нужно только выяснить, можно ли, исходя из конечного состояния, достигнуть снова начального состояния, не вводя при этом никаких новых изменений. Второе начало дает, таким образом, для любого происходящего в природе процесса, соотношение между величинами, относящимися к начальному состоянию, и величинами, относящимися к конечному состоянию. Очевидно, что в случае необратимых процессов конечное состояние по какому-то признаку отличается от начального, тогда как при обратимых про-

цессах оба эти состояния в известном смысле равноценны. В краткой форме мы это выразим так: при необратимых процессах конечное состояние по сравнению с начальным обладает большей „термодинамической (в отличие от математической) вероятностью“ или большим „термодинамическим (в отличие от механического) весом“; с этими словами мы не связываем никакого другого смысла, кроме указанного. Мы можем поэтому формулировать содержание второго начала так, что оно дает нам меру для величины термодинамической вероятности или термодинамического веса физической системы в данном состоянии. Эту меру теперь и следует отыскать.

§ 40. Изберем для решения нашей задачи следующий путь. Представим себе произвольную систему тел. Возьмем какие-нибудь два различные точно определенные состояния этой системы и обозначим их через  $Z$  и  $Z'$ .

Мы хотим выяснить, возможен ли, и при каком именно условии, процесс, переводящий каким-либо образом систему тел из состояния  $Z$  в состояние  $Z'$  или обратно так, чтобы вне системы после этого процесса не оставалось никаких изменений. Последнее условие можно даже устранить, если включить в рассматриваемую систему все тела вселенной. Поставленный вопрос сводится, следовательно, к требованию указать, какому из двух состояний  $Z$  и  $Z'$  отвечает большая термодинамическая вероятность.

Налицо, очевидно, три различные возможности: 1) возможен переход из состояния  $Z$  в состояние  $Z'$  и, обратно, из состояния  $Z'$  в состояние  $Z$ ; процесс всякий раз будет обратимым и притом во всех своих частях; вероятность в этом случае будет одинакова в обоих состояниях; 2) возможен лишь переход из  $Z$  в  $Z'$ , обратный же переход из  $Z'$  в  $Z$  невозможен; соответствующий процесс, очевидно, необратим, и вероятность для  $Z'$  больше вероятности для  $Z$ . Может иметь место и 3) обратный случай, когда выполним необратимый процесс от  $Z'$  к  $Z$  и состояние  $Z$  обладает большей вероятностью, чем состояние  $Z'$ .

Если оба состояния  $Z$  и  $Z'$  определены с самого начала совершенно произвольно, то нужно еще удовлетворить условию, чтобы переход из одного состояния в другое не был связан ни с потерей материи, ни с потерей энергии; в противном случае интересующий нас процесс был бы наперед невозможным. Система тел в обоих их заданных состояниях должна обладать поэтому одними и теми же химическими составными частями и одной и той же энергией. В остальном  $Z$  и  $Z'$  могут быть выбраны совершенно произвольно.

§ 41. Возьмем простейший случай, когда состояния  $Z$  и  $Z'$  отличаются друг от друга исключительно состоянием какого-либо одного однородного тела (см. § 22). Пусть это тело в состоянии  $Z$  имеет объем  $V$  и температуру  $\theta$ , измеренную каким-либо термометром (например ртутным или газовым), а в состоянии  $Z'$  — объем  $V'$  и температуру  $\theta'$ . Объем и температура определяют и энергию тела в обоих состояниях:  $U$  и  $U'$  соответственно. Значения  $U$  и  $U'$  могут быть, вообще говоря, различны. Поэтому



мы, заботясь о том, чтобы переход от  $Z$  к  $Z'$  удовлетворял принципу энергии, представим себе в составе рассматриваемой системы еще некоторый неизменный груз  $G$ , центр тяжести которого в состоянии  $Z$  находится на высоте  $h$ , а в состоянии  $Z'$  — на высоте  $h'$ . Эти высоты должны быть таковы, чтобы

$$G \cdot (h - h') = U' - U. \quad (70)$$

Тогда переход системы из одного состояния в другое, такой, что вне ее не остается никаких изменений, будет возможным с точки зрения принципа энергии.

Мы попытаемся теперь, исходя из состояния  $Z$ , достигнуть состояния  $Z'$ , изменяя рассматриваемое тело сначала обратимым адиабатическим путем совершенно так же, как мы поступали в § 32 с газом. В этом случае  $Q = 0$ , и по уравнению (49):

$$dU + p dV = 0. \quad (71)$$

При этом

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV$$

и таким образом:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + p \right\} dV = 0.$$

Выражение, стоящее в левой части этого уравнения, как мы уже видели в § 27, не является полным дифференциалом. Для него можно, однако, найти так называемый интегрирующий множитель  $\frac{1}{N}$ ; это — функция обоих независимых переменных  $\theta$  и  $V$ , обладающая тем свойством, что, если умножить на нее неполный дифференциал, она сделает его полным дифференциалом, так что мы всегда можем написать:

$$\frac{dU + p dV}{N} = dS, \quad (72)$$

где  $S$  — некоторая конечная функция независимых переменных  $\theta$  и  $V$ . Мы можем рассматривать  $S$ , подобно энергии  $U$ , как некоторое определенное свойство состояния тела. Мы назовем эту функцию, следуя Клаузиусу, энтропией тела в состоянии, которое определяется значениями  $\theta$  и  $V$ .

Определение энтропии, выраженное уравнением (72), еще не является, конечно, однозначным, так как существует не одна, а бесконечно много величин  $N$ , которые делают выражение (71), полным дифференциалом. В этом легко убедиться, написав вместо  $N$  выражение  $N \cdot f(S)$ , понимая под  $f$  совершенно произвольную функцию одного переменного. Каждому виду функции  $f$  будет соответствовать свой особый полный дифференциал (72) и, следовательно, свое особое определение энтропии.

Мы заключаем отсюда, что величина  $N$  содержит произвольный множитель, зависящий только от  $S$ . Чтобы завершить определение энтропии, необходимо этот множитель определенным образом установить. Пока мы, однако, оставим этот вопрос от-

крытым и будем производить расчеты с произвольно взятым выражением  $N$ ; выберем лишь его положительным:

$$N > 0. \quad (73)$$

Все дальнейшие теоремы будут справедливы совершенно независимо от того, что в определении энтропии еще остается некоторый произвол.

Определив величину  $S$  уравнением (72), мы можем проинтегрировать дифференциальное уравнение (71). Мы получим:

$$S = \text{const.} \quad (74)$$

Это уравнение представляет собой определенное соотношение между  $\theta$  и  $V$  или  $U$  и  $V$ , имеющее место для адиабатического процесса, протекающего обратимым путем. Его называют обратимо-адиабатическим соотношением.

§ 42. Положим, что мы хотим теперь, исходя из состояния  $Z$ , достигнуть с помощью нашего процесса состояния  $Z'$  и что это требует изменения объема от значения  $V$  до значения  $V'$ ; пусть при этом энергия  $U$  переходит по уравнению (74) в энергию  $U^*$ . Одновременно здесь будет затрачена или приобретена некоторая механическая работа. Она может соответствовать, например, переходу груза  $G$  с высоты  $h$  на высоту  $h^*$ , причем, согласно принципу энергии:

$$G \cdot (h^* - h) = U - U^*$$

или, согласно (70):

$$G \cdot (h^* - h') = U' - U^*. \quad (75)$$

Здесь возможны три случая.

1.  $U^* = U'$ . В этом случае тело удовлетворяет условиям состояния  $Z'$ , а так как груз  $G$  находится на высоте  $h^* = h'$ , определяемой уравнением (75), то состояние  $Z'$  полностью достигнуто. Искомый переход можно, таким образом, выполнить с помощью некоторого обратимого процесса. Состояния  $Z$  и  $Z'$  обладают, следовательно, одинаковой вероятностью.

2.  $U^* < U'$ . Здесь энергия тела  $U^*$  меньше, чем в состоянии  $Z'$ . В этом случае можно достигнуть состояния  $Z'$ , нагревая тело при постоянном объеме  $V'$  с помощью трения, позволяя грузу  $G$ , находящемуся согласно (75), на высоте  $h^* > h'$ , упасть до высоты  $h'$ . Состояние  $Z'$  тогда полностью осуществлено, однако, как это видно из § 39, с помощью необратимого процесса; оно обладает поэтому большей вероятностью, чем состояние  $Z$ .

3.  $U^* > U'$ . Тогда  $h^* < h'$ , и переход в состояние  $Z'$  невозможен, так как он осуществлял бы регрессивное движение второго рода (§ 38). Отсюда следует, что состояние  $Z$  в этом случае обладает большей вероятностью, чем состояние  $Z'$ .

Выясним теперь, как ведет себя во всех этих трех случаях энтропия. Из уравнения (72), являющегося определением энтропии, и из уравнения (73) следует, что энтропия при постоянном объеме ( $dV = 0$ ) изменяется в одном направлении с энергией.

Когда достигнуты объем  $V'$  и энергия  $U^*$ , энтропия, согласно уравнению (74), сохраняет свое первоначальное значение  $S$ . Поэтому разность  $S$  и  $S'$ , т. е. разность энтропий в состояниях  $(V', U^*)$  и  $(V', U')$  имеет тот же знак, что разность  $U^*$  и  $U'$ ; таким образом, в первом случае  $S = S'$ , во втором  $S < S'$ , а в третьем  $S > S'$ .

Отсюда следует обратно, что в зависимости от того, какова энтропия  $S'$  тела в состоянии  $Z'$  по сравнению с энтропией его  $S$  в состоянии  $Z$ , т. е. равна ли она ей, больше или меньше ее, состоянию  $Z'$  будет соответствовать вероятность, равная, большая или меньшая вероятности состояния  $Z$ .

§ 43. Последний вывод приводит непосредственно к одной важной теореме. Если произвольная физическая система переходит с помощью некоторого физического или химического процесса из одного состояния  $Z$  в другое состояние  $Z'$ , отличающееся от  $Z$  тем, что только одно тело системы испытывает при этом изменение рассмотренного выше характера, и тем, что некоторый груз перемещает соответствующим образом свой центр тяжести, то энтропия этого тела в обоих состояниях будет одна и та же. В самом деле, если бы она сделалась больше, то переход от  $Z$  к  $Z'$ , по предыдущему параграфу, был бы необратимым, что противоречило бы сделанному предположению; если бы она сделалась меньше, переход был бы неизбежен, что также приводит к противоречию. Если бы переход из  $Z$  в  $Z'$  был, напротив, необратимым, то энтропия тела в состоянии  $Z'$  необходимо была бы больше его энтропии в состоянии  $Z$ .

Простой пример этого дает нам описанное в § 23 и 24 адиабатическое расширение газа, не сопровождающееся совершением внешней работы. Так как здесь  $dU = 0$  и  $dV > 0$ , то по уравнению (72)  $dS > 0$ , т. е. этот процесс, как и трение, необратим.

§ 44. Предположим теперь, что наперед заданные состояния  $Z$  и  $Z'$  отличаются друг от друга в отношении двух тел, которые мы обозначим 1 и 2. Пусть эти тела в состоянии  $Z$  характеризуются значениями  $\theta_1, V_1, \theta_2, V_2$ , а в состоянии  $Z'$  — значениями  $\theta_1', V_1', \theta_2', V_2'$ . Этими данными определяются также внутренние энергии и энтропии тел в обоих состояниях. В значениях энтропий сохранится, впрочем, произвол, связанный с самим определением этой величины.

Для того чтобы вообще могла идти речь о переходе из  $Z$  в  $Z'$ , мы представим себе, что в систему тел включен еще неизменный груз  $G$ , центр тяжести которого в состоянии  $Z$  находится на высоте  $h$ , а в состоянии  $Z'$  — на высоте  $h'$ , причем

$$G(h - h') = (U_1' + U_2') - (U_1 + U_2). \quad (76)$$

Благодаря этому можно всякий раз получить в нужном количестве требуемую для перехода из  $Z$  в  $Z'$  механическую работу.

Мы снова попытаемся осуществить переход системы из состояния  $Z$  с помощью обратимого процесса в состояние  $Z'$ . Если мы будем подвергать тела по отдельности адиабатическому изменению, то по уравнению (74) их первоначальные энтропии оста-

нутя неизменными, и таким путем мы не достигнем ничего. В нашем распоряжении есть, однако, средство изменять обратимым путем энтропии. Именно, мы приведем сначала каждое из тел в отдельности к некоторой общей, в остальном совершенно произвольной, температуре, а затем приведем их в соприкосновение так, чтобы между ними был возможен теплообмен. Последнее не должно, однако, вести к выравниванию давлений. Термодинамическое равновесие этим самым нарушено не будет, оба же тела в целом представят собой одну систему, способную к известным обратимым изменениям. Состояние этой системы определяется значениями трех независимых друг от друга переменных  $\theta, V_1$  и  $V_2$ .

Подвергнем теперь эту сложную систему обратимому адиабатическому изменению. Это можно сделать, изменяя каким-либо образом, путем сжатия или расширения, независимо друг от друга и бесконечно медленно, объемы  $V_1$  и  $V_2$ . По первому началу термодинамики изменение общей внутренней энергии системы в этом случае равно общей внешней работе, т. е.

$$dU_1 + dU_2 + p_1 dV_1 + p_2 dV_2 = 0$$

или по уравнению (72):

$$N_1 dS_1 + N_2 dS_2 = 0. \quad (77)$$

Первое слагаемое этой алгебраической суммы, согласно уравнению (49), есть теплота, сообщенная извне первому телу, второе слагаемое — теплота, сообщенная извне второму телу. Второе количество равно по абсолютной величине, но противоположно по знаку первому. Уравнение (77) налагает на три переменных  $\theta, V_1$  и  $V_2$  условие, согласно которому можно произвольно выбирать значения только двух из них, например  $\theta$  и  $V_1$ , между тем как значение третьего  $V_2$  определяется тогда значениями двух первых. Отсюда следует, что в то время, как первое (1) тело с помощью такого обратимого процесса можно привести в любое состояние, состояние второго (2) тела будет зависеть целиком от состояния первого.

§ 45. Мы можем утверждать даже более. Именно, всякий раз, когда энтропия тела 1, при произвольной температуре  $\theta$ , принимает свое первоначальное значение  $S_1$ , энтропия тела 2 также оказывается прежней. В самом деле, раз энтропия тела 1 снова приобрела значение  $S_1$ , — тела можно отделить друг от друга, и тело 1 в отдельности привести затем обратимо-адиабатически в его начальное состояние  $(\theta_1, V_1)$ . Полученное таким путем состояние системы тел отличается от состояния  $Z$  только в отношении тела 2, а так как весь процесс обратим, то по § 43 энтропия этого тела та же самая, что и вначале, т. е. она равна  $S_2$ . Вообще каждому определенному значению энтропии тела 1 соответствует совершенно определенное значение энтропии тела 2; если бы этого не было, общая теорема § 43 была бы нарушена. Другими словами, если в уравнение (77) вместо независимых переменных  $\theta, V_1, V_2$  ввести независимые переменные  $\theta, S_1, S_2$ ,

то переменное  $\theta$  выпадет из этого уравнения совершенно; последнее сведется при этом к соотношению следующего вида:

$$F(S_1, S_2) = 0$$

или в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial F}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F}{\partial S_2} dS_2 = 0. \quad (78)$$

Для того чтобы уравнение (77) совершенно общим образом перешло в уравнение (78), необходимо и достаточно, чтобы дифференциальные выражения этих уравнений отличались друг от друга только множителем:

$$N_1 dS_1 + N_2 dS_2 \equiv N \left( \frac{\partial F}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F}{\partial S_2} dS_2 \right)$$

или

$$N_1 = N \frac{\partial F}{\partial S_1} \quad \text{и} \quad N_2 = N \frac{\partial F}{\partial S_2},$$

следовательно:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\frac{\partial F}{\partial S_1}}{\frac{\partial F}{\partial S_2}},$$

т. е. отношение  $N_1$  к  $N_2$  зависит только от  $S_1$  и  $S_2$ , но не от  $\theta$ . Но так как  $N_1$  и  $N_2$  сами определяются соответственно через  $\theta$  и  $S_1$  и  $\theta$  и  $S_2$ , то они необходимо должны иметь следующую форму:

$$N_1 = f_1(S_1) \cdot T, \quad N_2 = f_2(S_2) \cdot T, \quad (79)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — функции одного аргумента, одинаковая же для обоих тел функция  $T$  зависит только от температуры  $\theta$ . В величине  $T$  содержится произвольный постоянный множитель. Мы выберем эту величину положительной, установив ее единицу из соглашения, что разность значений, которые  $T$  принимает при  $\theta = 100$  и  $\theta = 0$ :

$$T_{100} - T_0 = 100. \quad (80)$$

Мы назовем полностью определенную таким путем величину  $T$  абсолютной температурой обоих тел.

Согласно уравнению (72), абсолютная температура тела есть такая положительная температурная функция, нормируемая уравнением (80), которая обращает неполный дифференциал  $dU + p dV$  путем деления на нее в полный дифференциал (относительно измерения абсолютной температуры см. ниже § 49).

Дополним теперь и определение энтропии. Для этого обратим внимание на то, что функции  $f_1$  и  $f_2$  в (79), благодаря выбору знаков для  $N_1$ ,  $N_2$  и  $T$  положительны; в остальном они, согласно § 41, могут быть выбраны совершенно произвольно. Мы положим

поэтому  $f_1 = 1$ ,  $f_2 = 1$  и получим, таким образом, из уравнений (79):

$$N_1 = N_2 = T, \quad (81)$$

а из уравнения (72):

$$\frac{dU + p dV}{T} = dS \quad (82)$$

или, относя к единице массы:

$$\frac{du + p dv}{T} = ds, \quad (83)$$

— уравнение, являющееся определением энтропии однородного тела, состояние которого определяется температурой и объемом. В выражении энтропии остается, как видим, произвольная аддитивная постоянная.

§ 46. Только-что полученные результаты позволяют нам полностью ответить на вопрос относительно условий перехода обоих рассматриваемых тел из состояния  $Z$  в состояние  $Z'$ , поставленный в § 44. Действительно, при описанном обратимом процессе, с термически связанными телами, по уравнениям (77) и (81):

$$dS_1 + dS_2 = 0$$

и таким образом:

$$S_1 + S_2 = \text{const.}, \quad (83a)$$

т. е. сумма энтропий тел остается постоянной. Если, следовательно, привести тело 1 в состояние с желаемой энтропией  $S_1'$ , то энтропия тела 2 примет значение:

$$S_2^* = S_1 + S_2 - S_1'. \quad (84)$$

Если отделить тела друг от друга и привести первое из них обратимо-адиабатически к объему  $V_1'$  и температуре  $\theta_1'$ , то это тело будет находиться как раз в желаемом состоянии; его можно поэтому исключить из дальнейшего рассмотрения. Теперь спрашивается только, будет ли энтропия  $S_2^*$  равна, меньше или больше, чем  $S_2'$ , или, что по (84) то же самое, будет ли:

$$S_1 + S_2 \geq S_1' + S_2'.$$

В первом случае состояние  $Z'$ , согласно § 42, достигается с помощью обратимого процесса, во втором случае — с помощью необратимого процесса, в третьем случае состояние  $Z'$  недостижимо.

Отсюда следует, что сумма энтропий обоих тел в каком-либо состоянии является мерой вероятности этого состояния.

§ 47. В заключение остается только обобщить последнее предложение для произвольного числа тел. Представим себе систему  $n$  таких тел в двух совершенно произвольных состояниях  $Z$  и  $Z'$ . Выясним, что является условием возможности перехода из  $Z$  в  $Z'$ , который бы не сопровождался никакими изменениями в других телах.

Чтобы этот переход удовлетворял принципу энергии, мы включим в систему некоторый неизменный груз, центр тяжести

которого в состоянии  $Z$  находится на высоте  $h$ , а в состоянии  $Z'$  — на высоте  $h'$ . При этом

$$G \cdot (h - h') = (U'_1 + U'_2 + \dots + U'_n) - (U_1 + U_2 + \dots + U_n).$$

Будем исходить из состояния  $Z$ . Приведем тела 1 и 2 описанным в § 44 образом в соприкосновение и переведем тело 1 с помощью обратимого процесса в состояние с энтропией  $S_1'$ . Разделим затем оба тела и поступим совершенно так же с телами 2 и 3, сообщив в результате этого телу 2 энтропию  $S_2'$ .

В конце концов, и тело  $n-1$  приобретет энтропию  $S'_{n-1}$ . Что же касается тела  $n$ , то оно будет обладать энтропией  $S_n^*$ . Так как в течение каждого из этих обратимых процессов общая сумма энтропий всех тел, согласно уравнению (83а), остается постоянной, то мы имеем:

$$S_n^* = (S_1 + S_2 + \dots + S_n) - (S_1' + S_2' + \dots + S'_{n-1}). \quad (85)$$

Итак, каждое из тел в отдельности, начиная с тела 1 и кончая телом  $n-1$ , можно привести обратимым адиабатическим путем в желаемое конечное состояние. Решение вопроса, достижимо ли полностью состояние  $Z'$ , зависит поэтому исключительно от того, будет ли энтропия  $S_n^*$  тела  $n$  равна, меньше или больше, чем  $S_n'$ , или, по уравнению (85), если обозначить через  $\sum S$  сумму энтропий всех  $n$  тел, будет ли  $\sum S$  равно, меньше или больше, чем  $\sum S'$ . В первом случае состояния  $Z'$  можно достигнуть с помощью обратимого процесса, во втором — с помощью необратимого процесса, в третьем же случае переход невозможен.

Отсюда следует обратно, что всякий происходящий в природе физический или химический процесс протекает в таком направлении, что сумма энтропий всех изменяемых процессом тел или остается постоянной или увеличивается. Короче говоря: энтропия является мерой термодинамической вероятности (§ 39).

При обратимом процессе сумма энтропий остается неизменной. В действительности обратимые процессы образуют лишь идеальный предельный случай; тем не менее они чрезвычайно важны для теоретических изысканий.

Всем изложенным и исчерпывается содержание второго начала.

§ 48. Переходя к применениям второго начала, мы изучим прежде всего следствия, вытекающие из того обстоятельства, что выражение (83) для энтропии единицы массы однородного тела представляет собою полный дифференциал. Если выбрать в качестве независимых переменных  $T$  и  $v$ , то:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

и по уравнению (83):

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right\} dv.$$

С другой стороны:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv.$$

Следовательно, так как  $dT$  и  $dv$  независимы друг от друга:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (86)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right\}. \quad (87)$$

Продифференцируем первое уравнение по  $v$ , второе уравнение по  $T$ . Приравнявая друг другу оба полученные выражения, получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \quad (88)$$

а по уравнениям (52), (86) и (87):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad (89)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (90)$$

где  $c_v$  обозначает теперь удельную теплоемкость, отнесенную к абсолютной температуре. Дифференцируя уравнение (89) по  $v$  и уравнение (90) по  $T$ , получаем соотношение:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad (91)$$

которое связывает зависимость удельной теплоемкости от объема с зависимостью от температуры термического коэффициента давления (§ 8). Для газов обе эти величины очень малы.

§ 49. Выведенные соотношения позволяют прежде всего установить зависимость между абсолютной температурой и какой-либо условной температурой. До сих пор мы должны были удовлетворяться по § 4 некоторой условной температурой  $\theta$ , отнесенной к произвольно выбранному термометрическому веществу. Мы выбрали в качестве последнего в § 5 газ исключительно по соображениям целесообразности. Но достигнутое таким путем согласование имело лишь практический, но не принципиальный характер, так как все газы, строго говоря, ведут себя отлично друг от друга, особенно при больших плотностях и при низких температурах. Поэтому в качестве термометрического вещества всегда приходится выбирать какой-то один определенный газ. Чрезвычайно важно, однако, обладать таким способом измерения, который позволяет совершенно общим образом сводить условную температуру тела  $\theta$  к его абсолютной температуре  $T$ . Принципиально для определения  $T$  можно воспользоваться любым соотношением, вытекающим из второго начала (ср. также ниже § 61). Возьмем, например, уравнение (88) и введем в него вместо  $T$  и  $v$  в качестве неза-

висимых переменных  $\theta$  и  $v$ , так как это именно те величины, которые лежат в основе всякого термического изменения. Так как  $T$  зависит только от  $\theta$ , то мы получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = T \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \cdot \frac{d\theta}{dT} - p.$$

Величины  $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta$ ,  $p$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v$  здесь нужно рассматривать как доступные измерению функции  $\theta$  и  $v$ . Полученное дифференциальное уравнение можно интегрировать следующим образом:

$$\int_0^\theta \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v d\theta}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta + p} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \ln T - \ln T_0. \quad (92)$$

Отсюда следует также, что

$$\ln T_{100} - \ln T_0 = \int_0^{100} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v d\theta}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta + p}. \quad (93)$$

Оба последние уравнения вместе с нормировочным уравнением (80) полностью определяют  $T$  в функции от  $\theta$  и сводят, следовательно, условную температуру к абсолютной.

Из уравнений (93) и (80) получаются, в частности, значения  $T_{100}$  и  $T_0$ .

В интеграле, стоящем в правой части уравнения (93), объем  $v$ , очевидно, совсем не должен встречаться; этим можно воспользоваться для проверки второго начала. Что касается измерения отдельных величин, стоящих под знаком интеграла, то значение числителя получается непосредственно из уравнения состояния тела, значение же знаменателя — из того количества тепла, которое тело получает при обратимом расширении извне или, соответственно, отдает при обратимом изотермическом сжатии наружу. Действительно, согласно уравнению (50), полученному из первого начала, при обратимом изотермическом расширении отношение полученного извне количества тепла  $q$  к изменению объема  $dv$  равно:

$$\left(\frac{q}{dv}\right)_\theta = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta + p.$$

§ 50. Предположим теперь в частности, что температура  $\theta$  измерена газовым термометром, и возьмем сначала в качестве термометрического вещества, как и в § 5, водород. Встречающийся в уравнении состояния газа (9) коэффициент расширения  $\alpha$  будет тогда постоянной величиной только для водорода; для всех остальных газов он будет другим и будет зависеть от температуры. Применим последнее уравнение к какому-нибудь газу. Выражения для давления  $p$  и энергии  $u$  будут при этом очень

просты. Несмотря на это, все простые соотношения, выведенные нами ранее для газов, обладают тем недостатком, что в них всегда встречается слово „почти“. В действительности же ни одно из них вполне строго не имеет места.

Чтобы избавиться от этого недостатка принципиально, мы введем с помощью специального определения тип газов, в точности удовлетворяющих названным простым соотношениям. Мы назовем эти газы идеальными газами. За уравнение состояния идеального газа мы примем, следовательно, уравнение (9), за энергию идеального газа — выражение (56). Мы свяжем далее абсолютную температуру  $T$  с отнесенной к идеальному газу как к термометрическому веществу с условной температурой  $\theta$ . Подстановка выражений  $p$  и  $u$  в уравнение (92) после интегрирования дает:

$$\ln T - \ln T_0 = \ln(1 + \alpha\theta)$$

и таким образом:

$$T = T_0 + \alpha T_0 \theta. \quad (94)$$

Точно так же по уравнению (93):

$$T_{100} = T_0 + 100\alpha T_0,$$

откуда по уравнению (80) следует:

$$\alpha T_0 = 1,$$

т. е. коэффициент расширения идеального газа есть величина, обратная абсолютной температуре точки замерзания воды, и имеет, следовательно, для всех идеальных газов одно и то же значение. Так как численное значение  $\alpha$  известно с достаточной точностью, то по уравнению (6) для абсолютной температуры точки замерзания воды мы получим значение:

$$T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273,2,$$

а для произвольной температуры по (94) соотношение:

$$T = 273,2 + \theta. \quad (95)$$

Абсолютная температура есть, таким образом, не что иное, как условная температура, отнесенная к идеальному газу, как к термометрическому веществу, только со смещенной нулевой точкой. Так как  $T$  по определению положительно, то  $\theta > -273$ . Предельная точка  $T=0$  называется абсолютным нулем температуры. Абсолютный нуль практически недостижим, так как для него значение интеграла в уравнении (92) делается бесконечно большим.

В дальнейшем мы будем производить расчеты в большинстве случаев с абсолютной температурой. Тогда уравнение состояния какого-либо идеального газа, а также и смеси идеальных газов, согласно (85), представится в следующем виде:

$$p = \frac{RnT}{V}, \quad (96)$$

где  $n$  обозначает общее число молей, а числовой множитель  $R$  имеет значение (55), которое одинаково для всех идеальных газов.  $R$  называется поэтому абсолютной газовой постоянной.

Энергия идеального газа выразится, согласно уравнению (56), так:

$$u = c_v T + \text{const.} \quad (97)$$

Несмотря на то, что различные идеальные газы удовлетворяют одному и тому же уравнению состояния (96), они имеют различные удельные и мольные теплоемкости, между которыми всегда, конечно, должно существовать соотношение (55).

§ 51. Уравнение (88) вместе с уравнением (54) первого начала, в котором, согласно (95), можно всегда положить  $d\theta = dT$ , дает следующее соотношение:

$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (98)$$

Этим соотношением, справедливым в самом общем случае, можно воспользоваться для вычисления  $c_v$  по величине  $c_p$ . Но так как величину  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  для твердых и жидких тел нелегко измерить непосредственно, то рекомендуется применить соотношение (11), из которого следует:

$$c_p - c_v = -T \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2. \quad (99)$$

Так как величина  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$  необходимо отрицательна, то всегда  $c_p > c_v$ ; только в предельном случае, когда коэффициент расширения (как у воды при  $4^\circ\text{C}$ ) равен нулю,  $c_p = c_v$ . Впрочем, для твердых и жидких тел разность  $c_p - c_v$  вообще сравнительно мала, т. е. отношение  $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$  очень незначительно отличается от единицы; таким образом, у твердых и жидких тел зависимость энергии от температуры играет значительно большую роль, чем зависимость от объема.

Совершенно иначе обстоит дело, как мы видели на примере уравнения (56), у газов.

§ 52. Применим теперь второе начало к физической системе, представляющей собой периодически действующую машину, служащую для получения механической работы из теплоты. Сущность такой машины заключается в том, что она совершает некоторый круговой процесс, после завершения которого в природе не оказывается никаких изменений, кроме того, что совершена некоторая механическая работа, например поднят некоторый груз, а телом, служащим тепловым резервуаром, отдано или поглощено некоторое количество тепла. Такой процесс может быть осуществлен, например, с газом, который подвергается ряду последовательных адиабатических и изотермических сжатий и расширений. При адиабатическом изменении газ в тепловом отно-

шении изолирован, при изотермическом же он сообщается путем теплопроводности с резервуаром тепла соответствующей температуры. Процесс может быть связан также с изменениями агрегатного состояния и с химическими превращениями. Существенно только то, чтобы он был круговым и чтобы по истечении периода не оставалось никаких других изменений, кроме перечисленных. Каждое из начал термодинамики позволяет вывести соотношение между различными изменениями, вызываемыми процессом. Согласно первому началу, для кругового процесса по уравнению (39):

$$A + \sum Q = 0. \quad (100)$$

Здесь  $A$  обозначает всю совершенную внешнюю работу,  $Q$  — количество тепла, сообщенное рассматриваемой системе в течение процесса тепловым резервуаром; суммирование  $\sum$  распространяется на все тепловые резервуары.

По второму началу сумма энтропий всех тепловых резервуаров в результате кругового процесса увеличивается. Примем ради простоты теплоемкость резервуаров настолько большими, что отдача тепла  $Q$  не будет заметно изменять их температуры. Тогда изменение энтропии резервуара, вызванное отдачей  $Q$ , согласно уравнениям (82) и (49), будет равно  $-\frac{Q}{T}$ , так как вследствие постоянства температуры это выражение будет справедливо и для конечных  $Q$ . Итак, суммируя по всем тепловым резервуарам, мы получаем, согласно второму началу:

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0. \quad (101)$$

Это выражение является первой точной формулировкой второго начала; мы обязаны ей Клаузиусу.

Возьмем, в частности, два тепловых резервуара с температурами  $T_1$  и  $T_2 > T_1$  и предположим сначала, что круговой процесс обратим (круговой процесс Карно). Из обоих последних уравнений следует тогда, что:

$$W + Q_1 + Q_2 = 0, \quad (102)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (103)$$

Если круговой процесс совершается в таком направлении, что при этом приобретает внешняя работа (поднятие груза), то  $W$  — затраченная внешняя работа — отрицательна; мы положим, таким образом,  $W' = -W$ . Далее из уравнения (103) можно видеть, что  $Q_1$  и  $Q_2$  имеют противоположные знаки и что абсолютное значение  $Q_2$  больше абсолютного значения  $Q_1$ . Так как  $W$  в рассматриваемом случае отрицательно, то из уравнения (102) следует, что  $Q_2$  — положительно, а  $Q_1$  — отрицательно. Мы положим поэтому  $Q_1' = -Q_1 > 0$ ; тогда мы сможем представить результат кругового процесса в следующей наглядной форме: более теплый резервуар 2 отдал количество тепла  $Q_2$ . Из этого

количества одна часть  $Q_1'$  перешла в более холодный резервуар  $I$ , другая же часть  $Q_2 - Q_1' = W'$  превратилась в механическую работу. Эти три положительные величины связаны друг с другом соотношениями:

$$Q_2 : Q_1' : W' = T_2 : T_1 : (T_2 - T_1),$$

которые совершенно не зависят от природы применяемого для совершения процесса вещества. Это можно выразить и так, что переход количества тепла  $Q_1'$  из более теплого резервуара с температурой  $T_2$  в более холодный резервуар с температурой  $T_1$  позволяет получить за счет более теплого резервуара с помощью обратимого кругового процесса работу:

$$W' = \frac{T_2 - T_1}{T_1} Q_1'. \quad (104)$$

Если круговой процесс необратим, то уравнение энергии (102) попрежнему остается в силе, уравнение же энтропии (108) заменяется неравенством:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

откуда в связи с уравнением (102) следует:

$$W' = -W = Q_1 + Q_2 < Q_1 - \frac{T_2}{T_1} Q_1$$

или

$$W' < \frac{T_2 - T_1}{T_1} \cdot Q_1'.$$

Сравнивая это с уравнением (104), получаем следующий результат: работа, которую можно получить при переходе количества теплоты  $Q_1'$  от температуры  $T_2$  к температуре  $T_1$ , в случае необратимого процесса всегда меньше, чем в случае обратимого. Уравнение (104) выражает, таким образом, максимальную работу, которую можно вообще получить за счет более теплого резервуара при круговом процессе с какой угодно физической системой при переходе количества теплоты  $Q_1'$  от  $T_2$  к  $T_1$ .

Крайним случаем подобного процесса является тот, когда теплота непосредственно, путем теплопроводности, переходит из более теплого резервуара в более холодный. Помимо обоих резервуаров в этом случае нигде вообще не происходит никаких изменений, и  $W = 0$ ; следовательно, по уравнению (100):  $Q_1 + Q_2 = 0$  и по уравнению (101):

$$Q_1 \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0.$$

Если, таким образом,  $T_1$  и  $T_2$  отличны друг от друга и если  $Q_1$  не равно нулю, то знак  $Q_1$  — количества тепла, отдаваемого резервуаром  $I$ , — совпадает со знаком  $T_1 - T_2$ , т. е. тепло переходит в направлении от более высокой температуры к более низкой, и процесс теплопроводности так же, как процессы трения и расширения без совершения внешней работы, оказывается необратимым.

Рассмотрим еще в заключение изотермический круговой процесс, безразлично обратимый или необратимый, совершаемый с какой угодно физической системой. В этом случае мы имеем дело с одним тепловым резервуаром постоянной температуры  $T$  и уравнения (100) и (101) переходят поэтому в следующие:

$$W + Q = 0$$

и

$$Q \leq 0.$$

Отсюда следует, что  $W \geq 0$ , т. е. что в этом процессе работа затрачивается, а эквивалентное количество теплоты поступает в резервуар. Неравенство это является аналитическим выражением невозможности *perpetuum mobile* второго рода.

Если процесс обратим, то знак неравенства исчезает, и как теплота  $Q$ , так и работа  $W$ , делаются равными нулю. С этим предложением связаны чрезвычайно плодотворные применения второго начала к обратимым изотермическим круговым процессам.

§ 53. Перейдем теперь от круговых процессов к общему вопросу о направлении всякого происходящего в природе изменения произвольно заданной физической или химической системы.

Представим себе какую-нибудь систему тел с общей температурой  $T$  и под общим давлением  $p$ ; спрашивается, при каких условиях в этих телах наступают какие-либо физические или химические изменения. Отличие этого случая от всех рассмотренных ранее состоит в том, что мы не будем теперь обязательно считать систему замкнутой. Здесь поэтому уже нельзя утверждать, что энтропия системы всегда будет увеличиваться.

Согласно первому началу, для бесконечно малого изменения состояния справедливо следующее соотношение:

$$dU = Q - p dV, \quad (104a)$$

где  $U$  есть общая энергия системы,  $V$  — ее общий объем, а  $Q$  — количество теплоты, поступающее во время этого изменения в систему извне.

Согласно второму началу, для изменения суммы энтропий всех участвующих в процессе тел имеет место следующее неравенство:

$$dS + dS_a \geq 0,$$

где  $S$  обозначает энтропию системы,  $S_a$  — энтропию окружающих систему тел (атмосферный воздух, стенки сосуда, калориметрическая жидкость), температура которых также равна  $T$ .

Согласно уравнениям (82) и (49):

$$dS_a = -\frac{Q}{T}$$

и, таким образом, подставляя выражение  $Q$  из уравнения (104a):

$$dS - \frac{dU + p dV}{T} \geq 0. \quad (105)$$

В этом соотношении встречаются только такие величины, которые относятся собственно к рассматриваемой системе; все же, касающееся влияния окружающей среды, формально отсюда исключено.

Это соотношение представляет собой наиболее общее выражение тех указаний, которые может сделать второе начало относительно возникновения в системе физических или химических изменений.

В неравенстве (105) не следует усматривать никакого противоречия с уравнением (82). Дело в том, что уравнение (82) относится к изменению физического состояния однородного тела, уравнение же (105) — к любому физическому и химическому изменению состояния произвольной системы. Так как выражение (105), вообще говоря, не является полным дифференциалом, то в общем виде его проинтегрировать нельзя; другими словами, второе начало не позволяет делать никаких общих заключений о конечном физико-химическом изменении состояния системы, если не известны ближе те внешние условия, которым система подчинена, как это, впрочем, можно было предвидеть и заранее и как это имеет место и для первого начала. Чтобы притти к закону, применимому к конечным изменениям состояния, нужно выбрать такие внешние условия, которые позволили бы проинтегрировать уравнение (105). Так как внешние условия можно выбирать произвольно, то среди них найдется, естественно, много таких, которые удовлетворят выставленному требованию. Мы рассмотрим следующие три случая, имеющие особенно большое значение: первый случай, когда система полностью изолирована от окружающей среды, причем объем  $V$  ее остается постоянным; второй случай, когда постоянны температура  $T$  и объем  $V$  (изотермически-изохорный процесс), и, наконец, третий случай, когда постоянны температура  $T$  и давление  $p$  (изотермически-изобарный процесс). Мы изучим последовательно все три процесса, каждый из которых представляет особый интерес.

§ 54. Замкнутая система с постоянным объемом. В этом случае  $Q=0$ ; поэтому кроме  $V=\text{const.}$  согласно первому началу здесь и  $U=\text{const.}$ , и соотношение (105) дает:

$$dS \geq 0,$$

т. е. энтропия системы увеличивается; это есть не что иное, как формулировка второго начала, уже найденная нами в § 47. Мы дополним ее здесь одним новым заключением, которое сводится к тому, что это соотношение дает нам непосредственно достаточное условие устойчивого равновесия системы. В самом деле, если система находится в таком состоянии, в котором ее энтропия имеет максимальное значение, то никакое изменение больше уже невозможно. Абсолютный максимум энтропии есть, таким образом, достаточное условие равновесия.

Это условие не является, однако, необходимым: система может оставаться в равновесии и тогда, когда второе начало допускает изменение.

Так как максимум энтропии вполне определяется значениями  $U$  и  $V$ , то можно сказать, что энтропия  $S$  системы в состоянии абсолютного равновесия есть некоторая определенная функция  $U$  и  $V$ . Зависимость  $S$  от  $U$  и  $V$  устанавливается уравнением (82), из которого вытекает, что;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad (106)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad (107)$$

Мы видим отсюда, что, в частности, все термодинамическое поведение однородного тела определяется его энтропией  $S$ , представленной в виде функции  $U$  и  $V$ . Действительно, исключая из обоих последних уравнений  $U$ , мы получаем  $p$ , как функцию  $T$  и  $V$ , а уравнение (106), взятое в отдельности, дает  $U$ , как функцию  $T$  и  $V$ .

В четвертой части этой книги (§ 125) мы познакомимся с методом, позволяющим выражать энтропию  $S$  через переменные  $U$  и  $V$ ; этот метод разрешает, таким образом, основную проблему термодинамики.

Вычислим теперь энтропию  $S$  идеального газа. Из уравнений (82), (96) и (97) следует, что

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{Rn dV}{V}, \quad (108)$$

где  $C_v$  обозначает теплоемкость газа при постоянном объеме. Таким образом:

$$S = C_v \ln T + Rn \ln V + \text{const.} \quad (109)$$

и по уравнению (97):

$$S = C_v \ln U + Rn \ln V + \text{const.} \quad (110)$$

Постоянная интегрирования зависит от химической природы газа; здесь она остается неопределенной вследствие того, что дифференциал  $dS$  в уравнении (82) относится только к изменениям  $U$  и  $V$ , но не к изменениям химической природы газа.

§ 55. Заданы температура и объем. Так как  $T$  и  $V$  постоянны, то соотношение (105) можно написать в такой форме:

$$d\Psi \geq 0, \quad (111)$$

где

$$\Psi = S - \frac{U}{T}. \quad (112)$$

Мы видим, что и здесь изменение состояния происходит в направлении возрастания некоторой определенной величины. Однако здесь этой величиной является не энтропия, а характеристическая для переменных  $T$  и  $V$  функция  $\Psi$ . Относительно этой функции можно сделать совершенно такие же заключения, какие были сделаны в предыдущих параграфах относительно функ-



ции  $S$ . В этом последнем способе рассмотрения особенно важно то, что измерение температуры  $T$  практически можно осуществить значительно более непосредственно, чем измерение энергии  $U$ ; температуру поэтому лучше включать в число независимых переменных. В рассматриваемом случае достаточным условием устойчивого равновесия, согласно уравнению (111), является максимум функции  $\Psi$ ; отсюда же следует, что величина  $\Psi$  в состоянии устойчивого равновесия есть вполне определенная функция  $T$  и  $V$ . Характер зависимости  $\Psi$  от  $T$  и  $V$  можно видеть из выражения ее полного дифференциала, которое, согласно уравнению (112), напишется так:

$$d\Psi = dS - \frac{dU}{T} + \frac{U}{T^2} dT$$

или по уравнению (82):

$$d\Psi = \frac{U}{T^2} dT + \frac{p dV}{T}. \quad (113)$$

Следовательно:

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_V = \frac{U}{T^2}, \quad (114)$$

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T}. \quad (115)$$

Если, таким образом, известно выражение характеристической функции  $\Psi$  через  $T$  и  $V$ , то энергия и давление определяются из него совершенно однозначно. (Относительно теоретического определения  $\Psi$  см. ниже § 125.) Дифференцируя уравнение (114) по  $V$ , уравнение (115)—по  $T$  и приравнявая друг другу правые части полученных выражений, мы приходим к уже известному нам соотношению (88). Для идеального газа из уравнений (113), (97) и (96) интегрированием или же непосредственно из уравнений (112) и (109) получаем:

$$\Psi = C_v \ln T + Rn \ln V + \frac{\text{const.}}{T} + \text{const.} \quad (116)$$

Выражение  $\Psi$  содержит, таким образом, две неопределенные постоянные.

§ 56. Заданы температура и давление. Этот случай важен потому, что измерять давление еще легче, чем объем. Для этого случая соотношение (105) принимает такую форму:

$$d\Phi \geq 0, \quad (117)$$

где

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = S - \frac{I}{T}, \quad (118)$$

если для сокращения ввести по уравнению (64) энтгальпию. Характеристической функцией здесь является  $\Phi$ ; максимум  $\Phi$  обуславливает состояние устойчивого равновесия.

Для зависимости  $\Phi$  от  $T$  и  $p$  в состоянии равновесия мы получаем из уравнения (118):

$$d\Phi = dS - \frac{dU + p dV + V dp}{T} + \frac{I}{T^2} dT$$

и по уравнению (82):

$$d\Phi = \frac{I}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp, \quad (119)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{I}{T^2}, \quad (120)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T}. \quad (121)$$

Дифференцируя уравнение (120) по  $p$ , уравнение (121)—по  $T$  и приравнявая друг другу полученные выражения, получаем:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (122)$$

Для идеального газа из уравнений (118), (109), (96), (97) и (55) вытекает следующее выражение  $\Phi$ :

$$\Phi = C_p \ln T - Rn \ln p + \frac{\text{const.}}{T} + \text{const.} \quad (123)$$

Здесь также остаются неопределенными две постоянные.

§ 56а. Примером того, какие преимущества дает введение независимых переменных  $T$  и  $p$ , может служить теория описанного в § 24 опыта Джауля-Томсона—адиабатического расширения газа без совершения внешней работы. Эта теория содержится в уравнении (43), которое мы можем переписать, вводя энтгальпию единицы массы  $i$ , в такой форме:  $i' - i = 0$ .

Примем, что разность давлений  $p' - p$  по обе стороны пробки очень мала; обозначим ее через  $\Delta p$ ; тогда и разность температур по обе стороны пробки  $T' - T$  будет очень мала, и мы сможем написать:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \Delta p = 0.$$

Воспользовавшись уравнениями (67) и (122), мы получим, следовательно:

$$\Delta T = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \cdot \Delta p. \quad (124)$$

Для идеального газа числитель дроби, стоящей справа, равен нулю, и разность температур  $\Delta T$ , как этого и следовало ожидать, обращается в нуль. Это показывает, что эффект Джауля-Томсона дает очень прямое и тонкое средство для обнаружения отклонений газа от идеального поведения. В самом деле, для воздуха величина  $\Delta T$  при комнатной температуре и атмосферном давлении

нии имеет заметное отрицательное значение; это обстоятельство и легло в основу способа сжижения воздуха, разработанного Линде; для водорода величина  $\Delta T$ , напротив, заметно положительна.

Если положить в основу вычислений уравнение состояния ван-дер-Ваальса (19), то из уравнения (124) для малых  $a$  и  $b$  мы получим в первом приближении:

$$\Delta T = \left( \frac{2a}{RT} - b \right) \cdot \frac{\Delta p}{c_p}; \quad (125)$$

это соотношение приблизительно согласуется с результатами измерений. Для большинства газов, в том числе и для воздуха, выражение в скобках имеет положительное значение. Это соответствует охлаждению, так как  $\Delta p$  всегда отрицательно. Водород в этом отношении представляет собой исключение, потому что для него постоянная  $a$  особенно мала. Однако и в этом случае соответствующим предварительным охлаждением можно достичь того, что уменьшаемое (в скобках), содержащее  $a$ , превысит вычитаемое, содержащее  $b$ .

§ 57. Развитым выше общим закономерностям можно дать и другие формулировки. Мы рассмотрим здесь одну из них, отличающуюся особенной наглядностью. Эта формулировка основывается на введении функции:

$$F = U - TS = -T \cdot \Psi, \quad (126)$$

которая, подобно функции  $\Psi$  § 55, может служить характеристической функцией для независимых переменных  $T$  и  $V$ . В самом деле, если ввести вместо  $\Psi$  функцию  $F$ , то соотношения (114) и (115) перейдут в следующие:

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (127)$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (128)$$

Точно так же из сравнения уравнений (127) и (126) мы получим:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (128a)$$

Величину  $F$  делает особенно наглядной то, что она, как это можно видеть из уравнения (126), представляет собой некоторую энергию. Если взять какой-нибудь изотермический процесс, то общее соотношение (105) можно переписать для него следующим образом:

$$dF \leq -p dV \quad (129)$$

или, интегрируя от некоторого начального до некоторого (отмеченного штрихом) конечного состояния:

$$F' - F \leq W, \quad (130)$$

где  $W$  обозначает полную механическую работу, совершенную в течение процесса внешними силами.

Если данный изотермический процесс обратим, то имеет место уравнение:

$$F' - F = W. \quad (131)$$

Сравнение этого уравнения с уравнением (40), полученным из первого начала, показывает, что функция  $F$  находится в таком же отношении к внешней работе  $W$ , в каком общая энергия системы  $U$  находится к сумме внешней работы и сообщенной извне теплоты, т. е. к величине  $W + Q$ . Сказанное можно выразить еще и так: для обратимого процесса принцип сохранения энергии (40) распадается на два отдельных предложения: на уравнение (131) и на дополняющее его уравнение:

$$G' - G = Q, \quad (132)$$

где

$$G = U - F = TS. \quad (132a)$$

Таким образом теорема о независимости механического эквивалента внешних воздействий при переходе системы из начального состояния в конечное справедлива в этом случае не только для суммы  $W + Q$  в целом, но и для каждого слагаемого  $W$  и  $Q$  в отдельности.

Величину  $F$  называют, по Гельмгольцу, „свободной“, а величину  $G$  — „связанной“ энергией. Если изотермический процесс не обратим, то имеет место неравенство:

$$F' - F < W, \quad (133)$$

т. е. свободная энергия возрастает меньше, чем это соответствовало бы затраченной внешней работе, и в этом смысле внешняя работа теряется. Если же в течение процесса внешняя работа вообще не совершается, например процесс протекает при постоянном объеме (§ 55), то  $W = 0$  и

$$F' - F < 0, \quad (134)$$

т. е. свободная энергия убывает. Величину этой убыли можно рассматривать как меру работы тех сил (химическое сродство), под действием которых процесс протекает; как механическая работа она при этом теряется. Чтобы найти ее значение, необходимо то же самое изменение осуществить каким-либо обратимым путем. Тогда искомое значение  $F' - F$ , согласно уравнению (131), найдется действительно, как внешняя работа  $W$  этого процесса. Поясним сказанное одним частным примером. Прибавим к водному раствору какой-нибудь нелетучей соли некоторое количество чистой воды. Теплота разведения будет отрицательной или положительной в зависимости от знака разности  $U' - U$ , где  $U$  обозначает сумму энергий исходного раствора и прибавляемой воды (начальное состояние), а  $U'$  — энергию раствора после разведения. Внешней работой, связанной с изменением объема при разведении, мы можем пренебречь. В отличие от теплоты разведения разность  $F' - F$ , согласно уравнению (134), будет всегда отрицательна. Чтобы определить ее, мы проведем

изотермический процесс разведения по какому-нибудь обратному пути, например по следующему. Испарим сначала бесконечно медленно прибавляемую воду, затем бесконечно же медленно расширим полученный пар, пока его плотность не станет равной плотности насыщенного водяного пара, находящегося в соприкосновении с раствором. Приведем затем пар в соприкосновение с раствором; равновесие при этом не нарушится. Сконденсируем, наконец, с помощью бесконечно медленного сжатия весь находящийся над раствором пар. Весь процесс, очевидно, обратим; поэтому вся совершенная внешняя работа, согласно уравнению (131), равна  $F' - F < 0$ ; это значит, что работа при этом процессе приобретает (поднят некоторый груз). Эта работа теряется, если прибавлять в раствор прямо жидкую воду.

Применяя установленные выше предложения, следует помнить, что они справедливы только для изотермических процессов. Чтобы формулировать более общие предложения, одного понятия свободной энергии недостаточно.

При химических процессах первый член в выражении свободной энергии (126)  $U$ , как правило, значительно превышает второй член  $TS$ . Поэтому часто, особенно при низких температурах, в качестве меры работы химических сил вместо убыли свободной энергии можно рассматривать убыль  $U$ , т. е. тепловой эффект реакции. В связи с этим можно высказать предположение, что химические превращения протекают всегда в направлении убывания  $U$ , т. е. что они всегда сопровождаются выделением тепла (принцип Берто). Вторым членом  $TS$  в выражении свободной энергии нельзя, однако, пренебрегать, не делая заметной ошибки, при высоких температурах, когда  $T$  велико, а также для газов и разведенных растворов, когда велико  $S$ . В подобных случаях химические превращения протекают часто в направлении возрастания полной энергии, т. е. с поглощением тепла извне.

#### ГЛАВА IV

### РАВНОВЕСИЕ ВЕЩЕСТВА В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

§ 58. Мы исследуем в дальнейшем термодинамическое равновесие некоторого данного вещества, отдельные части которого могут находиться в различных агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном. Мы будем считать, что каждая такая часть физически однородна и что состояние каждой части вполне определяется ее массой, температурой и объемом. Для этого вовсе не требуется, чтобы, все вещество или хотя бы одна из его частей были химически однородны (§ 22). Дать правильный ответ на вопрос о химической однородности вещества удастся вообще далеко не сразу. Так, например, еще совсем неясно, идентичны ли моли жидкой воды с молями льда; аномальные свойства жидкой воды вблизи точки замерзания делают даже вероятным предположение, что уже в жидкой воде не все моли ее одинаковы.

Наш ход мыслей будет здесь следующим. Пусть вещество, общая масса  $M$  которого дана, заключено в твердую оболочку с постоянным объемом  $V$  и поддерживается с помощью сообщающегося с ним подходящего теплового резервуара при некоторой определенной температуре  $T$ . Мы постараемся определить то состояние или же—если их несколько—те состояния равновесия, которые может принимать вещество, а также выяснить, при каких условиях равновесие будет устойчивым или неустойчивым. Провести это исследование до конца позволяет предложение, установленное в § 55. Согласно этому предложению, из всех состояний равновесия, которые могут быть получены при данных условиях одно из другого, наиболее устойчивым является то, которому соответствует абсолютный максимум характеристической функции  $\Psi$ . Вообще же величина  $\Psi$  может иметь, как мы увидим далее, несколько относительных максимумов; каждому максимуму, который не является абсолютным, будет соответствовать тогда более или менее неустойчивое состояние равновесия. Если вещество находится в одном из таких состояний (например в виде пресыщенного пара) то, при известных условиях, достаточно малейшего толчка, чтобы оно перешло в другое состояние равновесия, которому будет соответствовать уже большее значение  $\Psi$ .

Мы должны, таким образом, отыскать состояния, в которых функция  $\Psi$  имеет максимум, т. е. те состояния, для которых  $\delta\Psi = 0$ . Самым общим предположением относительно состояния вещества будет то, согласно которому вещество состоит из трех отдельных частей, находящихся в различных агрегатных состояниях. Обозначим массы этих частей через  $M_1, M_2$  и  $M_3$ , оставляя вопрос о связи отдельных индексов с агрегатными состояниями пока открытым. Мы будем иметь для данной массы вещества:

$$M_1 + M_2 + M_3 = M. \quad (135)$$

Величины  $M$ —положительны, но некоторые из них могут быть равны также и нулю.

Обозначим далее через  $v_1, v_2$  и  $v_3$  удельные объемы отдельных частей. Тогда заданное значение объема вещества будет равно:

$$M_1 v_1 + M_2 v_2 + M_3 v_3 = V. \quad (136)$$

Для характеристической функции системы мы получим:

$$\Psi = M_1 \psi_1 + M_2 \psi_2 + M_3 \psi_3,$$

где величины  $\psi$  относятся к единице массы.

Из последнего уравнения для какого-либо бесконечно малого изменения состояния системы получаем следующее соотношение:

$$\delta\Psi = \sum M_1 \delta\psi_1 + \sum \psi_1 \delta M_1,$$

если применить здесь, как и в дальнейшем, знак  $\Sigma$  для обозна-

чения суммирования по индексам 1, 2 и 3. Принимая во внимание, что согласно уравнению (113), вообще:

$$d\psi = \frac{u}{T^2} dT + \frac{p}{T} dv, \quad (137)$$

мы получаем, вследствие того, что  $\delta T = 0$ :

$$\delta\psi = \frac{1}{T} \sum M_1 p_1 \delta v_1 + \sum \psi_1 \delta M_1. \quad (138)$$

Не все, однако, вариации, встречающиеся в этом уравнении, независимы друг от друга. Действительно, из установленных ранее выражений для массы и объема вытекает, что

$$\sum \delta M_1 = 0 \text{ и } \sum M_1 \delta v_1 + \sum v_1 \delta M_1 = 0.$$

Мы должны поэтому исключить с помощью этих двух уравнений из выражения  $\delta\psi$  какие-нибудь две вариации. Оставшиеся вариации будут тогда независимы друг от друга. Если мы, например, найдем из двух последних уравнений выражения  $\delta M_2$  и  $\delta v_2$  и подставим их в уравнение (138), то получим следующее выражение для  $\delta\psi$ :

$$\delta\psi = \frac{M_1}{T} (p_1 - p_2) \delta v_1 - \frac{M_3}{T} (p_2 - p_3) \delta v_3 + \\ + \left( \psi_1 - \psi_2 - \frac{p_2(v_2 - v_1)}{T} \right) \delta M_1 - \left( \psi_2 - \psi_3 - \frac{p_2(v_2 - v_3)}{T} \right) \delta M_3.$$

Так как теперь встречающиеся в этом уравнении четыре вариации уже полностью независимы друг от друга, то для обращения в нуль  $\delta\psi$  необходимо, чтобы обращался в нуль каждый из четырех коэффициентов при этих вариациях. Таким образом, мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_2 = p_3, \\ \psi_1 - \psi_2 &= \frac{p_1(v_1 - v_2)}{T}, \\ \psi_2 - \psi_3 &= \frac{p_2(v_2 - v_3)}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

Эти четыре уравнения и выражают свойства, необходимо присущие при заданных условиях всякому состоянию равновесия вещества.

В этих уравнениях, в отличие от уравнений (135) и (136), содержащих также и массы, встречаются величины, имеющие отношение только к внутренним свойствам вещества. Мы можем поэтому назвать эти уравнения „внутренними“ условиями равновесия. Мы займемся прежде всего именно этими условиями. При этом окажется, что указанные уравнения имеют, вообще говоря, различные решения, так что существуют различные состояния равновесия вещества. Позднее (§ 65) мы рассмотрим вопрос и о том, какие из решений дают в каждом отдельном случае наиболее

устойчивое состояние равновесия, т. е. наибольшее значение  $\psi$ .

§ 59. Первое решение. Мы можем удовлетворить всем четырем уравнениям (139), полагая:

$$v_1 = v_2 = v_3 = v.$$

Все три агрегатные состояния в этом случае будут совершенно тождественны, и все вещество окажется однородным. Так как температура  $T$  задана заранее, то состояние вещества полностью определяется внешним условием (136), которое здесь приобретает следующую форму:

$$(M_1 + M_2 + M_3) \cdot v = Mv = V.$$

Из этого условия определяется значение  $v$ .

Рассмотренное решение всегда имеет определенный смысл, однако оно соответствует состоянию равновесия только тогда, когда  $\frac{\partial p}{\partial v}$  отрицательно. Если это требование выполнено, то равновесие будет устойчивым или неустойчивым, смотря по тому, имеет или нет функция  $\psi$  при заданных условиях другой максимум с большим значением (ср. § 65).

§ 60. Второе решение. Если мы положим:

$$v_1 \neq v_2 = v_3,$$

то агрегатные состояния, отмеченные индексами 2 и 3, совпадут и уравнения (139) сведутся к следующим:

$$p_1 = p_2, \quad \psi_1 - \psi_2 = \frac{p_1(v_1 - v_2)}{T}. \quad (140)$$

В этом случае вещество состоит из двух соприкасающихся частей, находящихся в различных агрегатных состояниях, например в виде пара и жидкости. Оба уравнения (140) содержат две неизвестных:  $v_1$  и  $v_2$ .

Так как  $p$  и  $\psi$  нужно рассматривать как известные функции  $T$  и  $v$ , — уравнениями (140) можно воспользоваться для того, чтобы выразить все встречающиеся здесь величины:  $v_1$  и  $v_2$ , давление  $p_1 = p_2$ , а также значения  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , через заданную температуру  $T$ . Таким образом внутреннее состояние двух соприкасающихся и находящихся в равновесии разнородных частей одного и того же вещества полностью определяется температурой. Массы частей найдутся из внешних условий (135) и (136), которые для этого случая напишутся так:

$$\left. \begin{aligned} M_1 + (M_2 + M_3) &= M, \\ M_1 v_1 + (M_2 + M_3) v_2 &= V. \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

Оба эти уравнения служат для вычисления масс  $M_1$  и  $(M_2 + M_3)$ , которыми вполне определяется состояние системы, так как очевидно, что в случае масс  $M_2$  и  $M_3$  приходится иметь дело только с их суммой. Найденный результат имеет физический смысл, конечно, только тогда, когда и  $M_1$  и  $(M_2 + M_3)$  оказываются положительными.

§ 61. Рассмотрим теперь несколько ближе уравнения (140). Смысл первого из них совершенно ясен, что же касается второго, то его очень просто интерпретировать, если воспользоваться общим уравнением состояния однородного тела (2).

Именно, из уравнения (137), так как  $dT=0$ , после интегрирования следует:

$$\psi_1 - \psi_2 = \frac{1}{T} \int_2^1 p dv.$$

Подстановка этого выражения в уравнение (140) дает:

$$\int_2^1 p dv = p_1 (v_1 - v_2). \quad (142)$$

Это уравнение имеет простой геометрический смысл, который нетрудно усмотреть, пользуясь упомянутым в § 10 графическим изображением уравнения состояния с помощью системы изотерм. Действительно, интеграл в уравнении (142) равен площади, заключающейся между изотермой, осью абсцисс и проходящими через точки  $v_1$  и  $v_2$  изотермы ординатами, в то время как произведение  $p_1(v_1 - v_2)$  равно площади прямоугольника, образованного из тех же ординат, и отрезка оси абсцисс  $v_1 - v_2$ . Уравнение (142) выражает поэтому следующее: давление, при котором могут находиться в равновесии, соприкасаясь друг с другом, два агрегатных состояния вещества, изображается прямой, параллельной оси абсцисс, которая отграничивает по обе стороны изотермы равные площади (на рис. 1 прямая  $ABC$ ). Таким образом из уравнения состояния, установленного для устойчивых и неустойчивых однородных состояний вещества, можно вывести непосредственно закон зависимости давления и плотности насыщенного пара от температуры.

Рассмотрим теперь зависимость внутреннего равновесия от температуры  $T$ , являющейся здесь единственной независимой переменной. Уравнения (140) дают после дифференцирования:

$$dp_1 = dp_2, \\ d\psi_1 - d\psi_2 = \frac{(v_1 - v_2) dp_1}{T} + \frac{p_1(dv_1 - dv_2)}{T} - \frac{p_1(v_1 - v_2)}{T^2} dT$$

или, принимая во внимание уравнение (137):

$$u_1 - u_2 + p_1(v_1 - v_2) = r = T(v_1 - v_2) \cdot \frac{dp_1}{dT}, \quad (143)$$

где величина  $r$ , согласно уравнению (63), обозначает отнесенную к единице массы изотермически-изобарную теплоту превращения вещества при переходе его из агрегатного состояния 2 в агрегатное состояние 1 (теплота испарения, теплота плавления, теплота возгонки).

Уравнение (143), выведенное уже Клапейроном из теории Карно (§ 31) и впервые точно обоснованное Клаузиусом, позво-

ляет вычислить для любой температуры теплоту испарения, исходя из зависимости давления насыщенного пара от температуры. Так, например, для насыщенного водяного пара при  $100^\circ\text{C}$ :  $T = 273 + 100 = 373$ ,  $v_1 = 1674 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $v_2 = 1 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $p_1 = 760 \text{ мм ртутного столба}$ ,  $\frac{dp}{dT} = 27,12 \text{ мм ртутного столба на градус}$ . Переводя в абсолютные единицы, получаем согласно 2 (284):

$$\frac{dp_1}{dT} = \frac{27,12}{760} \cdot 1013250.$$

Таким образом теплота испарения, согласно уравнению (143), после того, как мы разделим ее на механический эквивалент тепла, оказывается равной:

$$r = 539 \text{ кал},$$

в превосходном согласии с результатами непосредственных измерений.

Все величины, встречающиеся в уравнении (143), поддаются сравнительно очень точному измерению. Уравнением (143) можно поэтому воспользоваться для сведения какой-нибудь условной температуры  $\theta$  к абсолютной температуре  $T$  (§ 49). Вводя вместо  $T$  в уравнение (143) в качестве независимой переменной  $\theta$ , получаем:

$$r = T(v_1 - v_2) \frac{dp_1}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dT}$$

и после интегрирования:

$$\ln T = \int \frac{v_1 - v_2}{r} \frac{dp_1}{d\theta} \cdot d\theta, \quad (144)$$

откуда  $T$  может быть вычислено в виде функции  $\theta$ , подобно тому как это было сделано выше.

Из уравнения (143) можно получить простую приближенную формулу, если пренебречь в нем удельным объемом  $v_2$  по сравнению с удельным объемом пара  $v_1$  и если принять, кроме того, что для пара справедливо уравнение состояния идеального газа. В одних случаях эта формула дает хорошие результаты, в других, напротив, посредственные. Итак, согласно уравнению (96), объем одного моля пара с мольным весом  $\mu$ :

$$V = \mu v_1 = \frac{RT}{p_1};$$

формула (143) переходит поэтому в следующую:

$$r = \frac{R}{\mu} \frac{T^2}{p_1} \cdot \frac{dp_1}{dT}. \quad (145)$$

Например, для воды при  $100^\circ\text{C}$ , по уравнению (57)  $R = 1,983 \text{ кал}$ ,  $\mu = \text{H}_2\text{O} = 18$ ,  $T = 373$ ,  $p_1 = 760 \text{ мм}$ ,  $\frac{dp_1}{dT} = 27,12 \text{ мм на градус}$ , как

и выше. Отсюда по уравнению (145) для теплоты испарения получается несколько преувеличенное значение  $r = 547$ . Причина этого отклонения заключается в том, что объем насыщенного водяного пара в действительности меньше объема, вычисленного из уравнения состояния (96).

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса (143) может быть применено не только к процессу испарения, но также и к процессам плавления и возгонки. В первом случае, если индекс 1 отнести к жидкому, а индекс 2 — к твердому состоянию,  $r$  будет обозначать теплоту плавления, а  $p_1$  — давление плавления, при котором находятся в равновесии друг с другом твердое и жидкое вещество.

Отсюда следует, что давление плавления подобно давлению насыщенного пара зависит от температуры или обратно: при изменении давления изменяется температура плавления:

$$\frac{dT}{dp_1} = \frac{T(v_1 - v_2)}{r}. \quad (146)$$

Для льда при  $0^\circ\text{C}$ , т. е. при атмосферном давлении, получается, например:  $r = 80 \text{ кал}$ ,  $T = 273$ ,  $v_1 = 1,000$ ,  $v_2 = 1,091$ , и из уравнения (146), переходя на атмосферы:

$$\frac{dT}{dp_1} = -0,0075. \quad (147)$$

Таким образом увеличение давления на одну атмосферу понижает температуру плавления льда, в согласии с результатами измерений, на  $0,0075^\circ\text{C}$ . Напротив, у веществ, которые в отличие от льда при плавлении расширяются, температура плавления при повышении давления повышается. Можно сказать, что увеличение давления благоприятствует тому агрегатному состоянию, которое обладает меньшим объемом.

§ 62. Наши формулы позволяют также найти зависимость теплоты превращения  $r$  от температуры. Напишем для этого уравнение (143), введя в него по уравнению (65) энтгальпию:

$$r = i_1 - i_2.$$

Продифференцируем это уравнение по  $T$ , рассматривая  $i$  как функцию  $T$  и  $p$ ; мы получим:

$$\frac{dr}{dT} = \left(\frac{\partial i_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial i_2}{\partial T}\right)_p + \left\{ \left(\frac{\partial i_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial i_2}{\partial p}\right)_T \right\} \frac{dp_1}{dT},$$

принимая же во внимание уравнения (67) и (122):

$$\frac{dr}{dT} = c_{p_1} - c_{p_2} + (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT} - T \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p \right\} \frac{dp_1}{dT},$$

и, наконец, воспользовавшись уравнением (143):

$$\frac{dr}{dT} = c_{p_1} - c_{p_2} + \frac{r}{T} - \frac{r}{v_1 - v_2} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p \right\}. \quad (148)$$

Возьмем снова в качестве примера насыщенный водяной пар при  $100^\circ\text{C}$ . Здесь  $T = 373$ , затем в калориях:  $c_{p_1} = 0,47$ ,  $c_{p_2} = 1,01$ ,  $r = 539$ ,  $v_1 = 1674$ ,  $v_2 = 1$ ,  $\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p = 4,81$ ,  $\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p = 0,001$ .

Отсюда по уравнению (148):

$$\frac{dr}{dT} = -0,64,$$

т. е. теплота испарения воды с повышением температуры убывает на  $0,64 \text{ кал}$  на градус.

Если снова перенебечь  $v_2$  по сравнению с  $v_1$  и опять рассматривать пар как идеальный газ, то соотношение (148) примет значительно более простую, хотя и менее точную форму:

$$\frac{dr}{dT} = c_{p_1} - c_{p_2}. \quad (149)$$

Мы получили бы отсюда для взятого примера:

$$\frac{dr}{dT} = -0,54.$$

§ 63. Соотношением (143) можно воспользоваться еще и для совершенно других целей. Мы видели в § 30, что, кроме удельных теплоемкостей при постоянном объеме и постоянном давлении, можно определить сколько угодно других теплоемкостей. Это зависит от того, как регулируются условия, в которых происходит нагревание вещества. В каждом отдельном случае при этом имеет место уравнение (51), вытекающее из первого начала.

В случае насыщенных паров представляется особенно интересным производить нагревание так, чтобы пар всегда оставался в состоянии насыщения. Обозначим соответствующую этому процессу удельную теплоемкость пара через  $h_1$ , — Клаузиус назвал ее удельной теплоемкостью „насыщенного пара“. Мы получим тогда в принятых нами обозначениях, согласно уравнению (51):

$$h_1 = \frac{du_1}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT}. \quad (150)$$

Относительно значения  $h_1$  наперед сказать ничего нельзя; неизвестно даже, каков должен быть знак этой величины. Действительно, если пар при нагревании на  $1^\circ$  должен как раз остаться насыщенным, то его во всяком случае одновременно нужно подвергнуть сжатию, так как плотность насыщенного пара с повышением температуры возрастает. Но при сжатии выделяется тепло; поэтому возникает вопрос, не будет это тепло настолько значительно, что для избежания перегрева пара его нужно будет отводить наружу. Здесь мыслимы наперед два случая: 1) теплота сжатия настолько значительна, что первоначально насыщенный пар при адиабатическом сжатии перегревается. Чтобы сохранить в этом случае состояние насыщения нужно, очевидно, отводить

тепло наружу, иначе говоря, величина  $h_1$  отрицательна; 2) теплота сжатия слишком мала, чтобы сжатый пар при отсутствии притока тепла извне мог сделаться пересыщенным;  $h_1$  тогда положительно. Между этими случаями лежит предельный случай  $h_1 = 0$ , когда теплоты сжатия как раз достаточно для того, чтобы удержать пар в состоянии насыщения, т. е. кривая насыщенного пара совпадает здесь с кривой адиабатического сжатия. Еще изобретатель паровой машины Джемс Уатт принимал, что этот предельный случай имеет место для водяного пара.

В отличие от удельной теплоемкости насыщенного пара  $h_1$ , совсем нетрудно указать, каково будет значение удельной теплоемкости „насыщенной жидкости“ (т. е. жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром):

$$h_2 = \frac{du_2}{dT} + p_2 \frac{dv_2}{dT}. \quad (151)$$

Эта величина соответствует такому нагреванию жидкости, когда последняя все время находится под давлением ее насыщенного пара. Но так как давление, если только оно не измеряется многими атмосферами, не оказывает на состояние жидкости никакого заметного влияния, то значение  $h_2$  практически совпадает со значением удельной теплоемкости жидкости при постоянном давлении, т. е.:

$$h_2 = c_{p_2}. \quad (152)$$

Вычитая теперь из уравнения (150) уравнение (151), получаем:

$$h_1 - h_2 = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT},$$

а так как дифференцирование уравнения (143) по  $T$  дает:

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d(u_1 - u_2)}{dT} + p_1 \frac{d(v_1 - v_2)}{dT} + (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT},$$

то

$$h_1 - h_2 = \frac{dr}{dT} - (v_1 - v_2) \frac{dp_1}{dT}$$

или, согласно уравнениям (152) и (143):

$$h_1 = c_{p_2} + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}.$$

Для насыщенного водяного пара при  $100^\circ\text{C}$  мы имеем, как и выше:

$$c_{p_2} = 1,01, \quad \frac{dr}{dT} = -0,64, \quad r = 539, \quad T = 373;$$

следовательно:

$$h_1 = -1,07.$$

Водяной пар при  $100^\circ\text{C}$  является, таким образом, примером первой из указанных выше возможностей. Другими словами, насы-

щенный водяной пар при  $100^\circ$ , подвергнутый адиабатическому сжатию, перегревается, и обратно: насыщенный водяной пар при  $100^\circ$ , подвергнутый адиабатическому расширению, делается пересыщенным. Другие пары обнаруживают и обратное поведение.

§ 64. Третье решение. Если мы положим, наконец, во внутренних условиях равновесия (139):

$$v_1 \neq v_2 \neq v_3,$$

то это не даст никаких упрощений. В этом случае вещество существует одновременно в трех, соприкасающихся друг с другом, агрегатных состояниях. Четыре уравнения (139) содержат четыре неизвестных:  $T, v_1, v_2, v_3$ , которые могут поэтому иметь только вполне определенные значения. Таким образом три агрегатные состояния могут находиться в равновесии друг с другом только при совершенно определенной температуре и совершенно определенных плотностях, а следовательно, и при совершенно определенном давлении. Мы назовем эту температуру „фундаментальной температурой“ вещества. Согласно уравнениям (139), фундаментальная температура определяется тем условием, что при этой температуре давление насыщенного пара жидкости равно давлению, при котором происходит плавление, а также давлению возгонки, при котором твердое вещество находится в равновесии с газообразным.

Согласно сделанному в § 58 предположению, температура задана нам заранее. Здесь можно поэтому различать два случая. В первом случае заданная температура отлична от фундаментальной, что вообще всегда и имеет место; при такой температуре три агрегатные состояния вообще не могут находиться в равновесии друг с другом. Во втором случае заданная температура совпадает с фундаментальной; равновесие тогда возможно, и массы различных частей веществ могут быть вычислены здесь из уравнений (135) и (136). Однако благодаря тому, что уравнений у нас только два, а нам нужно найти значения трех неизвестных —  $M_1, M_2, M_3$ , — значения последних оказываются неопределенными. Существует, следовательно, бесконечно много состояний равновесия рассматриваемого типа. Из них следует принимать во внимание, конечно, только те, для которых значения  $M$  положительны.

Определим для примера фундаментальные значения для воды. Так как при  $0^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара жидкой воды равно  $4,58 \text{ мм}$ , давление же, при котором проходит плавление льда равно  $760 \text{ мм}$ , то ясно, что  $0^\circ$  не является фундаментальной температурой воды. Чтобы определить ее, проследим зависимость насыщенного пара от температуры. Заметим, что при всякой комбинации двух агрегатных состояний и давление и плотности обеих соприкасающихся частей зависят, согласно уравнениям (140), исключительно от температуры. При этом нужно, однако, различать находится ли, например, насыщенный пар в соприкосновении с жидким или твердым веществом, так как функции, выражающие зависимость давления насыщенного пара от тем-

пературы, в обоих этих случаях будут совершенно различны. Состояние насыщенного пара будет поэтому определено вполне только тогда, когда, кроме температуры, будет указано еще, с каким агрегатным состоянием пар соприкасается. То же самое относится и к двум другим агрегатным состояниям. Таким образом, если мы будем пользоваться впредь цифрами 1, 2, 3 по порядку для обозначения газообразного, жидкого и твердого состояний, то для обозначения части вещества находящейся в состоянии насыщения, нужно применять два индекса, из которых первый указывает агрегатное состояние самой рассматриваемой части, а второй — то агрегатное состояние, с которым рассматриваемая часть вещества соприкасается. Для обозначения удельного объема насыщенного пара мы получаем два выражения  $v_{12}$  и  $v_{13}$ , из которых первое относится к пару, находящемуся в соприкосновении с жидким, а второе — к пару в соприкосновении с твердым веществом. Аналогичным путем получают обозначения  $v_{23}$  и  $v_{21}$ ,  $v_{31}$  и  $v_{32}$  для удельных объемов жидкого и твердого вещества в состоянии насыщения. Каждая из приведенных шести величин является определенной функцией одной температуры. Соответствующие этим величинам давления будут таковы:  $p_{12} = p_{21}$  (давление при испарении),  $p_{23} = p_{32}$  (давление при плавлении),  $p_{31} = p_{13}$  (давление при возгонке). При фундаментальной температуре значения двух из этих давлений, а следовательно, и всех трех, делаются равными между собой. Если представить зависимость этих трех давлений от температуры в виде трех кривых, откладывая по оси абсцисс температуры и по оси ординат давление, то все эти кривые пересекутся в одной единственной точке  $F$ , так называемой фундаментальной точке вещества (рис. 4).

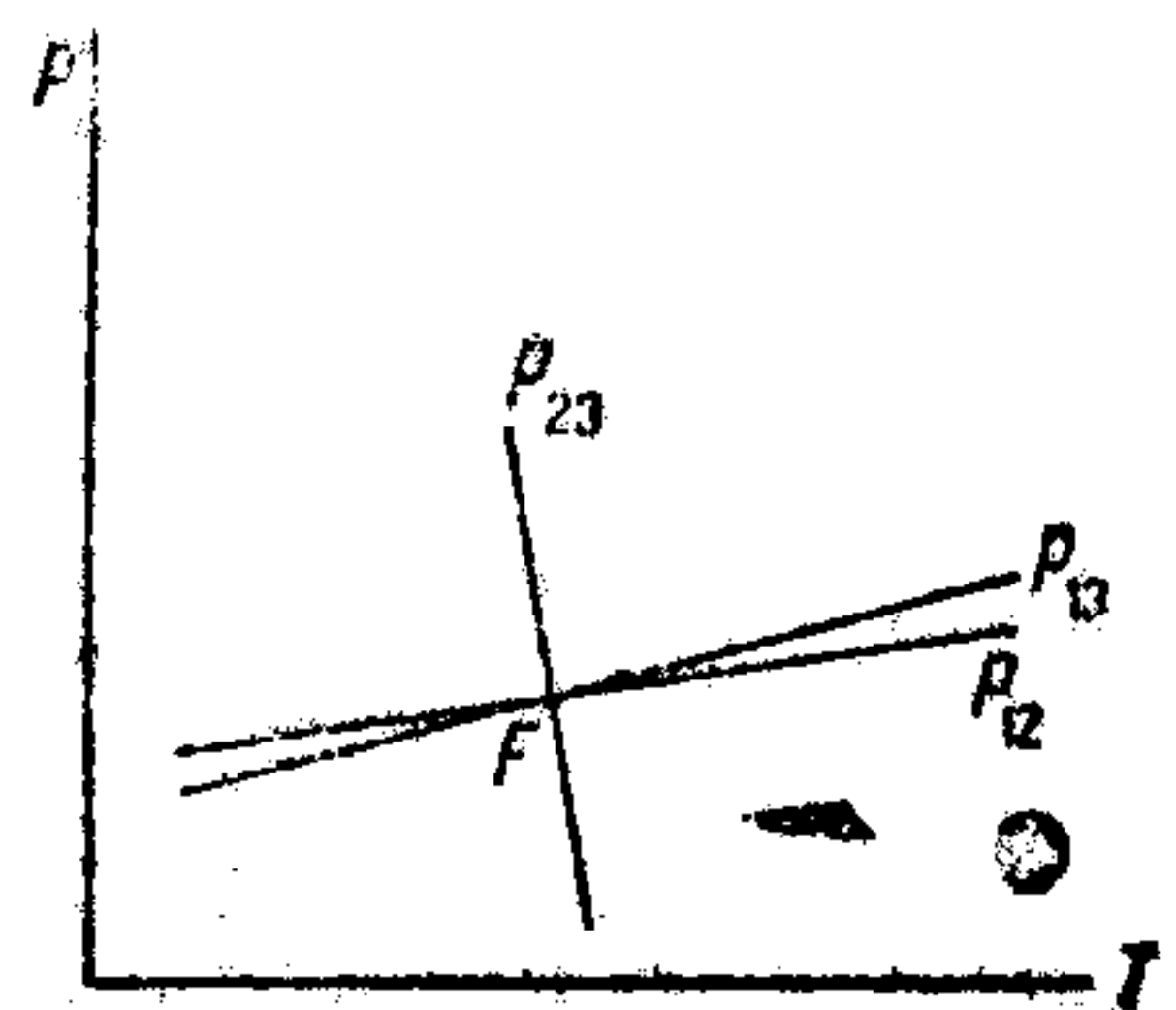


Рис. 4.

Для воды при  $0^\circ\text{C}$ , как мы уже отметили выше,  $p_{12} < p_{23}$ . Так как с повышением температуры  $p_{12}$  возрастает, а  $p_{23}$  убывает, то при некоторой температуре выше  $0^\circ$  оба давления становятся одинаковыми. Эта температура очень незначительно превышает  $0^\circ$ , так как  $p_{23}$ , согласно уравнению (147), очень сильно изменяется с температурой. Достаточно повысить температуру приблизительно на  $0,0075^\circ\text{C}$ , чтобы давление, при котором происходит при  $0^\circ$  плавление льда, т. е.  $760\text{ мм}$  понизилось до давления пара воды  $p_{12}$ . Отсюда следует, что температура  $0,0075^\circ\text{C}$  очень близка к фундаментальной температуре воды, при которой давления плавления, испарения и возгонки совпадают. Отсюда получают также следующие фундаментальные значения удельных объемов водяного пара, жидкой воды и льда:

$$v_1 = 206\,000, \quad v_2 = 1,00, \quad v_3 = 1,09.$$

Чтобы охарактеризовать поведение вещества вблизи его фундаментального состояния, полезно установить ход трех кривых

$p_{12}$ ,  $p_{23}$ ,  $p_{31}$ , вблизи фундаментальной точки  $F$  (рис. 4). Это можно сделать, определив направления, с какими кривые проходят через точку  $F$ . Углы, которые эти направления образуют с осью абсцисс, определяются значениями производных

$$\frac{dp_{12}}{dT}, \quad \frac{dp_{23}}{dT}, \quad \frac{dp_{31}}{dT}.$$

Согласно уравнению (143):

$$\frac{dp_{12}}{dT} = \frac{r_{12}}{T(v_1 - v_2)};$$

соответствующие уравнения имеют место и для двух других давлений. Из этих уравнений и можно определить направление интересующей нас кривой, если только нам известна соответствующая теплота превращения.

Сравним, для примера, давление  $p_{12}$  водяного пара с давлением  $p_{13}$  пара льда вблизи фундаментальной температуры. Мы имеем в калориях:  $r_{12} = 600$ ,  $r_{13} = 80 + 600 = 680$ ; тогда из последнего уравнения, умножив его на механический эквивалент тепла и воспользовавшись приведенными выше значениями удельных объемов, получим в миллиметрах ртутного столба:

$$\frac{dp_{12}}{dT} = 0,335$$

и точно так же:

$$\frac{dp_{13}}{dT} = 0,380.$$

Таким образом, кривая давления возгонки  $p_{13}$  проходит в фундаментальной точке круче, чем кривая давления испарения  $p_{12}$ , иначе говоря, при температурах выше фундаментальной (направо от  $F$ )  $p_{13} > p_{12}$ , а ниже фундаментальной (налево от  $F$ )  $p_{13} < p_{12}$ . Если, следовательно, измерять давление насыщенного водяного пара выше фундаментальной температуры над водой и ниже ее — над льдом, то кривая упругости пара будет иметь в фундаментальной точке излом, величина которого определяется скачком производной:

$$\frac{dp_{13}}{dT} - \frac{dp_{12}}{dT} = 0,045.$$

Например, при  $-1^\circ\text{C}$  ( $dT = -1$ ) мы получаем приблизительно:

$$p_{13} - p_{12} = -0,045,$$

т. е. при  $1^\circ\text{C}$  давление пара льда на  $0,054\text{ мм}$  меньше давления пара воды, что вполне соответствует экспериментальным результатам. О существовании резкого излома такой величины можно заключить только теоретически.

§ 65. Мы рассматривали до сих пор только отдельные свойства различных возможных решений уравнений, выражающих условия равновесия вещества. Перейдем теперь к вопросу о том, какое из этих решений в каждом данном случае имеет преимущество, т. е. какое решение соответствует наиболее устойчивому



состоянию равновесия. Вспоминая то, что говорилось в § 58, формулируем нашу проблему еще раз следующим образом: дана общая масса  $M$ , общий объем  $V$  и температура  $T$  вещества. Требуется найти наиболее устойчивое состояние вещества, т. е. состояние, которое соответствует абсолютному максимуму характеристической функции  $\Psi$ . Полное решение этой задачи потребовало бы слишком много места; мы приведем поэтому здесь только некоторые важнейшие результаты.

Мы уже нашли, что условия равновесия допускают, вообще говоря, три различных вида решений, в зависимости от того, находится ли вещество в одном, в двух или в трех агрегатных состояниях. Следует обратить внимание на то, что второе и третье решения имеют физический смысл только тогда, когда найденные из уравнений (141) или (135) и (136) значения масс оказываются положительными. Это несколько ограничивает область, в которой справедливы эти решения. Ближайшее исследование показывает далее, что третье решение всегда имеет преимущество перед двумя первыми в пределах его области применимости, а второе — преимущество перед первым. Коротко это можно формулировать так: вещество имеет тенденцию распадаться на свои агрегатные состояния. Однако определить однозначно состояние равновесия с помощью этого предложения возможно не во всех случаях. Действительно, мы уже видели в § 64, что когда вещество распадается на три агрегатных состояния, в значениях масс  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  остается некоторая неопределенность. Соответствующие состояния равновесия будут все одинаково устойчивы, т. е. равновесие будет безразличным. Это создает, казалось бы, трудность, связанную с тем, что в природе во всех случаях должно существовать одно определенное состояние равновесия. Она, однако, устраняется тем соображением, что в действительности заданная заранее температура, вследствие неизбежных малых ее колебаний, не может скольконбудь долго совпадать с фундаментальной температурой.

Если вместо температуры  $T$  задана энергия  $U$  вещества, то устойчивое равновесие, согласно § 54, будет характеризоваться максимумом энтропии  $S$ . Для этого случая справедливы соответствующие предложения. В отличие от предыдущего здесь никакой неопределенности уже нет, и всегда существует совершенно определенное и однозначно определяемое устойчивое состояние равновесия.

## ГЛАВА V

### НЕСКОЛЬКО НЕЗАВИСИМЫХ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ (КОМПОНЕНТ)

§ 66. Мы займемся в дальнейшем исследованием общего случая термодинамического равновесия системы, состоящей из нескольких различных, пространственно граничащих друг с другом, частей и образованной в отличие от системы, рассмотренной в предыдущих главах, из произвольного числа химически разно-

родных веществ. Каждую из пространственно граничащих друг с другом и отделенных друг от друга определенными поверхностями соприкосновения частей системы мы будем предполагать физически однородной (§ 22) и будем называть, по Гиббсу, фазой системы. Например, каждое агрегатное состояние частично конденсированного вещества образует особую фазу.

Общее число фаз в системе наперед представляется произвольным. Очевидно, однако, что в системе, находящейся в равновесии, может существовать сколько угодно жидких и твердых фаз, но только одна газообразная; это объясняется тем, что два свободно соприкасающихся между собою газа никогда не могут быть в термодинамическом равновесии. Если газообразная фаза в системе отсутствует, то мы называем последнюю конденсированной.

Кроме числа фаз, для системы характерно также число ее „независимых составных частей“ или, как их часто называют, компонент. Компонентами системы определяется химический состав фаз.

Для определения числа независимых составных частей (компонент) системы можно поступать следующим образом: необходимо сначала найти число всех имеющихся в системе химически простых веществ (элементов) и исключить затем из него число тех веществ (зависимых составных частей), количество которых в каждой фазе вполне определяется содержанием остальных; число веществ, остающихся после этого, и будет числом независимых составных частей или, иначе, числом компонент системы. Какие из составных частей системы рассматривать в качестве независимых и какие — в качестве зависимых, совершенно безразлично; здесь имеет значение только число, но не природа независимых веществ.

Вопрос о числе независимых составных частей системы не имеет также никакого отношения к вопросу о характере химического строения отдельных веществ в различных фазах, в частности к вопросу о различных видах молей. Так, например, некоторое количество воды в любом агрегатном состоянии будет всегда только одной компонентой, какие бы ни происходили при этом ассоциации и диссоциации молей воды, — на гремучий ли газ или на ионы, так как масса кислорода в каждой фазе определяется массой водорода, и наоборот. Впрочем последнее обстоятельство, говоря точнее, нужно установить особым исследованием. Если мы примем, например, во внимание, что водяной пар при всякой температуре частично диссоциирует с образованием гремучего газа и что кислород последнего сильнее поглощается жидкой водой, чем водород, то в различных фазах системы (вода — водяной пар) весовые отношения обоих элементов H и O окажутся различными, несмотря на то, что для образования системы были взяты только целые моли  $H_2O$ ; в системе, таким образом, будет не одна, а две компоненты.

Если мы обозначим число компонент системы через  $\alpha$ , то из самого определения этого числа следует, что состояние какой-

нибудь фазы, находящейся в термодинамическом равновесии, вполне определяется температурой  $T$ , давлением  $p$  и массами содержащихся в ней  $\alpha$  компонент. При этом мы примем для единообразия, что каждое из  $\alpha$  независимых веществ содержится в некотором количестве во всех фазах системы; в отдельных случаях эти количества могут быть сколь угодно малыми. В отличие от предыдущей главы, мы возьмем теперь в качестве независимой переменной, наряду с температурой, вместо удельного объема давление. Это значительно удобнее, потому что давление в состоянии термодинамического равновесия системы одинаково для всех ее свободно соприкасающихся между собою фаз.

§ 67. Представим себе, что нам заданы общие массы компонент системы:  $M_1, M_2, \dots, M_\alpha$ , температура  $T$  и давление  $p$ , и спросим, каковы будут условия термодинамического равновесия системы. Согласно § 56, последнее характеризуется максимумом определенной уравнением (118) функции  $\Phi$ :

$$\delta\Phi = 0. \quad (154)$$

Это соотношение справедливо для всякого возможного изменения состояния системы при постоянных  $T$  и  $p$ .

Обозначим число фаз системы через  $\beta$ . Функции  $S, U$  и  $V$ , а следовательно, и  $\Phi$ , будут тогда представлять собой суммы  $\beta$  членов, каждый из которых относится к одной единственной фазе, т. е. к физически однородному телу. Мы можем, таким образом, написать для  $\Phi$ :

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' + \dots + \Phi^\beta, \quad (155)$$

если отличать различные фазы, как это мы будем делать всегда и дальше, штрихами, помещенными сверху. При этом, например, для первой фазы мы имеем:

$$\Phi' = S' - \frac{U' + pV'}{T}. \quad (156)$$

Величины  $S', U', V'$  и  $\Phi'$ , определяются величинами  $T$  и  $p$  и массами  $M'_1, M'_2, \dots, M'_\alpha$  содержащихся в этой фазе компонент (независимых составных частей фазы). Относительно характера зависимости этих величин от отдельных масс с самого начала можно сказать только следующее: если все массы увеличить в определенном отношении, например удвоить, то в том же отношении изменится каждая из приведенных выше величин. Действительно, при таком изменении химические свойства фазы остаются теми же самыми, изменяется только ее общая масса, и в том же отношении изменяются  $S', U', V'$  и  $\Phi'$ . Другими словами,  $\Phi'$  есть однородная функция первой степени от масс  $M'_1, M'_2, \dots, M'_\alpha$ ; она, конечно, не должна быть обязательно линейной функцией.

Чтобы выразить это аналитически, увеличим все массы первой фазы в отношении  $1 + \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  есть очень маленькое число.

Все изменения будут тогда также очень малы, и для соответствующего изменения  $\Phi'$  мы получим:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi' &= \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_1} \Delta M'_1 + \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_2} \Delta M'_2 + \dots = \\ &= \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_1} \varepsilon M'_1 + \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_2} \varepsilon M'_2 + \dots \end{aligned}$$

Но согласно нашему предположению:

$$\Delta\Phi' = \varepsilon\Phi'.$$

Следовательно:

$$\Phi' = \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_1} M'_1 + \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_2} M'_2 + \dots + \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_\alpha} M'_\alpha. \quad (157)$$

Это уравнение Эйлера представляет собой математическое выражение определения однородной функции первой степени. Фигурирующие в нем производные, которые для краткости мы будем обозначать буквой  $\varphi$  с соответствующими значками:

$$\frac{\partial\Phi'}{\partial M'_1} = \varphi'_1, \quad \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_2} = \varphi'_2, \quad \dots, \quad \frac{\partial\Phi'}{\partial M'_\alpha} = \varphi'_\alpha \quad (158)$$

зависят, если на считать переменных  $T$  и  $p$ , только от химического состава фазы, но не от ее общей массы, так как при равномерном увеличении всех масс числитель и знаменатель каждой из производных изменяются в одном и том же отношении.

Совершенно те же рассуждения применимы и ко всем другим фазам.

Пользуясь уравнением (155), мы можем написать условие равновесия (154) в таком виде:

$$\delta\Phi' + \delta\Phi'' + \dots + \delta\Phi^\beta = 0 \quad (159)$$

или, так как  $T$  и  $p$  не варьируются, пользуясь обозначениями (158):

$$\left. \begin{aligned} &\varphi'_1 \delta M'_1 + \varphi'_2 \delta M'_2 + \dots + \varphi'_\alpha \delta M'_\alpha + \\ &+ \varphi''_1 \delta M''_1 + \varphi''_2 \delta M''_2 + \dots + \varphi''_\alpha \delta M''_\alpha + \\ &+ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots + \\ &+ \varphi^\beta_1 \delta M^\beta_1 + \varphi^\beta_2 \delta M^\beta_2 + \dots + \varphi^\beta_\alpha \delta M^\beta_\alpha = 0. \end{aligned} \right\} \quad (160)$$

Если бы вариации масс были совершенно произвольны, то это уравнение удовлетворялось бы только при условии равенства нулю коэффициентов при всех вариациях. Массы, однако, связаны следующими соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} M'_1 + M''_1 + \dots + M^\beta_1 &= M_1, \\ M'_2 + M''_2 + \dots + M^\beta_2 &= M_2, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots & \\ M'_\alpha + M''_\alpha + \dots + M^\beta_\alpha &= M_\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (161)$$

Таким образом при всяком возможном изменении состояния системы:

$$\left. \begin{aligned} \delta M_1' + \delta M_1'' + \dots + \delta M_1^\beta &= 0, \\ \delta M_2' + \delta M_2'' + \dots + \delta M_2^\beta &= 0, \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \delta M_\alpha' + \delta M_\alpha'' + \dots + \delta M_\alpha^\beta &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (162)$$

Отсюда вытекают следующие условия, необходимые и достаточные для обращения в нуль выражения (160):

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1' = \varphi_1'' = \dots = \varphi_1^\beta, \\ \varphi_2' = \varphi_2'' = \dots = \varphi_2^\beta, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \varphi_\alpha' = \varphi_\alpha'' = \dots = \varphi_\alpha^\beta. \end{aligned} \right\} \quad (163)$$

Таким образом для каждой компоненты мы получаем  $\beta - 1$  уравнений, а для всех компонент  $\alpha(\beta - 1)$  уравнений, которые должны удовлетворяться в состоянии равновесия. Каждое из этих уравнений относится к переходу одной какой-либо компоненты из одной фазы в другую и дает условие равновесия относительно именно этого перехода. Как и следовало ожидать, эти условия зависят только от температуры, давления и химического состава фаз, но не от их общих масс.

Так как уравнения, стоящие в одной и той же строке и относящиеся к одной и той же компоненте, можно совершенно произвольно переставлять, то отсюда вытекает такая теорема: если одна из фаз по отношению к некоторой определенной компоненте находится в равновесии с двумя другими фазами, то и эти две фазы относительно той же компоненты находятся в равновесии между собой (они „сосуществуют“). Если мы вспомним еще (§ 66), что всякая система в состоянии равновесия может иметь не больше одной газообразной фазы, то придем к выводу, что две сосуществующие фазы, например две жидкости, образующие два отдельных слоя (вода и эфир), могут давать только один и тот же пар. Действительно, одна из фаз, по предположению, сосуществует с другой фазой и со своим собственным паром, но тогда и вторая фаза сосуществует с тем же паром. Этим положением можно воспользоваться для доказательства возможности сосуществования твердых и жидких фаз при помощи сравнения давлений их паров.

§ 68. Теперь легко видеть, как вообще можно определить состояние равновесия системы при определенной температуре и давлении, исходя из заранее заданных внешних условий (161) и из условий равновесия (163). Число внешних условий равно  $\alpha$ , число условий равновесия  $\alpha(\beta - 1)$ , всего, следовательно, мы имеем  $\alpha\beta$  уравнений. Но состояние  $\beta$  фаз системы, при заданных значениях  $T$  и  $p$ , зависит от  $\alpha\beta$  масс  $M_1', \dots, M_\alpha^\beta$  содержащихся в них компонент. Таким образом число уравнений как раз равно числу неизвестных.

Дело будет обстоять несколько иначе, если все переменные, от которых зависит состояние системы, разделить на такие, которые имеют отношение исключительно к внутренним свойствам фаз (внутренние переменные, именно температура, давление и отношения масс компонент), и на такие, которыми определяются общие массы фаз (внешние переменные). Число первых равно  $(\alpha - 1)\beta + 2$ , так как каждая из  $\beta$  фаз, кроме температуры и давления, характеризуется еще  $\alpha - 1$  отношениями масс содержащихся в ней  $\alpha$  компонент. Число внешних переменных есть  $\beta$  (общие массы всех фаз).

$\alpha(\beta - 1)$  уравнений (163) содержат только внутренние переменные. Если, следовательно, удовлетворить этим уравнениям, то из общего числа внутренних переменных останутся неопределенными:

$$[(\alpha - 1)\beta + 2] - [\alpha(\beta - 1)] = \alpha - \beta + 2$$

переменных. Это число не может быть отрицательным, так как тогда внутренних переменных было бы недостаточно для удовлетворения всех условий равновесия (163); следовательно, должно быть:

$$\beta \leq \alpha + 2, \quad (164)$$

т. е. число фаз может превышать число компонент самое большее на 2, или система из  $\alpha$  компонент может образовать в состоянии равновесия самое большее  $\alpha + 2$  фаз (правило фаз Гиббса).

В предельном случае:  $\beta = \alpha + 2$  внутренних переменных как раз достаточно, чтобы удовлетворить внутренние условия равновесия (163); значения всех внутренних переменных в этом случае вполне определены и совершенно не зависят от внешних условий. Мы имеем здесь так называемую  $(\alpha + 2)$ -кратную точку. Изменение внешних условий, например: изменение объема системы, нагревание, прибавление новых количеств компонент, изменяет только общие массы фаз, совершенно не влияя на их химические свойства, температуру и давление. Это продолжается до тех пор, пока хотя бы одна из фаз не исчезнет из состава системы.

Примером для случая, когда  $\alpha = 1$  и, следовательно,  $\beta = 3$ , служит рассмотренная нами в предыдущей главе фундаментальная точка одного определенного вещества. В этой точке существуют одновременно все три агрегатные состояния вещества. Для  $\alpha = 2$  мы получим  $\beta = 4$ , т. е. четверную точку. Примером такой системы служит водный раствор поваренной соли в соприкосновении с твердой солью, льдом и водяным паром. Здесь, кроме температуры и давления, вполне определенной является и концентрация раствора.

Если далее  $\beta = \alpha + 1$ , то внутренние свойства всех фаз, в том числе и температура и давление зависят от одной переменной. Последнюю можно при этом выбрать совершенно произвольно; в качестве ее можно взять, например, температуру или давле-

ние. Этот случай обычно называют случаем „полного гетерогенного равновесия“. Для  $\alpha=1$  мы получаем  $\beta=2$ , т. е. одна компонента существует в двух фазах, например в виде жидкости и пара. Как давление, так и плотность жидкости и пара зависят здесь исключительно от температуры, как это уже было показано в предыдущей главе. Сюда же относится и испарение, связанное с химическим разложением, — если система состоит только из одной компоненты, — например испарение твердого нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). До тех пор пока в избытке нет ни хлористого водорода ( $\text{HCl}$ ), ни аммиака ( $\text{NH}_3$ ), каждой температуре соответствует вполне определенное давление диссоциации  $p$ .

Для  $\alpha=2$  получается  $\beta=3$ , когда, например, раствор соли находится в соприкосновении одновременно со своим паром и с твердой солью или когда две несмешивающиеся между собой жидкости сосуществуют вместе с их общим паром. Давление пара, плотность и концентрация в каждой фазе являются тогда функциями одной только температуры.

Если далее  $\beta=\alpha$ , то внутренние свойства всех фаз зависят от двух переменных, например от температуры и давления. Примером того, когда  $\alpha=1$  и  $\beta=1$ , может служить всякое вещество в однородном состоянии. Для  $\alpha=2$ ,  $\beta=2$  пример дает раствор соли или спирта, соприкасающийся со своим паром. Давление и температура определяют концентрацию как в растворе, так и в паре. За независимые переменные в таких случаях часто принимают не температуру и давление, а концентрацию раствора вместе с температурой или вместе с давлением. В первом случае говорят, что раствор произвольной концентрации при произвольной температуре может образовать пар только совершенно определенного состава и определенной упругости, во втором же случае — что раствор произвольной концентрации при произвольном давлении имеет совершенно определенную точку кипения, при которой перегоняется пар совершенно определенного состава.

§ 69. Чтобы определить состояние равновесия какой-либо системы необходимо, как мы видели выше, знать для каждой фазы системы характеристическую функцию  $\Phi$ , т. е. знать зависимость  $\Phi$  от температуры  $T$ , давления  $p$  и химических свойств фазы. Что касается зависимости от температуры и давления, то она дается в общей форме уравнениями (120) и (121). Выражение функции  $\Phi$  для газообразной фазы мы уже установили выше [уравнение (123)]. В случае конденсированной, т. е. твердой или жидкой фазы, давление играет незначительную роль; мы ограничимся поэтому исследованием зависимости  $\Phi$  от температуры. Соотношение (120) дает нам для этого случая следующее выражение:

$$\Phi = \int \frac{l dT}{T^2},$$

где интегрирование следует производить при постоянном давлении. Но энтгальпия  $l$  связана с теплоемкостью при постоянном

давлении  $C_p$  соотношением (67). Если мы преобразуем поэтому последнее уравнение с помощью интегрирования по частям:

$$\Phi = -\frac{l}{T} + \int \frac{\partial l}{\partial T} \cdot \frac{dT}{T}$$

и заменим в нем  $l$  по уравнению (67) через  $C_p$ , то получим:

$$\Phi = \int C_p \cdot \frac{dT}{T} - \frac{1}{T} \int C_p dT. \quad (165)$$

Это уравнение сводит определение характеристической функции  $\Phi$  непосредственно к термическим измерениям. Так как уравнение (165) содержит два неопределенных интеграла, в нем остаются неопределенными, как и в случае газа в уравнении (123), две аддитивные постоянные; одна из них имеет в знаменателе температуру  $T$ .

§ 70. Выясним теперь, как зависит характеристическая функция  $\Phi$  фазы от ее химических свойств. Решим этот вопрос сначала для идеальной газообразной фазы, т. е. для физически однородной смеси нескольких идеальных газов. Чтобы сделать это, нам нужно знать, согласно уравнению (118), объем  $V$ , энергию  $U$  и энтропию  $S$  смеси газов. При этом вместо масс отдельных газов, содержащихся в смеси, удобнее ввести числа молей  $n_1, n_2, n_3, \dots$ . Тогда для объема  $V$  мы получим, согласно уравнению (96), просто:

$$V = \frac{RT}{p} \sum n_i. \quad (166)$$

Энергия смеси газов  $U$  получается из энергий отдельных газов при помощи первого начала термодинамики. Действительно, согласно первому началу, если на систему не производится никаких внешних воздействий, — энергия ее остается неизменной, какие бы внутренние изменения при этом ни происходили. Но если предоставить произвольному числу газов, имеющих одинаковые температуру и давление, диффундировать друг в друга при постоянных  $T$  и  $p$ , то опыт учит, что при этом не происходит ни изменения общего объема смеси, ни поглощения тепла извне. Таким образом, энергия системы сохраняет свое начальное значение неизменным вплоть до окончательного завершения процесса диффузии. Отсюда следует, что энергия смеси газов равна сумме энергий отдельных газов перед смешиванием, или, согласно уравнению (97):

$$U = \sum n_i (c_{v_i} T + b_i). \quad (167)$$

Здесь, как и дальше,  $c_{v_i}$  обозначает, вопреки принятому раньше, не удельную, а мольную теплоемкость газа  $i$  при постоянном объеме. Постоянная  $b_i$  зависит только от природы этого газа.

Теперь нужно определить еще энтропию газовой смеси  $S$ . Найти зависимость энтропии от чисел молей  $n_1, n_2, n_3, \dots$  можно, лишь применив второе начало к какому-либо доступному для измерений обратимому процессу, который бы изменял соотношение между числами молей. Процессом диффузии, который мы

применили для определения энергии  $U$ , здесь воспользоваться уже нельзя, так как он необратим (это можно было подозревать тогда же; несколько ниже мы докажем это вполне строго), он приводит благодаря этому к неравенству. Для наших целей более удобен один обратимый процесс, который выполняется над смесью газов с помощью так называемой „полупроницаемой“ перегородки, т. е. такой стенки сосуда, которая, будучи проницаема для одного газа, абсолютно непроницаема для другого. Осуществить вполне подобную полупроницаемую перегородку в действительности нельзя; возможность этого, как показывает теория (см. ниже § 73), исключена даже принципиально, так как всякий газ в некоторой степени все же проникает в вещество стенки, а следовательно, и диффундирует через нее. Здесь, однако, достаточно принять, не рискуя нарушить законы термодинамики, что скорость диффузии одного газа через перегородку как угодно мала по сравнению со скоростью диффузии другого. Это допущение оправдывается тем, что в природе можно встретить много случаев, когда вещества обладают, практически с очень большим приближением, свойством полупроницаемости. Так, например, раскаленная платиновая фольга, будучи проницаема для водорода, почти совсем непроницаема для кислорода. Ошибка, которую мы делаем, принимая, что скорость диффузии

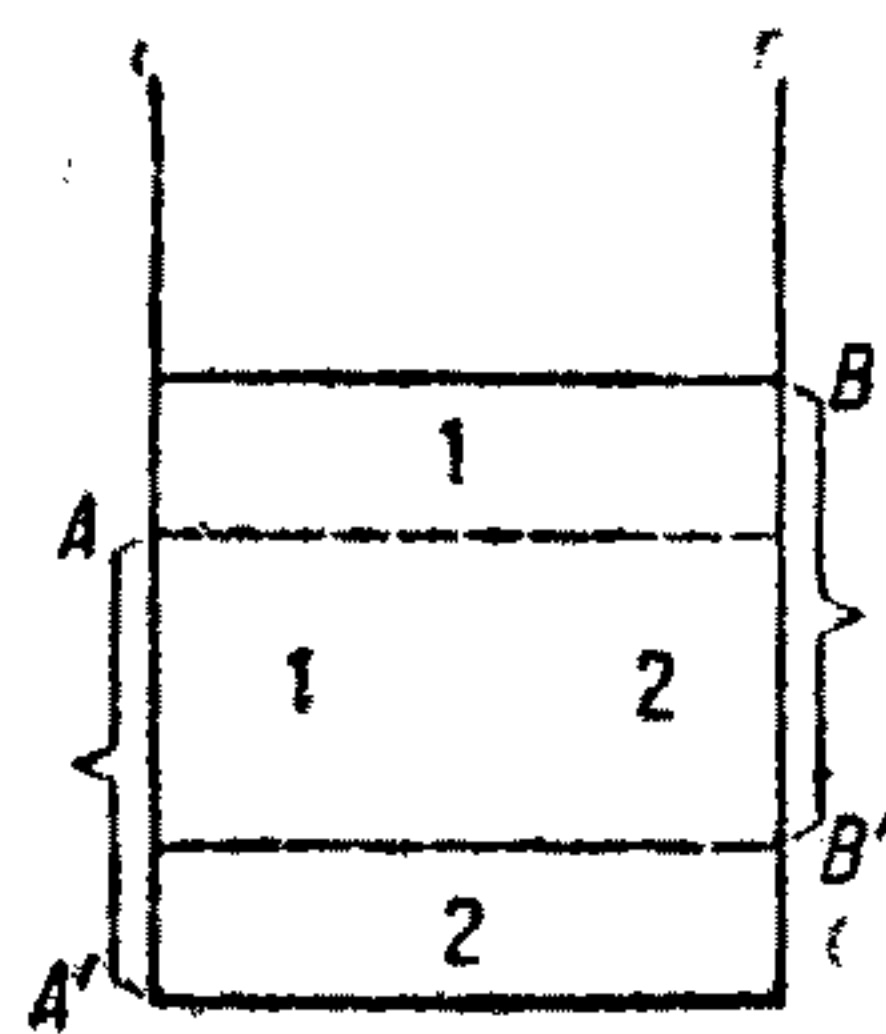


Рис. 5.

одного газа равна нулю, лежит поэтому за пределами точности измерения. Аналогичную ошибку делают, предполагая, что соль из раствора абсолютно не испаряется или не вымерзает, так как и это предположение, строго говоря, недопустимо (§ 73).

Воспользуемся теперь полупроницаемой перегородкой, чтобы с помощью самого простого бесконечно медленного изотермического обратимого процесса отделить составные части газовой смеси друг от друга. Рассмотрим следующий случай. В цилиндрическом сосуде (рис. 5) имеются четыре поршня; два поршня  $A$  и  $A'$  закреплены, два другие  $B$  и  $B'$  могут передвигаться, однако так, что расстояние  $BB'$  всегда остается равным расстоянию  $AA'$  (на рис. 5 это показано с помощью двух скобок).

Примем, что дно цилиндра  $A'$ , крышка  $B$  и его боковые стенки непроницаемы ни для какого вещества, поршни же  $A$  и  $B'$ , напротив, полупроницаемы; при этом  $A$  проницаемо только для газа 1, а  $B'$  — для газа 2. Из пространства над  $B$  воздух выкачан.

Пусть вначале поршень  $B$  примыкает вплотную к поршню  $A$ , а  $B'$ , следовательно, — вплотную к  $A'$ . Между  $A$  и  $B'$  находится смесь газов 1 и 2. Будем теперь поднимать поршень  $B$ , а вместе с ним и поршень  $B'$ , бесконечно медленно вверх. Газ 1 будет при этом вытекать в пространство, образуемое между  $B$  и  $A$ , газ 2 — в пространство между  $B'$  и  $A'$ . Когда  $B'$  достигнет  $A$ , оба газа окажутся полностью отделенными друг от друга.

Вычислим внешнюю работу, совершенную в течение этого процесса. Так как из верхнего пространства воздух удален, на

подвижный поршень  $B$  действует только давление газа 1, именно вверх, на другой же подвижный поршень  $B'$  — только парциальное давление газа 1 в смеси вниз, так как плотность и давление газа 2 по обе стороны  $B'$  одинаковы. Но оба эти, направленные противоположно друг другу, давления равны, потому что присутствие поршня  $A$  не оказывает никакого влияния на газ 1. Таким образом передвижение обоих прочно скрепленных друг с другом поршней  $B$  и  $B'$  происходит без всякой затраты внешней работы. Если поэтому температура, а вместе с ней и энергия системы, будет постоянной, то с окружающей средой не будет совершаться никакого теплообмена. Процесс, совершаемый бесконечно медленно, обратим; поэтому энтропия в начальном состоянии равна энтропии в конечном состоянии, другими словами, энтропия смеси газов равна сумме энтропий обоих газов, взятых в отдельности при той же самой температуре и в том же самом объеме, какой занимает смесь. Это положение легко обобщить для случая любого числа газов: энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий отдельных газов, когда каждый из них занимает при той же температуре объем всей смеси. Эта теорема была впервые установлена Гиббсом.

Энтропия отдельного газа с числом молей  $n_1$  при температуре  $T$  и давлении  $p$ , согласно уравнениям (109) и (96), равна:

$$n_1 \left( c_v \ln T + R \ln \frac{T}{p} + a_1 \right),$$

где постоянная  $a_1$  зависит только от природы газа, но (что здесь очень важно) не от числа молей  $n_1$ , так как энтропия при определенных  $T$  и  $p$  пропорциональна числу молей. Вместо этого выражения, согласно уравнению (55), можно написать также следующее:

$$n_1 (c_p \ln T - R \ln p + a_1), \quad (167a)$$

где  $c_p$ , равно как и  $c_v$ , относится не к грамму, а к молю. По теореме Гиббса, мы получаем отсюда для энтропии смеси газов следующее выражение:

$$S = \sum n_i (c_{p_i} \ln T - R \ln p_i + a_i), \quad (168)$$

если  $p_i$  обозначает парциальное давление газа  $i$  в смеси (§ 9).

Сумма всех парциальных давлений по уравнению (15) равна общему давлению смеси  $p$ , относятся же парциальные давления друг к другу, как числа молей  $n_1, n_2, n_3, \dots$ . Если обозначить поэтому концентрации отдельных газов в смеси через

$$c_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}, \quad c_2 = \frac{n_2}{\sum n_i}, \quad c_3 = \frac{n_3}{\sum n_i}, \quad \dots, \quad (169)$$

то мы будем иметь:

$$p_1 = c_1 p, \quad p_2 = c_2 p, \quad p_3 = c_3 p, \quad \dots,$$

и, согласно уравнению (168), энтропия смеси будет равна:

$$S = \sum n_i [c_{p_i} \ln T - R \ln (c_i p) + a_i]. \quad (170)$$

Получив выражение энтропии смеси, мы ответим на затронутый выше вопрос о том, является ли процесс диффузии необратимым.

Возьмем самый простой случай, когда два газа, с числами молей  $n_1$  и  $n_2$ , диффундируют друг в друга при постоянной температуре и постоянном давлении. Общий объем и общая энергия газов остаются при этом также постоянными.

Перед началом процесса энтропия системы равна, очевидно, сумме энтропий отдельных газов, т. е. по уравнению (167а):

$$n_1(c_{p_1} \ln T - R \ln p + a_1) + n_2(c_{p_2} \ln T - R \ln p + a_2).$$

По окончании диффузии энтропия смеси, согласно уравнению (170), равна:

$$n_1(c_{p_1} \ln T - R \ln(c_1 p) + a_1) + n_2(c_{p_2} \ln T - R \ln(c_2 p) + a_2).$$

Таким образом, изменение энтропии системы равно:

$$-n_1 R \ln c_1 - n_2 R \ln c_2. \quad (171)$$

Уравнение (169) позволяет заключить, что это — положительная величина. Таким образом, диффузия, подобно трению и теплопроводности, является необратимым процессом.

Мы видим одновременно, что увеличение энтропии, вызванное диффузией, зависит исключительно от чисел молей  $n_1$  и  $n_2$  диффундирующих газов, но совершенно не зависит от природы газов, например от их молярных весов. Таким образом в вопросе об увеличении энтропии не имеет никакого значения, насколько газы химически „сходны“. Это дает повод к следующему интересному рассуждению. Если взять оба газа совершенно тождественными, то увеличение энтропии, очевидно, равно нулю, так как при этом вообще не происходит никакого изменения состояния. Отсюда следует также, что химическое различие двух газов и вообще всяких двух веществ, не может быть представлено с помощью некоторой непрерывно изменяющейся величины; здесь можно, напротив, говорить только о прерывных соотношениях или о равенстве или о неравенстве, подобно тому, как это делают при сравнении двух целых чисел (ср. выше § 13).

С помощью найденных выражений энтропии [уравнение (170)], энергии [уравнение (160)] и объема [уравнение (166)], мы получаем из уравнения (118) для характеристической функции  $\Phi$  смеси идеальных газов следующее выражение:

$$\Phi = \sum n_i \left[ c_{p_i} \ln T - R \ln(c_i p) + a_i - c_{v_i} - \frac{b_i}{T} - R \right]$$

или, если обозначить для сокращения постоянную:

$$a_i - c_{v_i} - R = a_i' - c_{p_i} \quad (172)$$

через  $a_i'$ , а величину

$$c_{p_i} \ln T - \frac{b_i}{T} - R \ln p + a_i', \quad (173)$$

зависящую только от  $T$  и  $p$  и от природы газа, но не зависящую от числа молей, через  $\varphi_1$ , то

$$\Phi = \sum n_i (\varphi_i - R \ln c_i). \quad (174)$$

§ 71. Сделаем теперь в нашей теории принципиальный шаг вперед; этот шаг будет иметь большое практическое значение. Допустим именно, что выражения  $S$ ,  $U$ ,  $V$  и  $\Phi$ , полученные нами для смеси идеальных газов, будут справедливы и в том случае, когда числа молей  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , ... представляют собой не наперед заданные постоянные, а, напротив, изменяющиеся величины. В этом случае, следовательно, число компонент системы (§ 66)  $\alpha$  меньше числа образующих ее газов (числа различных видов молей). Если сделать это допущение, то из уравнения (174) можно будет вычислить характеристическую функцию  $\Phi$  для всех произвольно выбранных значений чисел молей, в том числе и для неустойчивых состояний; устойчивое состояние равновесия отличается от последних максимумом  $\Phi$ . Мы получаем, таким образом, метод, позволяющий однозначно определить физико-химическое равновесие системы. Если, например, в смеси газов возможен химический процесс, при котором числа молей  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , ... одновременно изменяются на  $\delta n_1$ ,  $\delta n_2$ ,  $\delta n_3$ , ..., то равновесие для этого процесса, согласно § 56, будет иметь место при условии, что для  $\delta T = 0$  и  $\delta p = 0$ , также и  $\delta \Phi = 0$  или, согласно уравнению (174):

$$\sum (\varphi_i - R \ln c_i) \delta n_i + \sum n_i \delta (\varphi_i - R \ln c_i) = 0. \quad (175)$$

Так как величины  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ , ... зависят только от  $T$  и  $p$ , то их вариации равны нулю. Далее мы имеем:

$$n_1 \delta \ln c_1 + n_2 \delta \ln c_2 + \dots = \frac{n_1}{c_1} \delta c_1 + \frac{n_2}{c_2} \delta c_2 + \dots,$$

что по уравнению (169) равно

$$\sum n_i \cdot (\delta c_1 + \delta c_2 + \dots) = \sum n_i \cdot \delta (c_1 + c_2 + \dots) = 0.$$

Условие равновесия приобретает поэтому следующий вид:

$$\sum (\varphi_i - R \ln c_i) \delta n_i = 0.$$

Так как в это уравнение входят только отношения вариаций  $\delta n_1$ , ..., то мы положим:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \dots; \quad (176)$$

при этом под  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , ... мы будем понимать числа молей веществ, образующихся или разрушающихся при рассматриваемом химическом превращении; это простые целые числа, положительные или отрицательные. Условие равновесия напишется теперь так:

$$\sum (\varphi_i - R \ln c_i) \nu_i = 0 \quad (177)$$

или

$$\nu_1 \ln c_1 + \nu_2 \ln c_2 + \dots = \frac{\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \dots}{R} = \ln K \quad (178)$$

Правая часть уравнения, т. е.  $\ln K$ , согласно уравнению (173), зависит только от  $T$  и  $p$ ; следовательно, уравнение (178) при заданных  $T$  и  $p$  дает определенное, характерное для состояния равновесия, соотношение между концентрациями различных видов молей. Этому соотношению можно придать такую форму:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \dots = K, \quad (179)$$

из которой видно, что при конечной температуре и конечном давлении ни одна из концентраций не может быть равна нулю, другими словами, что в газовой смеси всегда имеются налицо все вообще возможные виды молей, хотя бы и в очень незначительных количествах. Так, например, в водяном паре даже и при низких температурах всегда имеется некоторое количество гремучего газа (ср. ниже § 66).

Это обстоятельство в большинстве явлений не играет, конечно, никакой роли.

Зависимость константы равновесия  $K$  от температуры и давления, согласно уравнениям (178) и (173), выражается так:

$$K = \frac{Ae^{-\frac{B}{T}} T^C}{p^{\nu_1 + \nu_2 + \dots}}$$

или

$$\ln K = \ln A - \frac{B}{T} + C \ln T - (\nu_1 + \nu_2 + \dots) \ln p, \quad (180)$$

причем для сокращения здесь положено:

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 a_1' + \nu_2 a_2' + \dots &= R \ln A, \\ \nu_1 b_1 + \nu_2 b_2 + \dots &= RB, \\ \nu_1 c_{p_1} + \nu_2 c_{p_2} + \dots &= RC. \end{aligned} \right\} \quad (181)$$

Отсюда видно, что между величиной  $K$  и связанными с рассматриваемым химическим превращением тепловым эффектом и изменением объема имеется тесная связь.

Действительно, по уравнению (180), для некоторого изменения  $T$  и  $p$ :

$$d \ln K = \left( \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} \right) dT - (\nu_1 + \nu_2 + \dots) \frac{dp}{p}. \quad (182)$$

Но количество тепла, которое сообщается системе извне при каком-либо изобарном изменении состояния, согласно первому началу [уравнение (62)], выражается так:

$$Q = U' - U + p(V' - V).$$

Следовательно, при изотермически-изобарном превращении характеризующемся числами  $\nu$ , согласно уравнениям (167), (166) и (55):

$$T \sum \nu_1 c_{p_1} + \sum \nu_1 b_1 = R(CT + B) = r. \quad (183)$$

Для изменения объема, происходящего при этом же превращении, мы получим по уравнению (166):

$$\frac{RT}{p} (\nu_1 + \nu_2 + \dots) = v. \quad (184)$$

Сравнивая два последние уравнения с уравнением (182), получаем:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{R} \cdot \frac{r}{T^2} \quad (185)$$

и

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{1}{R} \frac{v}{T}. \quad (186)$$

Таким образом, измеряя теплоту превращения и соответствующее изменение объема, можно найти зависимость состояния равновесия от температуры и давления. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом ( $r=0$ ), то равновесие не зависит от температуры, если же при превращении не изменяется объем системы ( $v=0$ ), то равновесие не зависит от давления. Последнее легко видеть непосредственно из уравнения (180), потому что изменение объема пропорционально изменению общего числа молей.

§ 72. Функцию  $\Phi$ , характеристическую для термодинамического равновесия, можно определить и для всякой другой фазы, и притом тем же путем, что и для идеальной газообразной фазы. Для этого нужно, очевидно, найти выражения  $V$ ,  $U$  и  $S$  через  $T$  и  $p$  и через числа молей  $n_1, n_2, \dots$ . Как и можно было ожидать, здесь получаются довольно сложные выражения; они принимают сравнительно простую форму только в том случае, когда данная фаза представляет собой разведенный раствор, т. е. когда в фазе число молей одного определенного вида значительно превышает числа молей всех других видов. Рассмотрим подробнее этот случай. Назовем первое вещество, обладающее указанным отличительным свойством „растворителем“ и обозначим его число молей через  $n_0$ ; все остальные вещества мы будем называть „растворенными веществами“ с числами молей  $n_1, n_2, n_3, \dots$ ; согласно предположению,  $n_0$  очень велико по сравнению с суммой  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ . Вопрос о том, каково агрегатное состояние раствора, не играет в наших рассуждениях никакой роли: раствор может быть твердым, жидким или газообразным.

Большое упрощение, отличающее разведенный раствор, основывается на следующей математической теореме: если функция нескольких переменных конечна и непрерывна вместе со своими производными, то при малых значениях переменных она будет непременно линейной функцией этих переменных. Этой теоремой заранее определяется характер зависимости величин  $U$  и  $V$  от  $n_0, n_1, n_2, \dots$ . Физически это означает, что свойства разведенного раствора зависят, кроме взаимодействия молей растворителя друг с другом, еще лишь от взаимодействия молей раствори-

теля и молей растворенных веществ, но совсем не зависят от взаимодействия растворенных веществ, так как соответствующие величины являются малыми более высокого порядка по сравнению с первыми и вторыми. В этом можно убедиться следующим путем. Возьмем сперва энергию  $U$  раствора и найдем отношение  $U$  к  $n_0$ , т. е. к числу молей растворителя. Так как  $U$  есть однородная функция первой степени от чисел молей, то  $\frac{U}{n_0}$  останется неизменным, если мы изменим в одинаковом отношении все числа молей  $n_0, n_1, n_2, \dots$ ;  $\frac{U}{n_0}$  есть поэтому функция отношений  $\frac{n_1}{n_0}, \frac{n_2}{n_0}, \dots$ , а так как все эти отношения малы, то она есть их линейная функция:

$$\frac{U}{n_0} = u_0 + u_1 \frac{n_1}{n_0} + u_2 \frac{n_2}{n_0} + \dots,$$

причем величины  $u_0, u_1, u_2, \dots$  зависят не от чисел молей, а только лишь от температуры  $T$ , давления  $p$  и свойств веществ, находящихся в растворе, а именно:  $u_0$  зависит только от свойств растворителя,  $u_1$  — от свойств растворителя и первого растворенного вещества и т. д. Величина  $u_0$  соответствует, таким образом, взаимодействию молей растворителя между собой, величина  $u_1$  — взаимодействию между растворителем и первым растворенным веществом и т. д.

Совершенно аналогичные рассуждения справедливы и для объема  $V$  раствора. Мы можем написать поэтому:

$$\left. \begin{aligned} U &= n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots, \\ V &= n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (187)$$

Мы будем считать, — как делали это и для газообразной фазы, — что эти формулы справедливы не только в том случае, когда числа молей  $n$  представляют собой заданные постоянные величины, т. е. не только в состоянии термодинамического равновесия (ср. § 71). Это можно проверить соответствующими измерениями. Разбавим раствор, прибавив к нему изотермически-изобарным путем хотя бы один моль чистого растворителя. Последние уравнения позволяют тогда вычислить (в предположении, что числа  $n$  остаются постоянными) возникающий при разведении тепловой эффект и изменение объема.

Моль чистого растворителя, взятый при той же температуре и том же давлении, что и раствор, обладает объемом  $v_0$  и энергией  $u_0$ . После разведения объем раствора становится равным:

$$V' = (n_0 + 1)v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots,$$

энергия же:

$$U' = (n_0 + 1)u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots$$

Изменение объема при разведении мы получим, вычитая из конечного объема сумму первоначального объема  $V$  раствора

и объема моля чистого растворителя, т. е.:  $V' - (V + v_0)$ . Из предыдущих выражений следует, что оно равно нулю. Количество теплоты, поглощенной извне, равно, согласно первому началу [уравнение (62)]:

$$Q = U' - (U + u_0) + p [V' - (V + v_0)];$$

оно также равно нулю. Во всех этих рассуждениях мы предполагаем, что числа молей растворенных веществ  $n_1, n_2, \dots$  при разведении остаются неизменными, т. е. что при этом не происходит никаких химических превращений. Это позволяет высказать следующую теорему: разведенный раствор обладает тем свойством, что дальнейшее его разведение, протекающее без химического изменения растворенных веществ, уже не вызывает более ни заметного изменения объема, ни заметного теплового эффекта; всякое же изменение объема или всякий тепловой эффект, которые обнаруживает разведенный раствор при дальнейшем разведении, должны быть приписаны химическим превращениям растворенных веществ.

Перейдем теперь к вычислению энтропии  $S$  разведенного раствора в функции независимых-переменных  $T, p, n_0, n_1, n_2, \dots$ . Согласно уравнению (82), при постоянных числах молей  $n_0, n_1, n_2, \dots$ :

$$dS = \frac{dU + p dV}{T},$$

а согласно уравнению (187):

$$dS = n_0 \frac{du_0 + p dv_0}{T} + n_1 \frac{du_1 + p dv_1}{T} + n_2 \frac{du_2 + p dv_2}{T} + \dots$$

Так как величины  $u$  и  $v$  зависят теперь только от  $T$  и  $p$ , но не от  $n$ , то и каждый из коэффициентов при  $n_0, n_1, n_2, \dots$  в отдельности должен быть полным дифференциалом, т. е. должны существовать некоторые величины  $s$ , зависящие только от  $T$  и  $p$  и удовлетворяющие соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} ds_0 &= \frac{du_0 + p dv_0}{T}, \\ ds_1 &= \frac{du_1 + p dv_1}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (188)$$

Тогда

$$S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \dots + C, \quad (189)$$

причем постоянная интегрирования  $C$  не зависит от  $T$  и  $p$ , но может зависеть от чисел молей  $n$ . Если поэтому значение  $C$  известно для какого-нибудь частного значения температуры и частного значения давления, то оно должно быть и вместе с тем общим выражением  $C$  для любых температур и давлений.

Вычислим теперь  $C$ , как функцию  $n$ , для того частного случая, когда температура велика, а давление мало.

В каком бы агрегатном состоянии раствор вначале ни находился, при соответствующем повышении температуры и понижении давления он полностью перейдет в газообразное состояние. В действительности при этом будут, конечно, проис-



ходить изменения агрегатного состояния и изменения химического характера, т. е. фаза будет расщепляться, числа молей будут изменяться и т. д., так как в природе осуществимы только те состояния, которые сколько-нибудь близки к состояниям устойчивого равновесия. Мы предположим, однако, что все числа молей в течение процесса остаются неизменными и что вся система все время образует только одну фазу, так как только при таких условиях  $S$  сохраняет свое значение. Предположение это вполне законно, так как числа молей  $n$  являются, вместе с  $T$  и  $p$ , независимыми переменными, определяющими состояние данной системы [ср. замечание по поводу уравнения (187)].

Описанный процесс можно выполнить, конечно, только мысленно, так как он проходит через неустойчивые состояния; тем не менее его применению ничто здесь не препятствует, потому что приведенные выше выражения для  $V$ ,  $U$  и  $S$  справедливы не только для состояний устойчивого равновесия, но и для всех состояний, характеризующихся совершенно произвольными значениями независимых переменных  $T, p, n_0, n_1, n_2, \dots$ . Состояние устойчивого равновесия получается из этих общих состояний только как частный случай при особом условии, которое будет установлено ниже.

Так как всякая газообразная фаза, при достаточном повышении температуры и понижении давления, приобретает столь малую плотность, что ее можно рассматривать как смесь идеальных газов (конец § 17), то выражение энтропии (189) должно перейти при этом в выражение (170) (заметим, что моли первого рода мы обозначили индексом 0). Но при постоянных  $n$  это возможно лишь при том условии, что постоянная интегрирования  $C$  в уравнении (189) тождественна с аддитивным членом, не зависящим от  $T$  и  $p$ , в уравнении (170), т. е.:

$$C = -R(n_0 \ln c_0 + n_1 \ln c_1 + \dots), \quad (190)$$

причем концентрации:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \dots \quad (191)$$

Таким образом энтропия разведенного раствора при любой температуре и любом давлении по уравнению (189) равна:

$$S = n_0(s_0 - R \ln c_0) + n_1(s_1 - R \ln c_1) + \dots \quad (192)$$

Обозначим для сокращения величины, зависящие только от  $T$  и  $p$ , но не от чисел молей, через

$$\left. \begin{aligned} s_0 - \frac{u_0 + pv_0}{T} &= \varphi_0, \\ s_1 - \frac{u_1 + pv_1}{T} &= \varphi_1, \\ s_2 - \frac{u_2 + pv_2}{T} &= \varphi_2, \\ \dots & \dots \end{aligned} \right\} \quad (193)$$

тогда окончательно для характеристической функции  $\Phi$  раствора из уравнений (118), (192) и (187) мы получим такое выражение:

$$\Phi = n_0(\varphi_0 - R \ln c_0) + n_1(\varphi_1 - R \ln c_1) + \dots \quad (194)$$

Этим выражением и определяются термодинамические свойства раствора.

§ 73. Перейдем теперь к определению условий равновесия системы, состоящей из произвольного числа фаз. Что касается обозначений, то различные компоненты одной и той же фазы мы будем отличать числовыми индексами, поставленными снизу, различные же фазы — штрихами вверху. Первую фазу, ради простоты, мы оставим совсем без штриха. Всю систему можно будет представить при этом символически так:

$$n_0\mu_0, n_1\mu_1, n_2\mu_2, \dots | n_0'\mu_0', n_1'\mu_1', n_2'\mu_2', \dots | n_0''\mu_0'', n_1''\mu_1'', n_2''\mu_2'', \dots \quad (195)$$

Числа молей здесь обозначены через  $n$ , молярные веса — через  $\mu$ ; различные фазы отделены друг от друга вертикальными чертами. В общих формулах суммирование по различным компонентам одной и той же фазы мы будем указывать непосредственно выписыванием всех отдельных слагаемых, суммирование же по различным фазам, напротив, знаком  $\Sigma$ .

Чтобы применить полученные выше формулы, мы будем предполагать, что каждая фаза представляет собой или смесь идеальных газов или разведенный раствор. Последнее можно отнести, в частности, и к тому случаю, когда фаза содержит только одно вещество, например, когда она представляет собой химически однородный осадок, выпавший из раствора. Действительно, чистое вещество можно рассматривать как разведенный раствор, в котором концентрации всех растворенных веществ равны нулю.

Положим, что в системе (195) возможно изобарно-изотермическое изменение, при котором числа молей  $n_0, n_1, n_2, \dots, n_0', n_1', n_2', \dots$  одновременно изменяются на  $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2, \dots, \delta n_0', \delta n_1', \delta n_2', \dots$ . Согласно § 56, равновесие относительно этого изменения, при постоянных  $T$  и  $p$ , будет существовать при условии, что  $\delta\Phi = 0$  или, по уравнению (194):

$$\begin{aligned} & \Sigma(\varphi_0 - R \ln c_0)\delta n_0 + (\varphi_1 - R \ln c_1)\delta n_1 + \dots \\ & \dots + \Sigma n_0\delta(\varphi_0 - R \ln c_0) + n_1\delta(\varphi_1 - R \ln c_1) + \dots = 0. \end{aligned}$$

Суммирование  $\Sigma$  распространено здесь на все фазы системы. Второй ряд в этом уравнении тождественно обращается в нуль по тем же причинам, что и в § 71 для одной газообразной фазы. Если мы снова определим рассматриваемое превращение отношениями простых целых чисел:

$$\begin{aligned} \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n_0' : \delta n_1' : \delta n_2' : \dots &= \\ &= \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu_0' : \nu_1' : \nu_2' : \dots \end{aligned} \quad (196)$$

то условие равновесия примет следующий вид:

$$\sum (\varphi_0 - R \ln c_0) \nu_0 + (\varphi_1 - R \ln c_1) \nu_1 + \dots = 0$$

или

$$\sum \nu_0 \ln c_0 + \nu_1 \ln c_1 + \dots = \frac{1}{R} \sum \nu_0 \varphi_0 + \nu_1 \varphi_1 + \dots = \ln K. \quad (197)$$

Константа равновесия  $K$  зависит, подобно величинам  $\varphi$ , только от температуры, давления и свойств отдельных веществ, но не от чисел молей. Зависимость  $K$  от  $T$  и  $p$  получается из ее определения:

$$d \ln K = \frac{1}{R} \sum \nu_0 d\varphi_0 + \nu_1 d\varphi_1 + \dots \quad (198)$$

Согласно же уравнению (193):

$$d\varphi_0 = ds_0 - \frac{du_0 + p dv_0 + v_0 dp}{T} + \frac{u_0 + pv_0}{T^2} dT,$$

а принимая во внимание уравнение (188):

$$d\varphi_0 = -\frac{v_0 dp}{T} + \frac{u_0 + pv_0}{T^2} dT.$$

Точно так же:

$$d\varphi_1 = -\frac{v_1 dp}{T} + \frac{u_1 + pv_1}{T^2} dT.$$

Следовательно, если подставить в уравнение (198) выражения  $d\varphi$ :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \sum (\nu_0 u_0 + \nu_1 u_1 + \dots) + p (\nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \dots),$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \sum \nu_0 v_0 + \nu_1 v_1 + \dots$$

Но суммы  $\sum$ , распространенные на все фазы, согласно уравнению (187), означают здесь не что иное, как тепловой эффект  $r$  [см. уравнение (62)] и изменение объема системы  $v$ , происходящие при рассматриваемом изобарно-изотермическом изменении, характеризующемся числами  $\nu$ . Мы имеем поэтому:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{r}{RT^2}, \quad (199)$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{v}{RT}, \quad (200)$$

т. е. те же самые соотношения (185) и (186), какие мы нашли выше для смеси идеальных газов.

Исключая  $K$  из обоих последних уравнений, мы получаем общее соотношение между тепловым эффектом  $r$  и изменением объема  $v$ :

$$\frac{\partial r}{\partial p} = v - T \frac{\partial v}{\partial T}; \quad (201)$$

его можно вывести и непосредственно из уравнения (122).

С помощью уравнения (197) для всякой термодинамической системы получается столько условий равновесия, сколько в ней возможно различных видов изменений; константа равновесия для каждого случая имеет, конечно, особое значение. Это вполне соответствует требованиям правила фаз Гиббса, так как число различных видов молей данной фазы следует строго отличать от числа ее независимых составных частей (компонент) (§ 66). Хотя оба эти числа и определяют массу и химические свойства фазы, но первое делает это совершенно общим образом, второе же — только при условии, что фаза находится в термодинамическом равновесии. Поэтому в правиле фаз Гиббса, как мы видели в § 68, фигурирует только это второе число. Прибавление нового рода молей увеличивает число переменных, но зато настолько же при этом увеличивается и число возможных химических превращений, а вместе с ними и число условий равновесия.

Уравнение (197) показывает далее, что при равновесии все вообще возможные в системе виды молей должны входить в состав каждой отдельной фазы в конечных концентрациях, иначе соответствующий логарифм получил бы бесконечное отрицательное значение. Например, в твердом осадке, выпавшем из водного раствора, всегда должны встречаться молекулы воды, а из раствора соли некоторое количество соли всегда должно испариться. Такое странное на первый взгляд заключение подтверждается, однако, с самых различных сторон. Это можно видеть, например, из того, что ни газ, ни жидкость, ни твердое тело не могут быть полностью освобождены от последних следов растворенных в них посторонних веществ. Отсюда же следует, что не может существовать абсолютно полупроницаемых перегородок (ср. § 70). Все это, конечно, не должно мешать нам приписывать концентрации растворенного вещества произвольно малое значение.

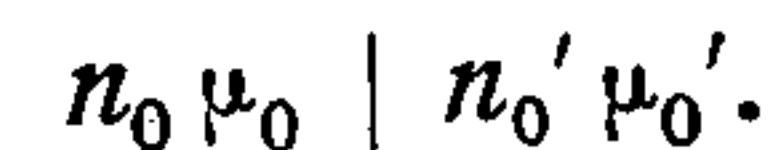
Во всех предыдущих рассуждениях предполагалось, что константа равновесия  $K$ , зависящая только от температуры и давления, имеет некоторое конечное значение. В том случае, когда температура  $T$  приближается к абсолютному нулю, а тепловой эффект рассматриваемого превращения  $r$  сохраняет при этом конечную величину,  $\ln K$ , согласно уравнению (199), стремится к  $\pm \infty$ , в зависимости от знака чисел  $\nu$ , указывающего направление реакции. Из уравнения (197) следует тогда, что при абсолютном нуле температуры реакция протекает сполна. Концентрации распадающихся веществ становятся при этом равными нулю.

Последний результат совпадает с общим заключением, полученным в § 57, что при низких температурах справедлив принцип Бергго, согласно которому химическое превращение протекает всегда в направлении наибольшего выделения тепла, следовательно до полного исчезновения всех родов молей, более богатых энергией.

§ 74. Рассмотрим еще некоторые особенно интересные применения уравнения (197), выражающего условие равновесия. Мы возьмем сначала случай одной компоненты в двух агрегатных

состояниях, уже разобранный в предыдущей главе. Это даст возможность отчетливо проследить особенности применяемого здесь метода.

Рассматриваемая система состоит, таким образом, из двух фаз, например: жидкой фазы и газообразной или твердой. Согласно (195), она может быть представлена символически так:



Каждая фаза может содержать только один вид молей; в обеих же фазах моли вовсе не должны быть одинаковыми.

Если один моль жидкого вещества испаряется или, соответственно, отвердевает, то в нашем обозначении:

$$\nu_0 = -1, \nu_0' = \frac{\mu_0}{\mu_0'},$$

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0} = 1, c_0' = \frac{n_0'}{n_0'} = 1;$$

следовательно, условие равновесия (197) запишется так:

$$0 = \ln K = -\varphi_0 + \frac{\mu_0}{\mu_0'} \varphi_0'. \quad (202)$$

Так как  $K$  зависит только от  $T$  и  $p$ , то это уравнение выражает определенное соотношение, существующее между  $p$  и  $T$ , а именно — закон зависимости давления испарения и, соответственно — давления плавления от температуры, и наоборот. Чтобы выяснить характер этого закона, обратимся к зависимости величины  $K$  от  $p$  и  $T$ . Образуя полный дифференциал от последнего уравнения, мы получим:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} dT + \frac{\partial \ln K}{\partial p} dp = 0$$

или, согласно уравнениям (199) и (200):

$$\frac{r}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp = 0.$$

Но изменение объема системы при рассматриваемом превращении, в наших обозначениях, равно:

$$v = \nu_0 v_0 + \nu_0' v_0' = \frac{\mu_0}{\mu_0'} v_0' - v_0,$$

следовательно:

$$r = T \left( \frac{\mu_0}{\mu_0'} v_0' - v_0 \right) \frac{dp}{dT}$$

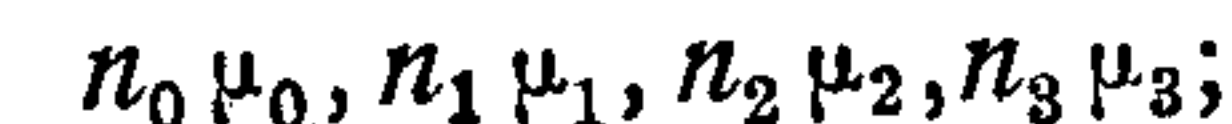
или, относя к единице массы:

$$\frac{r}{\mu_0} = T \left( \frac{v_0'}{\mu_0'} - \frac{v_0}{\mu_0} \right) \frac{dp}{dT}$$

— соотношение, совпадающее с формулой Карно-Клапейрона (143).

§ 75. Две компоненты в одной фазе. По правилу фаз, кроме давления и температуры, в этом случае можно произвольно выбрать еще одну переменную. В качестве ее можно, например, взять количество растворенного вещества, содержащегося в одном литре раствора. Тогда в состоянии равновесия концентрация каждого отдельного рода молей будет вполне определенной, совершенно независимо от того, возникли ли эти моли в результате диссоциации или ассоциации, образования гидрата или путем гидролиза. Рассмотрим простой случай электролитической диссоциации какого-либо бинарного электролита, например: случай раствора уксусной кислоты в воде. Чтобы мы могли применить к этому случаю развитую нами теорию, электролит должен быть слабым; благодаря этому в выражении энергии и объема раствора можно пренебречь членами, зависящими от взаимодействий между ионами, обусловленных их зарядами. Уравнения (187) справедливы, действительно, только при этом условии.

Рассматриваемая система изобразится символически так:



$n_1$  обозначает число недиссоциированных,  $n_2 = n_3$  — число диссоциированных молей. Общее число молей равно:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3$$

(почти равно  $n_0$ ).

Концентрации:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = c_3 = \frac{n_2}{n}.$$

Рассматриваемое превращение заключается в диссоциации одного растворенного моля; таким образом:

$$\nu_0 = 0, \nu_1 = -1, \nu_2 = \nu_3 = 1.$$

Отсюда в состоянии равновесия, согласно уравнению (197):

$$-\ln c_1 + 2 \ln c_2 = \ln K$$

или

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K; \quad (203)$$

это есть закон разведения бинарных электролитов, высказанный впервые Оствальдом.

§ 76. Две компоненты в двух фазах. В этом случае состояние равновесия определяется по правилу фаз двумя переменными, например: температурой и давлением или концентрацией одной фазы и температурой или давлением. Чтобы лучше познакомиться со всеми относящимися к этой обширной области явлениями, целесообразно рассмотреть сначала тот частный случай, когда вторая фаза содержит в заметном количестве только одну компоненту. Однако и здесь можно различать два случая в зависимости от того, является ли компонента, образующая вторую фазу, в первой фазе растворенным веществом или растворите-

лем. Рассмотрим эти последние два частных случая по порядку, взяв сначала тот, когда компонента, образующая вторую фазу, является в первой фазе растворенным веществом. Примером такой системы может служить поглощение какого-либо газа, например углекислоты, жидкостью, обладающей весьма малой упругостью пара (вода при низкой температуре). Такой системе, согласно (195), соответствует следующий символ:

$$n_0 \mu_0, n_1 \mu_1 \mid n'_0 \mu'_0.$$

Мы допускаем при этом, что моль растворенного вещества может быть целым кратным свободного газообразного моля  $\mu'_0$ . Концентрации отдельных веществ в обеих фазах системы будут равны:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad c'_0 = \frac{n'_0}{n'_0} = 1.$$

Рассматриваемое превращение состоит в испарении одного моля рассмотренного вещества из раствора; таким образом:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu'_0 = \frac{\mu_1}{\mu'_0}.$$

Поэтому условие равновесия (197):

$$\nu_0 \ln c_0 + \nu_1 \ln c_1 + \nu'_0 \ln c'_0 = \ln K$$

примет для нашего случая такой вид:

$$-\ln c_1 = \ln K, \quad (204)$$

т. е. концентрация  $c_1$  газа в растворе вполне определяется температурой и давлением, так как этими величинами вполне определяется значение  $K$ . Зависимость концентрации от давления и температуры можно получить, подставляя последнее уравнение в уравнения (199) и (200). Отсюда следует, что

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{r}{T^2}, \quad (205)$$

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial p} = \frac{1}{R} \frac{v}{T}, \quad (206)$$

где  $r$  есть количество тепла, полученное извне при изобарно-изотермическом испарении одного моля из жидкости, а  $v$  — происходящее при этом увеличение объема. Но так как  $v$  приближенно представляет объем  $\nu'_0 = \frac{\mu_1}{\mu'_0}$ , занимаемый одним молем в газообразном состоянии, то, согласно уравнению (96), можно принять, что

$$v = \frac{\mu_1}{\mu'_0} \frac{RT}{p}.$$

Уравнение (206) дает тогда:

$$\frac{\partial \ln c_1}{\partial p} = \frac{\mu_1}{\mu'_0} \cdot \frac{1}{p}.$$

Интегрируя его, получаем:

$$c_1 = C \cdot p^{\frac{\mu_1}{\mu'_0}}, \quad (207)$$

т. е. концентрация растворенного газа пропорциональна давлению в степени, равной степени ассоциации молей газа в жидкости. Если бы оказалось, что количество растворенного газа пропорционально давлению, как это имеет место при поглощении углекислоты водой (закон Бунзена-Роско), то это значило бы, что моли углекислоты, растворенной в воде, идентичны с молями газообразной углекислоты.

Коэффициент пропорциональности  $C$ , служащий мерой растворимости газа в жидкости, зависит от температуры; эту зависимость можно получить из уравнения (205), комбинируя его с уравнением (207):

$$\frac{\partial \ln C}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{r}{T^2}; \quad (208)$$

это уравнение показывает, что когда испарение газа из раствора сопровождается притоком тепла извне (пример — углекислый газ в воде), т. е.  $r > 0$ , — растворимость газа с повышением температуры уменьшается. Зная зависимость  $C$  от температуры, можно, наоборот, вычислить тепловой эффект, сопровождающий поглощение газа.

§ 77. Компонента, образующая вторую фазу, является в первой фазе растворителем. Этот случай осуществляется тогда, когда из раствора, агрегатное состояние которого может быть совершенно произвольным, выделяется, благодаря замерзанию, испарению, таянию или возгонке, чистый растворитель в другом агрегатном состоянии. Общее выражение для подобной системы, согласно (195), будет иметь следующий вид:

$$n_0 \mu_0, n_1 \mu_1, n_2 \mu_2, n_3 \mu_3, \dots \mid n'_0 \mu'_0,$$

причем вопрос о характере и числе родов молей, образуемых растворенным веществом в растворе, остается открытым. Открытым остается и вопрос о том, одинаковы или нет молярные веса растворителя в обеих фазах. Сумма всех чисел молей в растворе равна:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \dots \text{ (почти равно } n_0 \text{)}.$$

Концентрации отдельных родов молей:

$$c_0 = \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \dots, \quad c'_0 = \frac{n'_0}{n'_0} = 1.$$

Возможное превращение состоит здесь в переходе одного моля растворителя из первой фазы во вторую; таким образом:

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \dots, \quad \nu'_0 = \frac{\mu_0}{\mu'_0}.$$

В состоянии равновесия, согласно уравнению (197), должно удовлетворяться условие:

$$-\ln \frac{n_0}{n} = \ln \frac{n}{n_0} = \ln K.$$

Но

$$\frac{n}{n_0} = 1 + \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

следовательно, так как дробь в правой части очень мала:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} = \ln K. \quad (209)$$

Согласно общему определению, выраженному уравнением (197), мы имеем здесь:

$$\ln K = \frac{1}{R} (\nu_0 \varphi_0 + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \dots + \nu_0' \varphi_0'),$$

откуда, принимая во внимание значения  $\nu$ , получаем:

$$\frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0} = \frac{1}{R} \left( \frac{\mu_0}{\mu_0'} \varphi_0' - \varphi_0 \right) = \ln K. \quad (210)$$

Это уравнение показывает, что  $\ln K$  также очень мал.

Если сравнить это условие равновесия с соответствующим условием [уравнение (202)] для чистого растворителя, то становится ясным, что наличие в растворе молей  $n_1, n_2, n_3, \dots$  вызывает отклонение от той зависимости между температурой и давлением, которая имеет место для чистого растворителя. Это отклонение зависит, однако, лишь от общего числа молей растворенных веществ, но не от их природы. Чтобы формулировать это соответствующим образом, можно воспользоваться в качестве независимой переменной или  $p$ , или  $T$ . В первом случае мы скажем так: при данном определенном давлении  $p$  температура кипения (замерзания) раствора  $T$  отличается от соответствующей температуры для чистого растворителя; во втором случае — при данной определенной температуре  $T$  давление пара раствора (давление замерзания)  $p$  отличается от давления пара (давления замерзания) чистого растворителя. Вычислим эти отклонения в обоих случаях.

Если  $T_0$  есть температура кипения или замерзания чистого растворителя под давлением  $p$ , то по уравнению (202):

$$(\ln K)_{T_0} = 0.$$

Вычитая это уравнение из уравнения (210), получаем:

$$(\ln K)_T - (\ln K)_{T_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

а так как  $T$  отличается от  $T_0$  очень незначительно, то, воспользовавшись разложением в ряд Тейлора и ограничившись одним членом, мы можем написать с помощью уравнения (199):

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} (T - T_0) = \frac{r}{RT^2} (T - T_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0},$$

откуда следует, что

$$T - T_0 = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \cdot \frac{RT^2}{r}. \quad (211)$$

Но это есть закон повышения температуры кипения (или понижения температуры замерзания) вант-Гоффа. В случае замерзания  $r$ , — количество теплоты, поглощенное извне при замерзании одного моля жидкости, — отрицательно. Так как в полученной формуле величины  $n_0$  и  $r$  встречаются только перемноженными, то она не позволяет определить ни числа молей  $n_0$ , ни мольного веса растворителя  $\mu_0$ . Если  $r$  выражено в калориях, то  $R$ , по уравнению (57), надо принять равным 1,983.

В случае испарения одного литра воды под атмосферным давлением  $n_0 r$  равно приблизительно  $1000 \cdot 539$  кал,  $T = 373$ . Таким образом для повышения температуры кипения разведенного водного раствора мы получаем:

$$T - T_0 = 0,51^\circ \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \dots). \quad (212)$$

Далее для случая замерзания литра воды под атмосферным давлением приближенно  $n_0 r = -1000 \cdot 80$  кал,  $T = 273$ , откуда понижение температуры замерзания разведенного водного раствора выразится так:

$$T_0 - T = 1,85^\circ \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \dots). \quad (213)$$

Пусть теперь  $p_0$  есть давление пара чистого растворителя при температуре  $T$ , тогда по уравнению (202):

$$(\ln K)_{p_0} = 0.$$

Вычитая это уравнение из уравнения (210), получаем:

$$(\ln K)_p - (\ln K)_{p_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}.$$

Так как  $p$  отличается от  $p_0$  очень незначительно, то, воспользовавшись уравнением (200), мы можем написать:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} (p - p_0) = -\frac{v}{RT} (p - p_0) = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}.$$

Если мы примем  $v$  — увеличение объема системы при изобарно-изотермическом испарении одного моля жидкости — равным объему образующегося при этом моля газа, т. е.

$$v = \frac{\mu_0}{\mu_0'} \frac{RT}{p},$$

то получим из предыдущего уравнения следующее соотношение:

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{\mu_0'}{\mu_0} \cdot \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0}. \quad (214)$$

Это есть закон относительного понижения давления пара раствора, также полученный вант-Гоффом. Так как  $n_0$  и  $\mu_0$  встречаются здесь только перемноженными, то эта формула не позво-

ляет ничего узнать относительно мольного веса жидкого растворителя.

Иногда это соотношение можно встретить в такой формулировке: относительное понижение давления пара раствора равно отношению общего числа растворенных молей  $n_1 + n_2 + \dots$  к числу молей растворителя  $n_0$  или, что для разведенных растворов то же самое, к числу всех молей  $n$  раствора. Легко, однако, видеть, что такая формулировка верна только в том случае, когда  $\mu_0' = \mu_0$ , т. е. когда моли растворителя в растворе и в паре одинаковы. В общем случае это не имеет места; примером может служить вода.

Каждое из соотношений, только что полученных нами для температуры кипения, температуры замерзания и давления пара разведенного раствора, дает, таким образом, метод определения общего числа молей, содержащихся в растворе посторонних веществ. Если бы числа, найденные путем подобных измерений, не совпали с теми, которые вычислены из процентного содержания раствора в предположении нормального мольного веса растворенных веществ, то, согласно развитой здесь теории, в растворе должно иметь место химическое изменение молей путем диссоциации, ассоциации и т. п. Каков характер этих изменений, происходит ли при этом в растворе электролитическая или электрически нейтральная диссоциация, из этой теории заключить, конечно, нельзя. Тем не менее указанный общий результат следует рассматривать как доказательство успешности термодинамических методов, так как они привели описанным здесь путем к заключению о том, что в водных растворах солей и кислот происходит диссоциация, совершенно независимо от теории электролитической диссоциации Аррениуса.

§ 78. Каждая из фаз содержит обе компоненты в заметных количествах. Если при испарении или замерзании раствора одновременно испаряется или замерзает и растворенное вещество, то закономерности, установленные в предыдущих параграфах, испытывают некоторое изменение, которое мы сейчас и исследуем. Обозначить систему схематически мы можем в этом случае так:

$$n_0 \mu_0, n_1 \mu_1, n_2 \mu_2, \dots, \quad | \quad n_0' \mu_0', n_1' \mu_1', n_2' \mu_2', \dots,$$

причем индекс 0, как и прежде, относится к чистому растворителю, а остальные индексы — к различным родам молей растворенных веществ. Если провести вычисление в остальном совершенно так же, как и выше, то вместо уравнения (210) получится следующее:

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0} \frac{\mu_0}{\mu_0'} \cdot \frac{n_1' + n_2' + \dots}{n_0'} = \ln K; \quad (215)$$

для повышения же температуры кипения, вместо уравнения (211), уравнение:

$$T - T_0 = \left( \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_0 \mu_0} - \frac{n_1' + n_2' + \dots}{n_0' \mu_0'} \right) \cdot \frac{\mu_0 RT^2}{r}. \quad (216)$$

$r$  — здесь тепловой эффект при изобарно-изотермическом испарении одного моля растворителя, следовательно  $\frac{r}{\mu_0'}$  — тот же эффект, отнесенный к единице массы.

Мы вновь замечаем, что в полученную формулу входит только масса растворителя в каждой из обеих фаз, а не его мольный вес или число молей; напротив, для растворенного вещества, в отношении влияния на температуру кипения, характерно число его молей. В остальном эта формула представляет собой обобщение закона вант-Гоффа, в котором вместо числа молей, растворенных в жидкости, т. е. величины  $(n_1 + n_2 + \dots)$ , фигурирует разность чисел молей, растворенных в единице объема жидкости и в единице объема пара. Поэтому в зависимости от того, где — в жидкости или в паре — на единицу массы приходится больше растворенных молей, у раствора получается повышение или понижение температуры кипения. В предельном случае, когда обе величины равны, т. е. когда раствор кипит при „постоянной“ температуре, изменение температуры кипения равно нулю. Соответствующие положения справедливы также, конечно, для изменения давления пара и для изменения температуры замерзания. Растворам, кипящим при постоянной температуре, соответствуют „эвтектические сплавы“, состав которых не меняется при плавлении. Они обладают, таким образом, независимой от концентрации точкой плавления.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

### ГЛАВА I

#### ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ

§ 79. Мы могли заметить, что во всех исследованиях, которые были предприняты в первой части этой книги, время не играло никакой роли. Это было связано с тем, что в этих исследованиях нас всегда интересовало только направление определенного, протекающего в природе изменения, но не его скорость. Теперь мы, напротив, обратимся к изучению того, как необратимые процессы протекают во времени; в случае обратимых процессов этот вопрос не мог даже и возникнуть, так как они имеют идеальный характер и протекают бесконечно медленно (§ 25).

К числу необратимых процессов принадлежат трение, теплопроводность и диффузия. Для всех этих процессов справедливы, в известном смысле, аналогичные закономерности. Мы возьмем из этих процессов наиболее простой, именно теплопроводность. Мы должны будем, следовательно, рассмотреть, как изменяется с течением времени температура в различных точках покоящегося однородного, неравномерно нагретого твердого тела. Так как процессы движения мы здесь не рассматриваем, то мы можем пренебречь и вызываемыми температурой изменениями плотности, а следовательно, и объема тела.

Процесс теплопроводности заключается в переносе энергии, происходящем благодаря взаимодействию смежных элементов тела, находящихся при различной температуре. Величиной, доступной измерению при изучении процесса теплопроводности, является температура  $T$ ; ее следует рассматривать как функцию координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и времени  $t$ . Чтобы вывести основной закон, который позволял бы в каждом отдельном случае найти эту функцию, необходимо воспользоваться обоими началами термодинамики. Прибегнем прежде всего к первому началу.

Согласно первому началу, изменение энергии  $E$  какой-нибудь произвольно взятой части тела, происходящее за время  $dt$ , определяется исключительно воздействиями, которые производятся за это время на тело извне (§ 18). Но здесь эти воздействия имеют исключительно термический характер, так как механические и электромагнитные воздействия нами были заранее исклю-

чены; поэтому результат их сводится к тому количеству тепла  $Q$ , которое было сообщено данной части тела за время  $dt$  путем теплопроводности извне.

Приток тепла ко всякой части тела может происходить только через ее поверхность. Он складывается, таким образом, из количеств тепла, поступающих внутрь данной части тела через все отдельные элементы  $d\sigma$  ее поверхности. Мы можем поэтому представить каждое такое количество тепла выражением  $q, d\sigma dt$ , понимая под  $\nu$  нормаль к  $d\sigma$ , направленную внутрь рассматриваемой части тела, а под  $q$ , — некоторую конечную величину. Если применить принцип энергии к части тела, взятой в форме бесконечно малого тетраэдра, то можно доказать совершенно так же, как это было сделано в 3, § 4 для потока электромагнитной энергии, что  $q$  есть некоторый вектор, „плотность теплового потока“ или „вектор теплопроводности“. В применении к произвольной части тела принцип энергии гласит следующее:

$$\frac{\partial E}{\partial t} dt = dt \int cD \frac{\partial T}{\partial t} \cdot d\tau = dt \int q, d\sigma, \quad (217)$$

где  $d\tau$  обозначает элемент объема,  $D$  — плотность, следовательно  $D d\tau$  — элемент массы, а  $c$  — удельную теплоемкость при постоянном объеме (§ 20), которую мы будем считать постоянной.

Если преобразовать интеграл, распространенный по поверхности, согласно 2 (78), в интеграл, распространенный по объему:

$$\int (q_x \cos \nu x + q_y \cos \nu y + q_z \cos \nu z) d\sigma = - \int \operatorname{div} q \cdot d\tau,$$

то уравнение (217) можно будет написать так:

$$\int \left( cD \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} q \right) d\tau = 0.$$

Если взять теперь бесконечно малую часть тела, так что ее объем сведется к одному элементу  $d\tau$ , то мы получим в качестве выражения первого начала следующее соотношение:

$$cD \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} q = 0. \quad (218)$$

Это соотношение справедливо для всякого места тела и для каждого момента времени.

§ 80. Чтобы применить к какой-нибудь части тела второе начало, возьмем неравенство § 53, справедливое для всякого вообще необратимого процесса:

$$dS + dS_a > 0. \quad (219)$$

Здесь  $dS$  есть изменение энтропии этой части тела, равное сумме изменений энтропии всех ее элементов массы  $Dd\tau$ . Так как изменения объема нами во внимание не принимаются, то изменение энтропии элемента  $Dd\tau$ , согласно уравнению (82), будет равно изменению его энергии, деленному на его температуру; таким образом:

$$dS = \int \frac{1}{T} \cdot cD \frac{\partial T}{\partial t} \cdot d\tau \cdot dt. \quad (220)$$

В свою очередь  $dS_a$  есть изменение энтропии окружающих частей тела. Но изменение энтропии какого-либо тела, как это мы видели в § 52 на примере резервуаров теплоты, равно отношению теплоты, сообщенной телу извне, к температуре тела. Таким образом изменение энтропии одной какой-нибудь части тела, принадлежащей к числу окружающих рассматриваемую и лежащей на внешней стороне элемента поверхности  $d\sigma$  последней, равно:

$$-\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot d\sigma dt,$$

потому что  $\mathbf{q} \cdot d\sigma dt$  и есть количество тепла, поглощаемое этой частью за время  $dt$ . Для изменения энтропии всех окружающих частей это дает:

$$dS_a = -dt \int \frac{\mathbf{q}}{T} d\sigma.$$

Подставляя оба найденные выражения в уравнение (219), получаем:

$$\int \frac{cD}{T} \frac{\partial T}{\partial t} d\tau - \int \frac{\mathbf{q}}{T} d\sigma > 0$$

или, преобразуя, как и выше, интеграл по поверхности в интеграл по объему и применяя затем результат к бесконечно малой части тела:

$$\frac{cD}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{q}}{T} \right) > 0. \quad (221)$$

Это соотношение, являющееся выражением второго начала, справедливо для всякого места тела и для каждого момента времени.

Если мы развернем выражение дивергенции в уравнении (221).

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{q}}{T} \right) &= \frac{\partial \frac{q_x}{T}}{\partial x} + \frac{\partial \frac{q_y}{T}}{\partial y} + \frac{\partial \frac{q_z}{T}}{\partial z} = \\ &= \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{q} - \frac{1}{T^2} (\mathbf{q} \cdot \operatorname{grad} T), \end{aligned}$$

то, подставляя результат снова в уравнение (221) и пользуясь уравнением (218) первого начала, получим, как выражение требований второго начала, следующее неравенство:

$$\mathbf{q} \cdot \operatorname{grad} T < 0. \quad (222)$$

Никаких дальнейших заключений вывести из второго начала нельзя. Аналогичное соотношение можно установить и для всякого другого необратимого процесса, например для диффузии.

§ 81. Чтобы получить теперь дифференциальное уравнение теплопроводности, необходимо, основываясь на каком-либо правдоподобном физическом предположении, установить количественное соотношение между векторами  $\mathbf{q}$  и  $\operatorname{grad} T$ , которое дополнило бы неравенство (222) точным уравнением. Для изотропных веществ, рассмотрением которых мы в дальнейшем только и ограничимся, такое предположение найти очень легко.

Действительно, так как в изотропном веществе нет никаких преимущественных направлений, то не остается ничего другого, как принять оба вектора  $\mathbf{q}$  и  $\operatorname{grad} T$  пропорциональными друг другу, т. е. положить:

$$\mathbf{q} = -\kappa \operatorname{grad} T. \quad (223)$$

Неравенство (222) тождественно удовлетворяется этим соотношением, если принять постоянную  $\kappa$ , так называемый коэффициент теплопроводности вещества, положительной.

Подставляя выражение  $\mathbf{q}$  в уравнение (218), вытекающее из первого начала, мы получаем основное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T,$$

где положительная постоянная  $a^2$  положена равной:

$$a^2 = \frac{\kappa}{cD}. \quad (224)$$

По чисто математическим основаниям расчеты часто удобнее производить с абсолютной температурой, т. е. так, чтобы в них фигурировал абсолютный нуль. Но последний физически недостижим, поэтому в проблемах теплопроводности рекомендуется пользоваться не абсолютной температурой  $T$ , а температурой  $\theta$ , определенной уравнением (95) и отнесенной к температуре таяния льда. Дифференциальное уравнение теплопроводности принимает в этом случае такую форму:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \Delta \theta. \quad (225)$$

В этой форме уравнение теплопроводности напоминает до некоторой степени волновое уравнение 2 (222). Между ними существует, однако, то глубокое различие, что в волновое уравнение входит вторая, а в уравнение теплопроводности — первая производная по времени  $t$ . Это стоит в связи с тем, что процесс теплопроводности необратим и перемена знака времени, следовательно, исключена; в колебательных процессах это, напротив, возможно. С этим же связано и то обстоятельство, что постоянная  $a$ , обозначающая в волновом уравнении скорость, здесь, в случае теплопроводности, имеет размерность длины, деленной на корень квадратный из времени.

## ГЛАВА II

### ВНУТРЕННЯЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

§ 82. Те проблемы теории теплопроводности, в которых для всех моментов времени задана температура на всей поверхности рассматриваемого тела, мы будем называть проблемами внутренней теплопроводности. Это название оправдывается тем, что в подобных проблемах речь идет об интегрировании уравнения (225) для предписанных пограничных значений  $\theta$ .



Прежде чем перейти непосредственно к интегрированию, мы должны будем убедиться в том, что если, кроме температуры на поверхности тела, нам известна также начальная температура во всех его точках, то существует только одно единственное решение проблемы.

Если бы существовало, например, два решения,  $\theta$  и  $\theta'$ , то их разность  $\theta' - \theta = \theta_0$  представляла бы собой функцию места и времени, также удовлетворяющую дифференциальному уравнению (225). Эта разность обращалась бы, кроме того, в нуль во всех точках тела в момент  $t=0$ , а на поверхности тела во все моменты времени.

Рассмотрим в связи с этим положительный интеграл, распространенный по всему объему тела [ср. 2 (81)]:

$$J = \int d\tau \left\{ \left( \frac{\partial \theta_0}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta_0}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta_0}{\partial z} \right)^2 \right\} = \\ = - \int d\tau \theta_0 \frac{\partial \theta_0}{\partial \nu} - \int d\tau \theta_0 \Delta \theta_0.$$

Интеграл по поверхности, стоящий в правой части уравнения, обращается в нуль вследствие того, что  $\theta_0$  на поверхности тела всюду равно нулю, и из уравнения (225) следует, что

$$J = - \frac{1}{a^2} \int \theta_0 \frac{\partial \theta_0}{\partial t} d\tau = - \frac{1}{2a^2} \frac{\partial}{\partial t} \int \theta_0^2 d\tau. \quad (226)$$

Так как  $J$  положительно, то из уравнения (226) вытекает, что положительный интеграл  $\int \theta_0^2 d\tau$  с возрастанием  $t$  может только убывать. Но он обращается в нуль для  $t=0$ ; он должен поэтому все время оставаться равным нулю, а отсюда следует, что  $\theta_0$  равно нулю для всех точек тела и для всех моментов времени и что решения  $\theta'$  и  $\theta$ , следовательно, тождественны.

Мы можем присоединить к этому доказательству еще одно более общее заключение. Если  $\theta$ , как и прежде, задано на поверхности для всех моментов времени, то  $\theta' - \theta = \theta_0$  должно быть на ней все время равно нулю. Напротив, начальное состояние, а следовательно, и функция  $\theta_0$ , при  $t=0$ , могут быть какими угодно. Из уравнения (226) можно поэтому заключить, что интеграл  $\int \theta_0^2 d\tau$ , который вначале, для  $t=0$ , может иметь некоторое конечное значение, с течением времени непрерывно уменьшается и что, следовательно, величина  $\theta$ , а вместе с ней и разность обоих решений  $\theta$  и  $\theta'$  становятся все меньше и меньше, пока, наконец, не обращаются в нуль. Физически это можно истолковать следующим образом. Если температура задана для всей поверхности тела как функция времени, то температура в глубине тела, которая вначале могла иметь свое значение, постепенно приближается к совершенно определенной функции времени, не зависящей от первоначального распределения температуры. И здесь, таким образом, сказывается необратимый характер процесса теплопроводности.

Обратимся теперь к рассмотрению некоторых особенно простых и физически интересных частных решений проблемы внутренней теплопроводности.

§ 83. Рассмотрим сперва стационарные состояния, при которых температура в каждой точке тела не зависит от времени. Согласно уравнению (225), стационарным состояниям соответствует условие:

$$\Delta \theta = 0. \quad (227)$$

Если распределение температуры на поверхности тела остается все время неизменным, то внутри тела, совершенно независимо от того, каково там было начальное распределение, с течением времени установится, как мы видели выше, некоторое совершенно определенное состояние. Действительно, согласно § 19,  $\theta$  определяется однозначно уравнением (227) и пограничным условием.

Рассмотрим тот частный случай, когда  $\theta$  зависит только от одной координаты, например от  $x$ . Уравнение (227) сведется здесь к следующему:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = 0.$$

Мы получаем отсюда закон стационарной линейной теплопроводности:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \text{const. или } q_x = \text{const.},$$

при котором и величина и направление градиента температуры, а вместе с ним и величина и направление теплового потока остаются все время постоянными. Величина градиента определяется температурой  $\theta$  в двух различных точках  $x$ , в полном соответствии со свойствами электрического потенциала в однородном электрическом поле (§ 16).

§ 84. Примем теперь, что  $\theta$ , кроме  $x$ , зависит еще от времени  $t$ . В этом случае уравнение (225) напишется так:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}. \quad (228)$$

Мы получим простое частное решение, если положим:

$$\theta = e^{\alpha t + \beta x}. \quad (229)$$

Уравнение (228) удовлетворится тогда соотношением:

$$\alpha = a^2 \beta^2.$$

Особенно большой интерес представляют те процессы, в которых изменение температуры со временем имеет периодический характер. Мы примем в связи с этим, что постоянная  $\alpha$  есть чисто мнимое число:  $\alpha = \omega i$  и получим тогда:

$$\beta = \frac{\sqrt{\alpha}}{a} = \pm \frac{\sqrt{\omega}}{a} \cdot \frac{1+i}{\sqrt{2}}.$$

Мы должны в этом выражении взять нижний знак, чтобы  $\theta$  при  $x = +\infty$  не становилось бесконечно большим. Подставляя значения  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнение (229) и отбрасывая мнимую часть, мы получаем в качестве решения дифференциального уравнения (228) следующее выражение:

$$\theta = e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2}} \frac{x}{a}} \cdot \cos \left( \omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2}} \frac{x}{a} \right)$$

или несколько более обще, если  $\theta_0$  и  $\theta_1$  — какие-нибудь две постоянные:

$$\theta = \theta_1 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2}} \frac{x}{a}} \cdot \cos \left( \omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2}} \frac{x}{a} \right) + \theta_0. \quad (230)$$

Пусть тело простирается от  $x=0$  до  $x = +\infty$ . Выражение (230) будет представлять тогда процесс, который разыгрывается с течением времени, независимо от начального состояния, внутри тела, если температуру на пограничной поверхности  $x=0$  изменять периодически по закону:

$$\theta = \theta_1 \cos \omega t + \theta_0. \quad (231)$$

Амплитуда возникающего колебания равна  $\theta_1$ , средняя температура  $\theta_0$ , период колебания  $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ .

Такой процесс распространения теплоты, согласно уравнению (230), можно представить себе наглядно следующим образом. От плоскости  $x=0$  внутрь тела проникают тепловые волны, вызываемые колебанием температуры на границе. Амплитуда этих волн с возрастанием расстояния  $x$  от границы тела более или менее быстро убывает. Длина волны равна:

$$\lambda = 2\pi a \sqrt{\frac{2}{\omega}} = 2a\sqrt{\pi\tau}, \quad (232)$$

скорость распространения:

$$u = \omega \cdot a \sqrt{\frac{2}{\omega}} = 2a\sqrt{\frac{\pi}{\tau}}, \quad (233)$$

постоянная затухания:

$$\frac{1}{a} \sqrt{\frac{\omega}{2}} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\pi}{\tau}}. \quad (234)$$

Чем быстрее происходят, таким образом, колебания, тем короче становятся волны и тем они скорее распространяются и тем менее глубоко проникают в тело.

Простой пример таких периодических колебаний дают, с известным приближением, колебания температуры на поверхности земли. В этих колебаниях мы можем различать два периода: суточный и годичный. Этим двум периодам соответствуют два различных вида тепловых волн, проникающих вглубь земли. Первые волны короче вторых; они распространяются быстрее,

но проникают в землю менее глубоко. Эти выводы теории удовлетворительно подтверждаются измерениями. Скорость распространения волн с периодом в сутки составляет около 1 м в сутки, скорость волн с годичным периодом — около 0,046 м в сутки.

Так как постоянная  $a$  в обоих случаях одна и та же, то отношение скоростей будет равно просто корню квадратному из числа дней в году, т. е.  $\sqrt{365}$ , что и выполняется довольно точно. На безусловную точность рассчитывать, конечно, нельзя, так как колебания температуры имеют в действительности не один период и земля к тому же вовсе не является однородным телом.

Проблема может быть разрешена, однако, аналогичным путем и в том случае, когда колебания температуры не являются синусоидальными, а носят совершенно произвольный характер. Это достигается тем, что заданную функцию времени разлагают в ряд Фурье и затем налагают друг на друга соответствующие решения (230).

§ 85. Другой метод отыскания частного решения дифференциального уравнения (228) основывается на замене независимой переменной. Введем, вместо  $t$  и  $x$ , независимые переменные,  $t$  и  $u = \frac{x}{\sqrt{t}}$ , взяв корень квадратный со знаком плюс. Такая замена переменных представляется тем более естественной, что  $u$  имеет размерность константы теплопроводности  $a$ . Выполняя замену, получаем:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_x &= \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_u + \left( \frac{\partial \theta}{\partial u} \right)_t \cdot \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)_x = \\ &= \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_u - \frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{t^3}} \left( \frac{\partial \theta}{\partial u} \right)_t = \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_u - \frac{1}{2} \frac{u}{t} \left( \frac{\partial \theta}{\partial u} \right)_t. \end{aligned}$$

Далее:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_t &= \left( \frac{\partial \theta}{\partial u} \right)_t \cdot \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_t = \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{\partial \theta}{\partial u} \right)_t, \\ \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_t &= \frac{1}{t} \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} \right)_t; \end{aligned}$$

наконец, подставляя в уравнение (228):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1}{2} \frac{u}{t} \frac{\partial \theta}{\partial u} = \frac{a^2}{t} \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2}$$

или

$$a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} + \frac{u}{2} \frac{\partial \theta}{\partial u} = t \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

Это дифференциальное уравнение удовлетворяется, если положить

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$$

и кроме того:

$$a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} + \frac{u}{2} \frac{\partial \theta}{\partial u} = 0,$$

что можно переписать так:

$$\frac{d\left(\frac{d\theta}{du}\right)}{\frac{d\theta}{du}} = -\frac{u du}{2a^2}$$

или

$$\ln \frac{d\theta}{du} = -\frac{u^2}{4a^2} + \text{const.},$$

$$\frac{d\theta}{du} = C \cdot e^{-\frac{u^2}{4a^2}}, \quad \theta = C \cdot \int e^{-\frac{u^2}{4a^2}} du.$$

Рассмотрим сперва частный случай, когда при  $u=0$   $\theta=0$  и при  $u=+\infty$   $\theta=1$ . Нижняя граница интеграла будет тогда равна нулю, а постоянная  $C$  — обратной величине интеграла Лапласа (4, § 47):

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4a^2}} du = \frac{1}{2} \cdot 2a\sqrt{\pi} = a\sqrt{\pi}.$$

Таким образом:

$$\theta = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^u e^{-\frac{u^2}{4a^2}} du.$$

Введем еще для упрощения вместо  $u = \frac{x}{\sqrt{t}}$  в качестве переменной интегрирования величину:

$$\xi = \frac{u}{2a}.$$

Мы получаем, таким образом, следующий частный интеграл уравнения теплопроводности (228):

$$\theta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\xi^2} d\xi. \quad (235)$$

Выясним, каков физический смысл этого интеграла. Предположим с этой целью, что тело простирается от  $x=-\infty$  до  $x=+\infty$ . Будем рассматривать весь процесс, начиная с  $t=0$  и кончая  $t=\infty$ . Вначале, при  $t=0$ , во всех точках, лежащих на отрицательной стороне оси  $x$ -ов,  $\theta=-1$ , во всех же точках, лежащих на ее положительной стороне,  $\theta=1$ , между тем как в точке  $x=0$   $\theta$  есть и остается равным нулю:  $\theta=0$ . С возрастанием  $t$  температура на положительной стороне постепенно убывает до нуля, и притом тем медленнее, чем дальше отстоит данное место от начальной точки. На отрицательной стороне температура совершенно симметричным образом возрастает до нуля. В конце

процесса, при  $t=\infty$ , температура для всех конечных значений  $x$  становится равной нулю.

Можно представить себе, что этот процесс осуществлен следующим образом. Два очень больших тела из одинакового материала, одно из которых имеет температуру  $+1^\circ$ , другое — температуру  $-1^\circ$ , приводятся в соприкосновение своими плоскими пограничными поверхностями ( $x=0$ ), после чего наблюдается процесс выравнивания температуры. Так как и начальное состояние и пограничные условия соответствуют уравнению (235) и так как существует только одно решение задачи, то процесс должен протекать как раз согласно уравнению (235).

Отсюда можно, между прочим, видеть, по какому закону должно протекать охлаждение нагретого тела. С течением времени охлаждение все глубже и глубже проникает внутрь тела. Тем не менее говорить здесь о какой-то скорости распространения волны тепла или холода, не имеет никакого смысла, потому что, как бы ни было мало время  $t$ , изменение температуры на любом расстоянии от пограничной поверхности имеет конечное значение. Характернее для этого процесса то, что температура в каждой точке тела, т. е. для каждого  $x$ , зависит только от величины  $\frac{x}{\sqrt{t}}$ , и что для каждой точки тела существует определенный порядок величины времени, когда изменение температуры становится заметным; чем ближе данная точка к поверхности, тем это происходит раньше.

Особенно интересно поведение температуры вблизи пограничной поверхности  $x=0$ . Градиент температуры, согласно уравнению (235), имеет здесь следующее выражение:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{a\sqrt{\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}} \quad (236)$$

и для  $x=0$ :

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{1}{a\sqrt{\pi t}}. \quad (237)$$

Отсюда, по уравнению (223), мы можем получить и величину потока тепла из одного тела в другое. При  $t=0$  поток имеет бесконечно большое значение, затем он убывает, — сперва быстро, потом все медленнее, пока, наконец, не исчезнет совершенно. Интересно, что на вопрос о величине  $\theta$  для  $x=0$  и  $t=0$  нельзя дать никакого определенного ответа. Ответ на этот вопрос зависит от того, как совершается переход к пределу для обеих независимых переменных. В зависимости от того, порядок какой величины,  $x$  или  $\sqrt{t}$ , будет выше, мы получим  $\theta=1$  или  $0$ ; если же  $x$  и  $\sqrt{t}$  будут одинакового порядка, то  $\theta$  может иметь какое угодно значение между 1 и 0.

Частное решение (235) уравнения теплопроводности непосредственно обобщается в следующее решение:

$$\theta = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\xi^2} d\xi + B, \quad (238)$$

где  $A$  и  $B$  обозначают две произвольные постоянные. Это решение можно применить к тому случаю, когда одно из тел ( $x > 0$ ) находится вначале при температуре  $\theta_1$ , а другое ( $x < 0$ ) — при температуре  $\theta_2$ . Тогда для первого тела при  $t=0$ , согласно уравнению (238),  $\theta_1 = A + B$ , для второго  $\theta_2 = -A + B$ . Значения постоянных  $A$  и  $B$  получаются отсюда равными:

$$A = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}, \quad B = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}. \quad (239)$$

Если рассматриваемое тело простирается в бесконечность не в обе стороны, но с одной стороны ограничено плоскостью  $x=0$  (другая граница тела находится, следовательно, при  $x = +\infty$ ), то уравнение (238) представит ход температуры для того случая, когда вначале всюду господствовала одинаковая температура  $A + B$ , а впоследствии поверхность тела  $x=0$  поддерживается все время при температуре  $B$ .

§ 86. Интересное применение последней формулы принадлежит В. Томсону (лорд Кельвин) в связи с вопросом о возрасте земли. Примем, что земля однородна и простирается беспрерывно, будучи лишь ограничена с одной стороны плоскостью  $x=0$ . Положим  $t=0$  для того момента, когда отвердевание жидкой вначале земли, распространяясь из глубины, достигло ее поверхности, когда всюду, следовательно, господствовала температура, равная температуре застывания расплавленных горных пород, хотя бы  $4000^\circ$ . Приняв, что на поверхности земли температура с самого начала была постоянна и равна, например,  $0^\circ \text{C}$ , мы получим из уравнения (238) закон векового охлаждения земли. Согласно последнему заключению § 85, для этого случая следует положить:  $B=0$ ,  $A=4000$ . Уравнение (238) даст нам тогда температуру  $\theta$  в каждой точке земли и в каждый момент времени.

Температурный градиент на поверхности земли (и, соответственно, тепловой поток), в обобщение уравнения (237), мы определим здесь следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{A}{a\sqrt{\pi t}}. \quad (240)$$

Измерениями установлено повышение температуры приблизительно на  $1^\circ$  на каждые  $25 \text{ м}$  в глубину. Таким образом в настоящее время:

$$\frac{A}{a\sqrt{\pi t}} = \frac{1}{25} \text{ град} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Выше, в § 84, мы нашли, что скорость распространения тепловой волны (238) с периодом в одни сутки, — т. е. при  $\tau=1$ , — равна  $1 \text{ м}$ , откуда:  $2a\sqrt{\pi} = 1$ .

Подставляя это значение в последнее уравнение, получаем:

$$\frac{2A}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{25},$$

и если принять для  $A$  значение  $4000$ , то  $t=4 \cdot 10^{10}$  суток или приблизительно  $100$  миллионов лет. Это возраст земли, вычисляемый из застывания ее поверхности. Он, однако, слишком мал. Причина этого кроется, очевидно, в несовершенстве сделанных нами исходных предположений. Возможность улучшить одно из них встретится нам несколько позднее (ср. § 89).

§ 87. Другое обобщение частного решения (235), имеющее еще большее значение, можно получить следующим образом. Будем исходить сначала из того простого решения  $\theta$  уравнения теплопроводности, которое получается дифференцированием выражения (235) по  $x$ :

$$\theta = \frac{1}{a\sqrt{\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2 t}}. \quad (241)$$

Физически это уравнение можно истолковать как температуру тела, простирающегося от  $x = -\infty$  до  $x = +\infty$ , причем последняя вначале, при  $t=0$ , была всюду равна нулю; исключение составляла только плоскость  $x=0$ , на которой в этот момент господствовала бесконечно большая температура. С течением времени теплота распространяется в обе стороны от этой плоскости таким образом, что при  $t=\infty$  температура становится всюду равной нулю.

Это частное решение можно обобщить следующим образом. Будем помещать эту особую плоскость не в том месте, где  $x=0$ , а в любом другом месте  $x=\xi$ . Мы получим тогда бесконечно много подобных решений, которые дадут бесконечно большое число тесно расположенных друг с другом особых точек  $\xi$ , находящихся на расстоянии  $d\xi$  одна от другой. Умножим каждое из этих решений на некоторую бесконечно малую постоянную, характерную для точки  $\xi$ , которую обозначим как  $f(\xi) d\xi$ , а затем все эти решения сложим. Мы получим в результате следующее решение уравнения теплопроводности (228):

$$\theta = \frac{1}{a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2 t}} \cdot f(\xi) d\xi. \quad (242)$$

Ближайшее рассмотрение показывает, что это решение представляет собой решение уравнения (228). Действительно, соответствующим выбором  $f(\xi)$  его можно приспособить к любому начальному состоянию. Пусть, например, для  $t=0$  каким-

либо образом задана температура  $\theta_0(x)$  для всех значений  $x$  между  $-\infty$  и  $+\infty$ . Вычислим, с другой стороны, температуру  $\theta$  для  $t=0$  из уравнения (242). Возьмем сначала  $t$  очень малым, так чтобы подинтегральное выражение в (242) обращалось в нуль для всех значений  $\xi$ , за исключением тех, которые лежат очень близко к значению  $x$ . Если взять в качестве переменной интегрирования вместо  $\xi$  величину  $\xi - x = \varepsilon$ , то интеграл в уравнении (242) сведется к следующему:

$$\int_{-\varepsilon_1}^{+\varepsilon_2} e^{-\frac{\varepsilon^2}{4a^2t}} \cdot f(x + \varepsilon) \cdot d\varepsilon,$$

где  $\varepsilon_1$  — предельное значение  $\varepsilon$  — мало по сравнению с  $x$ , но велико по сравнению с  $a\sqrt{t}$ ; вводя далее в качестве переменной интегрирования  $\eta = \frac{\varepsilon}{2a\sqrt{t}}$  и опуская  $\varepsilon$  в аргументе функции  $f$ , имеем:

$$2a\sqrt{t} \cdot f(x) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta = 2a\sqrt{\pi t} \cdot f(x).$$

Подставляя это в качестве значения интеграла в уравнение (242), получаем для  $t=0$ :

$$\theta_0 = 2f(x),$$

чем функция  $f(x)$  сводится к  $\theta_0$ .

Таким образом мы получаем для температуры тела в каком-либо месте  $x$  и в некоторый момент времени  $t$ , если для  $t=0$  задана каким-либо путем температура  $\theta(x)$  всех мест от  $x = -\infty$  до  $x = +\infty$ , следующее выражение:

$$\theta = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4a^2t}} \cdot \theta_0(\xi) \cdot d\xi. \quad (243)$$

Понятно, что это общее решение содержит в качестве частного случая рассмотренное ранее частное решение (235). Действительно, если положить  $\theta_0(\xi) = -1$  для  $\xi < 0$  и  $\theta_0(\xi) = +1$  для  $\xi > 0$ , то уравнение (243) перейдет, как в этом можно убедиться непосредственным вычислением, в уравнение (235).

§ 88. Рассмотрим еще случай, когда оба однородные тела, простирающиеся неограниченно в обе стороны от плоскости их соприкосновения  $x=0$  и имеющие начальные температуры  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , состоят из различных материалов, так что их константы теплопроводности  $a$  и  $a'$  различны. Решение этой задачи также можно получить из выражения (238); для положительных значений  $x$  соответствующие постоянные будут  $a, A, B$ , для отрица-

тельных  $x$ :  $a', A', B'$ . Постоянные  $a$  и  $a'$  задаются наперед, для определения же четырех величин  $A, B, A'$  и  $B'$  служат четыре уравнения, а именно: два уравнения для начальных температур:

$$\theta_1 = A + B, \quad \theta_2 = -A' + B',$$

условие непрерывности температуры в плоскости соприкосновения тел  $x=0$ , имеющее вид:  $B = B'$ , и, наконец, условие непрерывности нормальной составляющей плотности теплового потока  $q_n$ , вытекающее из принципа энергии (ср. § 3, § 6):  $q_n + q'_n = 0$ , или, согласно уравнению (240):

$$\frac{A}{a} = \frac{A'}{a'}.$$

Задача, таким образом, разрешена до конца. Рассмотренная задача принадлежит еще к числу проблем внутренней теплопроводности, так как, вследствие предположенной непрерывности температуры, в ней не встречается никаких других постоянных, кроме коэффициента теплопроводности  $\kappa$  и постоянной  $a$  каждого тела в отдельности.

### ГЛАВА III

## ВНЕШНЯЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

§ 89. В действительности температура на границе двух тел, не находящихся в тепловом равновесии друг с другом, никогда не бывает одинаковой, но испытывает, напротив, больший или меньший скачок. Условие непрерывности температуры должно быть поэтому заменено другим пограничным условием; это находит свое выражение в определенном соотношении между скачком температуры и нормальной составляющей плотности теплового потока. Всего проще принять, что обе эти величины пропорциональны друг другу, т. е. положить:

$$q_n = h(\theta' - \theta), \quad (244)$$

где  $\nu$  обозначает нормаль, направленную внутрь тела с температурой  $\theta$ . Положительная постоянная  $h$  носит название коэффициента внешней теплопроводности; она зависит от природы обоих тел. Бесконечно большое значение  $h$  означает непрерывность температуры, т. е. случай, рассмотренный в предыдущей главе, бесконечно малое значение  $h$ , напротив, — термическую изоляцию, т. е. адиабатическое условие.

Переходя к изучению частных решений проблемы внешней теплопроводности, мы возвратимся сначала к рассмотренной в предыдущей главе (§ 86) проблеме векового охлаждения земли. Последнюю мы снова будем представлять простирающейся от  $x=0$  до  $x=+\infty$ , с начальной температурой  $A = 4000^\circ \text{C}$ . В качестве пограничного условия мы брали выше уравнение  $\theta=0$  для  $x=0$  и для произвольного  $t$  и нашли решение в виде уравнения (238) с постоянной  $B=0$ .

Теперь мы допустим, что на границе между землей и внешним пространством, т. е. на поверхности земли, имеется скачок температуры от  $\theta$  до нуля, и примем, согласно уравнению (244), плотность теплового потока равной

$$q_x = -x \frac{\partial \theta}{\partial x} = -h\theta,$$

или, если обозначить:

$$\frac{h}{x} = b, \quad (245)$$

то

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = b\theta. \quad (246)$$

Это соотношение имеет место для  $x=0$  и для всех значений  $t$ . Этим самым задача полностью сформулирована. При  $b=\infty$  пограничное условие обращается в прежнее условие  $\theta=0$ , и мы получим прежнее решение (238).

Чтобы найти решение задачи для конечного значения  $b$ , мы постараемся сначала определить следующую функцию  $\varphi$  от  $x$  и  $t$ :

$$\theta - \frac{1}{b} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \varphi. \quad (247)$$

Эта функция  $\varphi$  удовлетворяет прежде всего дифференциальному уравнению (228), если заменить в нем  $\theta$  на  $\varphi$ . Далее при  $t=0$   $\varphi=A$ , так как  $\theta=A$  и  $\frac{\partial \theta}{\partial x}=0$ . Наконец, в силу уравнения (246)  $\varphi=0$  для  $x=0$  при всех значениях  $t$ . Отсюда следует, что функция  $\varphi$  есть не что иное, как та температура, которая представляла решение задачи в § 86 и которая соответствует бесконечно большому значению  $b$ . Таким образом согласно уравнению (238):

$$\varphi = \frac{2A}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-z^2} \cdot dz. \quad (248)$$

Теперь остается только определить функцию  $\theta$  из дифференциального уравнения (247). Это есть линейное неоднородное уравнение первого порядка. Для интегрирования его мы положим:

$$\theta = \psi \cdot e^{bx}. \quad (249)$$

Тогда из уравнения (247) следует:

$$-\frac{1}{b} \frac{\partial \psi}{\partial x} e^{bx} = \varphi,$$

и после интегрирования:

$$\psi = -b \int e^{-bx} \varphi dx,$$

следовательно, согласно уравнению (249):

$$\theta = -b e^{bx} \int_{\infty}^x e^{-bx} \varphi dx. \quad (250)$$

В качестве нижней границы интеграла мы должны взять  $\infty$ , иначе  $\theta$  для  $x=\infty$  сделалось бы бесконечно большим. Выражение (250) вместе со значением (248) для  $\varphi$  и представляет решение задачи. Согласно уравнению (248), для  $t=0$   $\varphi=A$ , а, согласно (250),  $\theta=A$ , соответственно начальной температуре; на поверхности же  $x=0$   $\theta$  не равно с самого начала нулю, а изменяется непрерывно вместе с  $t$ .

Чтобы выражение  $\theta$  после подстановки в него значения  $\varphi$  не получилось слишком сложным, мы преобразуем сначала, с помощью интегрирования по частям, уравнение (250):

$$\theta = \varphi - e^{bx} \int_{\infty}^x e^{-bx} \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx.$$

В подинтегральном выражении теперь встречается только  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ; таким образом; мы будем иметь дело только с показательной функцией.

Так как нас прежде всего интересует температура на поверхности земли, то мы положим в последнем уравнении  $x=0$ , мы получим:

$$\theta = \int_0^{\infty} e^{-bx} \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx$$

или, подставляя значение  $\varphi$  из уравнения (248):

$$\theta = \frac{A}{a\sqrt{\pi t}} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4a^2 t} - bx} dx. \quad (251)$$

Эта функция времени изображает ход температуры на поверхности земли. Для малых значений  $t$  в показателе перевешивает первый член, при этом  $\theta=A$ . Напротив, для больших значений  $t$  перевешивает второй член; интеграл равен тогда  $\frac{1}{b}$  и

$$\theta = \frac{A}{ab\sqrt{\pi t}}. \quad (252)$$

Выясним теперь опять, как и в § 86, каков градиент температуры на поверхности земли. Значение градиента мы получим непосредственно из пограничного условия (246); оно равно  $b\theta$ . Таким образом для больших значений  $t$ , согласно уравнению (252):

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{A}{a\sqrt{\pi t}},$$

что совпадает с выражением (240). Мы видим отсюда, что и предположение о конечной внешней теплопроводности при больших  $t$  совсем не влияет на величину температурного градиента на земной поверхности. Следовательно, наши надежды на то, что, привлекая внешнюю теплопроводность, мы сможем объяснить отклонение возраста земли, вычисленного по теории Томсона из температурного градиента, от действительного, много большего, не оправдываются. Правильное объяснение, действительно, принимает во внимание совершенно новое явление, именно: постоянное выделение тепла в результате радиоактивных процессов; это выделение тепла сильно противодействует охлаждению земли.

§ 90. До сих пор, занимаясь проблемами теплопроводности, мы принимали, что изучаемое тело всегда простирается в бесконечность. Теперь мы рассмотрим случай плоско-параллельной пластины конечной толщины с пограничными поверхностями  $x=0$  и  $x=l$ . Пусть для этой пластины, для  $t=0$ , задана, как произвольная функция места, температура  $\theta$  и пусть пластина находится в состоянии теплообмена через обе пограничные поверхности, согласно закону внешней теплопроводности, с окружающей средой (воздухом), температура которой равна нулю. В этом случае нужно проинтегрировать дифференциальное уравнение (228), принимая во внимание пограничные условия:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = b\theta \quad (253)$$

для  $x=0$  и

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = -b\theta \quad (254)$$

для  $x=l$ .

Мы будем решать эту задачу, как и всегда в подобных случаях, таким образом, что найдем сначала простое частное решение дифференциального уравнения, удовлетворяющее пограничным условиям, а затем обобщим его, соединяя в одно достаточно большое число таких частных решений, умноженных каждое на соответствующую постоянную. При этом следует поступать так, чтобы результат соответствовал заданному начальному состоянию.

Применим сначала этот метод к тому частному случаю, когда константа внешней теплопроводности  $b$  бесконечно велика. Оба пограничные условия сводятся здесь к одному:  $\theta=0$ . В качестве простейшего частного интеграла уравнения (225), который удовлетворяет одновременно обоим пограничным условиям, представляется следующее выражение:

$$\theta = \sin \frac{n\pi x}{l} \cdot e^{\gamma t}, \quad (255)$$

если  $n$  обозначает некоторое целое число. В самом деле, дифференциальное уравнение (228) удовлетворится, если положить:

$$\gamma = -\frac{a^2 \pi^2 n^2}{l^2}; \quad (256)$$

$\theta$  при этом обращается в нуль, как для  $x=0$ , так и для  $x=l$ .

В начальном состоянии, при  $t=0$ , при частном решении (255), распределение температуры в пространстве будет представлено синусоидой. Если же мы умножим уравнение для  $\theta$  на постоянную  $A_n$  и просуммируем результат по всем значениям  $n$  от 1 до  $\infty$  (отрицательные значения  $n$  не дают дальнейшего обобщения), то получим общее решение задачи в таком виде:

$$\theta = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n e^{\gamma_n t} \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad (257)$$

где для  $\gamma_n$  следует подставить выражение (256).

Коэффициенты  $A_n$ , действительно, всегда могут быть выбраны так, что для  $t=0$  температура  $\theta$  будет любой предписанной функцией места  $\theta_0(x)$ , так как для  $t=0$  мы получаем из уравнения (257):

$$\theta_0 = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad (258)$$

а это есть ряд синусов Фурье [2, (182)] с периодом  $x=2l$ , коэффициенты которого определены однозначно, если функция  $\theta_0(x)$  как-либо задана в пределах половины периода [2, § 39].

§ 91. Возвращаясь к рассмотрению общего случая с конечной константой внешней теплопроводности  $b$ , мы возьмем в качестве частного решения, в обобщение выражения (255), следующее более сложное выражение:

$$\theta = \cos(\alpha x + \beta) \cdot e^{\gamma t}. \quad (259)$$

Дифференциальное уравнение (228) будет удовлетворено, если мы положим:

$$\gamma = -a^2 \alpha^2. \quad (260)$$

Положив:

$$\operatorname{tg} \beta = -\frac{b}{\alpha}, \quad (261)$$

мы удовлетворим пограничному условию (253). Разделим для упрощения выражение (259) на  $\cos \beta$ . Тогда с приведенными значениями  $\gamma$  и  $\beta$  мы получим следующее частное решение:

$$\theta = \left( \cos \alpha x + \frac{b}{\alpha} \sin \alpha x \right) e^{-a^2 \alpha^2 t}. \quad (262)$$

В этом выражении еще произвольна только постоянная  $\alpha$ , — так называемое волновое число ( $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). Воспользуемся этим, чтобы удовлетворить также и второму пограничному условию (254). Согласно уравнению (262), условие (254) дает:

$$\operatorname{tg} \alpha l = \frac{2ab}{a^2 - b^2}. \quad (263)$$

Полученное уравнение, трансцендентное относительно  $\alpha$ , можно свести к двум более простым уравнениям. Действительно, если вспомнить, что, с одной стороны:

$$\operatorname{tg} \alpha l = \frac{2 \operatorname{tg} \frac{\alpha l}{2}}{1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha l}{2}},$$

а с другой стороны:

$$\frac{2\alpha b}{\alpha^2 - b^2} = \frac{2 \frac{b}{\alpha}}{1 - \left(\frac{b}{\alpha}\right)^2} = \frac{-2 \frac{\alpha}{b}}{1 - \left(-\frac{\alpha}{b}\right)^2},$$

то отсюда следует, что уравнение (263) удовлетворяется как выражением

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha l}{2} = \frac{b}{\alpha}, \quad (264)$$

так и выражением:

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha l}{2} = -\frac{\alpha}{b}. \quad (265)$$

Расположение корней обоих уравнений можно представить очень наглядно, если воспользоваться графическим изображением. Будем с этой целью рассматривать  $\alpha$  как аргумент и найдем точки пересечения кривой  $y = \operatorname{tg} \frac{\alpha l}{2}$  с одной из кривых  $y = \frac{b}{\alpha}$  и  $y = -\frac{\alpha}{b}$  (рис. 6). Первая кривая есть тангенсоида; нули и бесконечно большие значения этой функции правильно чередуются друг за другом на расстоянии  $\frac{\pi}{l}$ . Вторая кривая есть лежащая в первом и втором квадрантах равносторонняя гипербола, асимптотами которой служат оси координат. Третья кривая — прямая, лежащая во втором и четвертом квадрантах и проходящая через начало координат. На рис. 6 представлена только положительная (правая) сторона оси абсцисс, так как перемена знака не дает ничего нового.

Из рис. 6 можно видеть, что как гипербола, так и прямая дают бесконечно много корней. Если мы перенумеруем их последовательно по их величине, то на гиперболе расположатся корни с нечетными индексами 1, 3, 5..., на прямой — корни с четными индексами 2, 4, 6, ... Корень  $\alpha_0 = 0$ , как это следует из уравнения (262), если положить в нем  $\alpha = 0$ , не следует принимать во внимание.

Величины  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots$ , определяемые уравнением (263), называют собственными значениями и волнового числа  $\alpha$ , а выражения (262), в которые подставлены эти собственные значения  $\alpha$ , — собственными функциями рассматриваемой системы. Точные значения  $\alpha$  указать непосредственно нельзя, однако, каковы они приблизительно, можно легко видеть из рис. 6.

Очевидно, что в каждом интервале шириною  $\frac{\pi}{l}$ , лежащем на оси абсцисс, заключается один корень. Таким образом:

$$(n-1) \frac{\pi}{l} < \alpha_n < \frac{n\pi}{l}.$$

С возрастанием  $n$   $\alpha_n$  все теснее и теснее придвигается к значению нижней границы  $\frac{(n-1)\pi}{l}$ , которая для нечетных  $n$  (пересечение с гиперболой) соответствует нулям тангенсоиды, а для четных  $n$  (пересечение с прямой) — ее бесконечным значениям. Таким образом расстояние между двумя последовательными собственными значениями  $\alpha_n$  асимптотически приближается к значению  $\frac{\pi}{l}$ .

§ 92. После того, как мы познакомились с рядом частных решений рассматриваемой задачи, речь будет идти о том, чтобы соединить их в одно общее решение, соответствующее произвольному состоянию.

Обозначим для сокращения собственную функцию от  $x$ , выражаемую уравнением (262), следующим образом:

$$X_n = \cos \alpha_n x + \frac{b}{\alpha_n} \sin \alpha_n x. \quad (266)$$

Умножим эту функцию на постоянную  $A_n$  и образуем затем суммирование решение:

$$\theta = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n X_n e^{-\alpha_n^2 n^2 t}. \quad (267)$$

Чтобы выяснить, действительно ли это решение является общим, достаточно доказать, что оно пригодно для любого начального состояния (значение  $\theta$  для  $t=0$ ) или, другими словами, что всякую произвольно заданную в интервале от  $x=0$  до  $x=l$  функцию  $\theta_0(x)$  можно разложить в ряд по собственным функциям:

$$\theta_0 = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n X_n. \quad (268)$$

Мы ограничимся здесь доказательством того, что коэффициенты  $A_n$  можно вычислить совершенно однозначно, если  $\theta_0(x)$  задано в интервале от  $x=0$  до  $x=l$ , и покажем, как следует производить эти вычисления.

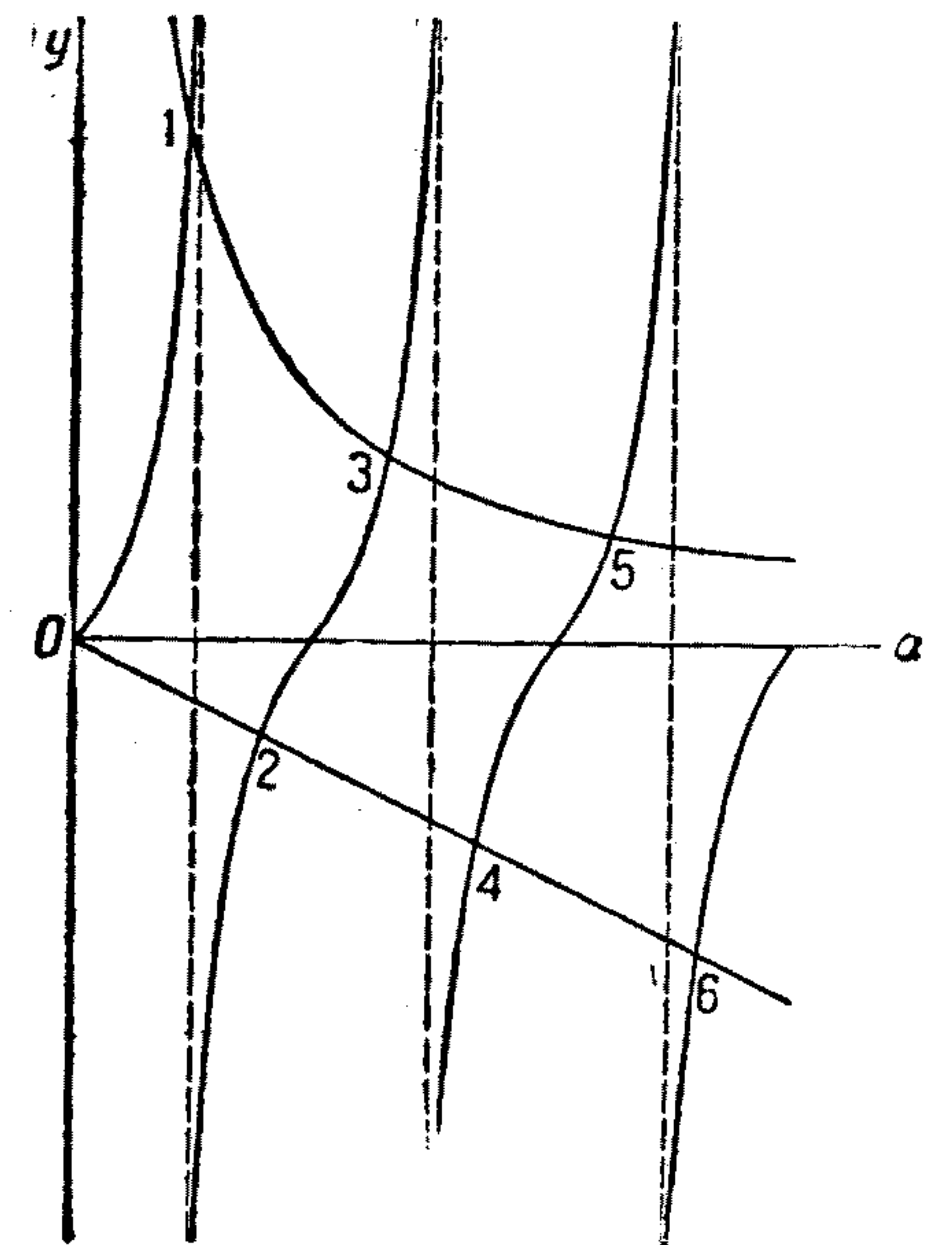


Рис. 6.



Этот способ совершенно аналогичен тому, который был предложен в 2, § 38 для разложения функции  $f(x)$  в ряд Фурье, и представляет собой обобщения этого последнего. В случае ряда Фурье собственные значения  $\alpha$  — целые кратные  $\frac{\pi}{l}$ ; это можно видеть непосредственно, если сравнить формулу (268) с формулой (258), выведенной в предыдущем параграфе для случая  $b = \infty$ .

Как и выше, в 2, (538), мы умножаем заданную функцию  $\theta_0$  на собственную функцию  $X_n$  и интегрируем затем этот результат по  $x$  во всей области значений  $x$  от 0 до  $l$ . Согласно уравнению (268), мы получим тогда:

$$\int_0^l \theta_0 X_n dx = \sum_{m=1}^{m=\infty} A_m \int_0^l X_m X_n dx. \quad (269)$$

Как и в случае ряда Фурье, интеграл в левой части равенства вычисляется непосредственно, между тем как сумма, стоящая справа, сводится к одному члену, в котором индексы  $m$  и  $n$  равны. В этом можно убедиться, вычисляя следующим образом интеграл, стоящий справа. Функция  $X_n$ , согласно ее определению (266), удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\frac{d^2 X_n}{dx^2} = -\alpha_n^2 X_n. \quad (270)$$

Таким образом, интегрируя по частям, получаем:

$$\begin{aligned} \int_0^l X_m X_n dx &= -\frac{1}{\alpha_n^2} \int_0^l X_m \frac{d^2 X_n}{dx^2} dx = \\ &= -\frac{1}{\alpha_n^2} \left[ X_m \frac{dX_n}{dx} \right]_0^l + \frac{1}{\alpha_n^2} \int_0^l \frac{dX_m}{dx} \cdot \frac{dX_n}{dx} dx \end{aligned}$$

или

$$\int_0^l \frac{dX_m}{dx} \cdot \frac{dX_n}{dx} dx = \alpha_n^2 \int_0^l X_m X_n dx + \left[ X_m \frac{dX_n}{dx} \right]_0^l. \quad (271)$$

Если переставить в этом уравнении индексы  $m$  и  $n$ , то левая сторона не изменится; то же самое, следовательно, справедливо и относительно правой. Поэтому, вычитая одно уравнение из другого, мы получим:

$$\left( \alpha_n^2 - \alpha_m^2 \right) \cdot \int_0^l X_m X_n dx = \left[ X_n \frac{dX_m}{dx} - X_m \frac{dX_n}{dx} \right]_0^l.$$

Но, согласно уравнениям (253), (262) и (266), для  $x=0$ :

$$\frac{dX_n}{dx} = bX_n \text{ и точно так же } \frac{dX_m}{dx} = bX_m.$$

Отсюда следует, что выражение, стоящее справа, обращается в нуль для  $x=0$ ; то же самое имеет место и для  $x=l$ . Следовательно, мы имеем:

$$\left( \alpha_n^2 - \alpha_m^2 \right) \cdot \int_0^l X_m X_n dx = 0. \quad (272)$$

Если, таким образом,  $m$  и  $n$  отличны друг от друга, то вообще имеет место соотношение:

$$\int_0^l X_m X_n dx = 0, \quad (273)$$

— так называемое условие ортогональности — название, напоминающее аналогично построенные формулы 1 (332) или 3 (115) для ортогональности координат. От суммы (269) остается, следовательно, только один член, в котором  $m=n$ :

$$A_n \int_0^l X_n^2 dx = \int_0^l \theta_0 X_n dx. \quad (274)$$

Интеграл слева можно вычислить или непосредственно, подставляя выражение (266) и выполняя интегрирование, или же косвенно, следующим путем: из уравнения (271) для  $m=n$  следует:

$$\int_0^l \left( \frac{dX_n}{dx} \right)^2 dx = \alpha_n^2 \int_0^l X_n^2 dx + \left[ X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_0^l. \quad (275)$$

С другой стороны, из уравнения (266) и из выражения производной

$$\frac{dX_n}{dx} = -\sigma_n \sin \alpha_n x + b \cos \alpha_n x \quad (276)$$

вытекает, после того, как мы возведем то и другое в квадрат и сложим:

$$\alpha_n^2 X_n^2 + \left( \frac{dX_n}{dx} \right)^2 = \alpha_n^2 + b^2 \quad (277)$$

или, проинтегрировав:

$$\alpha_n^2 \int_0^l X_n^2 dx + \int_0^l \left( \frac{dX_n}{dx} \right)^2 dx = (\alpha_n^2 + b^2) l. \quad (278)$$

Если вычесть из уравнения (278) уравнение (275), то один из интегралов выпадет, и останется следующее соотношение:

$$2\alpha_n^2 \int_0^l X_n^2 dx = (\alpha_n^2 + b^2) l - \left[ X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_0^l$$

или, так как для  $x=0$ , согласно уравнениям (266) и (276):

$$X_n = 1, \quad \frac{dX_n}{dx} = b,$$

между тем как для  $x=l$ , согласно уравнениям (254), (262) и (266):

$$\frac{dX_n}{dx} = -bX_n.$$

Таким образом по уравнению (277):

$$X_n^2 = 1$$

и

$$X_n \frac{dX_n}{dx} = -bX_n^2 = -b,$$

$$2\alpha_n^2 \int_0^l X_n^2 dx = (\alpha_n^2 + b^2) l + 2b.$$

Это дает после подстановки в уравнение (274):

$$A_n \cdot \left[ \frac{l}{2} + \frac{b^2 l}{2\alpha_n^2} + \frac{b}{\alpha_n^2} \right] = \int_0^l \theta_0 X_n dx, \quad (279)$$

а тем самым и значение коэффициента  $A_n$  в разложении функции  $\theta_0(x)$  по собственным функциям  $X_n$ .

Согласно уравнению (267), задача, таким образом, разрешена

**§ 93.** До сих пор во всех задачах мы предполагали, что протяжение тела в направлении, перпендикулярном к оси  $x$ -ов бесконечно велико. Исследуем теперь, наоборот, процесс теплопроводности в теле, имеющем форму сравнительно длинного цилиндрического стержня с очень малым сечением; последнее может быть совершенно произвольной формы. Пусть один из концов стержня поддерживается при определенной температуре  $\theta_0$ , а весь стержень находится в среде (воздухе) с температурой  $0^\circ$  (расположение опыта Видемана и Франца). Примем ось цилиндра за ось  $x$ -ов. Температура в стержне будет зависеть, в основном, только от координаты  $x$ . Не следует, однако, думать, что  $\theta$  вообще не зависит здесь от  $y$  и  $z$ , как в случаях, рассмотренных выше. В данном случае это имеет место только потому, что координаты  $y$  и  $z$  для всех точек стержня имеют чрезвычайно малые значения; благодаря этому  $\theta$  в пределах определенного сечения стержня (для определенного значения  $x$ ) изменяется только очень незначительно. Благодаря этому обстоятельству в общем дифференциальном уравнении теплопроводности (225) производными по  $y$  и  $z$  следует пренебречь, но соответствующим образом учесть их значения.

Это можно сделать, установив пограничные условия для поверхности стержня. Согласно уравнению (244), они выражаются так:

$$q_n = -\kappa \frac{\partial \theta}{\partial v} = -h\theta$$

или

$$\frac{\partial \theta}{\partial v} = b\theta, \quad (280)$$

где  $v$  обозначает внутреннюю нормаль к поверхности. Если мы проинтегрируем теперь уравнение (225) при постоянном  $x$  по соответствующему сечению  $q$  стержня, то получим:

$$q \frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \cdot q + a^2 \iint \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) dy dz. \quad (281)$$

Двойной интеграл здесь можно преобразовать путем интегрирования, аналогично тройному интегралу в 2 (82), в интеграл по контуру, именно:

$$\iint \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) dy dz = - \int \frac{\partial \theta}{\partial v} d\lambda, \quad (282)$$

причем  $d\lambda$  обозначает элемент контура сечения, считаемый положительным. Если мы прибавим сюда еще справедливое для всего контура условие (280), то двойной интеграл получит значение:

$$-b \int \theta \cdot d\lambda = -b\theta \cdot \lambda,$$

где  $\lambda$  обозначает теперь длину контура. Дифференциальное уравнение (281) примет, таким образом, следующую форму:

$$q \frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 q \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - a^2 b \theta \lambda$$

или

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - f^2 \cdot \theta, \quad (283)$$

если положить:

$$\frac{a^2 b \lambda}{q} = f^2. \quad (284)$$

Согласно уравнениям (224) и (245) также:

$$f^2 = \frac{h\lambda}{cDq}. \quad (285)$$

Постоянная  $f$  зависит, таким образом, от удельной теплоемкости и удельного веса вещества, далее от площади и длины контура сечения и, наконец, от коэффициента внешней теплопроводности  $h$ . Она не зависит, однако, от коэффициента внутренней теплопроводности  $\kappa$ . Отсюда следует, что влияния внешней и внутренней теплопроводности в дифференциальном уравнении (283), выражающем изменение температуры со временем, просто аддитивно налагаются друг на друга.

Если процесс стационарен, то из уравнения (283) мы получаем:

$$a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - f^2 \theta = 0$$

и, интегрируя:

$$\theta = A e^{\frac{fx}{a}} + B e^{-\frac{fx}{a}}. \quad (286)$$

Для определения постоянных интегрирования  $A$  и  $B$  служат пограничные условия на концах стержня. Один конец стержня ( $x=0$ ) поддерживается при постоянной температуре  $\theta_0$ . Поэтому:

$$\theta_0 = A + B. \quad (287)$$

Другой конец ( $x=l$ ) находится в воздухе. Для него справедливо поэтому пограничное условие (280):

$$-\frac{\partial \theta}{\partial x} = b\theta,$$

следовательно, согласно уравнению (286), для  $x=l$ :

$$A \left( b + \frac{f}{a} \right) e^{\frac{fl}{a}} + B \left( b - \frac{f}{a} \right) e^{-\frac{fl}{a}} = 0. \quad (288)$$

Постоянные  $A$  и  $B$  определены уравнениями (287) и (288). Если длина стержня  $l$  велика по сравнению с дробью  $\frac{a}{f}$ , то постоянная  $A$ , согласно уравнению (288), очень мала по сравнению с постоянной  $B$ . Поэтому, в связи с уравнением (287), можно просто положить  $B = \theta_0$ .

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

### ГЛАВА I

#### ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ. ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ

§ 94. Выравнивание температуры в покоящихся телах может происходить не только путем теплопроводности, но также и путем лучеиспускания, представляющего собой совершенно особую форму распространения тепла. Во второй части этой книги мы видели, что процесс теплопроводности в теле можно представить с помощью вектора, который вполне определяется для каждой точки тела местным температурным градиентом; этот вектор исчезает вместе с градиентом. Напротив, тепловое излучение в определенном участке тела совершенно не зависит от температуры этого участка. Так, например, излучение солнца можно пропустить через линзу, сделанную из куска льда, и сконцентрировать его в фокусе этой линзы. Состояние излучения в определенном месте тела нельзя, далее, охарактеризовать с помощью какой-либо одной направленной величины, так как оно охватывает, вообще говоря, бесконечно большое число лучей, перекрещивающихся в данном месте по всем направлениям; интенсивность, число колебаний и поляризация этих лучей совершенно не зависят друг от друга. Даже два направленных взаимно противоположно луча с одинаковыми числами колебаний и одинаково поляризованные нельзя соединить в один результирующий луч, ибо и эти лучи ведут себя совершенно независимо друг от друга.

Мы рассматриваем тепловые лучи, аналогично световым лучам в томе четвертом, как электромагнитные волны; ради простоты мы ограничиваемся, однако, теми случаями, в которых справедливы законы геометрической или лучевой оптики (4, § 28). Явления дифракции и рассеяния мы из рассмотрения, следовательно, исключаем. В связи с этим мы должны будем разделить все встречающиеся здесь длины по порядку величины на две резко отличные друг от друга категории: на длины волн и на размеры тел. Первые величины исчезающе малы по сравнению со вторыми и даже по сравнению с дифференциалами вторых. Только при этом условии и можно считать справедливыми законы геометрической оптики. Как правило, этому условию очень

просто удовлетворить, если принимать всегда размеры рассматриваемых тел достаточно большими.

Еще существеннее, чем различие между большими и малыми длинами, для теории теплового излучения, как, впрочем, и для оптики, различие между большими и малыми промежутками времени. Причина этого заключается в том, что уже в самом определении интенсивности луча как энергии, доставляемой лучом в единицу времени, содержится предположение о том, что единица времени должна быть велика по сравнению с продолжительностью одного колебания, соответствующего цвету данного луча (ср. 4, § 4). В противном случае интенсивность излучения зависела бы вообще от того, в какой фазе начато измерение энергии, доставляемой лучом. Интенсивность луча постоянного периода и постоянной амплитуды не зависела бы от начальной фазы измерения только в том случае, когда в единице времени случайно укладывалось бы целое число колебаний. Чтобы избежать этого неудобства, мы должны будем принять, что единица времени или, лучше сказать, время, которое берется для нахождения среднего значения излучаемой энергии, всегда велико по сравнению с периодом каждого имеющегося в луче вида колебаний.

§ 95. Большое упрощение, которое получается, если ограничиться геометрической оптикой, состоит в том, что энергию излучения можно представлять локализованной в отдельных самостоятельных лучах. Согласно этому представлению всякое тело заполнено бесчисленным множеством лучей энергии; каждый такой луч описывает в теле со скоростью, зависящей от показателя преломления тела по отношению к нему, некоторую определенную траекторию и преломляется, или отражается, по законам оптики (принцип Ферма, 4, § 37, 91) на границе тела. Через одну определенную точку тела проходит бесчисленное множество лучей, через две же определенные точки — только один единственный луч. Чтобы иметь возможность говорить об интенсивности энергии излучения, мы должны исходить не из двух точек, а из двух элементов поверхности  $d\sigma$  и  $d\sigma'$ , которые мы будем принимать бесконечно малыми по сравнению с расстоянием между ними; в остальном они могут быть совершенно произвольны. Один из этих элементов может быть, в частности, и бесконечно большим по сравнению с другим. Все эти лучи в целом образуют четверное бесконечное многообразие лучей или двойное бесконечное многообразие элементарных конусов лучей с вершинами в  $d\sigma$  и  $d\sigma'$ . Это многообразие называют пучком лучей с поверхностями фокусов  $d\sigma$  и  $d\sigma'$ . Поверхности фокусов, характеризующие пучок, играют в нем совершенно особую роль. Действительно, если мы расседем пучок в произвольном месте какой-нибудь плоскостью, отличной от  $d\sigma$  и  $d\sigma'$ , то ни о каком определенном сечении пучка говорить все равно будет нельзя, так как каждый элементарный конус с вершиной в  $d\sigma$  или  $d\sigma'$  даст свое особое сечение.

Если тело, как это мы и будем принимать в дальнейшем, однородно и изотропно, то распространение лучей в нем про-

исходит прямолинейно и с одинаковой по всем направлениям скоростью. Энергия, которая излучается при этом внутри рассматриваемого пучка лучей элементом  $d\sigma$  через элемент  $d\sigma'$ , пропорциональна величинам этих элементов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними (3, § 90); кроме того, она пропорциональна также косинусам (острых) углов, образуемых направлением  $r$  с направлениями нормалей  $\nu$  и  $\nu'$  к элементам  $d\sigma$  и  $d\sigma'$ . Последнее следует, как показывает простое геометрическое рассмотрение, из того, что число лучей, принадлежащих к пучку, определяется не самими величинами  $d\sigma$  и  $d\sigma'$ , а их проекциями на плоскость, перпендикулярную к  $r$ .

Итак, для энергии, которая излучается за время  $dt$  через элемент  $d\sigma$  в направлении элемента  $d\sigma'$ , мы получаем следующее выражение:

$$K \cdot \frac{d\sigma \cdot d\sigma' \cdot \cos(\nu, r) \cdot \cos(\nu', r)}{r^2} \cdot dt. \quad (289)$$

К здесь — „удельная интенсивность излучения“, — некоторая конечная положительная величина, зависящая, вообще говоря, от места, времени и направления. Если  $K$  в частном случае постоянно, то оба элемента  $d\sigma$  и  $d\sigma'$  излучают в направлении друг друга одинаковую энергию; это следует из симметрии выражения (289).

Если мы введем величину:

$$d\Omega = \frac{d\sigma' \cdot \cos(\nu', r)}{r^2} \quad (289a)$$

телесного угла, под которым виден из какой-нибудь точки элемента  $d\sigma$  второй элемент  $d\sigma'$ , то выражение излучаемой энергии (289) будет выглядеть еще проще:

$$K \cdot d\sigma \cdot \cos(\nu, r) \cdot d\Omega \cdot dt,$$

или, если мы обозначим угол, образуемый направлением  $r$  с нормалью  $\nu$  к элементу  $d\sigma$ , через  $\vartheta$ , то

$$K \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt. \quad (290)$$

Отсюда видно, между прочим, что о конечной энергии, излучаемой в одном определенном направлении, можно говорить только в том смысле, что излучение происходит внутри конуса с конечным отверстием. Нельзя говорить об излучении конечного количества света или тепла, которое распространялось бы по одному единственному направлению или, что то же, в природе не может существовать абсолютно параллельных лучей света и абсолютно плоских световых волн. Так называемый параллельный пучок лучей может дать конечную лучистую энергию только при том условии, что лучи, или волновые нормали пучка расходятся в пределах некоторого конечного, хотя бы и очень узкого, конуса (ср. 4, § 36). На этом обстоятельстве и покоится принципиальное различие между световыми и звуковыми волнами, которое, как мы увидим дальше, самым тесным образом связано с тем фактом, что второе начало термодинамики имеет значение только для оптики, но не для акустики.

Полное количество энергии, излучаемой в одну сторону через элемент  $d\sigma$ , найдется интегрированием выражения (290) по  $\vartheta$  от 0 до  $\frac{\pi}{2}$  и по азимутальному углу  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  (так как  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ):

$$d\sigma \cdot dt \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta K \sin \vartheta \cos \vartheta,$$

где  $K$  представляет собой некоторую заданную функцию  $\vartheta$  и  $\varphi$ .

Если излучение одинаково во всех направлениях, т. е. величина  $K$  постоянна, то подсчитанное выше точное излучение в одну сторону через элемент  $d\sigma$  будет равно:

$$\pi K d\sigma dt. \quad (291)$$

§ 96. Вследствие того, что энергия излучения, если отвлечься от дисперсии, распространяется в среде с конечной скоростью  $q$ , в каждом конечном участке пространства, заполненного излучением, будет заключено некоторое конечное количество энергии; мы говорим поэтому об объемной плотности излучения  $u$ , как об отношении всей содержащейся в элементе объема энергии излучения к величине объема этого элемента. Вычислим для какой-нибудь точки эту объемную плотность излучения  $u$ , принимая, что для этой точки задана как функция  $\vartheta$  и  $\varphi$ , так и удельная интенсивность излучения  $K$ . Опишем вокруг точки, взятой в качестве центра, шаровую поверхность. Все лучи, встречающие точку, — каждый из них создает некоторую долю искомого плотности излучения  $u$ , — должны будут пройти через эту поверхность.

Энергия, которая излучается за время  $dt$  элементом шаровой поверхности  $d\sigma$  в направлении параллельно ему расположенного, проходящего через центр сферы и бесконечно большого по сравнению с ним элемента  $d\sigma'$ , согласно уравнению (289), будет равна:

$$K \cdot \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} dt.$$

Эта энергия, достигая центра сферы, заполняет пространство прямоугольного параллелепипеда с основанием  $d\sigma'$  и высотой  $q \cdot dt$ , т. е. объемом  $d\sigma' \cdot q dt$ . Деля найденное выше значение энергии на последнее выражение, мы получаем для созданной рассматриваемым пучком лучей в центре сферы плотности излучения следующее выражение:

$$\frac{K d\sigma}{qr^2} = \frac{K}{q} d\Omega,$$

если обозначить через  $d\Omega$  телесный угол, под которым виден из центра сферы элемент  $d\sigma$ . Интегрируя по всем направлениям в пространстве, мы получим для искомой объемной плотности

всего излучения в рассматриваемой точке следующее выражение:

$$u = \frac{1}{q} \int K d\Omega = \frac{1}{q} \iint K \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (291a)$$

Для излучения, равномерно заполняющего предоставленное ему пространство,  $K$  снова постоянно, поэтому для него:

$$u = \frac{4\pi K}{q}. \quad (292)$$

§ 97. Удельная интенсивность излучения энергии по определенному направлению  $K$  распадается на интенсивности отдельных, принадлежащих различным участкам спектра и распространяющихся независимо друг от друга, лучей, иначе говоря, лучей различного „цвета“. Для последних характерна интенсивность излучения внутри некоторого определенного интервала чисел колебаний, хотя бы от  $\nu$  до  $\nu'$ . Если этот интервал  $\nu' - \nu$  достаточно мал, — назовем его  $d\nu$ , — то интенсивность излучения внутри его будет пропорциональна  $d\nu$ ; такое излучение называют „однородным“ или „монохроматическим“. Следует, однако, помнить, что и в случае так называемого однородного (монохроматического) излучения конечной энергии всегда соответствует некоторый конечный, хотя бы и очень малый, интервал чисел колебаний.

Для луча определенного направления, с определенной интенсивностью и определенным числом колебаний  $\nu$  характерно, наконец, еще состояние поляризации. Если обозначить главные интенсивности луча, соответствующие двум главным взаимно перпендикулярным плоскостям колебаний (4, § 11) через  $K$ ,  $d\nu$  и  $K'$ ,  $d\nu$ , то, суммируя по всему спектру, мы получим:

$$K = \int_0^{\infty} (K_{\nu} + K'_{\nu}) d\nu, \quad (293)$$

где  $K_{\nu}$  следует рассматривать как некоторую конечную функцию места, времени, направления и числа колебаний  $\nu$ .

Для неполяризованных лучей  $K_{\nu} = K'_{\nu}$ , следовательно:

$$K = 2 \int_0^{\infty} K_{\nu} d\nu. \quad (294)$$

Если, кроме того, излучение одинаково во всех направлениях, то из уравнения (291) для полного излучения в одну сторону через элемент поверхности  $d\sigma$  получается следующая величина:

$$2\pi d\sigma dt \int_0^{\infty} K_{\nu} d\nu. \quad (295)$$

Наряду с объемной плотностью полного излучения  $u$  можно говорить и об объемной плотности излучения одного определенного числа колебаний  $u_\nu$ , причем:

$$u = \int_0^{\infty} u_\nu d\nu. \quad (296)$$

Комбинируя это уравнение с уравнениями (292) и (294), мы получаем для неполяризованного и одинакового во всех направлениях излучения:

$$u_\nu = \frac{8\pi K_\nu}{q}. \quad (297)$$

§ 98. До сих пор мы занимались только распространением лучистой энергии в телах. Перейдем теперь к вопросу о возникновении и уничтожении тепловых лучей. Акт возникновения теплого луча принято вообще называть „испусканием“. Согласно принципу энергии, испускание происходит всегда за счет какой-то другой энергии (теплоты, содержащейся в теле, химической энергии, электрической энергии). Отсюда вытекает, что тепловые лучи могут испускаться только материальными частицами (в том числе и электрическими), но никак не участками геометрического пространства или геометрическими плоскостями.

Тем не менее часто говорят, что поверхность тела излучает наружу тепло, но, как ясно из сказанного, это выражение может иметь только тот смысл, что известная часть лучей, исходящих из глубины тела, проникает через его поверхность наружу, в то время как остальные лучи отражаются обратно внутрь.

Рассмотрим пространство внутри некоторого испускающего физически однородного вещества; выделим в нем какой-нибудь элемент объема  $d\tau (\gg \lambda^3)$ . Энергия, испускаемая за время  $dt$  всеми находящимися в этом элементе частицами, будет пропорциональна  $d\tau$ . Если вещество изотропно, то испускание будет одинаково по всем направлениям; энергия, испускаемая внутри некоторого конуса, будет пропорциональна его телесному углу.

Примем, что излучение неполяризовано. Тогда энергию, которая испускается элементом объема  $d\tau$  за время  $dt$  в направлении элементарного конуса  $d\Omega$  в интервале колебаний между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , можно принять равной:

$$dt \cdot d\tau \cdot d\Omega \cdot d\nu \cdot 2\epsilon_\nu. \quad (298)$$

Конечную величину  $\epsilon_\nu$  мы назовем коэффициентом лучеиспускания вещества для числа колебаний  $\nu$ ; он соответствует прямолинейно поляризованному лучу. Общее испускание элемента

объема  $d\tau$  мы получим, интегрируя выражение (298) по всем направлениям и по всем числам колебаний:

$$dt \cdot d\tau \cdot 8\pi \int_0^{\infty} \epsilon_\nu d\nu. \quad (299)$$

Помимо числа колебаний  $\nu$ , коэффициент лучеиспускания  $\epsilon_\nu$  зависит также от состояния содержащегося в элементе объема испускающего вещества. Эта зависимость должна быть, вообще говоря, очень сложной. В дальнейшем для упрощения мы будем принимать, что вещество внутри  $d\tau$  находится в состоянии термодинамического равновесия. Из этого предположения с необходимостью вытекает, что, помимо плотности и химической природы вещества, коэффициент лучеиспускания  $\epsilon_\nu$  будет зависеть только от температуры  $T$  и от числа колебаний  $\nu$ . Излучение в этом случае называют „температурным“ („Temperaturstrahlung“), в отличие от „излучения флуоресценции“ („Fluoreszenzstrahlung“).

§ 99. Акт уничтожения теплого луча носит название поглощения или абсорбции. Согласно принципу энергии, лучистая энергия превращается при этом в другую форму энергии (теплоты, содержащейся в теле, химической энергии). Отсюда следует, что и поглощаться тепловые лучи могут только материальными частицами, но не элементами поверхности, хотя, для краткости, иногда и говорят о поглощающих поверхностях.

Процесс поглощения выражается в том, что тепловой луч, распространяющийся в некоторой среде, теряет на каждом участке своего пути некоторую долю своей интенсивности. Для достаточно малых участков эту долю можно считать пропорциональной длине участка  $s$ ; мы положим ее поэтому равной:

$$\alpha_\nu \cdot s \quad (300)$$

и назовем величину  $\alpha_\nu$  коэффициентом поглощения вещества для луча с числом колебаний  $\nu$ . Так как в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением исключительно однородных и изотропных веществ, то  $\alpha_\nu$  можно принять одинаковым для всех мест и направлений и зависящим только от числа колебаний  $\nu$ , температуры  $T$  и химической природы вещества.

Если  $\alpha$  отлично от нуля только в некоторой ограниченной спектральной области, то говорят, что вещество обладает избирательным („селективным“) поглощением. По отношению к тем цветам, для которых  $\alpha_\nu = 0$ , вещество является вполне прозрачным или „диатермическим“. Свойства селективной абсорбции и диатермичности могут, как оказывается, сильно изменяться с температурой.

Легко видеть, что коэффициент  $\alpha_\nu$  является, вообще говоря, некоторой средней величиной, а это предполагает, что поглощение на протяжении одной длины волны должно быть очень малым, так как отрезок  $s$ , хотя и крайне малый, заключает в себе все еще очень большое число длин волн (§ 94).

Если излучение достигает границы среды, в которой оно рас-

пространяется, и встречает здесь поверхность другой среды, то часть его вообще отражается обратно, другая же часть проникает во вторую среду. Отражение и преломление могут при этом происходить или „правильно“, согласно закону отражения и закону преломления Снеллиуса, или же „диффузно“. В последнем случае излучение распространяется от поверхности раздела в обе среды с различной интенсивностью по разным направлениям. В первом случае поверхность второй среды называют „абсолютно ровной“ или „гладкой“, во втором случае — „шероховатой“. Если гладкая поверхность полностью отражает все падающие на нее лучи, то ее называют „зеркальной“. Шероховатую поверхность, отражающую падающие на нее лучи полностью, и притом равномерно по всем направлениям, называют „белой“. Обратный случай, когда поверхность среды полностью пропускает все падающие на нее лучи, у гладких поверхностей не имеет места, если только обе примыкающие друг к другу среды вообще оптически отличны. Шероховатую поверхность, обладающую свойством пропускать полностью все падающие на нее лучи, называют „черной“.

Наряду с черными поверхностями мы говорим также и о черных телах. При этом черным телом мы называем такое, которое поглощает, без какого бы то ни было отражения, все падающие на него лучи и ни один из них уже не выпускает обратно. Для того чтобы тело было черным, оно должно, таким образом, удовлетворять двум различным, совершенно независимым друг от друга, требованиям. Оно должно, во-первых, обладать черной поверхностью. А так как на свойства поверхности влияют, вообще говоря, обе граничащие на ней среды, то это показывает, что степень черноты тела зависит не только от его собственных свойств, но и от свойств граничащей с ним среды. Тело, которое является черным по отношению к воздуху, вовсе не должно быть таковым же по отношению к стеклу, и наоборот. Черное тело должно, во-вторых, обладать известной толщиной, зависящей от степени его поглощательной способности. Это необходимо для того, чтобы лучи, попавшие в такое тело, могли полностью им поглотиться и не могли выйти из него в каком-нибудь другом месте поверхности. Чем сильнее тело поглощает, тем меньше может быть взята его толщина.

Эти различия и определения относятся лишь к лучам определенного цвета, т. е. к лучам с определенным числом колебаний. Так, например, поверхность, являющаяся для известной категории лучей шероховатой, для другой категории их может рассматриваться как гладкая. С увеличением длины волны лучей поверхность, как нетрудно понять, становится для лучей все менее и менее шероховатой. Так как гладких неотражающих плоскостей, как замечено выше, не существует, то все приготовляемые искусственно черные поверхности (сажа, платиновая чернь) для лучей достаточно большой длины волны обнаруживают заметное отражение. (Относительно практического осуществления абсолютно черных поверхностей см. ниже § 104.)

## ГЛАВА II

## ЗАКОН КИРХГОФА. ЧЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

§ 100. Мы применим теперь развитые в предыдущей главе положения к частному случаю излучения, находящегося в состоянии термодинамического равновесия; мы положим в основание дальнейших рассуждений следующее заключение, вытекающее из второго начала: система покоящихся тел произвольной природы переходит с течением времени из любого начального состояния в состояние равновесия, в котором температура всех тел одинакова. В этом состоянии энтропия системы имеет максимальное значение из тех, какие она могла бы принять при данной полной энергии последней, определяемой начальными условиями.

В некоторых случаях может оказаться, что энтропия способна принимать не одно, а несколько максимальных значений, одно из которых будет тогда абсолютным, а все остальные — относительными. В этих случаях существует несколько состояний термодинамического равновесия, однако абсолютно устойчивое из них только то, которому отвечает абсолютно наибольшее значение энтропии. Все остальные состояния в известной степени неустойчивы, так как достаточно подходящего, даже минимального, нарушения равновесия, чтобы побудить систему к длительному изменению, которое будет протекать в направлении более устойчивого состояния (ср. выше § 54 и § 58).

Выясним теперь условия, которым должны подчиняться процессы излучения, чтобы они оказывались в согласии с указанными законами, и исследуем в связи с этим состояние термодинамического равновесия одного или нескольких заполненных тепловым излучением тел. Возьмем сперва простейший случай среды, простирающейся на значительное расстояние по всем направлениям и заключенной в твердую, непроницаемую для теплоты, оболочку. Последнее мы будем, впрочем, принимать для всех рассматриваемых здесь систем. Мы примем, что среда обладает для каждого числа колебаний  $\nu$  конечным коэффициентом лучеиспускания  $\epsilon_\nu$ , и конечным коэффициентом поглощения  $\alpha_\nu$ .

Будем сначала рассматривать те места среды, которые лежат далеко от ее поверхности. Влияние поверхности в этих местах будет во всяком случае исчезающе мало. А так как среда однородна и изотропна, мы должны заключить, что при термодинамическом равновесии свойства теплового излучения везде и во всех направлениях совершенно одинаковы, или что величина  $K_\nu$  (§ 97) не зависит от азимута поляризации, от направления лучей и от места. Таким образом каждому расходящемуся пучку лучей, идущему от элемента  $d\sigma$ , внутри элементарного конуса  $d\Omega$ , будет соответствовать внутри того же конуса  $d\Omega$  в точности такой же, но противоположно направленный пучок лучей, сходящихся к элементу  $d\sigma$ .

Из неизменности состояния излучения сейчас же следует, что в каждом элементе объема среды за любое время поглощается и излучается совершенно одинаковое количество лучистой энергии; это справедливо для каждого числа колебаний в отдельности, так как различные виды лучей ведут себя совершенно независимо друг от друга, и на излучение с одним определенным числом колебаний нельзя воздействовать иначе, как только путем испускания или поглощения.

Вычислим энергию, испущенную и поглощенную за какое-нибудь время  $dt$  внутри некоторого элемента объема в пределах одного определенного элементарного конуса  $d\Omega$ . Для упрощения вычислений мы возьмем элемент объема в форме прямоугольного параллелепипеда с основанием  $d\sigma$ , расположенным перпендикулярно к направлению конуса  $d\Omega$ , и с высотой  $s$ , следовательно  $d\tau = s \cdot d\sigma$ . Энергия испускания для неполяризованного излучения, согласно уравнению (299), будет тогда равна:

$$t \cdot s \cdot d\sigma \cdot d\Omega \cdot d\nu \cdot 2\varepsilon_\nu.$$

С другой стороны, в этот элемент объема за время  $dt$  через основание  $d\sigma$  поступит, согласно уравнениям (290) и (294), излучение в количестве:

$$t \cdot d\sigma \cdot d\Omega \cdot 2K_\nu \cdot d\nu.$$

Из этого количества на отрезке  $s$  поглощается, согласно уравнению (300), доля  $\alpha_\nu s$ . Умножая поэтому последнее выражение на  $\alpha_\nu s$  и приравнявая произведение предыдущему выражению, мы получаем в качестве условия равновесия следующее соотношение:

$$K_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}, \quad (301)$$

т. е. внутри среды, находящейся в термодинамическом равновесии, удельная интенсивность излучения для каждого числа колебаний равна отношению коэффициента лучеиспускания среды к ее коэффициенту поглощения для этого же числа колебаний. Так как  $\varepsilon_\nu$  и  $\alpha_\nu$ , кроме свойств среды, зависят только от  $T$  и  $\nu$ , то при термодинамическом равновесии интенсивность излучения одного определенного цвета в определенной среде вполне определяется температурой. Исключение составляет только тот случай, когда  $\alpha_\nu = 0$ , т. е. когда среда совсем не поглощает лучей соответствующего цвета. Так как  $K_\nu$  не может быть бесконечно большим, то отсюда прежде всего следует, что в этом случае и  $\varepsilon_\nu = 0$ , т. е. что среда не может испускать лучей какого-либо цвета, если она их не поглощает. В то же время ясно, что, если и  $\varepsilon_\nu$  и  $\alpha_\nu$  равны нулю, уравнение (301) удовлетворяется всяким значением  $K_\nu$ . Таким образом в среде, диатермической для лучей определенного цвета, термодинамическое равновесие при заданной температуре может существовать при любой интенсивности этих лучей.

Мы встречаемся здесь с примером обсуждавшегося выше случая, когда для системы, заключенной в твердую теплонепроницаемую оболочку при заданной полной энергии возможны несколько различных состояний термодинамического равновесия, соответственно нескольким различным относительным максимумам энтропии. Благодаря тому, что интенсивность излучения определенного цвета совершенно не зависит от температуры диатермической для этого цвета среды, заданную полную энергию тела можно совершенно произвольно распределять на излучение этого цвета и на тепловой запас тела; равновесие каждый раз будет возможно. Среди всех этих распределений должно существовать одно вполне определенное, соответствующее абсолютному максимуму энтропии. В отличие от остальных, в известном смысле неустойчивых, состояний это распределение обладает тем свойством, что вызвать в нем заметное изменение с помощью малого возмущения нельзя. И действительно, ниже (§ 105) мы увидим, что среди бесконечно большого числа значений, которые может принимать отношение  $\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ , когда  $\varepsilon_\nu$  и  $\alpha_\nu$  обращаются одновременно в нуль, существует одно особое значение, зависящее определенным образом от свойств среды, от числа колебаний  $\nu$  и от температуры; его называют интенсивностью равновесного излучения в среде, диатермической для числа колебаний  $\nu$  при температуре  $T$ .

Все, что сказано относительно среды, диатермической для определенного цвета, справедливо и для абсолютного вакуума, так как он является средой, диатермической для лучей любого цвета. В случае вакуума не приходится только говорить о тепловом запасе тела и о температуре среды. Пока мы, однако, еще оставим частный случай диатермичности в стороне и будем предполагать, что среда имеет конечный коэффициент поглощения.

§ 101. Все выведенные до сих пор предложения справедливы прежде всего только для тех мест среды, которые значительно удалены от ее поверхности, так как только для них можно принять, что излучение не зависит от места и направления. С помощью простого рассуждения можно показать, однако, что значение  $K_\nu$ , даваемое уравнением (301), оказывается верным вплоть до самой поверхности среды. Действительно, при термодинамическом равновесии каждый пучок лучей должен иметь ту же интенсивность, что и пучок, направленный противоположно, так как в противном случае излучение вызвало бы односторонний перенос энергии. Если взять, таким образом, какой-нибудь пучок лучей, идущий от поверхности в глубь среды, то его интенсивность должна быть та же, что и у пучка, направленного противоположно и идущего из глубины среды. Но отсюда тотчас же следует, что состояние всего излучения среды на поверхности то же самое, что и внутри. Несмотря на то, что излучение, идущее от некоторого элемента поверхности в глубь среды одинаково с излучением, рас-



пространяющемся на большом расстоянии от поверхности, история его все же отличается от истории последнего. Так как поверхность среды непрозрачна для тепла, то первое излучение возникает исключительно за счет отражения на поверхности излучения, приходящего из глубины среды. В различных случаях это отражение может происходить по-разному, в зависимости от того, какова поверхность среды: гладкая ли она, в данном случае зеркальная, или же шероховатая, т. е. белая. В первом случае каждому падающему на поверхность пучку лучей, соответствует совершенно определенный, расположенный симметрично ему, пучок той же интенсивности. Напротив, во втором случае каждый падающий на поверхность пучок раздробляется на бесконечно большое число отраженных пучков различной интенсивности, с различным направлением и поляризацией. Процесс отражения, однако, протекает всегда так, что пучки лучей с одинаковой интенсивностью  $K_v$ , приходящие со всех сторон, после отражения снова образуют в совокупности равномерное излучение той же интенсивности, идущее от поверхности в глубь среды.

Предыдущие заключения позволяют нам, очевидно, освободиться от сделанного в § 100 предположения, что рассматриваемая среда имеет по всем направлениям очень значительное протяжение. В самом деле, согласно только что полученному результату, термодинамическое равновесие бесконечно протяженной среды нисколько не нарушится, если мы расположим в ней сколько угодно твердых теплонепроницаемых гладких или шероховатых поверхностей. Поэтому всякую систему (среду) можно разделить на произвольно большое число совершенно замкнутых частичных систем, каждая из которых может быть взята как угодно малой, а отсюда следует, что значение удельной интенсивности излучения  $K_v$  в уравнении (301) справедливо для случая термодинамического равновесия тела произвольной величины и формы.

§ 102. Обратимся теперь к вопросу о равновесии излучения в диатермической среде, для которой уравнение (301) теряет свою силу, вследствие того, что  $\alpha_v = 0$  и  $\epsilon_v = 0$ . Следующее рассуждение позволяет показать, что совершенно определенное состояние излучения при термодинамическом равновесии существует при каждой температуре и в такой среде.

Окружим среду самыми различными твердыми стенками, сделанными из какого угодно материала. Толщину стенок мы выберем так, чтобы тепловые лучи не могли проникать через них ни изнутри, ни снаружи. Будем поддерживать стенки при некоторой совершенно определенной, одинаковой всюду температуре. Благодаря испусканию и поглощению стенок внутри среды устанавливается совершенно определенное стационарное состояние излучения. Это состояние соответствует устойчивому термодинамическому равновесию, которое определяется исключительно температурой и поэтому не зависит от материала стенок. Рассуждение, которое мы приводим здесь, позволит не только

найти состояние излучения, господствующее в этой среде, но и установить общую связь, которая должна существовать между испусканием и поглощением стенки, чтобы излучение внутри среды не зависело от материала последней. Ради простоты мы будем считать поверхности всех стенок гладкими.

Предположим, что термодинамическое равновесие установилось. Энергия неполяризованного излучения в интервале чисел колебаний  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , приходящая за время  $dt$  из глубины среды через элементарный конус  $d\Omega$  и встречающая элемент поверхности стенки  $d\sigma$  под углом  $\vartheta$  к его нормали, согласно уравнениям (290) и (294), будет равна:

$$2K_v \cdot d\nu \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt = 2J_v \cdot d\sigma \cdot dt, \quad (302)$$

где  $J_v$  относится к прямолинейно поляризованному излучению. Такая же энергия излучается в обратном направлении в среду; она складывается из энергии, испущенной элементом  $d\sigma$ , и энергии, отраженной от  $d\sigma$ . Испущенное количество энергии будет равно:

$$2E_v \cdot d\nu \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt, \quad (303)$$

где  $E_v$  есть так называемая лучеиспускающая способность материала стенки. Это некоторая конечная величина, зависящая, вообще говоря, также и от направления, т. е. от угла  $\vartheta$ .

Что касается отраженной энергии, то ее дает пучок лучей с интенсивностью  $J_v$ , падающий на элемент  $d\sigma$  симметрично, относительно нормали к  $d\sigma$ , рассматриваемому, в который он переходит после отражения. Энергия отраженного пучка равна:

$$\rho_v \cdot 2J_v \cdot d\sigma \cdot dt, \quad (304)$$

если через  $\rho_v$  обозначить коэффициент отражения стенки для соответствующего направления.

Приравнявая сумму выражений (303) и (304) выражению (302), мы получаем следующее соотношение:

$$K_v = \frac{E_v}{1 - \rho_v}$$

или, если положить:

$$1 - \rho_v = A_v,$$

где  $A_v$  есть так называемая поглощательная способность стенки, указывающая, какая доля излучения проникает в стенку, то

$$K_v = \frac{E_v}{A_v}. \quad (305)$$

Для различных стенок  $E_v$  и  $A_v$  могут быть различными, но их отношение всегда равно  $K_v$ . В этом и заключается закон Кирхгофа, говорящий, что отношение лучеиспускающей способности тела и его поглощательной способности не зависит от природы тела.

Мы видим отсюда, что при определенной температуре и при термодинамическом равновесии для всякого диатермического тела также существует определенная удельная интенсивность излучения  $K_v$ , которая получается, если лучеиспускающую способность какого-нибудь граничащего с телом вещества разделить на его поглощательную способность. Это значение  $K_v$  можно назвать „истинным значением“ отношения (301) для  $\alpha_v = 0$ . Можно доказать, что соотношение (305) справедливо и в том случае, когда среда обладает конечным испусканием и поглощением. Ход доказательства тот же, что и выше.

Для абсолютно черной стенки  $\rho_v = 0$  и  $A_v = 1$ , следовательно  $K_v = E_v$ , т. е. лучеиспускающая способность абсолютно черного тела не зависит от его природы и равна удельной интенсивности равновесного излучения в граничащей с ним среде. Это излучение называют поэтому часто „черным излучением“. Так как вообще  $A_v < 1$ , то лучеиспускающая способность черного тела больше лучеиспускающей способности всякого другого тела.

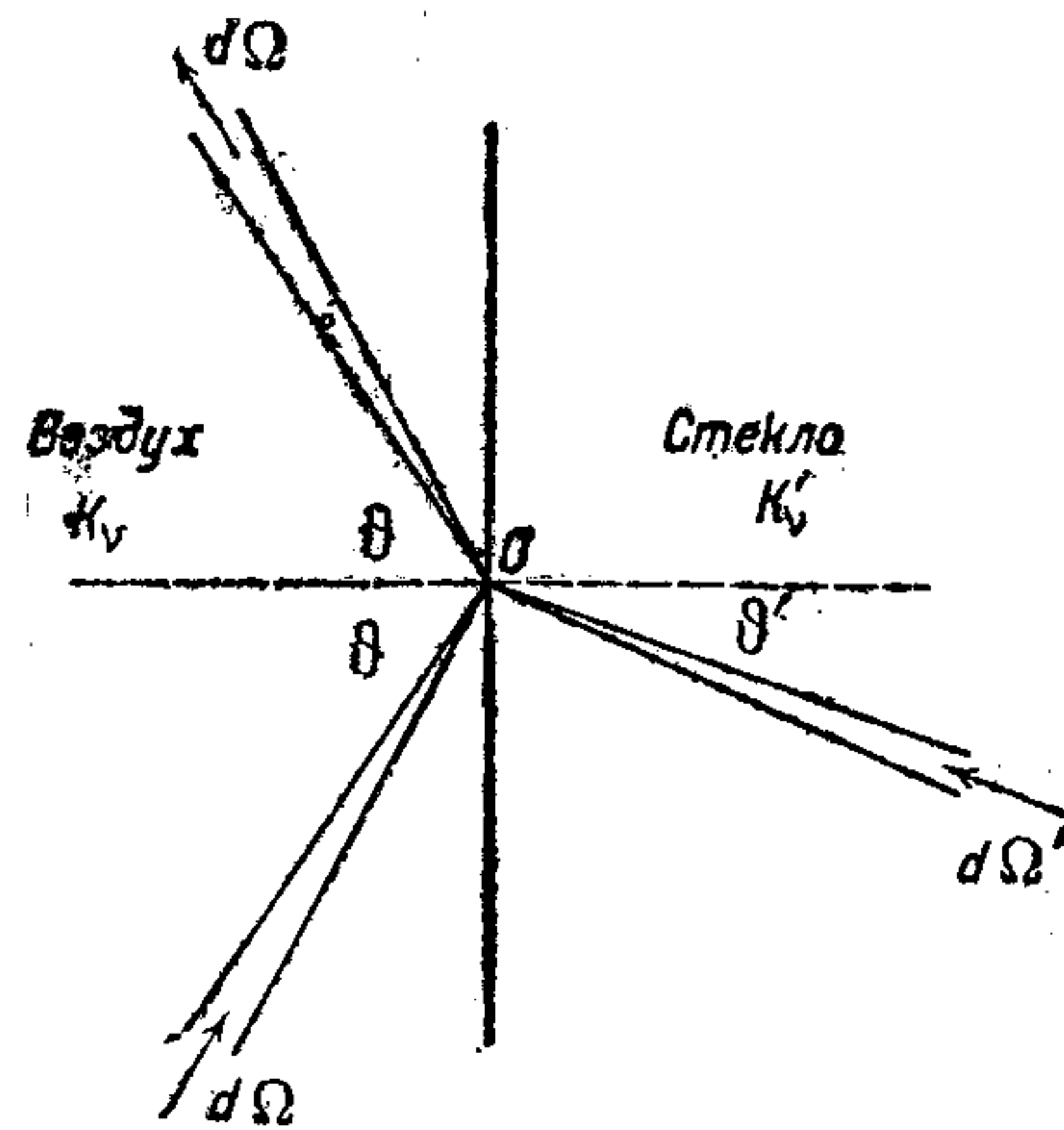


Рис. 7.

§ 103. Все соотношения, выведенные в предыдущих параграфах, относятся к одной определенной среде, заполненной излучением. Их можно, однако, обобщить на произвольные среды, что придаст им универсальный характер. Рассмотрим с этой целью две соприкасающиеся друг с другом различные среды, заполненные излучением, например воздух и стекло, и исследуем стационарное состояние, соответствующее термодинамическому равновесию. Так как равновесие нисколько не нарушится, если мы представим, что поверхность раздела обеих сред заменена поверхностью, непроницаемой для теплового излучения, то все предложения § 101 будут иметь место и для каждой из сред в отдельности. Пусть удельная интенсивность прямолинейно поляризованного излучения с числом колебаний  $\nu$  в первой среде (воздух, на рис. 7 налево) будет  $K_v$ , во второй среде (стекло, на рис. 7 направо)  $K'_v$ ; все величины, относящиеся ко второй среде, мы будем отмечать штрихом наверху. Обе величины  $K_v$  и  $K'_v$ , кроме температуры и числа колебаний, зависят только от природы сред, причем эти значения интенсивности излучения сохраняются вплоть до поверхности раздела и не зависят, следовательно, от свойств этой поверхности.

Примем, что поверхность раздела сред гладкая, и рассмотрим какое-нибудь монохроматическое прямолинейно поляризованное излучение. Энергия этого излучения, испускаемая в воздух (на-

лево вверху) за время  $dt$ , внутри элементарного конуса  $d\Omega$  бесконечно малым элементом  $d\sigma$ , расположенным вблизи точки  $O$  поверхности раздела, под углом  $\vartheta$  к нормали  $d\sigma$ , согласно уравнению (302), равна:

$$K_v \cdot d\nu \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt, \quad (306)$$

причем

$$d\Omega = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi'. \quad (307)$$

Эта энергия доставляется двумя пучками лучей, из которых один идет в воздухе (налево) и отражается в соответствующем направлении от элемента  $d\sigma$ , а другой — из стекла (справа) и преломляется в том же направлении. Первый пучок лучей идет, согласно законам отражения, внутри симметрично расположенного элементарного конуса  $d\Omega$ , второй — внутри конуса:

$$d\Omega' = \sin \vartheta' \, d\vartheta' \, d\varphi', \quad (308)$$

причем по закону преломления:

$$\varphi' = \varphi \text{ и } \frac{\sin \vartheta}{\sin \vartheta'} = \frac{q}{q'}. \quad (309)$$

Энергия первого пучка лучей, согласно уравнению (306), равна:

$$\rho_v \cdot K_v \cdot d\nu \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt, \quad (310)$$

где  $\rho_v$  обозначает опять коэффициент отражения рассматриваемого излучения от стекла в воздухе. Напротив, энергия второго пучка лучей равна:

$$(1 - \rho_v') \cdot K'_v \cdot d\nu \cdot d\sigma \cos \vartheta' \cdot d\Omega' \cdot dt, \quad (311)$$

где  $\rho_v'$  обозначает коэффициент отражения, а  $1 - \rho_v'$ , следовательно, коэффициент прозрачности стекла относительно воздуха.

Складывая оба последние выражения и приравнявая их сумму выражению (306), получаем:

$$\rho_v \cdot K_v \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega + (1 - \rho_v') \cdot K'_v \cos \vartheta' d\Omega' = K_v \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega.$$

Но по уравнению (309):

$$\frac{\cos \vartheta \cdot d\vartheta}{q} = \frac{\cos \vartheta' \cdot d\vartheta'}{q'},$$

принимая же во внимание уравнения (307) и (308);

$$\frac{d\Omega' \cdot \cos \vartheta'}{q'^2} = \frac{d\Omega \cdot \cos \vartheta}{q^2}.$$

Таким образом мы получаем, что:

$$\rho_v K_v + (1 - \rho_v') K'_v \frac{q'^2}{q^2} = K_v,$$

или

$$\frac{q^2 \cdot K_v}{q'^2 \cdot K'_v} = \frac{1 - \rho_v'}{1 - \rho_v}.$$

В этом уравнении величина, стоящая в левой части, не зависит от угла падения  $\vartheta$  и от характера поляризации; то же самое

справедливо поэтому и для величины, стоящей в правой части. Если, таким образом, нам известно ее значение для какого-нибудь одного угла падения и для одного определенного азимута поляризации, то это же самое значение она будет иметь и при всяком другом угле падения и при другой поляризации. Но в том частном случае, когда направление колебаний луча лежит в плоскости падения и луч падает на поверхность раздела под углом, равным углу поляризации,  $\rho_v = 0$  и  $\rho_v' = 0$  (4, § 9a); следовательно, правая часть рассматриваемого уравнения равна единице. Согласно сказанному выше, это будет иметь место во всех случаях, поэтому всегда

$$\rho_v = \rho_v' \quad (312)$$

и

$$q^2 K_v = q'^2 K_v'. \quad (313)$$

Первое из этих двух соотношений показывает что коэффициент отражения поверхности раздела одинаков по обе ее стороны; оно представляет собой частный случай общего закона взаимности, высказанного впервые Гельмгольцем, — закона, согласно которому потеря в интенсивности, испытываемая лучом определенного цвета и определенной поляризации благодаря отражению, преломлению и поглощению при прохождении его через какие-либо среды, в точности равна потере в интенсивности совершенно такого же луча по пути прямо противоположного направления. Отсюда непосредственно вытекает, что преломление и отражение лучей любого цвета, любого направления и поляризации на поверхности раздела двух сред должно происходить совершенно одинаково, независимо от того, с какой стороны они на поверхность падают.

Второе соотношение (313) устанавливает связь между интенсивностями черного излучения в обеих средах. Оно говорит, что при термодинамическом равновесии удельные интенсивности излучения определенного числа колебаний находятся в обратном отношении квадратов скоростей распространения излучения в этих средах или в прямом отношении квадратов показателей преломления.

Если мы подставим для  $K_v$  его значение из уравнения (301), то сможем выразить это еще и так: величина

$$q^2 K_v = q^2 \frac{\epsilon_v}{\alpha_v} = F(\nu, T) \quad (314)$$

не зависит от свойств среды и является универсальной функцией температуры  $T$  и числа колебаний  $\nu$ . Разыскание этой универсальной функции  $F$  составляет центральную проблему всей теории теплового излучения. Если воспользоваться уравнением (297), то полученное предложение можно формулировать еще и так, что величина

$$u_\nu \cdot q^2 \quad (315)$$

при термодинамическом равновесии представляет собой функцию температуры  $T$  и числа колебаний  $\nu$ , совершенно идентичную

для всех веществ; или (так как  $q = \lambda\nu$ ), что энергия, содержащаяся в кубе со стороной, равной длине волны  $\lambda$ , т. е. величина

$$u_\nu \cdot d\nu \cdot \lambda^3, \quad (316)$$

при черном излучении для всех тел одна и та же.

§ 104. Выведенные предложения дают возможность измерить лучеиспускающую способность черного тела, несмотря на то, что абсолютно черных тел в природе не существует (§ 99).

Построим диатермическую полость, ограниченную более или менее сильно испускающими стенками, и будем поддерживать последние при некоторой постоянной температуре  $T$ . Когда наступает термодинамическое равновесие, излучение в полости приобретает для каждого числа колебаний интенсивность  $K_\nu$ , определяемую скоростью распространения  $q$  и вытекающую из выражения универсальной функции (314). Просверлим в одной из стенок полости отверстие с площадью  $d\sigma$ , настолько малое, чтобы оно не могло повлиять на интенсивность излучения, идущего в направлении к нему изнутри полости. Через это отверстие наружу, где может находиться та же среда, что и внутри, проникнет излучение, обладающее такими свойствами, как если бы  $d\sigma$  было элементом поверхности черного тела с температурой  $T$ .

Из сред, которые были бы диатермичны для лучей всех цветов, существует только одна: это абсолютный вакуум; осуществить его можно, конечно, лишь приблизительно. Впрочем, многие газы, например воздух, при неслишком больших плотностях обладают оптическими свойствами, очень близкими к оптическим свойствам абсолютного вакуума. Мы будем поэтому в дальнейшем принимать скорость распространения излучения  $q$ , как правило, равной скорости распространения света в вакууме.

§ 105. Мы уже видели в § 100, что в абсолютном вакууме, окруженном идеально отражающими стенками, стационарным может быть любое произвольное состояние излучения.

Допустим, однако, что одна из стенок полости, или даже произвольно малый участок одной из них, может поглощать или испускать лучи какого-либо цвета или что в полость внесено ничтожное количество вещества, обладающего этим же свойством; в полости тогда постепенно установится особое стационарное состояние, при котором излучение каждого определенного цвета будет иметь интенсивность  $K_\nu$ , которая зависит от температуры соответствующего места стенки или внесенного в полость вещества и определяется универсальной функцией (314). Если внесенное в полость вещество не диатермично ни для одного цвета, например, если это маленький кусочек угля, то в стационарном состоянии каждый цвет будет иметь интенсивность, одинаковую с интенсивностью  $K_\nu$  черного излучения при данной температуре. Величина  $K_\nu$ , рассматриваемая как функция числа колебаний  $\nu$ , дает спектральное распределение черного излучения в вакууме или так называемый нормальный спектр энергии. В нормальном спектре, являющемся спектром испу-

скания черного тела, интенсивность излучения для всякого цвета наибольшая, какую только может вообще иметь при данной температуре любое тело. Установление нормального спектрального распределения энергии приводит непосредственно к универсальной функции (314).

Итак, любое излучение, находящееся в откачанной и обладающей идеально отражающими стенками полости, можно превратить, внося в него ничтожную пылинку угля, в черное излучение. Для этого процесса характерно то, что запас тепла этой пылинки может быть как угодно мал по сравнению с энергией самого излучения, находящегося в полости произвольно больших размеров, и что полная энергия излучения остается при этом превращении, в сущности, постоянной, так как изменение теплового запаса пылинки можно не принимать во внимание даже и при конечных изменениях ее температуры. Угольная пылинка играет здесь роль спускового приспособления, давая путем поглощения и испускания толчок к тому, чтобы в имевшемся вначале излучении интенсивности различно направленных и различно поляризованных пучков лучей с различными числами колебаний изменились друг за счет друга, соответственно переходу системы из менее устойчивого состояния в более устойчивое или из состояния с меньшей энтропией в состояние с большей энтропией. С термодинамической точки зрения этот процесс совершенно аналогичен тому, который вызывает малейшая искра в гремучем газе, или ничтожная капелька жидкости в пересыщенном паре, или, наконец, в трудно реагирующей смеси — катализатор. В самом деле, продолжительность превращения не играет здесь никакой роли, важно только то, чтобы возмущение по своему характеру и по своей величине было минимальным и чтобы им можно было пренебречь и в сравнении с величиной превращаемого количества энергии, и в сравнении с величиной происходящего при этом возрастания энтропии системы. В случае теплового излучения пылинка угля важна только как индикатор температуры, так как всякая возможность определить температуру без пылинки отсутствовала бы.

### ГЛАВА III

#### ДАВЛЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ. ЗАКОН СТЕФАНА-БОЛЬЦМАНА

§ 106. Чтобы сделать следующий шаг в разыскании универсальной функции (315), применим оба начала термодинамики к черному излучению в вакууме, заключенному в полость с переменным объемом. Такую систему можно изучать с помощью тех же методов, что и любое тело, например газ, так как справедливость обоих начал совершенно не зависит от свойств рассматриваемого объекта. Но чтобы иметь возможность провести наши вычисления, необходимо знать силу, с которой излучение действует на ограничивающую его стенку; аналогично, применяя

начала термодинамики к газу, мы должны были знать уравнение состояния газа.

Выясним поэтому, какое давление оказывает на черное тело в вакууме плоская электромагнитная волна, встречающая поверхность тела под углом  $\vartheta$ . Для этой цели можно воспользоваться формулами 3 (230), дающими механическое давление, создаваемое электрическим полем. Несмотря на то, что эти формулы были выведены там для электростатического поля, они остаются справедливыми и в более общем случае. Это объясняется тем, что давление, о котором идет речь, зависит только от мгновенного состояния поля, но не от его изменений во времени.

Если направить положительную ось  $\xi$ , как в 4, § 6, рис. 1, по внутренней нормали к поверхности тела, то искомое давление в направлении нормали, в котором оно только и действует, согласно указанным формулам, выразится так:

$$p = -\frac{1}{8\pi} (2E_{\xi}^2 - E^2) = \frac{1}{8\pi} (E_{\eta}^2 + E_{\zeta}^2 - E_{\xi}^2). \quad (317)$$

Выражения  $E_{\xi}$ ,  $E_{\eta}$  и  $E_{\zeta}$  приведены в 4, § 6; пользуясь ими, следует помнить, что так как тело абсолютно черное, то существует только падающая волна, — отраженная же волна отсутствует. Таким образом в прежних обозначениях:

$$\begin{aligned} E_{\xi} &= E_x \cos \vartheta - E_y \sin \vartheta = -f \cdot \sin \vartheta, \\ E_{\eta} &= E_x \sin \vartheta + E_y \cos \vartheta = f \cdot \cos \vartheta, \\ E_{\zeta} &= E_z = g, \end{aligned}$$

где  $f$  и  $g$  обозначают волновые функции компонент, колеблющихся параллельно и перпендикулярно плоскости падения. Подстановка этих выражений в уравнение (317) дает:

$$p = \frac{1}{8\pi} \cdot (\overline{f^2} \cos^2 \vartheta + \overline{g^2} - \overline{f^2} \sin^2 \vartheta). \quad (318)$$

Черты, помещенные сверху, показывают, что вместо соответствующих величин должны быть взяты их средние значения, так как давление излучения, подобно энергии излучения, может быть определено только для таких промежутков времени, которые велики по сравнению с продолжительностью одного колебания (§ 94).

К давлению электрического поля присоединяется давление магнитного поля, которое выражается совершенно аналогичными формулами 3 (239). Таким образом:

$$p = \frac{1}{8\pi} (H_{\eta}^2 + H_{\zeta}^2 - H_{\xi}^2),$$

с соответствующими выражениями для компонент напряженности поля:

$$\begin{aligned} H_{\xi} &= H_x \cos \vartheta - H_y \sin \vartheta = g \cdot \sin \vartheta, \\ H_{\eta} &= H_x \sin \vartheta + H_y \cos \vartheta = -g \cdot \cos \vartheta, \\ H_{\zeta} &= H_z = f. \end{aligned}$$

Отсюда для давления магнитного поля:

$$p = \frac{1}{8\pi} (\bar{g}^2 \cos^2 \vartheta + \bar{f}^2 - \bar{g}^2 \sin^2 \vartheta).$$

Складывая это выражение с выражением (318), получаем для полного давления, которое производит рассматриваемая волна на абсолютно черное тело, выражение:

$$p = \frac{1}{4\pi} (\bar{f}^2 + \bar{g}^2) \cos^2 \vartheta. \quad (319)$$

Для неполяризованной волны  $\bar{f}^2 = \bar{g}^2$  и

$$p = \frac{1}{2\pi} \bar{f}^2 \cos^2 \vartheta. \quad (320)$$

Установим теперь связь между давлением и падающей на элемент  $d\sigma$  поверхности тела лучистой энергией. Мы сделаем это сначала для монохроматического пучка лучей. Согласно уравнению (111) четвертого тома, энергия, которая переносится в вакууме за время  $dt$  плоской неполяризованной волной через перпендикулярное к направлению луча поперечное сечение  $F$ , равна:

$$\frac{c}{2\pi} \bar{f}^2 \cdot F \cdot dt,$$

а так как в данном случае  $F = d\sigma \cdot \cos \vartheta$ , то энергия, падающая на элемент  $d\sigma$ , равна:

$$\frac{c}{2\pi} \bar{f}^2 \cos \vartheta \cdot d\sigma \cdot dt.$$

Мы приравняем это значение энергии значению  $2J$ ,  $d\sigma dt$  энергии падающего монохроматического пучка лучей, которое дается уравнением (302). Из уравнения (320) мы получим тогда:

$$p = \frac{2J \cos \vartheta}{c}. \quad (321)$$

Это есть давление монохроматического неполяризованного излучения на черное тело, встречаемое излучением под углом (падения)  $\vartheta$ .

Если тело идеально отражающее, то, наряду с падающей, имеется еще и отраженная волна. Напряженность и энергия этой волны складываются с соответствующими значениями первой, и давление поэтому удваивается:

$$p = \frac{4J \cos \vartheta}{c}. \quad (322)$$

§ 107. Последнее выражение позволяет нам вычислить давление, которое производит на зеркальную поверхность излучение, поступающее на нее равномерно по всем направлениям. Это давление получается из уравнения (322) интегрированием по всем

направлениям и по всем числам колебаний, после подстановки из уравнения (302) выражения для  $J$ , оно равно:

$$p = \frac{4}{c} \int \int K_v \cdot \cos^2 \vartheta d\Omega dv.$$

Так как  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ , то, воспользовавшись уравнением (294) и проинтегрировав по  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  и по  $\vartheta$  от 0 до  $\frac{\pi}{2}$ , получим:

$$p = \frac{4\pi K}{3c} \quad (323)$$

или, если ввести вместо  $K$  по уравнению (292) объемную плотность излучения  $u$ :

$$p = \frac{u}{3}. \quad (324)$$

Это значение давления излучения относится прежде всего к зеркальной стенке. Легко, однако, убедиться в том, что оно пригодно и в тех случаях, когда излучение, идущее от стенки, одинаково с излучением, падающим на нее, т. е. когда, следовательно, нет никакой разницы, отражает ли стенка лучи или испускает. В самом деле, представим себе некоторую покоящуюся полость, заполненную черным излучением, с какими-нибудь стенками, имеющими всюду одинаковую температуру. Пусть полость будет в целом свободно подвижна. Легко видеть, что она должна будет находиться не только в термодинамическом, но и в механическом равновесии, иначе за счет тепла произошло бы без всякой компенсации, вопреки второму началу, образование механической энергии. Отсюда вытекает, что давление на все стенки одинаково, независимо от того, насколько хорошо они отражают лучи, если только излучение распространяется равномерно по всем направлениям.

§ 108. Представим себе полость, из которой выкачан воздух и которая заполнена черным излучением. Пусть эта полость, объем которой мы можем изменять, имеет форму цилиндра с абсолютно плотно примыкающим к нему, свободно подвижным поршнем. Чтобы излучение оставалось черным и при тех изменениях, которым мы будем его подвергать, нужно принять, что какая-нибудь часть стенки, например дно цилиндра, способна испускать лучи. В остальном изменения могут протекать как угодно медленно; различия в распределении излучения по разным направлениям, вызванные движением поршня, поэтому всегда успеют выравняться. Энергия излучения при этих условиях определяется температурой  $T$  испускающей стенки. Мы имеем, таким образом, систему, состояние которой зависит от двух переменных, от объема  $V$  и от температуры  $T$ ; эту систему можно подвергать любым обратимым изменениям. Система обладает энергией  $U = V \cdot u$ , зависящей, как сказано выше, от температуры, и может совершать за счет этой энергии, через посредство давления излучения  $p$ , механическую работу. Отсюда следует, что

здесь должно быть выполнено требование второго начала, выраженное уравнением (82), т. е.:

$$\frac{dU + p dV}{T} = dS. \quad (325)$$

Но это требование говорит, что излучение полости обладает энтропией, зависящей только от его мгновенного состояния, т. е. от  $V$  и  $T$ . Так как величины  $U$ ,  $p$ ,  $V$  и  $S$  представляют определенные свойства состояния излучения, то из уравнения (325) вытекает, что такой же характер должна иметь и величина  $T$ . Таким образом черное излучение обладает определенной температурой, а именно — температурой находящейся с ним в стационарном теплообмене стенки.

Введем в дифференциальное выражение (325) дифференциалы обоих независимых переменных  $dT$  и  $dV$ . Мы положим с этой целью, так как  $u$  зависит только от  $T$ :

$$dU = d(V \cdot u) = V \frac{du}{dT} dT + u dV$$

и получим, таким образом, принимая во внимание уравнение (324), что

$$dS = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4u}{3T} dV.$$

Отсюда вытекает, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4u}{3T}.$$

Дифференцируя первое уравнение по  $V$ , второе уравнение по  $T$ , мы получаем:

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T},$$

а интегрируя:

$$u = aT^4. \quad (326)$$

Отсюда, согласно уравнению (292), для удельной интенсивности черного излучения получается следующее выражение:

$$K = \frac{c}{4\pi} u = \frac{ac}{4\pi} T^4, \quad (327)$$

а для полного испускания за единицу времени с единицы поверхности черного тела, согласно уравнению (291), — выражение:

$$\pi K = \frac{ac}{4} T^4 = \sigma T^4. \quad (328)$$

Далее для давления черного излучения:

$$p = \frac{a}{3} T^4 \quad (329)$$

и для полной энергии излучения:

$$U = aT^4 \cdot V. \quad (330)$$

Это есть закон черного излучения Стефана-Больцмана. Значение постоянной  $\sigma$  в уравнении (328), согласно последним, наиболее точным измерениям, следующее:

$$\sigma = \frac{ac}{4} = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-4}. \quad (331)$$

Величина энтропии черного излучения  $S$  найдется интегрированием дифференциального уравнения (325); она равна

$$S = \frac{4}{3} aT^3 V, \quad (332)$$

если принять для  $T=0$  и  $U=0$  также и  $S=0$ . Отсюда для энтропии единицы объема или объемной плотности энтропии черного излучения получаем значение:

$$\frac{S}{V} = s = \frac{4}{3} aT^3. \quad (333)$$

§ 109. Если при увеличении объема полости температура стенок будет сохраняться постоянной, то процесс расширения протекает изотермически. Одновременно с  $T$  здесь остаются постоянными также  $u$ ,  $p$  и  $s$ . Полная энергия излучения при этом, однако, возрастает от  $U = V \cdot u$  до  $U' = V' \cdot u$ , а энтропия от  $S = V \cdot s$  до  $S' = V' \cdot s$ . Количество тепла, сообщенное при этом извне, мы получим, интегрируя при постоянном  $T$  уравнение (49):

$$Q = \frac{4}{3} aT^4 (V' - V) = \frac{4}{3} (U' - U).$$

Мы видим, что вычисленное количество тепла, сообщенное излучению извне, превышает происшедшее при этом увеличение энергии излучения  $U' - U$  на величину  $\frac{1}{3}(U' - U)$ . Этот избыток теплоты идет на внешнюю работу, с которой связано обратимое увеличение объема излучения.

Рассмотрим также обратимый адиабатический процесс. Для него необходимо, чтобы все стенки полости были идеально отражающими, например зеркальными или, что еще лучше, белыми. При этом процессе теплота, сообщаемая извне,  $Q = 0$ , и энергия излучения изменяется только на величину внешней работы. Чтобы быть уверенными в том, что излучение остается черным и при конечном адиабатическом изменении, т. е. что нормальное распределение энергии всегда сохраняется и при изменившейся плотности энергии, мы будем предполагать, что внутри полости находится пылинка угля. Мы можем принять, что это тельце обладает конечной поглотительной способностью для всяких лучей. Оно послужит нам для того, чтобы получить равновесное состояние излучения (§ 105) и тем самым обеспечить обратимость процесса. Запас тепла пылинки можно, очевидно, принять исчезающе малым по сравнению с энергией излучения  $U$ .

Температура излучения в каждый момент будет равна температуре пылинки.

При рассматриваемом обратимом адиабатическом изменении энтропия  $S$  системы остается постоянной. Таким образом при этом изменении, согласно уравнению (332):

$$T^3 \cdot V = \text{const.}$$

или же, согласно уравнению (329):

$$p \cdot V^{\frac{4}{3}} = \text{const.},$$

т. е. при адиабатическом сжатии происходит совершенно закономерное возрастание температуры и давления излучения. Энергия излучения  $U$  изменяется при этом по закону:

$$\frac{U}{T} = \frac{3}{4} S = \text{const.},$$

т. е. она возрастает пропорционально температуре, хотя объем одновременно и уменьшается.

Рассмотрим еще в заключение один простой необратимый процесс. Пусть полость с объемом  $V$ , окруженная со всех сторон идеально отражающими стенками, заполнена черным излучением. Положим, что эта полость сообщается, хотя бы с помощью крана, с другой полостью большего объема, из которой также выкачан воздух и которая также имеет идеально отражающие стенки. Открывая кран, мы позволяем излучению проникнуть во вторую полость. По истечении некоторого времени излучение распространится по всем направлениям и равномерно заполнит оба сообщающиеся друг с другом пространства, с общим объемом  $V'$ . Благодаря присутствию пылинки угля и в новом состоянии будут выполнены все условия, необходимые для того, чтобы излучение было черным. Так как в данном случае не приходится говорить ни о внешней работе, ни о поступлении тепла извне, то, согласно первому началу, энергия  $U' = U$ , а отсюда по уравнению (330):

$$T'^4 V' = T^4 V, \quad \frac{T'}{T} = \sqrt[4]{\frac{V}{V'}},$$

чем и определяется новое состояние равновесия. Так как  $V' > V$ , то, температура излучения при этом процессе понижается. Что же касается энтропии системы, то, согласно второму началу, она должна возрасти. И действительно, согласно уравнению (332):

$$\frac{S'}{S} = \frac{T'^3 V'}{T^3 V} = \sqrt[4]{\frac{V'}{V}} > 1. \quad (334)$$

Пусть процесс необратимого адиабатического расширения излучения от объема  $V$  до объема  $V'$  происходит именно так, как описано выше, но с тем только отличием, что пылинка угля при этом отсутствует. В этом случае установившееся в новом объеме  $V'$  и одинаковое во всех направлениях состояние излу-

чения не будет иметь характера черного излучения и, следовательно, не будет обладать никакой определенной температурой. Однако и в этом случае излучение, как и всякая находящаяся в определенном состоянии физическая система, будет характеризоваться некоторым значением энтропии. Это значение, согласно второму закону термодинамики, будет больше, чем начальное значение  $S$ ; в то же время оно будет меньше, чем даваемое уравнением (334). Вычислением этого значения энтропии мы займемся в следующей главе.

Если внести теперь в вакуум пылинку угля, то в результате второго необратимого процесса там установится, наконец, абсолютно устойчивое равновесие излучения. При этом излучение с той же полной энергией  $U$  и тем же общим объемом  $V$  приобретает нормальное распределение энергии, а энтропия возрастет до максимального значения, указываемого уравнением (334).

#### ГЛАВА IV

### ЭНТРОПИЯ И ТЕМПЕРАТУРА ПУЧКА ЛУЧЕЙ. ЗАКОН СМЕЩЕНИЯ ВИНА

§ 110. Закон Стефана-Больцмана относится к полной энергии равновесного черного излучения и не позволяет поэтому сделать никакого заключения о спектральном распределении энергии излучения, т. е. о форме универсальной функции (314). Чтобы познакомиться с формой этой функции, мы должны будем воспользоваться положением, согласно которому нормальное распределение энергии является наиболее устойчивым из всех возможных распределений, т. е. таким, при котором энтропия излучения, при заданных полной энергии и объеме, максимальна. Это положение может стать, однако, плодотворным только тогда, когда мы будем знать энтропию излучения при любом распределении энергии. Таким образом решение этой проблемы сводится, в первую очередь, к отысканию энтропии произвольного заданного излучения.

Но всякое излучение состоит из системы отдельных пучков лучей различного направления, цвета и поляризации, ведущих себя совершенно независимо друг от друга. Отсюда вытекает, что энтропия излучения складывается аддитивно из энтропий всех этих отдельных пучков лучей. Каждый пучок лучей с определенной интенсивностью и определенным числом колебаний, обладает определенной энтропией, которую он и переносит с собой. Благодаря этому обстоятельству, мы можем говорить в равной степени и об излучении энергии и об излучении энтропии. Энтропия излучения распространяется, согласно законам геометрической оптики, совершенно аналогично энергии излучения. Удельной интенсивности  $K$ , энергии монохроматического прямолинейно поляризованного пучка лучей соответствует удельная интенсивность  $L$ , энтропии этого пучка;  $L$ , является, оче-

видно, определенной функцией  $K$  и  $\nu$ . Энергии этого пучка, падающей за время  $dt$  на элемент поверхности  $d\sigma$ , или излученной им за это время (§ 102)

$$K, d\nu \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt = J, \cdot d\sigma \cdot dt \quad (335)$$

соответствует, таким образом, одновременно с ней падающая, или излученная энтропия:

$$L, d\nu \cdot d\sigma \cdot \cos \vartheta \cdot d\Omega \cdot dt = H, \cdot d\sigma \cdot dt. \quad (336)$$

Наконец, аналогично объемной плотности энергии неполяризованного, одинакового во всех направлениях, излучения (296) и (297)

$$u = \frac{8\pi}{c} \int K, d\nu, \quad (337)$$

можно говорить и об объемной плотности энтропии этого излучения:

$$s = \frac{8\pi}{c} \int L, d\nu, \quad (338)$$

причем спектральное распределение энергии может быть совершенно произвольным.

Предположим теперь, что нам известна зависимость величины  $L,$  от  $K$  и  $\nu$ ; это, оказывается, позволяет получить закон нормального распределения энергии. Мы можем доказать это следующим образом.

Рассмотрим снова неполяризованное, одинаковое во всех направлениях, равновесное излучение с объемом  $V$ , энергией  $U = V \cdot u$  и с произвольным спектральным распределением. Нормальным распределением будет такое распределение, для которого энтропия  $S = V \cdot s$ , при постоянных  $V$  и  $U$ , получает максимальное значение. Согласно уравнению (338), это условие выразится так:

$$\delta \int_0^{\infty} L, d\nu = \int_0^{\infty} \delta L, d\nu = \int_0^{\infty} \frac{\partial L,}{\partial K} \delta K d\nu,$$

так как  $\nu$  не варьируется ( $\delta\nu = 0$ ). С другой стороны, так как  $\delta U = 0$ , согласно (337), также и

$$\delta \int_0^{\infty} K d\nu = \int_0^{\infty} \delta K d\nu = 0,$$

между тем как в остальном  $\delta K$  совершенно произвольно. Но оба последние уравнения могут быть справедливы одновременно только при условии, что  $\frac{\partial L,}{\partial K}$  не зависит от  $\nu$  и поэтому выходит за знак интеграла.

Уравнение

$$\frac{\partial L,}{\partial K} = \text{const.} \quad (339)$$

является, следовательно, необходимым и достаточным условием для максимума энтропии, т. е. другими словами, для нормального распределения энергии. Физический смысл постоянной уравнения (339) обнаруживается из рассмотрения зависимости максимального значения энтропии  $S$  от энергии  $U$ . При постоянном  $V$  ( $\delta V = 0$ ) мы имеем вообще:

$$\delta S = \frac{\delta U}{T},$$

откуда следует, что и  $\delta s = \frac{\delta u}{T}$ ; следовательно, согласно уравнениям (338) и (337) и принимая также во внимание уравнение (339):

$$\frac{\partial L,}{\partial K} = \frac{1}{T}. \quad (340)$$

Так как  $L,$  предположено нами известной функцией от  $K$  и  $\nu$ , то полученное уравнение дает закон распределения энергии черного излучения при температуре  $T$ , а отсюда и универсальную функцию (314). Этим самым центральная проблема теплового излучения сводится к задаче: представить энтропию прямолинейно поляризованного монохроматического пучка лучей как функцию энергии и числа колебаний.

Этот путь действительно и привел к решению проблемы, и этому пути мы будем следовать и здесь.

Уравнение (340) заставляет нас приписать каждому отдельному пучку лучей, помимо энтропии, также и определенную температуру. Эта температура как раз и дается уравнением (340). Температура какого-либо пучка лучей есть температура черного тела, испускающего этот пучок; в связи с этим нормальное распределение энергии отличается от всех других распределений тем, что при нем все пучки лучей обладают одинаковой температурой.

Наряду с теоретической физикой и практическая физика испытывает все возрастающую потребность ввести в обращение, кроме температуры тела, также и температуру излучения. Так уже довольно давно признано полезным, наряду с действительной температурой тела, говорить также о его „эффективной“ или „черной“ температуре, понимая под ней ту температуру, которую должно было бы иметь данное тело, чтобы испускаемое им излучение было черным. „Черная“ температура тела есть не что иное, как действительная температура испускаемых им лучей. Всякое тело поэтому обладает, вообще говоря, бесконечно большим числом черных температур, различных для каждого направления, каждого цвета и поляризации. Черная температура тела всегда ниже его действительной температуры, так как интенсивность пучка лучей, испускаемого данным телом, всегда меньше, чем у пучка, испускаемого черным телом.



§ III. Чтобы найти зависимость энтропии пучка лучей от энергии пучка и от числа колебаний, мы воспользуемся тем же самым методом, который послужил нам раньше в § 70 для вычисления энтропии газовой смеси. Следуя этому методу, мы должны будем совершить с рассматриваемой системой, т. е. с монохроматическим прямолинейно поляризованным пучком лучей, обратимый адиабатический процесс. Из второго начала нам известно, что энтропия пучка при этом не изменится. Если бы этот процесс удалось направить так, чтобы изменение энергии и числа колебаний совершалось известным для нас образом, то мы могли бы отсюда заключить, каким образом должна зависеть от этих величин энтропия пучка, чтобы оставаться постоянной при указанных изменениях.

Подходящим для этой цели обратимым адиабатическим процессом представляется отражение пучка лучей от движущегося зеркала. Во-первых, этот процесс, как и все вообще механические и электродинамические процессы, обратим, во-вторых, здесь можно указать, как изменяются в течение процесса число колебаний и энергия пучка. Скорость  $v$  зеркала может быть при этом совершенно произвольной. Достаточно, впрочем, принять ее очень малой по сравнению со скоростью света  $c$ ; это к тому же упростит наши вычисления.

Найдем сперва вызываемое отражением изменение числа колебаний  $\nu$ . Если мы воспользуемся обозначениями и рис. 1, 4, § 6, то аргумент волновой функции падающей монохроматической волны будет совпадать с фазой колебания:

$$2\pi\nu\left(t - \frac{x}{c}\right) = 2\pi\nu \cdot \left(t - \frac{\xi \cos \vartheta + \eta \sin \vartheta}{c}\right).$$

Точно так же для отраженной волны:

$$2\pi\nu' \left(t - \frac{x'}{c}\right) = 2\pi\nu' \cdot \left(t - \frac{-\xi \cos \vartheta' + \eta \sin \vartheta'}{c}\right),$$

если мы здесь, в отличие от предыдущего, будем понимать под  $\vartheta'$  острый угол отражения.

На зеркальной поверхности, которую мы представляем себе как границу абсолютного проводника, напряженность электрического поля всюду равна нулю [3 (592)]. Отсюда следует, что электрические напряженности обеих волн на этой поверхности во всяком месте и в любой момент времени, т. е. для всех значений  $\eta$  и  $t$ , должны быть равны и прямо противоположны друг другу. Но это возможно только тогда, когда одинаковы коэффициенты при  $\eta$  и при  $t$  в аргументах обеих волновых функций. Если мы примем, что скорость  $v$  положительна, и предположим, что зеркало движется навстречу падающему излучению (налево), то, в принятых нами обозначениях, для зеркальной поверхности мы получим:

$$\xi = -vt + \text{const.}$$

Выражения обоих аргументов принимают при этом следующий вид:

$$\nu \left(t - \frac{-vt \cos \vartheta + \eta \sin \vartheta}{c}\right) + \text{const.} \quad \text{и} \quad \nu' \left(t - \frac{vt \cos \vartheta' + \eta \sin \vartheta'}{c}\right) + \text{const.}$$

Приравняв коэффициенты при  $t$  и  $\eta$ , мы получаем тогда, так как  $v \ll c$ :

$$\nu' = \nu \left(1 + \frac{2v \cos \vartheta}{c}\right) \quad (341)$$

и

$$\nu' \sin \vartheta' = \nu \sin \vartheta. \quad (342)$$

Следовательно:

$$\sin \vartheta' = \sin \vartheta \left(1 - \frac{2v \cos \vartheta}{c}\right) \quad (343)$$

и

$$\cos \vartheta' = \cos \vartheta + \frac{2v}{c} \sin^2 \vartheta. \quad (344)$$

Найдем теперь с помощью первого начала удельную интенсивность отраженного пучка лучей. Так как при движении зеркала против давления излучения совершается некоторая работа, то энергия, излученная зеркалом за время  $dt$  в вакуум, будет на величину этой работы больше энергии, упавшей на него за это же время. Последняя же может быть вычислена для монохроматического прямолинейно поляризованного пучка лучей, идущего внутри элементарного конуса  $d\Omega$ , отнесенного к элементу поверхности  $d\sigma$  зеркала, из уравнения (335). Однако это выражение будет справедливо только для покоящегося зеркала, так как зеркало, движущееся навстречу падающему на него излучению, воспринимает большее количество энергии. Этот избыток равен энергии, содержащейся в объеме, описываемом за время  $dt$  элементом  $d\sigma$ , который можно считать как угодно большим. Указанный объем равен  $d\sigma \cdot v \cdot dt$ , а объемная плотность энергии в нем для рассматриваемого монохроматического прямолинейно поляризованного пучка лучей, согласно уравнениям (291) и (296), будет:

$$u_v = \frac{1}{c} K \cdot d\Omega; \quad (345)$$

следовательно, упомянутый избыток энергии:

$$\frac{1}{c} K d\Omega \cdot dv \cdot d\sigma \cdot v \cdot dt,$$

а полная энергия, падающая на зеркало за время  $dt$ :

$$J \cdot d\sigma \cdot dt + \frac{1}{c} K d\Omega \cdot dv \cdot d\sigma \cdot v \cdot dt = K \cdot dv \cdot d\Omega \cdot d\sigma \cdot dt \left(\cos \vartheta + \frac{v}{c}\right). \quad (346)$$

Совершенно аналогичным образом вычисляется энергия, излученная зеркалом в вакуум за время  $dt$ . Здесь, в свою очередь, принимается во внимание то обстоятельство, что зеркало движется вслед за отраженным излучением и поэтому испускает

энергию в количестве меньшем, чем тогда, когда оно покоилось бы. В этом случае энергия равна:

$$K' \cdot dv' \cdot d\Omega' \cdot d\sigma \cdot dt \left( \cos \vartheta' - \frac{v}{c} \right). \quad (347)$$

Что касается работы, совершенной зеркалом за это же время  $dt$  против излучения, то она равна:

$$v \cdot dt \cdot d\sigma \cdot p. \quad (348)$$

Давление излучения складывается при этом из давления падающего и давления отраженного прямолинейно поляризованных пучков лучей. Таким образом согласно уравнению (321):

$$p = \frac{J_v \cos \vartheta}{c} + \frac{J'_v \cos \vartheta'}{c}. \quad (349)$$

Мы можем здесь воспользоваться для  $J_v$  и  $J'_v$  без заметной ошибки формулой (335), справедливой для покоящейся поверхности, так как поправка на движение зеркала в выражении работы (348), благодаря присутствию множителя  $v$ , меньшего порядка величины, чем в обоих предыдущих случаях. Мы могли бы даже рассматривать оба слагаемые в уравнении (349) как равные, но не будем делать этого, чтобы сохранить симметрию между падающим и отраженным излучением.

Приравняем теперь, согласно первому началу, разность выражений (347) и (349) выражению (348), заменив одновременно давление  $p$  его выражением (349). Мы получим уравнение:

$$\begin{aligned} K' dv' d\Omega' \left( \cos \vartheta' - \frac{v}{c} \right) - K dv d\Omega \left( \cos \vartheta + \frac{v}{c} \right) = \\ = \frac{v}{c} (J_v \cos \vartheta + J'_v \cos \vartheta') \end{aligned}$$

или, подставляя значения  $J_v$  и  $J'_v$  из уравнения (335):

$$\frac{K' dv' d\Omega' \left( \cos \vartheta' - \frac{v}{c} - \frac{v}{c} \cos^2 \vartheta' \right)}{K dv d\Omega \left( \cos \vartheta + \frac{v}{c} + \frac{v}{c} \cos^2 \vartheta \right)} = 1. \quad (350)$$

Это уравнение и дает интересующее нас соотношение между удельными интенсивностями  $K'$  и  $K$  отраженного и падающего излучения. Чтобы применить его для дальнейших выводов, введем сюда полученные выше соотношения между числами колебаний и направлениями обоих пучков лучей. Что касается прежде всего отношения дифференциальных выражений:

$$\frac{dv' d\Omega'}{dv d\Omega} = \frac{dv' \cdot \sin \vartheta' \cdot d\vartheta'}{dv \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta},$$

то следует принять во внимание, что  $\nu$  и  $\vartheta$  независимы друг от друга.

Написанное отношение может быть поэтому выражено через функциональный детерминант преобразования:

$$\frac{\sin \vartheta'}{\sin \vartheta} \cdot \begin{vmatrix} \frac{\partial \nu'}{\partial \nu} & \frac{\partial \nu'}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial \vartheta'}{\partial \nu} & \frac{\partial \vartheta'}{\partial \vartheta} \end{vmatrix} = \frac{\sin \vartheta'}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial \nu'}{\partial \nu} \right)_{\vartheta} \cdot \left( \frac{\partial \vartheta'}{\partial \vartheta} \right)_{\nu},$$

так как  $\frac{\partial \vartheta'}{\partial \nu}$ , согласно уравнению (343), равно нулю.

Если воспользоваться соотношениями (341) и (343), то это даст нам следующий результат:

$$\frac{dv' d\Omega'}{dv d\Omega} = 1 - \frac{2v}{c} \cos \vartheta = \frac{v}{v'}. \quad (351)$$

Далее, согласно уравнениям (344) и (341):

$$\frac{\cos \vartheta' - \frac{v}{c} - \frac{v}{c} \cos^2 \vartheta'}{\cos \vartheta + \frac{v}{c} + \frac{v}{c} \cos^2 \vartheta} = 1 - \frac{4v}{c} \cos \vartheta = \frac{v^2}{v'^2}. \quad (352)$$

Уравнение (350) принимает поэтому следующую форму:

$$\frac{K'}{K} \cdot \frac{v^3}{v'^3} = 1$$

или

$$\frac{K'}{v'^3} = \frac{K}{v^3}. \quad (353)$$

Таким образом при отражении монохроматического пучка лучей от движущегося зеркала удельная интенсивность возрастает в отношении третьей степени числа колебаний.

Перейдем теперь к вычислению удельной интенсивности излучения энтропии в отраженном пучке лучей. Сделать это будет значительно проще, так как, вследствие обратимости и адиабатичности процесса, энтропия отраженного пучка одинакова с энтропией падающего. В остальном вычисления совершенно аналогичны тем, которые были проделаны выше для лучистой энергии.

Соответственно соотношению (350), вытекающему из первого начала, мы получим поэтому в качестве соотношения, вытекающего из второго начала, следующее:

$$\frac{L' dv' d\Omega' \left( \cos \vartheta' - \frac{v}{c} \right)}{L dv d\Omega \left( \cos \vartheta + \frac{v}{c} \right)} = 1. \quad (354)$$

Далее, согласно уравнениям (344) и (341):

$$\frac{\cos \vartheta' - \frac{v}{c}}{\cos \vartheta + \frac{v}{c}} = 1 - \frac{2v}{c} \cos \vartheta = \frac{v}{v'},$$

следовательно:

$$\frac{L'}{L} \cdot \frac{v^2}{v'^2} = 1$$

или

$$\frac{L'}{v'^2} = \frac{L}{v^2}, \quad (355)$$

т. е. при отражении монохроматического пучка лучей от движущегося зеркала удельная интенсивность энтропии излучения возрастает в отношении квадрата числа колебаний.

§ 112. Полученные выше результаты позволяют провести до конца ход мыслей, намеченный в § 111. Мы знаем, что  $L$  является некоторой определенной функцией независимых переменных  $K$  и  $v$ . Мы знаем также, что при отражении от движущегося зеркала остаются неизменными как  $\frac{K}{v^3}$ , так и  $\frac{L}{v^2}$ . Отсюда вытекает поэтому со всей необходимостью заключение, что величина  $\frac{L}{v^2}$  может зависеть исключительно от  $\frac{K}{v^3}$ ; ни от какой другой переменной, например от  $v$ , оно не зависит. Действительно, если бы эта зависимость существовала, то  $\frac{L}{v^2}$  должно было бы изменяться при отражении, так как  $v$  здесь все-таки изменяется. Мы приходим, таким образом, к следующему результату:

$$L = v^2 \cdot f\left(\frac{K}{v^3}\right), \quad (356)$$

где  $f$  означает некоторую функцию, зависящую от одного единственного аргумента. Уравнение (356) выражает закон смещения Вина. Его значение заключается в том, что оно сводит зависящую от двух переменных функцию  $L$  к функции одной единственной переменной.

Закон смещения Вина допускает целый ряд различных формулировок и, соответственно этому, ряд различных применений, часть которых может быть непосредственно проверена на опыте.

Из уравнения (340) следует прежде всего:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial L}{\partial K} = \frac{1}{v} \cdot f\left(\frac{K}{v^3}\right)$$

(точка над  $f$  означает дифференцирование по аргументу). Если это уравнение решить относительно величины  $K$ , то

$$K = v^3 \cdot g\left(\frac{v}{T}\right), \quad (357)$$

где  $g$  снова означает некоторую функцию одного единственного аргумента.

Все эти уравнения справедливы для излучения в вакууме. Мы можем, однако, сделать их совершенно независимыми от свойств среды, в которой находится излучение, если введем в них универсальную функцию (314). Расположим с этой целью в левой части уравнения (314) величины, относящиеся к вакууму. Тогда, в связи с уравнением (357), мы получим для универсальной функции следующее выражение:

$$F(v, T) = c^2 v^3 \cdot g\left(\frac{v}{T}\right). \quad (358)$$

Отсюда следует, что  $c^2 \cdot g\left(\frac{v}{T}\right)$  также является некоторой функцией  $\varphi$  от  $v$  и  $T$ , и мы получаем поэтому для всякой среды:

$$K_v = \frac{v^2}{q^2} \cdot \varphi\left(\frac{v}{T}\right). \quad (359)$$

Это уравнение выражает тот же закон смещения Вина, давая зависимость удельной интенсивности лучистой энергии от числа колебаний, температуры и скорости распространения излучения для произвольной среды. Если остановиться снова на вакууме, то для него имеет место соотношение:

$$K_v = \frac{v^3}{c^2} \cdot \varphi\left(\frac{v}{T}\right). \quad (360)$$

§ 113. При черном излучении все пучки лучей обладают, как мы видели выше, одинаковой температурой  $T$ , и интенсивность их не зависит от направления. Это позволяет написать для объемной плотности энергии монохроматического неполяризованного излучения в вакууме, согласно уравнению (297), следующее выражение:

$$u_v = \frac{8\pi v^3}{c^3} \varphi\left(\frac{v}{T}\right), \quad (361)$$

а для объемной плотности всего излучения в целом выражение:

$$u = \int_0^{\infty} u_v dv = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} v^3 \varphi\left(\frac{v}{T}\right) dv. \quad (362)$$

Введем сюда в качестве переменной интегрирования, взамен  $v$ ,  $\frac{v}{T} = x$ . Уравнение (362) примет тогда следующий вид:

$$u = \frac{8\pi T^4}{c^3} \int_0^{\infty} x^3 \varphi(x) dx.$$

Так как интеграл в этом последнем уравнении имеет постоянное значение, то оно представляет собою не что иное, как закон Стефана-Больцмана (326).

Выражения (360) и (361) заключают в себе все то, что может сказать относительно распределения энергии в нормальном спектре закон смещения Вина. После этого нам остается только установить распределение энергии для какой-либо одной температуры, чтобы получить возможность выразить функцию  $\varphi$  через ее аргумент; мы будем тогда знать распределение энергии в спектре при любой температуре. Так как  $K_\nu$  и  $u$  для  $\nu=0$  и для  $\nu=\infty$  обращаются в нуль [для  $\nu=\infty$  это следует из того, что интеграл в уравнении (362) имеет конечное значение],—эти величины должны иметь при некотором значении  $\nu$  максимум; закон Вина и позволяет сделать заключение о зависимости положения и величины этого максимума от температуры.

§ 114. В экспериментальной физике монохроматический луч принято характеризовать, как правило, не числом колебаний  $\nu$ , но непосредственно доступной измерению длиной волны  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ . В соответствии с этим удельную интенсивность излучения полагают равной не  $K_\nu$ , а другой величине  $E_\lambda$ . При этом, конечно, имеет место не равенство  $E_\lambda = K_\nu$ , а другое соотношение:

$$E_\lambda \cdot d\lambda = K_\nu \cdot d\nu = K_\nu \cdot \frac{c}{\lambda^2} d\lambda. \quad (363)$$

Отсюда, согласно уравнению (360):

$$E_\lambda = \frac{c^2}{\lambda^5} \varphi\left(\frac{c}{\lambda T}\right). \quad (364)$$

Следует обратить внимание на то, что максимум  $E_\lambda$  лежит в другом месте спектра и имеет другое значение, чем максимум  $K_\nu$ . Максимум  $E_\lambda$  получается из уравнения:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = 0$$

или согласно уравнению (364):

$$\varphi\left(\frac{c}{\lambda T}\right) + \frac{c}{5\lambda T} \dot{\varphi}\left(\frac{c}{\lambda T}\right) = 0.$$

Это уравнение удовлетворяется совершенно определенным, универсальным значением  $\frac{c}{\lambda T}$ , так что в вакууме для длины волны  $\lambda_m$ , соответствующей максимуму интенсивности излучения  $E_\lambda$  при температуре  $T$ , имеет место следующее соотношение:

$$\lambda_m T = b. \quad (365)$$

Согласно измерениям, численное значение  $b$  равно:

$$b = 0,290 \text{ см} \cdot \text{град}. \quad (366)$$

Значение максимума  $E_\lambda$  получается из уравнения (364), если положить в нем  $\lambda = \lambda_m$ .

Тогда для  $E_{\max}$ , если принять во внимание уравнение (365), следует:

$$E_{\max} = \text{const} \cdot T^5, \quad (367)$$

т. е. максимальная интенсивность в спектре черного излучения пропорциональна пятой степени абсолютной температуры.

Все эти выводы из закона смещения Вина с большой точностью подтверждены многократными измерениями. Напротив, дальнейшего важного вопроса о виде зависимости универсальной функции  $\varphi$  от ее аргумента, закон Вина совершенно не затрагивает. Эта проблема оказалась не под силу классической теории и, мало того, сыграла для последней роковую роль. Решение этой проблемы можно найти, лишь сделав принципиально новый шаг на пути познания сущности энтропии.

## ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

### АТОМИСТИКА. ТЕОРИЯ КВАНТОВ

#### ГЛАВА I

#### МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ И МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ. ФЛЮКТУАЦИИ

§ 115. До сих пор мы руководствовались в наших исследованиях исключительно общими принципами, именно: основными принципами механики и электродинамики и двумя началами теории теплоты. Мы могли приписывать этим принципам и в отношении объема и в отношении содержания неограниченную справедливость, что являлось одновременно и сильной и слабой стороной полученных нами результатов. Сильной стороной всех выведенных нами предложений было то, что они справедливы с абсолютной точностью во всех случаях, слабой — то, что эти предложения имеют в большинстве случаев довольно общий характер и оставляют без ответа ряд интересных частных вопросов. Так, например, мы смогли свести выше термодинамическое поведение каждого вещества к одной единственной характеристической для него функции (§ 54—56) определенных независимых переменных; однако заключить из наших рассуждений, как выглядит эта функция, было нельзя. То же самое можно сказать и относительно законов теплового излучения (§ 114). Желая продолжить исследование законов тепловых явлений, мы должны, таким образом, направить наше внимание прежде всего на сущность характеристической функции, определяющей все термодинамические свойства рассматриваемой системы, т. е. на сущность энтропии; мы должны будем понять смысл этой величины с механической и, соответственно, с электродинамической точек зрения, что далеко не просто. Это легко видеть из того, что замечательное свойство энтропии — изменяться лишь односторонне с течением времени — стоит в противоречии со всеми законами механики и электродинамики, в которых знак времени не играет никакой роли. Решение этой задачи может облегчить лишь особая, принципиально совершенно новая мысль, — мысль, которая с ясным сознанием цели была впервые введена в науку Л. Больцманом.

Указания для направления наших дальнейших исследований мы можем почерпнуть в том ходе мыслей, которому мы следовали при выводе второго начала. Мы приписали там (§ 39)

в интересах наглядности каждому заданному состоянию физической системы известную „термодинамическую вероятность“ или известный „термодинамический вес“. Кроме того, мы нашли совершенно общим образом, что энтропия системы является мерой этого термодинамического веса. Возникает, таким образом, следующий вопрос: как объяснить с точки зрения механики или электродинамики то, что различным состояниям системы соответствуют различные термодинамические веса?

Дать ответ на этот вопрос можно будет только после того, как мы проникнем более глубоко в самую природу физической системы, для чего необходимы более тонкие приемы исследования. С этой целью мы применим дальше, кроме прежнего способа рассмотрения, в основе которого лежат термические измерения и который можно было бы назвать грубым или „макроскопическим“, другой более тонкий, или „микроскопический“, способ. Этот второй способ напрашивался бы сам собой, если бы мы, в отличие от того, что делали до сих пор, анализировали изучаемую физическую систему более точно, во всех ее подробностях.

При макроскопическом рассмотрении состояние системы определяется температурой, плотностью, числами молей, а также интенсивностью излучения для всех направлений, цветов и поляризацій. Напротив, при микроскопическом рассмотрении все эти величины утрачивают характер самостоятельных понятий и приобретают смысл лишь некоторых средних значений. Однородность тела разрешается здесь в хаотический беспорядок огромного числа ничтожно малых, быстро движущихся, электрически заряженных частиц; вместо молей, вес которых нормируется произвольным условием (§ 16), здесь выступают совершенно определенные молекулы, вместо тепловых лучей определенной интенсивности — электромагнитные волны с напряженностью, определенным образом изменяющейся с течением времени.

Значение микроскопического способа рассмотрения, в связи со сказанным, заключается прежде всего в том, что он полностью исключает как самостоятельное понятие теплоту и показывает, что оно сводится к механическим и электродинамическим или, как мы кратко выразимся, к динамическим понятиям. Такой результат представляет собой фундаментальный шаг в достижении единства физической картины мира: учение о теплоте образует отныне часть динамики; поэтому и в отношении его вступают в силу все законы последней.

§ 116. Как ни радикальным представляется, с принципиальной точки зрения, введение в учение о теплоте микроскопически-динамического способа рассмотрения, на первый взгляд все же кажется, что он не даст никаких особых преимуществ по сравнению со старым; в первый момент можно даже сомневаться в самой его допустимости.

Действительно, в динамике протекание всякого процесса во времени, по известным законам, однозначно определяется начальным состоянием рассматриваемой системы; это и есть

лучшее, что можно вообще ожидать от теории. В применении же к термическим процессам этот прямой метод, при микроскопическом рассмотрении, совершенно непригоден, так как в микроскопическом смысле начальное состояние термической системы никогда неизвестно. Единственно, что здесь можно контролировать, т. е. измерять, это макроскопические величины; последние, однако, слишком малочисленны, чтобы из них можно было вывести соответствующие микроскопические величины. Мы можем лишь сказать, что с определенным значением макроскопической величины, например с плотностью или интенсивностью излучения, совместимо огромное количество значений соответствующих микроскопических величин: положений отдельных молекул или, соответственно, напряженностей, полей электромагнитных волн. Выражаясь более коротко и в то же время более обще, мы можем сказать, что одно определенное „макросостояние“ системы допускает огромное число ее „микросостояний“; а так как течение процесса во времени зависит от начального состояния, то его еще нельзя определить макросостоянием: из одного определенного макросостояния может, напротив, развиваться очень много различных процессов.

В связи со сказанным может возникнуть подозрение, что шаг вперед, который, казалось, мы делаем, вводя динамическое рассмотрение, в действительности не является таковым. Действительно, даже отвлекаясь от того, что мы не можем ни рассчитывать теоретически, ни контролировать экспериментально микроскопические процессы, согласно этой точке зрения мы с полным правом можем ожидать, что начальное состояние, вполне точно определенное макроскопически, не повлечет за собой никакого определенного макроскопического процесса, вывод, стоящий в резком противоречии со всеми данными опыта.

Чтобы все же, несмотря на эту неуверенность, притти к надежным и точным результатам, мы воспользуемся следующим средством. Мы исключим неопределенность, вызванную тем, что данному макросостоянию системы соответствует большое число различных микросостояний, таким приемом: будем повторять очень часто, исходя из одного и того же макросостояния, некоторый процесс и будем исследовать, как он протекает в каждом отдельном случае. Характер этого процесса в отдельных случаях будет различен, в зависимости от числа и характера возможных в данных условиях микросостояний, но если образовать из полученных в отдельных случаях результатов среднее, то можно рассчитывать притти к совершенно определенным закономерностям. Несмотря на то, что эти закономерности будут иметь лишь статистический или вероятностный характер, их можно сформулировать с меньшей точностью, чем любые теоремы динамики. Поясним это простым примером статистического предложения, которое может притязать на абсолютную точность. Возьмем обыкновенную симметрично сделанную игральную кость, имеющую шесть граней. Число очков, которого можно ожидать при одном бросании, совершенно

неопределенно. Если же повторять бросание достаточно часто и находить каждый раз среднее всех сделанных бросаний, деля общее число выпавших очков на число бросаний, то, в конце концов, мы можем получить для этого среднего с любой точностью значение 3,5.

Мы видим, что и здесь речь идет о строгой закономерности, хотя совсем иного характера, чем в динамике. Такую закономерность можно поэтому назвать статистической; ее можно, следовательно, противопоставить динамической закономерности; статистическая закономерность имеет дело принципиально только со средними значениями, но не с отдельными случаями. Таким образом при микроскопическом способе рассмотрения, т. е. в механике и электродинамике, господствует динамическая закономерность; напротив, макроскопический способ рассмотрения, а с ним и все учение о теплоте, приводит к статистическим или вероятностным законам. Практическое значение этих законов для экспериментальной физики, конечно, не меньше; это ясно из того, что физик никогда не делает опыт один раз, но повторяет его всегда несколько и нередко даже очень много раз.

§ 117. Микроскопический способ рассмотрения дает нам возможность получить ответ на поставленный выше вопрос о смысле энтропии и о понятии термодинамической вероятности. Прямого ответа на эти вопросы мы, правда, получить не можем еще и сейчас; для этого необходимо ввести особую гипотезу. Микроскопический способ указывает, однако, рамки, в которых может иметь место такая гипотеза. Это надо понимать следующим образом. Напрашивается очень простая мысль связать термодинамическую вероятность состояния, строго определенного в термически-макроскопическом смысле, с числом совместимых с ним микросостояний. В динамике понятие вероятности, как известно, не играет никакой роли, т. е. там все микроскопические состояния равновероятны. Но так как вероятность некоторого результата дается вообще числом равновероятных случаев, которые к нему приводят, то представляется естественным определить вероятность макросостояния числом соответствующих ему микросостояний.

Следует заметить, что решить подобный вопрос в так называемой классической теории, если только там вообще можно говорить о числе микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, можно лишь в ограниченном и относительном смысле. Это зависит от того, что в классической теории совокупность микросостояний образует континуум, или непрерывно протяженное множество.

Вопреки этому, мы выскажем здесь гипотезу, в ее наиболее определенной и далеко идущей форме, о том, что совокупность микросостояний образует дискретное множество. Каждое макросостояние физической системы охватывает совершенно определенное число ее микросостояний; это число и представляет собой термодинамическую вероятность или стати-

стический вес  $G$  макросостояния. В такой форме эта гипотеза значительно выходит за пределы классической теории, и успех оказывается на ее стороне.

Статистический вес  $G$  является мерой энтропии  $S$  системы в соответствующем макросостоянии; таким образом:

$$S = f(G), \quad (368)$$

где  $f$  обозначает некоторую универсальную функцию одного аргумента.

Против этого соотношения можно, конечно, сейчас же выдвинуть такое возражение, что энтропия  $S$  есть непрерывная функция, тогда как статистический вес  $G$ , будучи целым числом, может изменяться только прерывно. Затруднение, на которое указывает это возражение, можно преодолеть, только приняв  $G$  чрезвычайно большим, настолько большим, чтобы изменение  $G$  на единицу ничтожно мало влияло на величину  $f$ . Это условие принципиально, конечно, ограничивает область применения макроскопически-термодинамического способа рассмотрения. Действительно, если число микроскопических переменных настолько мало, что для статистического веса  $G$  получается не слишком большое число, то термодинамика теряет свою силу. Но это вполне совпадает с нашими прежними заключениями о том, что ни в случае абсолютно плоской, ни в случае абсолютно монохроматической волны (§ 97) нельзя говорить о конечной удельной интенсивности излучения, а следовательно, и о конечной температуре излучения. Также мало смысла говорить и о температуре или энтропии одной или нескольких молекул. Указать, однако, определенную нижнюю границу для величины  $G$ , а тем самым предел приложимости термодинамического способа рассмотрения, трудно; можно только сказать, что соотношения, вытекающие из уравнения (368), будут тем точнее, чем больше будет  $G$ . Во всех дальнейших рассуждениях мы будем принимать величину  $G$  достаточно большой, что позволит нам трактовать ее как такую, изменение которой носит непрерывный характер.

§ 118. Форму универсальной функции  $f$  в уравнении (368) можно установить совершенно непосредственно, если обратить внимание на то, что энтропия и статистический вес системы (12), образованной из двух независимых друг от друга систем (1) и (2), складываются определенным образом из соответствующих величин этих отдельных систем. Так, с одной стороны, согласно § 47:

$$S_{12} = S_1 + S_2, \quad (369)$$

с другой стороны, так как каждое микросостояние одной системы можно комбинировать с каждым микросостоянием другой системы:

$$G_{12} = G_1 \cdot G_2. \quad (370)$$

Напишем теперь соотношение (368) для системы (12) и для каждой из отдельных систем (1) и (2). Подставим затем значения

$S_{12}$ ,  $S_1$  и  $S_2$  в уравнение (369). Приняв еще во внимание уравнение (370), мы получим следующее функциональное уравнение:

$$f(G_1 G_2) = f(G_1) + f(G_2). \quad (371)$$

Дифференцирование этого уравнения по  $G_1$  дает:

$$G_2 \dot{f}(G_1 G_2) = \dot{f}(G_1),$$

а дальнейшее дифференцирование по  $G_2$ :

$$\dot{f}(G_1 G_2) + G_1 G_2 \ddot{f}(G_1 G_2) = 0$$

или

$$\dot{f}(G) + G \ddot{f}(G) = 0.$$

Общий интеграл этого дифференциального уравнения второго порядка имеет следующий вид:

$$f(G) = k \ln G + k'.$$

Но из уравнения (371) вытекает, что

$$k' = 0.$$

Поэтому, согласно уравнению (368):

$$S = k \ln G. \quad (372)$$

Это уравнение сводит энтропию совершенно общим образом к статистическому весу, или термодинамической вероятности.

Логарифмическая зависимость между энтропией и вероятностью было открыта Л. Больцманом. Полученное здесь уравнение (372) отличается, однако, в двух существенных отношениях от того, которое было предложено Больцманом.

У Больцмана, во-первых, отсутствует универсальный множитель  $k$ . Это связано с тем, что Больцман в своих вычислениях всегда оперировал только с молями, но не с молекулами; у него поэтому никогда и не возникало мысли ввести подобный множитель. Во-вторых, что является уже более глубоким различием, в классической статистике Больцмана величина, названная здесь через  $G$ , содержит совершенно неопределенный коэффициент пропорциональности; благодаря этому значение энтропии  $S$  приобретает неопределенную аддитивную постоянную. Все указанное есть результат того, что Больцман рассматривал подсчет числа микросостояний, соответствующих определенному макросостоянию, только как искусственный вычислительный прием, которому присущ известный произвол.

В противоположность этому в нашем рассмотрении энтропия, согласно уравнению (372), обладает вполне определенным, притом положительным, значением, имеющим абсолютный характер. Это уже предложение принципиального значения, выходящее за пределы классической теории. Из него вытекает, как мы увидим дальше, для лучистой энергии — закон распределения энергии в нормальном спектре, а для теплоты, содержащейся в телах, — тепловая теорема Нернста, — два заключения, совершенно чуждые

классической теории. Сравнение этих результатов с измерениями позволяет получить и численное значение постоянной  $k$ . Здесь мы ограничимся только некоторыми соображениями о порядке величины  $k$ . Именно, так как  $G$  чрезвычайно велико (§ 117) и так как  $S$  в обычно применяемых системах единиц имеет средний порядок величины, то величина  $k$ , измеренная в калориях и градусах, будет иметь очень малое значение.

§ 119. Несмотря на то, что фундаментальное соотношение (372) дает нам метод, позволяющий свести все термодинамическое поведение системы к ее микроскопической структуре, интересующую нас проблему все же еще нельзя считать решенной. Это видно из того, что каждый отдельный случай требует вычисления  $G$ , а это задача, которая до сих пор могла быть решена полностью только для некоторых особенно простых систем.

Прежде чем мы перейдем к применениям полученного нами соотношения, изложим здесь еще несколько общих соображений, касающихся физического смысла всей теории; эти соображения приведут нас к ряду интересных заключений и в то же время дадут средство подвергнуть теперь же приемлемость теории испытанию на опыте.

Исходным пунктом нашего хода мыслей было положение (§ 117), согласно которому все микросостояния имеют одинаковую вероятность. Физический смысл этого положения можно видеть только в том, что вероятность застать данную физическую систему, подчиненную определенным неизменным макроскопическим условиям, в какой-либо момент времени в определенном микросостоянии одинаково велика для всех возможных при этих условиях микросостояний. Отсюда вытекает с необходимостью, что система с течением времени пройдет через все микросостояния, отвечающие макроскопическим условиям, которым она подчинена. Если речь идет, например, о теле, заключенном в теплонепроницаемую оболочку, то это тело с течением времени примет последовательно все микросостояния, которые возможны при постоянном объеме и постоянной энергии. Это положение называют обычно эргодической гипотезой. Такая гипотеза на первый взгляд представляется совершенно невероятной и неприемлемой. В самом деле, в число возможных в рассматриваемом случае микросостояний, помимо соответствующих данному макроскопически-термодинамическому состоянию равновесия, входят также микросостояния, соответствующие всем остальным макроскопическим состояниям, с теми же самыми энергией и объемом. Другими словами, тело, согласно этой гипотезе, должно обнаруживать поведение, совершенно отклоняющееся от того, которое указывают термодинамические законы. Таким образом о состоянии равновесия в смысле состояния полного покоя не может быть вообще и речи. Если, следовательно, тело находится сейчас в состоянии, в котором его плотность и температура всюду одинаковы, то с течением времени это состояние изменится само собой, т. е. с течением времени в теле самопроизвольно возникнут разности плотностей и температур,

и притом такие, что, в конце концов, всякое отклонение от термодинамического равновесия будет даже повторяться как угодно часто. На первый взгляд это резко противоречит требованиям второго начала.

Это противоречие, однако, легко поддается разрешению. При этом количественная проверка не только не позволяет считать его беспредметным, но ведет, напротив, к дальнейшим положительным выводам, которые непосредственно подтверждаются на опыте и служат поэтому очень важной поддержкой теории.

Если, таким образом, термодинамическое равновесие имеет не статический, а статистический характер, и вокруг него происходят различного рода флюктуации, то, возникает вопрос о том, какова величина этих последних и как часто они возникают? Чтобы ответить на этот вопрос, мы должны, очевидно, воспользоваться предложением, согласно которому математическую вероятность наступления какого-либо определенного макросостояния можно представить в виде дроби, числитель которой равен статистическому весу этого макросостояния, а знаменатель — сумме статистических весов всех вообще возможных при заданных условиях макросостояний. Наибольшей вероятностью должно обладать состояние термодинамического равновесия, так как ему соответствует максимум энтропии.

Пусть статистический вес этого макросостояния будет  $G_m$ . Тогда отношение вероятности какого-либо состояния к вероятности состояния равновесия будет равно отношению  $G$  к  $G_m$ ; это отношение и дает количественную меру частоты наступления соответствующего отклонения от состояния равновесия. Воспользовавшись уравнением (372), мы получим для этого отношения следующее значение:

$$\frac{G}{G_m} = e^{\frac{S - S_m}{k}},$$

где  $S_m$  обозначает максимальное значение энтропии. Если мы положим:

$$S - S_m = \Delta S, \quad (373)$$

то  $\Delta S$  будет отрицательной величиной; таким образом:

$$\frac{G}{G_m} = e^{\frac{\Delta S}{k}}. \quad (374)$$

Как и должно быть, эта величина, есть правильная дробь. Пользуясь написанным соотношением, мы можем вычислить относительную частоту каждого отклонения от положения равновесия. Мы видели выше, что постоянная  $k$  имеет очень малое значение. Поэтому для средних значений  $\Delta S$  отношение (374) крайне мало, т. е. заметное отклонение от положения равновесия встречается крайне редко; чтобы отклонения происходили чаще,  $\Delta S$  должно быть одного порядка с  $k$ . Мы можем, таким образом, сделать вывод, что колебания (флюктуации) вокруг положения термодинамического равновесия обладают чрезвычайно малой амплитудой.



§ 120. Продолжим начатые рассуждения несколько дальше и рассмотрим с этой целью какой-нибудь простой частный случай, например случай идеального газа. Пусть нам даны число молей  $n$ , энергия  $U$  и объем  $V$  газа. В состоянии равновесия плотность и температура в газе всюду одинаковы. Выделим какой-нибудь участок газа, содержащий  $n_1$  молей и обладающий в состоянии равновесия энергией  $U_1 = \frac{n_1 U}{n}$  и объемом  $V_1 = \frac{n_1 V}{n}$ ; остальное число молей газа обозначим через  $n_2$ , их энергию через  $U_2$  и объем через  $V_2$ . Найдем, какова частота появления малых отклонений  $\Delta U_1$  и  $\Delta V_1$  величин  $U_1$  и  $V_1$  от их нормальных значений.

Так как общая энергия  $U$  и общий объем газа  $V$  остаются постоянными, то должны иметь место следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_1 + \Delta U_2 &= 0, \\ \Delta V_1 + \Delta V_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (375)$$

Изменение энтропии газа:

$$S = S_1 + S_2,$$

соответствующее флуктуации, с точностью до исчезающе малых членов, будет равно:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_1 \Delta U_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_1 \Delta V_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_1 \Delta U_1^2 + \\ &\quad + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_1 \Delta U_1 \Delta V_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_1 \Delta V_1^2 + \\ &\quad + \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_2 \Delta U_2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_2 \Delta V_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_2 \Delta U_2^2 + \\ &\quad + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_2 \Delta U_2 \Delta V_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_2 \Delta V_2^2; \end{aligned}$$

в этом выражении все величины, заключенные в скобки, относятся к состоянию равновесия.

Если мы воспользуемся теперь известными соотношениями:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} = \frac{Rn}{V}, \quad U = nc_v T + \text{const.}$$

и примем далее во внимание уравнение (375), то полученное выше уравнение для  $\Delta S$  значительно упростится и приобретет такой вид:

$$\Delta S = -\frac{1}{2c_v T^2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \Delta U_1^2 - \frac{R(n_1 + n_2)^2}{2V^2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \Delta V_1^2.$$

Примем  $n_2$  очень большим по сравнению с  $n_1$ ; члены, содержащие  $\frac{1}{n_2}$ , тогда исчезнут, и мы получим, вводя мольный объем  $v = \frac{V}{n_1 + n_2}$  и опуская индекс 1:

$$\Delta S = -\frac{\Delta U^2}{2c_v T^2 n} - \frac{R \Delta V^2}{2v^2 n}. \quad (376)$$

Подставив это выражение  $\Delta S$  в уравнение (374), мы получим вероятность того, что находящийся в термическом равновесии идеальный газ с температурой  $T$  и мольным объемом  $v$ , представляющий собой часть другого, много большего, количества этого газа, обнаруживает отклонения  $\Delta U$  и  $\Delta V$  от нормальных значений энергии и объема; это же можно выразить и следующим образом: флуктуации энергии и объема подобного газа термодинамического равновесия имеют порядок величины:

$$\Delta U = \sqrt{2c_v T^2 n k}, \quad (377)$$

$$\Delta V = \sqrt{\frac{2v^2 n k}{R}}. \quad (378)$$

Мы увидим дальше, что универсальная постоянная  $k$ , будучи выражена в эргах, имеет порядок  $10^{-16}$ , следовательно в калориях ее порядок  $10^{-23}$ . Формулы (377) и (378) показывают, что и те и другие флуктуации в обычных условиях имеют крайне малые значения.

Сделаем еще один шаг дальше. Если мы, путем интегрирования показательной функции (374) по  $\Delta U$  и  $\Delta V$  вплоть до бесконечно больших положительных и отрицательных значений этих переменных, образуем сумму вероятностей всех взятых вместе отклонений от равновесия, то получим опять-таки малое, в обычных условиях, значение. Это значит, что вероятность какого угодно отклонения от равновесия в обычных условиях имеет заметное значение только для очень малых отклонений или что статистический вес состояния термодинамического равновесия очень велик по сравнению со статистическим весом всех вообще вместе взятых возможных других состояний.

Из этого вывода ясно, что всякие флуктуации вокруг состояния термодинамического равновесия в обычных условиях совершенно ускользают от измерения. Правда, иначе обстоит дело в некоторых крайних случаях. Так, флуктуации должны становиться заметными при очень высоких температурах и при больших мольных объемах, т. е. при очень сильных разрежениях; при возрастании числа молей  $n$  флуктуации энергии  $U$  и объема  $V$  также увеличиваются, однако флуктуации этих же величин, но уже отнесенных к одному молю, т. е. флуктуации  $u$  и  $v$ , убывают. Различные методы действительно позволяют получить условия, в которых с несомненностью обнаруживаются отступления физической системы от состояния равновесия. Эти отступления оказываются всякий раз такими, какими их заранее указывает вычисление. Отсюда вытекает важный результат, что статистическая теория термодинамического равновесия не только совместима с опытом, но последний ее даже требует.

§ 121. В свете развитого здесь воззрения второе начало теории теплоты, конечно, коренным образом изменяет свой характер: оно утрачивает абсолютную справедливость и приобретает преимущественно статистический характер. Энтропия замкнутой

физической системы может, следовательно, и убывать, и она действительно будет убывать, если только ждать достаточно долго. Что же остается в таком случае от второго начала? Его физический смысл будет теперь тот, что вслед за каким-нибудь заданным состоянием системы состояние еще более вероятное, т. е. состояние с большим статистическим весом, наступает если и не с необходимостью, то все же в большинстве случаев. Эта формулировка может до известной степени не удовлетворить; чтобы придать ей несколько иной характер, можно, как мы уже видели в § 116, добавить слова: „в среднем“. С этим изменением, которое, в обычных условиях, для практики не имеет решительно никакого значения и которое оправдывается фактами лишь в особых исключительных случаях, предложение о возрастании энтропии снова будет абсолютно справедливым.

## ГЛАВА II

### МНОЖЕСТВО ОДИНАКОВЫХ СИСТЕМ. СУММА СОСТОЯНИЙ. ВЫРОЖДЕННЫЕ СИСТЕМЫ

§ 122. Провести вычисление энтропии на основании уравнения (372) удастся в том случае, когда данная физическая система состоит из совокупности большого числа совершенно одинаковых, полностью изолированных друг от друга, систем. Мы будем называть последние „элементарными системами“. Успех этого вычисления обусловлен тем, что в этом случае статистический вес  $G$  определенного макросостояния можно найти просто путем непосредственного подсчета. Согласно нашему предположению (§ 117), каждая элементарная система, — мы будем представлять ее хотя бы в форме некоторого осциллятора, — может обладать дискретным рядом состояний; энергии (положительные) этих состояний мы обозначим соответственно их величине следующим образом:

$$\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_n < \epsilon_{n+1} < \dots$$

Пусть каждому состоянию системы соответствует определенная энергия и, наоборот, каждой энергии соответствует определенное состояние элементарной системы. Пусть у нас будет всего  $N$  таких элементарных систем. Возьмем какое-нибудь определенное макросостояние системы с энергией  $E$ ; мы будем характеризовать его, указывая, какое число систем обладает определенной энергией ( $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n, \dots$ ) или, другими словами, как полная энергия системы  $E$  распределена между отдельными элементарными системами. Обозначим число элементарных систем, каждая из которых имеет энергию  $\epsilon_n$ , через  $N_n$ . Тогда числа  $N_0, N_1, N_2, \dots, N_n, \dots$  представят характер распределения энергии или закон распределения энергии в системе; этот закон будет определять макроскопическое состояние всей системы. Для рас-

считываемой совокупности систем будут при этом справедливы следующие соотношения:

$$N_0 + N_1 + N_2 + \dots = N, \quad (379)$$

$$N_0 \epsilon_0 + N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots = E. \quad (380)$$

Выясним теперь, каков статистический вес  $G$  некоторого определенного, рассматриваемого как заданное, макроскопического состояния, т. е. какое число микросостояний системы возможно при заданном числами  $N_0, N_1, N_2, \dots$  законе распределения.

Одно макросостояние охватывает, вообще говоря, большое число микросостояний. Это объясняется тем, что закон распределения, указывая, сколько элементарных систем обладает определенной энергией  $\epsilon_n$ , ничего не говорит о том, какие это именно системы. Поэтому всякий обмен энергиями между двумя элементарными системами дает новое возможное микросостояние. Чтобы представить каждое отдельное микросостояние наглядно, мы поступим так. Перенумеруем элементарные системы от 1 до  $N$ , выпишем все эти числа в ряд и под каждым из них подпишем значение энергии, которым обладает соответствующая элементарная система (номер которой написан выше) в данном микросостоянии. Например, для десяти ( $N=10$ ) элементарных систем мы можем иметь следующую картину:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\epsilon_4$	$\epsilon_0$	$\epsilon_2$	$\epsilon_0$	$\epsilon_2$	$\epsilon_2$	$\epsilon_4$	$\epsilon_3$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$

Это микросостояние принадлежит к тому макросостоянию, которое характеризуется законом распределения:

$$N_0=2, \quad N_1=1, \quad N_2=4, \quad N_3=1, \quad N_4=2.$$

Но это макросостояние, помимо выписанного выше, содержит и другие микросостояния, именно столько, сколько возможно перестановок (без повторений) в нижнем ряду между величинами  $\epsilon$ . Каждой перестановке, как должно быть ясно из сказанного выше, соответствует одно определенное микросостояние. Всего, таким образом, будет:

$$\frac{10!}{2! 1! 4! 1! 2!} = 37\,800$$

микросостояний.

Этот результат, полученный для частного примера, нетрудно, очевидно, обобщить и на случай произвольного числа систем  $N$  и произвольного закона распределения  $N_0, N_1, N_2, \dots, N_n, \dots$ , т. е. на случай произвольного макросостояния. Мы получим, следовательно, в общем случае для искомого статистического веса определенного макросостояния такое выражение:

$$G = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots N_n! \dots} \quad (381)$$

§ 123. Предположим теперь—то же самое мы будем предполагать всегда и в дальнейшем,—что число элементарных систем

чрезвычайно велико, даже настолько велико, что и числа  $N_n$ , входящие в знаменатель дроби (381), в подавляющем большинстве оказываются очень большими. Это позволит пренебречь без заметной ошибки в знаменателе множителями с меньшими  $N_n$ , и иметь дело с членами, образованными только из больших  $N_n$ .

В математическом же отношении это даст то преимущество, что величины  $N_n$  можно будет рассматривать как непрерывно изменяющиеся, так как изменение большого числа на единицу в сравнении с его величиной исчезающе мало. Благодаря этому можно будет также и формально целочисленную функцию, факториал  $N!$ , заменить некоторой непрерывной функцией  $N$ . Найдем сначала с этой целью выражение для логарифма факториала  $N$ :

$$\ln N! = \sum_{n=1}^{n=N} \ln n = \sum_1^N \ln n \cdot \Delta n.$$

В сумме, стоящей направо, члены с меньшими значениями  $n$  играют только подчиненную роль, в членах же с большими значениями  $n$  можно заменить  $\Delta n$  через  $dn$ . Мы получим тогда:

$$\ln N! = \int_1^N \ln n \cdot dn + \dots,$$

$$\ln N! = N \ln \frac{N}{e} + \dots$$

Точки, стоящие после знака  $+$  справа, указывают на небольшой поправочный член. Мы можем соответственно с этим написать:

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot f(N), \quad (382)$$

где порядок величины  $f(N)$  во всяком случае меньше, чем для стоящей впереди ее степени. Мы ограничимся вычислением  $f(N)$  для  $\lim N = \infty$ . Возьмем с этой целью бесконечное произведение:

$$\sin x = x \cdot \left(1 - \frac{x}{\pi}\right) \left(1 + \frac{x}{\pi}\right) \left(1 - \frac{x}{2\pi}\right) \left(1 + \frac{x}{2\pi}\right) \dots \quad (383)$$

Для  $x = \frac{\pi}{2}$ :

$$1 = \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right) \left(1 + \frac{1}{2}\right) \left(1 - \frac{1}{4}\right) \left(1 + \frac{1}{4}\right) \dots$$

или

$$1 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 2} \cdot \frac{3 \cdot 5}{4 \cdot 4} \cdot \frac{5 \cdot 7}{6 \cdot 6} \dots$$

Это уравнение (Валлиса) мы напомним в такой форме:

$$\lim_{N=\infty} \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 3} \cdot \frac{4 \cdot 4}{3 \cdot 5} \cdot \frac{6 \cdot 6}{5 \cdot 7} \dots \frac{2N \cdot 2N}{(2N-1)(2N+1)} = \frac{\pi}{2}, \quad (384)$$

или

$$\lim_{N=\infty} \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots \cdot 2N}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots \cdot (2N-1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2N+1}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

или

$$\lim_{N=\infty} \frac{(2 \cdot 4 \cdot 6 \dots \cdot 2N)^2}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \dots \cdot 2N} \cdot \frac{1}{\sqrt{2N}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

или, наконец, короче:

$$\lim_{N=\infty} \frac{2^{2N} \cdot (N!)^2}{(2N)!} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\pi}.$$

Таким образом после подстановки из уравнения (382):

$$\lim_{N=\infty} 2^{2N} \left(\frac{N}{e}\right)^{2N} f^2(N) \left(\frac{e}{2N}\right)^{2N} \frac{1}{f(2N)} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\pi}$$

и после упрощения:

$$\lim_{N=\infty} \frac{f^2(N)}{f(2N)} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\pi}.$$

Это функциональное уравнение удовлетворяется следующим выражением  $f(N)$ :

$$f(N) = \alpha \cdot N^\beta, \quad (385)$$

так как последнее дает:

$$\frac{\alpha^2 N^{2\beta}}{\alpha (2N)^\beta} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\pi}$$

и отсюда

$$\alpha = \sqrt{2\pi}, \quad \beta = \frac{1}{2}.$$

Таким образом согласно уравнению (385):

$$f(N) = \sqrt{2\pi N}$$

и согласно уравнению (382):

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}. \quad (386)$$

Это есть формула Стирлинга, в которой мы пренебрегли множителем, обращаемся в единицу при  $N = \infty$ . Преобразуем с помощью этой формулы выражение (381) статистического веса  $G$  некоторого макросостояния, заданного числами  $N_0, N_1, N_2, \dots$ . Мы получим:

$$G = \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0} \cdot \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N_2}{e}\right)^{N_2} \dots}$$

Мы пренебрегли здесь множителями, не играющими значительной роли вследствие малого порядка их величины.

Подставляя выражение показателя  $N$  из уравнения (379), получим:

$$G = \left(\frac{N}{N_0}\right)^{N_0} \cdot \left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2} \dots; \quad (387)$$

это выражение удобно написать в такой форме:

$$\ln G = -N \cdot \sum_{n=0}^{\infty} w_n \ln w_n, \quad (388)$$

если через

$$w_n = \frac{N_n}{N} \quad (389)$$

обозначить так называемое число распределения, т. е. относительное число элементарных систем, обладающих при данном макросостоянии системы энергией  $\epsilon_n$ . Числа распределения  $w_n$  согласно уравнениям (379) и (380), удовлетворяют условиям:

$$\sum_0^{\infty} w_n = 1 \quad (390)$$

и

$$\sum_0^{\infty} w_n \epsilon_n = \frac{E}{N} = \bar{\epsilon}, \quad (391)$$

где  $\bar{\epsilon}$  обозначает среднюю энергию элементарной системы.

§ 124. Различные макросостояния, возможные при некотором определенном значении  $E$  энергии системы, будут иметь самые различные статистические веса  $G$ ; среди них встретится одно, которому будет отвечать наибольший статистический вес. Определение этого макросостояния представляет собой простую задачу вариационного исчисления. Проварьируем, при постоянных  $N$  и  $E$ , все возможные комбинации чисел распределения и найдем распределение, для которого  $\delta G$  обращается в нуль. Мы получим из уравнения (388):

$$\sum \ln w_n \delta w_n + \sum \delta w_n = 0, \quad (392)$$

причем, согласно уравнениям (390) и (391), здесь имеют место следующие условия:

$$\sum \delta w_n = 0 \quad \text{и} \quad \sum \epsilon_n \delta w_n = 0.$$

Применяя способ исключения Лагранжа (1, § 97), мы получим:

$$\ln w_n + \lambda + \mu \epsilon_n = 0$$

или

$$w_n = \alpha e^{-\beta \epsilon_n} \quad (393)$$

в качестве распределения, которому отвечает наибольший статистический вес. Обе постоянные  $\alpha$  и  $\beta$  положительны, — первая вследствие того, что  $w_n$  положительно, вторая же вследствие того, что  $w_n$  при возрастании  $\epsilon_n$  не может сделаться

бесконечно большим. Значения  $\alpha$  и  $\beta$  получаются из уравнений (390) и (391). Прежде всего из уравнения (390) вытекает, что

$$\frac{1}{\alpha} = \sum e^{-\beta \epsilon_n},$$

следовательно, по уравнению (393):

$$w_n = \frac{e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum e^{-\beta \epsilon_n}}. \quad (394)$$

Значение  $\beta$  можно тогда вычислить из уравнения (391):

$$\frac{\sum \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum e^{-\beta \epsilon_n}} = \bar{\epsilon} = \frac{E}{N}. \quad (395)$$

Относительно  $\beta$  это уравнение, правда, трансцендентно.

Поэтому часто удобнее рассматривать в качестве независимого параметра не  $E$ , а  $\beta$ .

Значение максимума  $G$  можно получить, подставляя в уравнение (388) выражение  $w_n$  из уравнения (393):

$$\begin{aligned} \ln G &= -N \sum w_n (\ln \alpha - \beta \epsilon_n) = -N (\ln \alpha - \beta \bar{\epsilon}) = \\ &= N \ln \sum e^{-\beta \epsilon_n} + \beta E. \end{aligned} \quad (396)$$

Прежде, чем обратиться к раскрытию физического смысла найденного распределения энергии (393), познакомимся еще коротко с самим характером максимума  $\ln G$ , соответствующего этому распределению. Вычислим с этой целью изменение значения (388)  $\ln G$  для малых конечных вариаций  $\Delta$  чисел распределения  $w_n$ , т. е.:

$$\Delta \ln G = -N \sum (w_n + \Delta w_n) \ln (w_n + \Delta w_n) + N \sum w_n \ln w_n.$$

Так как теперь:

$$\ln (w_n + \Delta w_n) = \ln w_n + \frac{\Delta w_n}{w_n} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta w_n}{w_n} \right)^2,$$

если пренебречь членами высшего порядка малости, то для отклонения статистического веса от его максимального значения мы получаем следующее выражение:

$$\Delta \ln G = -\frac{N}{2} \sum \frac{\Delta w_n^2}{w_n}, \quad (397)$$

которое, действительно, всегда отрицательно. Мы видим, кроме того, что уже при малых  $\Delta w_n$  отклонение может достигать очень больших значений, а именно всякий раз, когда порядок величины  $\Delta w_n$  превосходит порядок  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ . Отсюда следует a fortiori,

что для конечных значений  $\Delta w_n$  изменение  $\ln G$  будет очень велико, или что максимум статистического равновесия — очень отчетливо выраженный и крутой, и следовательно, соответствующее ему распределение энергии особенно резко отличается от остальных.

§ 125. Чтобы воспользоваться вычисленным выше статистическим весом  $G$  некоторого заданного макросостояния нашей си-

стемы для определения энтропии этого состояния, мы должны будем удовлетворить еще одному существенному условию. Именно, мы должны будем освободиться от сделанного в § 122 предположения, что элементарные системы, из которых состоит наша система, полностью изолированы друг от друга. В самом деле, из рассуждений, проведенных в предыдущей главе, вытекает, что статистическое истолкование второго начала имеет смысл только тогда, когда различные микросостояния с течением времени могут сменять друг друга. Если же все элементарные системы совершенно изолированы друг от друга, то каждая из них будет сохранять свою энергию совершенно неизменной, и поэтому как-нибудь однажды установившееся состояние будет продолжать существовать все время. Чтобы избежать такого положения вещей, мы будем вынуждены допустить хотя бы минимальный и совершенно неупорядоченный обмен энергией между элементарными системами или, как говорят в технике, допустить наличие между ними очень слабой связи; эта связь должна служить исключительно для того, чтобы тут и там, пусть даже как угодно редко, та или иная элементарная система могла изменять свое состояние. Благодаря этим взаимодействиям отдельных элементарных систем различные микросостояния всей системы будут сменять друг друга, и так как все они встречаются одинаково часто, то чаще всего будет наступать именно то макросостояние, которому соответствует наибольшее число микросостояний, т. е. наибольший статистический вес. Это состояние и представляет собою состояние термодинамического равновесия, или состояние максимальной энтропии. Благодаря тому, что максимум является очень крутым (см. конец § 124), флуктуации вокруг него будут крайне незначительны; при достаточно большом  $N$  ими можно совершенно пренебречь. Самое значение максимума энтропии найдется из уравнений (372) и (396):

$$S = Nk \ln \sum e^{-\beta \epsilon_n} + \beta k E. \quad (398)$$

Найденное нами выражение энтропии позволяет определить также и температуру системы.

В интересах наглядности мы можем представлять себе связь между элементарными системами реализованной хотя бы так, что все эти системы погружены в общую ванну с температурой, равной температуре всей системы. В качестве такой ванны может служить, например, сильно разреженный газ. Помещая наши системы в такую ванну, мы должны, конечно, позаботиться о том, чтобы предположения, при которых были получены результаты предыдущего параграфа, не были этим сколько-нибудь заметно нарушены. Дело в том, что энергия  $E$  системы здесь, действительно, уже не будет оставаться строго постоянной, так как часть ее может отдаваться тепловой ванне. Впрочем, относительные флуктуации энергии в газе с очень большим числом молекул, как показывают вычисления, сделанные нами в § 120, крайне малы. Можно поэтому считать, что уравнения (395) и (398), определяющие энтропию как функцию энер-

гии в состоянии термодинамического равновесия, справедливы с большой степенью точности.

Что касается остального, то важно заметить, что ни выбор вещества, ни прочие свойства применяемой нами тепловой ванны не могут оказывать влияния на характер термодинамического равновесия нашей системы. В самом деле, если две ванны имеют одинаковую температуру, то, согласно § 3, тело, находящееся в тепловом равновесии с одной из этих ванн, будет в равновесии также и с другой. Мы можем, таким образом, говорить и об энтропии и о температуре рассматриваемой системы, вне всякой зависимости от какой-либо ванны, что и находит свое выражение в уравнении (398).

Температура  $T$  системы, а вместе с ней и температура всякой находящейся в тепловом равновесии с системой ванны, получается из энтропии  $S$ , согласно общему термодинамическому соотношению (106), связывающему энтропию  $S$  и энергию  $E$  (обозначенную там через  $U$ ) замкнутой системы:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}. \quad (398a)$$

Ввиду того, что  $S$  можно выразить явно только через параметр  $\beta$ , через энергию же  $E$  этого сделать нельзя, мы перепишем предыдущее соотношение в такой форме:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dE}.$$

Числитель этой дроби определяется из уравнения (398), знаменатель — из уравнения (395). Вычисления дают:

$$\frac{1}{T} = k\beta. \quad (399)$$

Между параметром  $\beta$  и температурой  $T$  обнаруживается, таким образом, самая тесная связь. Уравнения (395) и (398) благодаря этому переходят в следующие:

$$E = N\bar{\epsilon} = N \cdot \frac{\sum \epsilon_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \quad (400)$$

и

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}. \quad (401)$$

Сравнение с общими термодинамическими соотношениями (112) и (126) даёт выражение для характеристической функции системы:

$$\Psi = Nk \ln \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = N\bar{\psi} \quad (402)$$

и для свободной энергии:

$$F = -NkT \ln \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}, \quad (403)$$

Мы видим, что все эти функции, а вместе с тем и все термодинамическое поведение рассматриваемой системы, определяются, в основном, величиной суммы:

$$\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = Z, \quad (404)$$

которую называют поэтому „суммой состояний“ элементарной системы.

Напишем здесь еще общие соотношения (114) и (128а), которые нам понадобятся несколько позднее:

$$E = T^2 \frac{d\Psi}{dT} \quad (405)$$

и

$$S = -\frac{dF}{dT} = \Psi + T \frac{d\Psi}{dT}. \quad (406)$$

Эти соотношения легко проверить, пользуясь приведенными выше выражениями.

§ 126. Познакомимся теперь несколько ближе с физическими свойствами найденного нами термически-статистического распределения. Число распределения, соответствующее определенной энергии  $\epsilon_n$  элементарной системы, согласно уравнениям (394) и (399), равно:

$$w_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (407)$$

Оно представляет собой математическую вероятность того, что энергия какой-нибудь, взятой наудачу, элементарной системы окажется равной  $\epsilon_n$ . Из выражения (407) видно, что наиболее часто должна встречаться наименьшая энергия  $\epsilon_0$ . За ней следуют, с постепенно убывающей частотой, все большие значения энергии:  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$

Числам распределения можно, однако, придать и совершенно иной смысл. Все элементарные системы, как мы приняли выше, во всех отношениях совершенно одинаковы. С течением времени все они испытывают поэтому одни и те же изменения состояния. Этими изменениями в целом и обуславливаются различные микросостояния всей системы. Если поэтому мы будем рассматривать изменения, испытываемые с течением времени одной определенной элементарной системой, то число  $w_n$ , определяемое уравнением (407), будет одновременно вероятностью того, что эта система в какой-нибудь произвольно выбранный момент времени имеет энергию  $\epsilon_n$ . Эти изменения — результат воздействий со стороны тепловой ванны, так как последняя является, очевидно, единственным телом, влияющим на данную элементарную систему.

Мы видим, таким образом, что энергия отдельной, совершенно изолированной системы, помещенной

в тепловую ванну с температурой  $T$ , испытывает совершенно определенные флуктуации, выражаемые уравнением (407). Эти флуктуации зависят только от температуры ванны, но не от природы и прочих свойств ее. Так как средняя энергия  $\bar{\epsilon}$  вообще заметно отличается от наиболее часто встречающегося значения  $\epsilon_0$ , то разность между каким-либо значением энергии  $\epsilon_n$  и средней энергией  $\bar{\epsilon}$ , как правило, будет очень заметной, положительной или отрицательной величиной.

Взять в качестве количественной меры для этих отклонений от среднего значения, называемых также дисперсией или рассеянием, просто среднее значение разности  $\epsilon_n - \bar{\epsilon}$  нельзя, потому что эта последняя величина равна нулю. В качестве меры рассеяния вполне пригодно, однако, среднее значение квадрата этой разности:  $(\epsilon_n - \bar{\epsilon})^2$ , так называемый „средний квадрат флуктуации (колебания)“. Если он мал, то все сколько-нибудь заметные отклонения от среднего значения будут очень редки. Чтобы сделать величину среднего квадрата колебания независимой от выбранной системы единиц, мы образуем „относительный“ квадрат флуктуации:

$$\Delta = \frac{(\overline{(\epsilon_n - \bar{\epsilon})^2}}{(\bar{\epsilon})^2}. \quad (408)$$

Числитель этого выражения есть:

$$\overline{(\epsilon_n - \bar{\epsilon})^2} = \bar{\epsilon}^2 - 2\bar{\epsilon}\bar{\epsilon} + (\bar{\epsilon})^2 = \bar{\epsilon}^2 - (\bar{\epsilon})^2.$$

Следовательно:

$$\Delta = \frac{\bar{\epsilon}^2}{(\bar{\epsilon})^2} - 1. \quad (409)$$

В то время как средняя энергия  $\bar{\epsilon}$  получается, согласно уравнению (400), непосредственно из полной энергии  $E$ , — средний квадрат энергии:

$$\bar{\epsilon}^2 = \sum \epsilon_n^2 w_n = \frac{\sum \epsilon_n^2 e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \quad (410)$$

мы получим из уравнения (400), дифференцируя его по температуре. После дифференцирования и упрощения получаем;

$$\frac{dE}{dT} = \frac{N}{kT^2} (\bar{\epsilon}^2 - (\bar{\epsilon})^2).$$

Таким образом, мы получаем из уравнения (409):

$$\Delta = \frac{kT^2}{(\bar{\epsilon})^2} \cdot \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = -kT^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\bar{\epsilon}} \right). \quad (411)$$

Это уравнение позволяет непосредственно указать величину относительного квадрата флуктуации, потому что зависимость средней энергии  $\bar{\epsilon}$  от температуры  $T$  можно также получить из уравнения (400). Все эти вычисления требуют, конечно, чтобы нам были известны сами значения энергии  $\epsilon_n$  элементарной системы, относительно которых мы еще не сделали никаких предположений.

В качестве яркого примера флуктуаций энергии у отдельной элементарной системы в тепловой ванне можно привести движение взвешенной в жидкости мельчайшей пылинки, так называемое броуновское молекулярное движение, которое происходит тем оживленнее, чем меньше частичка. Последнее объясняется тем, что флуктуация скорости движущейся материальной частицы, при определенной величине флуктуации энергии, тем больше, чем меньше масса частицы.

§ 127. До сих пор мы предполагали, что каждому возможному значению энергии элементарной системы  $\epsilon_n$  соответствует совершенно определенное микросостояние всей системы. Но так дело обстоит только у особенно просто построенных систем. Вообще же следует рассматривать и тот случай, — в особенности, если элементарная система обладает большим числом степеней свободы, — когда каждой возможной энергии  $\epsilon_n$  соответствуют несколько, или даже много, различных микросостояний системы. В подобном случае элементарную систему называют „вырожденной“. Спрашивается, каким образом можно обобщить прежние предложения, справедливые для совокупности совершенно одинаковых элементарных систем, если последние теперь в большей или меньшей степени вырождены. Мы получим ответ на этот вопрос, если воспользуемся одним простым предельным переходом. Именно, так как мы до сих пор не делали никакого предположения относительно величины энергий  $\epsilon_n$ , то нам ничто не мешает принять — первоначально невырожденные — элементарные системы такими, что возможные энергии их скопляются группами в непосредственной близости от некоторых определенных значений. В выражении суммы все члены, принадлежащие к одной такой группе, мы можем без заметной ошибки соединить в один член:

$$g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}},$$

причем  $\epsilon_n$  обозначает здесь энергию в месте скопления значений, а  $g_n$  — число образующих группу микросостояний. Сумма состояний примет тогда следующий вид:

$$Z = \sum g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}, \quad (412)$$

а характеристическая функция  $\Psi$ , согласно уравнению (402), примет вид:

$$\Psi = Nk \ln Z = N\bar{\Psi}, \quad (413)$$

Далее энергия системы  $E$ , согласно уравнению (405), выразится следующим образом:

$$E = N \cdot \frac{\sum g_n \epsilon_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} = N \cdot \bar{\epsilon} \quad (414)$$

Если теперь значения энергии, заключающиеся в пределах каждой отдельной группы, будут сближаться все теснее и теснее, то данная система перейдет, в конце концов, в вырожденную; каждому возможному значению энергии  $\epsilon_n$  будет соответствовать  $g_n$  микросостояний. Это число  $g_n$  называют статистическим весом значения энергии  $\epsilon_n$ , или же степенью вырождения. Если ввести в сумму состояний статистические веса  $g_n$ , то все прежние предложения будут справедливы и для совокупности вырожденных элементарных систем.

Сделанное обобщение влечет за собою одно очень важное следствие. Обратимся снова к рассмотрению отдельной элементарной системы, помещенной в ванну с температурой  $T$ ; рассмотрим флуктуации энергии этой системы. Эти флуктуации, согласно уравнению (407), будут выражаться числом распределения:

$$w_n = \frac{g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum g_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (415)$$

Пока  $g_n$  было равно единице, мы должны были заключить, что наименьшее значение энергии  $\epsilon_0$  встречается чаще всего. Теперь же дело обстоит иначе, так как, если элементарная система вырождена, если, например, она обладает большим числом степеней свободы, состоя хотя бы из большого числа осцилляторов, то статистический вес  $g_n$  будет сильно возрастать вместе с порядковым числом  $n$ ; это связано с тем, что большая энергия  $\epsilon_n$  может распределяться между степенями свободы более разнообразными способами, чем меньшая. Поэтому числитель дробного выражения (415) с возрастанием  $n$  сначала будет увеличиваться, чтобы потом — правда, позднее при достаточно больших  $\epsilon_n$  — уменьшиться, вследствие наличия экспоненциальной функции, до исчезающе малых значений. Следовательно, максимум  $w_n$ , отвечающий энергии, встречающейся наиболее часто, будет лежать уже не при  $\epsilon_0$ , но будет сдвинут по направлению к  $\epsilon$ , т. е. колебания энергии в этом случае будут меньше, чем в случае невырожденной системы.

Количественной мерой дисперсии является относительный квадрат флуктуации; значение его для вырожденной системы дается тем же уравнением (411), в чем легко убедиться дифференцируя уравнение (414) по  $T$ . Чем выше будет степень вырождения, т. е. чем большим числом степеней свободы обладает каждая элементарная система, тем больше будет, при определенной температуре  $T$  тепловой ванны, средняя энергия  $\bar{\epsilon}$

системы. Это происходит просто потому, что энергия большого числа осцилляторов возрастает вместе с их числом до бесконечности. Согласно уравнению (411), отсюда следует, что для сильно вырожденной элементарной системы значение  $\Delta$  исчезающе мало или что число распределения  $w_n$  в уравнении (415), рассматриваемое как функция  $\epsilon_n$ , имеет очень узкий и крутой максимум.

Этот результат можно выразить еще и так: относительные флуктуации энергии у элементарной системы с большим числом степеней свободы, помещенной в тепловую ванну с определенной температурой  $T$ , очень малы; наиболее вероятная энергия такой системы очень близка к средней энергии  $\bar{\epsilon}$ . Это позволяет сказать, что элементарная система с большим числом степеней свободы обладает при каждой температуре вполне определенной энергией  $\bar{\epsilon}$ , которая дается уравнением (414). Справедливо, конечно, и обратное заключение, что такая система при всякой энергии обладает вполне определенной температурой, так что здесь можно говорить, в известном смысле, и о температуре отдельной элементарной системы, не ссылаясь на тепловую ванну.

Так как мы не делали никаких специальных предположений относительно свойств элементарной системы, то ничто не мешает нам рассматривать любое, не слишком малое, тело с совершенно произвольными макроскопическими свойствами как элементарную систему с большим числом степеней свободы. Это позволяет нам применить к такому телу уравнения (412) и (413). Желая указать, что мы имеем дело с большим числом степеней свободы, мы опустим, лишнюю теперь поперечную черту и заменим  $\bar{\epsilon}$  через  $E$ ,  $g$  через  $G$  и  $\bar{\psi}$  — через  $\Psi$ . Указанные уравнения примут тогда следующий вид:

$$Z = \sum G_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (416)$$

$$\Psi = k \ln Z = k \ln \sum G_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (417)$$

Последнее уравнение дает зависимость функции  $\Psi$  от температуры  $T$  и тем самым определяет все термодинамическое поведение системы. Оно совершенно эквивалентно соотношению (372), которое определяет энтропию  $S$  системы, если задана энергия  $E$ . Это видно из того, что при температуре  $T$ , взятой в качестве независимой переменной, характеристической функцией является (§ 55)  $\Psi$ , при энергии же  $E$  (§ 54) — энтропия  $S$ .

Мы получили, исходя из соотношения (372), уравнение (417). Можно, однако, обратное, вывести очень прямым путем из (417) соотношение (372). Обратим внимание на то, что в сумме состояний (416), благодаря узкому и крутому максимуму чисел распределения, будут совсем незаметны те члены, для которых энергия  $E_n$  сильно отклоняется от наиболее вероятного или среднего значения. Во всех остальных членах вместо  $E_n$  мы

можем поэтому написать среднее значение энергии  $E$ . Сумма состояний примет тогда следующий вид:

$$Z = G e^{-\frac{E}{kT}},$$

где  $G$  обозначает сумму статистических весов тех состояний системы, энергия которых лишь незначительно отклоняется от  $E$ ; роль их в сумме состояний поэтому очень заметна. Выражение характеристической функции, согласно уравнению (417), перейдет теперь в следующее:

$$\Psi = k \ln G - \frac{E}{T}.$$

Сравнивая это соотношение с общим термодинамическим соотношением (112), в котором энергия обозначена через  $U$ , мы получим:

$$S = k \ln G. \quad (418)$$

Мы пришли, таким образом, обратно к уравнению (372).

Несмотря на этот результат, здесь имеется налицо некоторая несогласованность, требующая разъяснения. Эта несогласованность заключается в том, что величина  $G$  в уравнении (372) относится к совершенно определенной энергии  $E$ , тогда как в (418)  $G$  охватывает также и те состояния, энергия которых, как мы ясно отметили выше, несколько отклоняется от  $E$ . Это противоречие разъяснится тотчас же, как только мы вспомним, что при образовании величины  $G$  в уравнении (372) энергия  $E$  системы мыслилась определенной только в макроскопическом смысле этого слова; значение, определенное таким путем, всегда допускает незначительные отклонения, аналогично рассмотренным в § 120 малым флуктуациям энергии. Насколько большими можно и нужно брать эти отклонения энергии от макроскопически заданного значения  $E$ , чтобы охватить все состояния, еще сказывающиеся на величине статистического веса  $G$ , определяется тем, что дальнейшее увеличение их уже не должно заметно влиять на значение  $G$ .

Здесь, однако, нужно иметь в виду следующее важное обстоятельство. В выражении (417) характеристической функции  $\Psi$  суммирование распространяется на все значения энергии  $E_n$  системы — от 0 и до  $\infty$ . Но, как мы видели выше, в сумме состояний в действительности сохраняются только те члены, для которых энергия  $E_n$  очень мало отклоняется от среднего значения  $E$ ; крутизна максимума в месте  $E_n = E$  для одной стороны ( $E_n < E$ ) обуславливается первым фактором, т. е.  $G$ , для другой стороны ( $E_n > E$ ) вторым фактором — показательной функцией. Но в выражении (372) энтропии  $S$  этот второй фактор отсутствует. Поэтому при образовании  $S$  с помощью уравнения (372) можно не принимать в расчет те микросостояния, энергия которых превышает макроскопически заданную энергию  $E$ , тогда как отклонения в обратную сторону, вниз, могут быть как угодно большими. Другими словами, статистический вес  $G$ , ко-



торый следует подставить в уравнение (372), чтобы определить значение энтропии  $S$  физической системы с заданной энергией  $E$ , почти в точности равен числу тех микросостояний системы, энергия которых не превышает значения  $E$ .

На первый взгляд может показаться странным, что значение  $G$  зависит, в основном, только от тех состояний, энергия которых лежит вблизи наибольшей энергии  $E$ , хотя для образования  $E$  и берутся все микросостояния с произвольно малыми энергиями, и что число микросостояний, энергия которых заметно меньше  $E$ , как оказывается, не играет никакой роли в сравнении с числом тех, энергия которых близка к  $E$ . Действительно, сначала можно было бы думать, что малому увеличению энергии  $\Delta E \ll E$  может соответствовать также только малое увеличение  $\Delta G \ll G$  числа всех возможных между 0 и  $E$  микросостояний. Что это не так, можно показать на одном простом примере. Пусть  $G = Ef$ ; тогда при заданном  $\Delta E \ll E$ , хотя бы  $\Delta E$  и было очень мало, число  $f$  всегда можно выбрать настолько большим, что:

$$\Delta G = (E + \Delta E)f - Ef \gg G.$$

Совершенно так же обстоит дело и в нашем случае. Число степеней свободы рассматриваемой физической системы необходимо как раз предположить настолько большим, чтобы в значение вычисленного указанным выше путем статистического веса  $G$  вошли только те микросостояния, энергия которых близка к энергии системы. Если же это предположение или не выполнено, или невыполнимо, то определенной энергии  $E$  системы не будет соответствовать вообще никакой определенной энтропии. Тогда и о температуре системы можно будет говорить только в том смысле, что система погружена в тепловую ванну определенной температуры, в которой ее энергия подвержена более или менее сильным флуктуациям.

Численные примеры, подтверждающие справедливость всех этих предположений, можно будет заимствовать из специальных приложений следующей главы.

§ 128. Для вычисления суммы состояний выражение (416) часто удобнее заменить другим, в котором микросостояния, обладающие одинаковой энергией  $E_n$ , выписаны по отдельности, т. е. выражением:

$$Z = \sum_n G_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_z e^{-\frac{E_z}{kT}} \quad (419)$$

и

$$\Psi = k \ln \sum_z G_z e^{-\frac{E_z}{kT}}; \quad (420)$$

индекс  $z$  должен здесь обозначать, что суммирование производится не по порядковым числам энергии, но по отдельным

микросостояниям, так что каждая энергия считается столько раз, сколько существует состояний, имеющих ее. Таким образом сумма в уравнении (420) охватывает просто все микросостояния системы, от наименьшей энергии и до бесконечно большой; чтобы выполнить суммирование, можно принять любой порядок слагаемых.

Уравнение (420) является значительно более общим, чем уравнение (402), хотя выглядит оно совершенно так же. Это объясняется тем, что оно справедливо для произвольной системы с большим числом степеней свободы, тогда как уравнение (402) — только для такой системы, которая состоит из  $N$  одинаковых, независимых друг от друга, составных частей.

Так как последнее представляет собой только частный случай, то понятно, что уравнение (402) можно вывести из уравнения (420). В самом деле, если система состоит из большого числа  $N$  одинаковых, независимых друг от друга, невырожденных элементарных систем, энергия каждой из которых может принимать значения  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n, \dots$ , то какое-нибудь возможное значение энергии системы будет:

$$\epsilon_n + \epsilon'_1 + \epsilon''_n + \dots = E,$$

где отдельные слагаемые относятся к отдельным элементарным системам. Таким образом по уравнению (420):

$$\Psi = k \ln \sum_n \sum_{n'} \sum_{n''} \dots e^{-\frac{\epsilon_n + \epsilon'_{n'} + \epsilon''_{n''} + \dots}{kT}}.$$

Так как каждой комбинации индексов  $n, n', n'', \dots$  соответствует свое особое микросостояние, и наоборот, то суммирование следует производить по всем индексам от 0 до  $\infty$ . Показательная функция распадается при этом на произведение показательных же функций, каждая из которых будет зависеть от какого-либо одного индекса.

Суммирование по одному индексу  $n$  даст нам в выражении  $\Psi$  множитель:

$$\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}.$$

Но эта сумма для всех индексов будет одна и та же; продолжая поступать так и далее, мы приходим поэтому к выражению:

$$\Psi = k \ln \left( \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \right)^N,$$

которое совпадает с уравнением (402).

## ГЛАВА III

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ. ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ.  
КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

§ 129. Развитые в двух предыдущих главах положения представляют собой методику, с помощью которой удастся определить характеристическую функцию, а тем самым и все термодинамическое поведение данной физической системы. Этой методикой может пользоваться каждая статистическая теория теплоты; она является, таким образом, формой, которая может быть наполнена различным содержанием. Однако для осуществления последнего, необходимо установить, какие значения  $E_n$  может принимать энергия системы, а также каковы статистические веса  $G_n$  этих значений; это как раз и является тем пунктом, в котором расходятся различные статистические теории: статистика Больцмана-Гибса, статистика Бозе-Эйнштейна и статистика Паули-Ферми.

Чтобы войти в этот комплекс проблем, целесообразнее всего начать с классической статистики, не потому только, что она является наиболее старой, но главным образом потому, что она всего непосредственнее примыкает к классической механике и электродинамике; крайне необходимо также убедиться, с одной стороны, в ее недостаточности, а с другой стороны, установить границы ее применимости.

Рассмотрим какую-нибудь полностью изолированную от окружающего механическую систему, имеющую  $f$  степеней свободы;  $f$  может быть каким угодно большим или малым целым числом. Согласно классической теории, состояние такой системы определяется  $2f$  величинами, именно:  $f$  обобщенными координатами  $q_1, q_2, \dots, q_f$  и  $f$  соответствующими обобщенными скоростями  $q_1, q_2, \dots, q_f$  (I § 124). Совокупность всех возможных состояний системы образует, таким образом, непрерывно протяженное  $2f$ -мерное многообразие (§ 117). Последнее всего лучше представить наглядно в виде пространства  $2f$  измерений, так называемого фазового пространства, декартовыми координатами которого являются величины  $q$  и  $\dot{q}$ . Каждой точке этого фазового пространства будет соответствовать тогда некоторое определенное состояние системы.

Согласно законам классической механики, состоянием системы в какой-либо один момент времени определяется все движение системы, т. е. вся последовательность состояний системы для всех моментов времени. В фазовом пространстве это выражается в том, что каждая фазовая точка пробегает с определенной скоростью по некоторой совершенно определенной траектории — так называемой „фазовой траектории“. Благодаря тому, что фазовые точки заполняют фазовое пространство непрерывным образом, все их движения можно уподобить течению жидкости. Это течение имеет стационарный характер, потому

что скорость и направление течения в каждой точке фазового пространства не зависят от времени. Все точки какой-нибудь произвольно взятой области фазового пространства будут с течением времени двигаться совершенно определенным образом. Это позволяет нам сказать, что каждая область фазового пространства с течением времени определенным образом перемещается и деформируется.

§ 130. Выясним теперь следующий вопрос: как велико число микросостояний системы, содержащихся в некоторой заданной области фазового пространства? Число это, согласно нашему определению (§ 117), представляет собой статистический вес или термодинамическую вероятность данной области.

Прежде всего ясно, что на этот вопрос, предложенный в такой формулировке, классическая теория может дать только один ответ: „бесконечно велико“, потому что, согласно классическим представлениям, микросостояния и соответствующие им фазовые точки образуют некоторое непрерывное многообразие. Мы должны сделать отсюда вывод, что классическая теория в состоянии ответить на поставленный выше вопрос только в относительном, но не в абсолютном смысле, т. е. только приняв более или менее произвольную единицу для статистического веса. Но так как в заданной фазовой области будет содержаться тем большее число состояний, чем большим протяжением она обладает, то ее статистический вес целесообразно положить пропорциональным как раз ее протяжению или ее „объему“, т. е. величине:

$$\int d\tau,$$

где  $d\tau = dq_1 \cdot dq_2 \cdot \dots \cdot dq_f \cdot d\dot{q}_1 \cdot d\dot{q}_2 \cdot \dots \cdot d\dot{q}_f$ . Таким образом статистический вес этой области будет равен:

$$G = C \int d\tau. \quad (421)$$

Коэффициент пропорциональности  $C$  должен здесь обозначать некоторую бесконечно большую постоянную, которая не может быть определена и остается поэтому произвольной.

Приведенное определение статистического веса страдает, однако, одним существенным недостатком. Этот недостаток заключается в том, что статистический вес определенной области фазового пространства, вычисленный согласно этому определению, будет сильно зависеть от выбора координат  $q$  и, — что не менее опасно, — с течением времени будет изменять свое значение благодаря деформации области, о которой мы упоминали в конце предыдущего параграфа. Между тем в согласии с общей теоремой теории вероятности мы должны потребовать, чтобы всякое состояние, возникающее с необходимостью из какого-то другого состояния, имело ту же вероятность, что и это последнее.

Выход из этого затруднения дает теорема, доказанная Лиувиллем. Воспользуемся сейчас в качестве координат фазо-

вого пространства, наряду с  $f$  обобщенными координатами системы, сопряженными с  $q$  импульсами  $p$  (I, § 128), заменив ими скорости  $\dot{q}$ . Тогда в качестве элемента объема фазового пространства мы будем иметь выражение:

$$d\tau = dq_1 \cdot dq_2 \cdot \dots \cdot dq_f \cdot dp_1 \cdot dp_2 \cdot \dots \cdot dp_f; \quad (422)$$

тогда, как оказывается, величина  $G$  в уравнении (421) для определенной области фазового пространства не будет зависеть ни от выбора координат  $q$ , ни от времени.

Докажем прежде всего последнее утверждение, рассмотрев для этого в момент времени  $t$  крайне малую область фазового пространства, имеющую форму  $2f$ -мерного прямоугольного параллелепипеда, ребра которого параллельны осям координатной системы. Величина этой области равна:

$$\Delta\tau = \Delta q_1 \cdot \Delta q_2 \cdot \dots \cdot \Delta p_1 \cdot \Delta p_2 \cdot \dots$$

По прошествии некоторого времени  $dt$ , в течение которого координаты каждой фазовой точки изменятся на

$$dq_1 = \dot{q}_1 dt, \quad dq_2 = \dot{q}_2 dt, \quad \dots, \quad dp_1 = \dot{p}_1 dt, \quad dp_2 = \dot{p}_2 dt,$$

все фазовые точки, принадлежащие к рассматриваемой области, снова образуют почти прямоугольный параллелепипед величиною:

$$\Delta\tau' = \Delta(q_1 + \dot{q}_1 dt) \cdot \Delta(q_2 + \dot{q}_2 dt) \cdot \dots \cdot \Delta(p_1 + \dot{p}_1 dt) \cdot \Delta(p_2 + \dot{p}_2 dt) \cdot \dots,$$

с точностью до членов исчезающе малого порядка.

Обратим внимание на то, что в написанном выше выражении:

$$\Delta\dot{q}_1 = \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} \Delta q_1, \quad \Delta\dot{q}_2 = \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} \Delta q_2, \quad \dots, \quad \Delta\dot{p}_1 = \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} \Delta p_1, \quad \dots,$$

где при соответствующем дифференцировании все остальные координаты остаются каждый раз постоянными. Мы получим, таким образом, для изменения величины фазовой области, с точностью до исчезающе малых величин, выражение:

$$\Delta\tau' - \Delta\tau = \Delta\tau \cdot \left( \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \dots + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \dots \right) dt,$$

а это выражение, согласно уравнениям движения [I, § 128, уравнение (413)], равно нулю.

Таким образом произвольно взятая часть фазового пространства:

$$\Delta\tau = \int \int dq_1 \cdot \dots \cdot dp_1 \cdot \dots \quad (423)$$

не изменяет своей величины, если движение всех ее точек по соответствующим фазовым траекториям происходит согласно уравнениям динамики. Мы можем поэтому рассмотренную выше картину стационарного течения жидкости специализировать еще дальше, приняв, что текущая жидкость несжимаема.

§ 131. Укажем здесь на одно интересное следствие, совершенно непринужденно вытекающее из последнего результата. Если проследить достаточно долго за какой-нибудь одной фазовой траекторией, начиная с любой ее точки, то окажется, что она, в конце концов, возвратится, в точности или с любым желаемым приближением, в эту свою исходную точку; необходимо только, чтобы фазовое пространство ни по одному из направлений не простиралось в бесконечность („возвратная теорема Пуанкаре“). Действительно, так как движущаяся (фазовая) жидкость несжимаема, то пространство, которое опишет поперечное сечение тонкой нити тока, какой бы тонкой мы ее ни взяли, с течением времени может превзойти любую величину. Но если объем всего фазового пространства конечен, это может произойти только так, что эта нить тока совершенно точно замкнется в себя, — движение будет тогда периодическим, — или же, по крайней мере, будет встречаться все снова и снова в каком-нибудь определенном месте фазового пространства.

§ 132. Мы должны еще доказать, что величина интеграла (423), распространенного на определенную область фазового пространства, не зависит от выбора координат  $q$ . Это можно сделать с помощью следующего рассуждения. Введем вместо координат  $q_1, q_2, \dots, q_f$  какие-нибудь другие координаты  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_f$ , причем пусть они будут какими-нибудь функциями первых. Сравним величину (423), — для ясности мы обозначим ее через  $\Delta\tau_q$  — с величиной:

$$\Delta\tau_\varphi = \int \int d\varphi_1 \cdot \dots \cdot d\varphi_f, \quad (424)$$

где  $\psi$  — импульсы, сопряженные с координатами  $\varphi$ ; пределы интеграла (424) соответствуют пределам интеграла (423). Область  $\Delta\tau_q$ , а следовательно, и  $\Delta\tau_\varphi$ , мы возьмем очень малой.

Предположим, что прошло сравнительно большое время, хотя бы от  $t$  до  $t'$ ; тогда область  $\Delta\tau_q$  уйдет довольно далеко от своего первоначального положения в какую-то другую часть фазового пространства; область  $\Delta\tau_\varphi$  также оставит свое прежнее положение. При этом согласно теореме Лиувилля:

$$\Delta\tau'_q = \Delta\tau_q \quad \text{и} \quad \Delta\tau'_\varphi = \Delta\tau_\varphi.$$

Введем теперь третьи координаты:  $x_1, x_2, \dots, x_f$ , также являющиеся определенными функциями координат  $q$ . Эти координаты  $x$  мы выберем, однако, так, чтобы в исходной части фазового пространства они почти совпадали с координатами  $q$ , а в новой — с координатами  $\varphi$ . Такому выбору координат ничто препятствовать, очевидно, не может, так как для функциональной зависимости между координатами не существует никаких ограничивающих предписаний. Так как импульсы полностью определяются обобщенными координатами, — здесь речь идет о совершенно определенном движении, — то сказанное выше можно

отнести и к импульсам  $\xi$ , сопряженным с координатами  $x$ . Мы имеем поэтому:

$$\Delta\tau_q = \Delta\tau_x \text{ и } \Delta\tau'_q = \Delta\tau'_x.$$

Но по теореме Лиувилля:

$$\Delta\tau_x = \Delta\tau'_x,$$

следовательно:

$$\Delta\tau_q = \Delta\tau'_q,$$

что мы и хотели доказать.

§ 133. Нам удалось, таким образом, оправдать, насколько это возможно с точки зрения классической теории, определение статистического веса  $G$  области фазового пространства, выраженное уравнением (421); в основу этого определения легло выражение (422) для  $d\tau$ . Мы можем теперь применить его непосредственно для вычисления, по уравнению (418), энтропии  $S$  системы с большим числом степеней свободы. При этом вычислении в выражении энтропии появится бесконечно большая аддитивная универсальная постоянная  $\ln C$ ; ее нельзя определить, и поэтому она остается произвольной. Таким образом в классической теории энтропия не имеет определенного значения. Это не мешает, однако, делать и там из выражения энтропии некоторые определенные заключения, так как при дифференцировании энтропии неопределенная аддитивная постоянная выпадает. Появление этой неопределенной постоянной само по себе еще не могло бы дать повода к тому, чтобы оставить классическую теорию. И, действительно, последняя привела Больцмана ко многим важным результатам, находящимся в превосходном согласии с опытом. Позднее мы познакомимся, однако, и с такими следствиями классической теории, которые оказываются в резком противоречии с опытом (§ 139); это и послужило поводом к введению теории квантов.

По теории квантов статистический вес  $G$  определенной области фазового пространства, т. е. другими словами, количество заключающихся в ней микросостояний, есть определенное конечное число (§ 117). Такое утверждено, как оказывается, ведет к совершенно новому пониманию самого понятия микросостояния, так как в классической теории, как мы помним, каждому микросостоянию в фазовом пространстве сопоставляется одна определенная точка.

Но если, как это принимает теория квантов,  $2f$ -мерная фазовая область произвольной величины должна содержать конечное число микросостояний, то понятно, что и одному микросостоянию в фазовом пространстве будет соответствовать некоторая  $2f$ -мерная область. Величина этой области, которую мы можем назвать „элементарной областью“ фазового пространства, найдется, если мы положим в уравнении (421)  $G = 1$ ; она будет равна, таким образом:

$$\int d\tau = \frac{1}{C} \quad (425)$$

сравнительно малой, но тем не менее конечной универсальной постоянной.

Отсюда следует совершенно общим образом, что статистический вес некоторой фазовой области равен числу заключающихся в ней элементарных областей.

Мы видим, что эти положения в корне изменяют классическое понятие „состояния“ механической системы, они, так сказать, „размывают“ его. В теории квантов определенное состояние охватывает, таким образом, не одну фазовую точку, но все точки целой фазовой траектории; фазовые же траектории, каждая из которых свидетельствует об определенной энергии, образуют в фазовом пространстве некоторое дискретное счетное множество.

Отдельная элементарная область здесь является  $2f$ -мерной; она образует „нить тока“ с конечным, хотя и очень малым сечением, а фазовые траектории, допустимые с квантовой точки зрения, образуют границу нити.

Как ни необычно звучат эти заключения, они во многих случаях подтвердились на опыте и дали повод к глубоководным нововведениям в теории; полное объяснение последним дала только волновая механика.

Для наших целей достаточно будет следующих простых соображений. Универсальная постоянная  $\frac{1}{C}$  уравнения (425) имеет размерность  $d\tau$ , т. е., согласно уравнению (422), размерность  $f$ -той степени произведения  $q \cdot p$ . Последнее же, согласно 1, § 128, имеет размерность произведения энергии на время, т. е. размерность действия. Мы положим поэтому:

$$\frac{1}{C} = h^f \quad (426)$$

и назовем универсальную постоянную  $h$  элементарным квантом действия. Введение  $h$  позволяет представить величину элементарной области фазового пространства в виде:

$$\int d\tau = h^f, \quad (427)$$

предполагая, что выражение  $d\tau$  дается уравнением (422). Статистический вес любой области фазового пространства, согласно уравнению (421), представится теперь так:

$$G = \frac{1}{h^f} \cdot \int d\tau. \quad (428)$$

Следует обратить внимание на то, что это выражение имеет смысл только тогда, когда данная фазовая область охватывает собой целое число элементарных областей. Это условие не влечет, впрочем, за собой никаких существенных ограничений, потому что определение энтропии, выраженное уравнением (418), справедливо только для систем с очень большим числом степеней свободы.

§ 134. Несмотря на то, что, введя в термодинамическую статистику элементарный квант действия, мы заметно отклонились от классической теории, ничто не может помешать нам в любой момент возвратиться к ней обратно. Для этого нужно только всякий раз принимать  $h$  бесконечно малым; мы снова получим тогда из уравнения (426) со всеми ее свойствами, постоянную  $C$  классической теории. Это обстоятельство в дальнейшем часто будет для нас полезным. Оно будет позволять нам, выполнив простую математическую операцию, сопоставлять с каждой квантовой формулой соответствующую классическую и совершенно непосредственно сравнивать то, что говорят по поводу определенной закономерности та и другая теория.

#### ГЛАВА IV

### ГАРМОНИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯТОРЫ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В НОРМАЛЬНОМ СПЕКТРЕ

§ 135. Применяя развитую выше теорию к частным случаям, всегда приходится делать выбор между двумя различными методами, так как нам предоставляется вычислять или энтропию  $S$  как функцию энергии  $E$ , по формуле (418), или характеристическую функцию  $\Psi$  как функцию температуры  $T$ , по формуле (420). Так как оба метода приводят к одному и тому же результату, то при этом выборе решающую роль должны играть исключительно практические соображения. В дальнейшем мы будем пользоваться вторым методом, и притом по двум основаниям. Предпочтение, отдаваемое второму методу, объясняется, во-первых, тем, что выполнить суммирование в уравнении (420) легче, чем вычислить  $G$  в уравнении (418), так как суммирование распространяется на все состояния системы, при вычислении же  $G$  надо принимать во внимание пограничное условие, соответствующее заданному значению  $E$ ; во-вторых, — тем, что температура  $T$  в качестве независимой переменной для следствий теории, важных в экспериментальном отношении, оказывается значительно более удобной, чем энергия  $E$ .

Мы начнем расчеты с рассмотрения системы, состоящей из большого числа  $N$  друг от друга изолированных гармонических осцилляторов, каждый из которых обладает одной степенью свободы в смысле § 122. Закон движения гармонического осциллятора выражается следующим дифференциальным уравнением (1, § 12) для координаты  $q$ :

$$\ddot{q} + 4\pi^2\nu^2q = 0 \quad (429)$$

( $\nu$  — число колебаний в секунду) или интегралом этого уравнения:

$$q = a \cos 2\pi\nu t + \beta \sin 2\pi\nu t, \quad (430)$$

если обозначить через  $a$  и  $\beta$  постоянные интегрирования.

Энергия осциллятора равна:

$$\epsilon = \frac{m}{2} \dot{q}^2 + 2\pi^2 m \nu^2 q^2 = 2\pi^2 m \nu^2 (a^2 + \beta^2), \quad (431)$$

если через  $m$  обозначить его массу; импульс осциллятора

$$p = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{q}} \right)_q = m \dot{q}. \quad (432)$$

Установим теперь с помощью уравнения (427) дискретный ряд величин  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ , или ряд так называемых собственных значений энергии. Так как здесь  $f=1$ , то фазовым пространством осциллятора будет плоскость, а фазовыми траекториями или „линиями тока“ кривые:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu^2 q^2 = \text{const.}$$

с координатами  $q$  и  $p$ . Это подобные и одинаково расположенные эллипсы с полуосями:

$$a = \sqrt{2m\epsilon} \text{ и } b = \sqrt{\frac{\epsilon}{2\pi^2 m \nu^2}}, \quad (433)$$

каждому такому эллипсу соответствует некоторая определенная энергия. В классической теории каждая точка фазовой плоскости изображает возможное микросостояние осциллятора; напротив, в теории квантов одному микросостоянию соответствует целая „нить тока“ конечного сечения, именно часть плоскости, заключенная между двумя различными эллипсами, площадь которой, согласно уравнению (427), равна  $h$ . Физическое значение здесь имеют, конечно, только обе границы нити тока, эллипсы с энергиями  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_{n-1}$ . Так как площадь эллипса, согласно уравнению (433), равна:

$$\pi ab = \frac{\epsilon}{\nu},$$

то для пространства, заключенного между двумя последовательными эллипсами, из уравнения (427) следует:

$$\frac{\epsilon_n - \epsilon_{n-1}}{\nu} = h.$$

Точно так же:

$$\frac{\epsilon_{n-1} - \epsilon_{n-2}}{\nu} = h$$

и т. д. вплоть до

$$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\nu} = h.$$

Складывая эти уравнения, мы получаем:

$$\epsilon_n = \epsilon_0 + nh\nu. \quad (434)$$

Это соотношение выражает закон квантования гармонического осциллятора. Значение наименьшей энергии  $\epsilon_0 < h\nu$  мы оставим пока неопределенным.

Так как каждой энергии  $\epsilon_n$  осциллятора соответствует только одно микросостояние, то осциллятор представляет собой невы-

рожденную элементарную систему. В силу этого для системы, образованной из очень большого числа  $N$  таких совершенно одинаковых осцилляторов, будут справедливы соответствующие соотношения, выведенные во второй главе. В частности выражение суммы состояний при температуре  $T$ , согласно уравнениям (404) и (434), будет:

$$Z = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nhv}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{nhv}{kT}}} \quad (435)$$

и выражение характеристической функции системы  $\Psi$  по уравнению (402):

$$\Psi = -\frac{N\epsilon_0}{T} - Nk \ln \left( 1 - e^{-\frac{nhv}{kT}} \right). \quad (436)$$

Отсюда для энергии, согласно уравнению (405), получается выражение:

$$E = N \bar{\epsilon} = N\epsilon_0 + \frac{Nhv}{e^{\frac{nhv}{kT}} - 1} \quad (437)$$

и, согласно уравнению (406), для энтропии:

$$S = \frac{1}{T} \cdot \frac{Nhv}{e^{\frac{nhv}{kT}} - 1} - Nk \ln \left( 1 - e^{-\frac{nhv}{kT}} \right). \quad (438)$$

При безграничном возрастании температуры показательная функция  $e^{\frac{nhv}{kT}}$  переходит в  $1 + \frac{nhv}{kT}$ ; выражения энергии и энтропии приобретают при этом следующий вид:

$$E = NkT, \quad S = Nk \ln \frac{ekT}{hv}. \quad (439)$$

Те же самые выражения получатся, если принять, при произвольной температуре  $T$ , квант действия  $h$  бесконечно малым; при этом одновременно с  $h$  обращается в нуль и величина  $\epsilon_0 < hv$ . Вспоминая замечания, сделанные в § 134, мы приходим к заключению, что выражения (439) представляют в то же время значения энергии и энтропии рассматриваемой системы, вытекающие из классической теории. Мы видим в частности, что по классической теории средняя энергия элементарной системы  $\bar{\epsilon} = kT$ ; она, таким образом, не зависит от свойств (периода колебаний) осцилляторов.

Это заключение есть не что иное, как теорема классической теории о равномерном распределении энергии между всеми видами осцилляторов.

При безгранично убывающей температуре энергия системы, согласно уравнению (437), будет, напротив, равна:

$$E = N \bar{\epsilon} = N\epsilon_0 + Nhv e^{-\frac{nhv}{kT}}, \quad (440)$$

энтропия же, согласно уравнению (438):

$$S = \frac{Nhv}{T} \cdot e^{-\frac{nhv}{kT}}. \quad (441)$$

Мы видим из этих выражений, что в то время как энтропия вместе с температурой стремится к нулю, у энергии обнаруживается некоторый конечный остаток, так называемая нулевая энергия (Nullpunktsenergie); существование нулевой энергии объясняется, как нетрудно понять, тем, что энергия осциллятора не может сделаться меньше величины  $\epsilon_0$ .

Энергия отдельного осциллятора, помещенного в тепловую ванну с температурой  $T$ , будет испытывать флуктуации; закон этих флуктуаций вытекает из уравнений (407) и (434):

$$w_n = e^{-\frac{nhv}{kT}} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{nhv}{kT}} \right). \quad (442)$$

Уравнение (442) выражает математическую вероятность того, что осциллятор имеет в какой-нибудь момент времени энергию  $\epsilon_n = \epsilon_0 + nhv$ . Относительный квадрат флуктуации дается уравнением (411); он приобретает особенно простое выражение, когда нулевая энергия  $\epsilon_0 = 0$ , так как тогда, согласно уравнению (437):

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\epsilon} \right) = -\frac{1}{kT^2} e^{\frac{nhv}{kT}}$$

и согласно уравнению (411):

$$\Delta = e^{\frac{nhv}{kT}} = 1 + \frac{nhv}{\epsilon}. \quad (443)$$

В относительный квадрат флуктуации энергии входят, таким образом, два члена: постоянный член, равный 1, и член прямо пропорциональный кванту действия  $h$  и числу колебаний  $\nu$  и обратно пропорциональный средней энергии  $\bar{\epsilon}$ . В классической теории второй член обращается в нуль, поэтому в ней остаются флуктуации только первого вида.

§ 136. Остановимся еще на том случае, когда число  $N$  осцилляторов не является необходимо очень большим, но может быть каким угодно, вплоть до 1. В этом случае определенной температуре  $T$  не соответствует какая-либо определенная энергия  $E$  системы, так как энергия испытывает флуктуации. Согласно § 127, дисперсию энергии здесь можно снова выразить с помощью относительного квадрата флуктуации (411), если подставить туда для  $\bar{\epsilon}$  среднее значение энергии теперь уже вырожденной системы.

Отвлекаясь снова от нулевой энергии, мы получаем из уравнения (437):

$$\bar{\epsilon} = \frac{N h \nu}{e^{kT} - 1} \quad (444)$$

и из уравнения (411):

$$\Delta = \frac{1}{N} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{N} + \frac{h\nu}{\epsilon}. \quad (445)$$

Для  $N=1$  получается прежнее выражение (443) для одного осциллятора. Если мы будем, при некоторой определенной температуре  $T$ , увеличивать  $N$ , то величина  $\Delta$  относительного квадрата флуктуации будет, как и следовало ожидать, неограниченно убывать. Обе составные части  $\Delta$ , классическая и квантовая, обнаруживают, впрочем, в этом отношении одно характерное различие. Классическая часть с возрастанием  $N$  убывает, как  $\frac{1}{N}$ , т. е. независимо от температуры, квантовая же — как  $\frac{1}{N} \cdot (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)$ . Таким образом чтобы флуктуации энергии исчезли,  $N$  нужно брать тем больше, чем ниже температура.

Другими словами: для всякой системы, как бы много осцилляторов в нее ни входило, существует такая температурная область, ниже которой систему нельзя охладить, если мы хотим, чтобы температура системы попрежнему соответствовала совершенно определенной ее энергии. Мы заключаем отсюда, что, как бы ни была велика система, понятия и законы термодинамики утрачивают в отношении ее свою справедливость еще раньше, чем достигнут абсолютный нуль температуры. Поэтому все термодинамические рассуждения, в которых оперируют с охлаждением определенной системы до абсолютного нуля, представляются весьма шаткими (ср. ниже § 149).

§ 137. Мы в состоянии теперь с большой надеждой на успех снова приняться за проблему распределения энергии в нормальном спектре, рассмотрение которой пришлось прервать в § 114. Эта проблема, как уже указывалось там, приводится к вычислению энтропии и прочих термодинамических свойств черного излучения. Мы установили выше, что микроскопический способ рассмотрения системы дает средство определить ее энтропию. Проведем поэтому микроскопическое исследование чистого черного излучения, взяв последнее, для возможно большей простоты и удобства, в объеме куба с ребром  $l$ . Уравнения электромагнитного поля, отнесенные к вакууму (4, § 2), в этом случае можно проинтегрировать до конца. Благодаря этому можно получить общее решение задачи, рассматриваемой с микроскопической точки зрения. Чтобы установить соответствующие пограничные условия, мы примем, что все шесть граней полого куба являются (3, § 92) абсолютно проводящими и благодаря этому идеально отражающими; тангенциальные к стенкам компоненты электрической напряженности можно положить поэтому равными нулю.

Если мы расположим начало координат в одном из углов куба, то частное решение дифференциальных уравнений поля, удовлетворяющее всем пограничным условиям, представится следующими выражениями:

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \cos \frac{a\pi x}{l} \cdot \sin \frac{b\pi y}{l} \cdot \sin \frac{c\pi z}{l} \cdot (e_1 \cos 2\pi\nu t + e'_1 \sin 2\pi\nu t), \\ E_y &= \sin \frac{a\pi x}{l} \cdot \cos \frac{b\pi y}{l} \cdot \sin \frac{c\pi z}{l} \cdot (e_2 \cos 2\pi\nu t + e'_2 \sin 2\pi\nu t), \\ E_z &= \sin \frac{a\pi x}{l} \cdot \sin \frac{b\pi y}{l} \cdot \cos \frac{c\pi z}{l} \cdot (e_3 \cos 2\pi\nu t + e'_3 \sin 2\pi\nu t), \\ H_x &= \sin \frac{a\pi x}{l} \cdot \cos \frac{b\pi y}{l} \cdot \cos \frac{c\pi z}{l} \cdot (h_1 \sin 2\pi\nu t - h'_1 \cos 2\pi\nu t), \\ H_y &= \cos \frac{a\pi x}{l} \cdot \sin \frac{b\pi y}{l} \cdot \cos \frac{c\pi z}{l} \cdot (h_2 \sin 2\pi\nu t - h'_2 \cos 2\pi\nu t), \\ H_z &= \cos \frac{a\pi x}{l} \cdot \cos \frac{b\pi y}{l} \cdot \sin \frac{c\pi z}{l} \cdot (h_3 \sin 2\pi\nu t - h'_3 \cos 2\pi\nu t), \end{aligned} \right\} (446)$$

где  $a, b, c$  обозначают какие-нибудь три положительные целые числа; отрицательные числа не дают ничего нового. Пограничные условия при этих выражениях удовлетворяются тем, что тангенциальные компоненты напряженности электрического поля обращаются для шести пограничных плоскостей:  $x=0, x=l, y=0, y=l, z=0, z=l$ , в нуль. Уравнения поля (4, § 2) будут удовлетворены также и в том случае, когда постоянные будут связаны друг с другом соотношениями, которые можно объединить в следующем одном положении: если обозначить через  $\alpha$  некоторую положительную постоянную и через  $c$  — скорость света, то между девятью величинами:

$$\begin{array}{ccc} \frac{ac}{2lv} & \frac{bc}{2lv} & \frac{cc}{2lv} \\ \frac{h_1}{\alpha} & \frac{h_2}{\alpha} & \frac{h_3}{\alpha} \\ \frac{e_1}{\alpha} & \frac{e_2}{\alpha} & \frac{e_3}{\alpha} \end{array},$$

расположенными в форме квадратной таблицы, имеют место те же самые соотношения, какие выполняются для девяти направляющих косинусов двух правых ортогональных систем координат, т. е. для косинусов углов между взятыми попарно осями обеих систем (1, § 100). Отсюда следует, что сумма квадратов членов каждого горизонтального или каждого вертикального ряда равна 1, т. е., что например:

$$\frac{c^2}{4l^2\nu^2} (a^2 + b^2 + c^2) = 1, \quad (447)$$

$$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 = \sigma^2 = e^2 + e_1^2 + e_2^2.$$

Далее сумма произведений соответствующих членов каждого двух параллельных рядов равна нулю. Например:

$$\left. \begin{aligned} ae_1 + be_2 + ce_3 &= 0, \\ ah_1 + bh_2 + ch_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (448)$$

Наконец, имеют еще место соотношения вида  $I$  (492):

$$\frac{h_1}{a} = \frac{e_2}{a} \cdot \frac{cc}{2lv} - \frac{e_3}{a} \frac{bc}{2lv}$$

или

$$h_1 = \frac{c}{2lv} (ce_2 - be_3) \text{ и т. д.} \quad (449)$$

Если целые числа  $a, b, c$  заданы произвольно заранее, то этим самым, согласно уравнению (447), определено число колебаний  $\nu$ . Из шести величин  $e_1, e_2, e_3, h_1, h_2, h_3$  произвольно можно выбрать тогда только две, все же остальные определяются этими двумя в виде линейных однородных функций. Если мы возьмем, например, произвольно значения  $e_1$  и  $e_2$ , то значение  $e_3$  вычислится из уравнения (448), из соотношений же вида (449) можно будет вычислить значения  $h_1, h_2, h_3$ .

Что касается постоянных  $e'_1, e'_2, e'_3, h'_1, h'_2, h'_3$ , отмеченных штрихами, то они связаны друг с другом такими же соотношениями, как и предыдущие, без штрихов, от которых они, со своей стороны, совершенно не зависят. Мы можем поэтому и из них две взять произвольно. Из всех постоянных, встречающихся в полученных уравнениях, неопределенными при заданных  $a, b$  и  $c$  остаются, таким образом, четыре постоянных.

Напишем теперь для каждой произвольной тройки чисел выражения вида (446), а затем найдем суммы соответствующих компонент поля. Мы получим тогда общее решение уравнений поля, потому что оно будет в состоянии представить в однозначной форме любой, возможный в рассматриваемом полем кубе, процесс излучения. Чтобы доказать это рассмотрим начальное состояние электромагнитного поля. Если мы положим в уравнениях (446)  $t=0$ , то получим в качестве общего выражения начального состояния следующие уравнения:

$$\begin{aligned} E_x &= \sum e_1 \cos \frac{a\pi x}{l} \cdot \sin \frac{b\pi y}{l} \cdot \sin \frac{c\pi z}{l}, \\ E_y &= \sum e_2 \sin \frac{a\pi x}{l} \cdot \cos \frac{b\pi y}{l} \cdot \sin \frac{c\pi z}{l}, \\ E_z &= \sum e_3 \sin \frac{a\pi x}{l} \cdot \sin \frac{b\pi y}{l} \cdot \cos \frac{c\pi z}{l}, \\ H_x &= - \sum h'_1 \sin \frac{a\pi x}{l} \cdot \cos \frac{b\pi y}{l} \cdot \cos \frac{c\pi z}{l}, \\ H_y &= - \sum h'_2 \cos \frac{a\pi x}{l} \cdot \sin \frac{b\pi y}{l} \cdot \cos \frac{c\pi z}{l}, \\ H_z &= - \sum h'_3 \cos \frac{a\pi x}{l} \cdot \cos \frac{b\pi y}{l} \cdot \sin \frac{c\pi z}{l}, \end{aligned}$$

причем суммирование следует распространить на все значения чисел  $a, b, c$  от 1 до  $\infty$ . Положим, что  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  заданы каким-

либо образом для  $t=0$ ; это, конечно, должно быть сделано так, чтобы были удовлетворены пограничные условия и чтобы было  $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$  и  $\operatorname{div} \mathbf{H} = 0$ . Написанные выше суммы представят тогда разложения в ряд Фурье функций  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  для момента  $t=0$ . Коэффициенты этих разложений, как известно, определяются совершенно однозначно (ср. 2, § 39) и могут быть вычислены с помощью простых приемов. Процесс, таким образом, оказывается определенным для всех значений  $t$ .

Чтобы найденное решение можно было применить к тепловому излучению, ребра куба, согласно § 94, следует взять очень большим по сравнению с длиной волны  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ . Из уравнения (447) вытекает тогда, что выражение  $a^2 + b^2 + c^2$  должно иметь очень большое значение, — обстоятельство, которое позволит нам с легкостью вычислить, сколько существует различных комбинаций чисел  $a, b, c$ , дающих числа колебаний в пределах узкого спектрального интервала  $\nu$  и  $\nu + \Delta\nu$ . Эти тройки чисел, очевидно, должны будут характеризоваться, согласно уравнению (447), следующим условием:

$$\left(\frac{2lv}{c}\right)^2 < a^2 + b^2 + c^2 < \left(\frac{2l(\nu + \Delta\nu)}{c}\right)^2. \quad (450)$$

Изобразим каждую тройку чисел  $a, b, c$  в виде точки, рассматривая значения положительных целых чисел  $a, b, c$  как координаты в некоторой декартовой системе. Точки, определенные условием (450), заполнят один из октантов безграничного пространства; условие (450) говорит, что расстояние каждой такой точки от начала координат заключается между значениями  $\frac{2lv}{c}$  и  $\frac{2l(\nu + \Delta\nu)}{c}$ . Интересующее нас число будет равно поэтому числу точек, лежащих внутри части октанта, заключенной между сферическими поверхностями, описанными радиусами  $\frac{2lv}{c}$  и  $\frac{2l(\nu + \Delta\nu)}{c}$ . Но так как каждой точке соответствует куб с объемом 1, то это число будет просто равно объему этого тонкого сферического слоя, т. е. равно:

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{2lv}{c}\right)^2 \cdot \frac{2l\Delta\nu}{c} = \frac{4\pi l^3 \nu^2 \cdot \Delta\nu}{c^3}. \quad (451)$$

Это число может быть очень большим, хотя бы интервал  $\Delta\nu$  и был взят весьма малым; для этого нужно только взять достаточно большим ребро куба  $l$ . В дальнейшем мы так и поступим.

§ 138. Нам удалось разложить, с помощью микроскопического способа рассмотрения, наиболее общий монохроматический процесс, какой только может разыгрываться внутри взятой полости, на определенное, большое число независимых друг от друга гармонических колебаний одной и той же частоты. Естественно после этого сравнить термодинамическую вероятность такого излучения с термодинамической вероятностью системы одинаковых, независимых друг от друга гармонических осцил-



ляторов той же частоты, исследованием которой мы занимались в предыдущих параграфах. Природа колебаний в вопросе о вероятности не играет никакой роли; поэтому совершенно безразлично, будут ли они механические или электромагнитные; существенно только то, что микроскопические процессы в обеих системах однозначно соответствуют друг другу и что, таким образом, каждому состоянию черного излучения можно сопоставить определенное состояние системы осцилляторов, и наоборот. Если это предположение выполнено, то число микросостояний, соответствующих одному определенному макросостоянию, совершенно не зависит от того, имеем ли мы дело с системой осцилляторов или с черным излучением.

При этом нужно, однако, обратить внимание на следующее обстоятельство. Согласно предыдущему, состояние излучения для определенного числа колебаний  $\nu$  определяется четырьмя независимыми друг от друга постоянными, тогда как состояние колебания осциллятора с одной степенью свободы включает в себя, согласно уравнению (430), только две независимые постоянные.

Мы должны отсюда заключить, что излучению с числом колебаний  $\nu$  присущи две степени свободы, а каждому состоянию излучения этой частоты соответствует некоторое определенное состояние двух независимых друг от друга осцилляторов, и наоборот. Следовательно, монохроматические процессы излучения в рассматриваемой полости эквивалентны в статистическом отношении процессам колебания системы:

$$N = 2 \frac{4\pi l^3 \nu^3 \Delta\nu}{c^3} \quad (452)$$

гармонических осцилляторов с одной степенью свободы; энергия их, для определенной температуры  $T$ , дается уравнением (437). Обратим еще внимание на то, что нулевая энергия излучения по уравнению (330) равна нулю; мы получим тогда для энергии рассматриваемого монохроматического черного излучения следующее выражение:

$$E = \frac{8\pi h \nu^3 \Delta\nu \cdot l^3}{c^3} \cdot \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (453)$$

а для объемной плотности этой энергии, деля выражение (453) на объем куба  $l^3$ :

$$\frac{8\pi h \nu^3 \Delta\nu}{c^3} \cdot \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1} = U_\nu \cdot \Delta\nu, \quad (454)$$

если воспользоваться обозначением, введенным в уравнении (296). В связи с уравнением (297) для удельной интенсивности прямолинейно поляризованного излучения в каком-либо направлении отсюда следует:

$$K_\nu = \frac{c \cdot U_\nu}{8\pi} = \frac{h \nu^3}{c^2} \cdot \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}. \quad (455)$$

Это уравнение и выражает искомый закон излучения. Сравнивая его с уравнением (360), мы устанавливаем полное согласие этого закона с законом смещения Вина.

Для характеристической функции  $\Psi$  монохроматического излучения в объеме  $V$  из уравнений (436) и (452) мы получаем:

$$\Psi = - \frac{8\pi h \nu^3 \Delta\nu \cdot V}{c^3} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right). \quad (456)$$

Если отнести удельную интенсивность излучения не к числу колебаний, а к длине волны  $\lambda$ , то из уравнений (363) и (455) мы получим для нее выражение:

$$E_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot \left( e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1} = \frac{c_1}{\lambda^5} \left( e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (457)$$

Это уравнение выражает удельную интенсивность монохроматического прямолинейно поляризованного луча с длиной волны  $\lambda$ , испускаемого в вакууме черным телом с температурой  $T$ .

§ 139. Для больших значений  $\lambda T (\gg c_2)$  уравнение (457) переходит в уравнение:

$$E_\lambda = \frac{ckT}{\lambda^4}, \quad (458)$$

а уравнение (455) — в уравнение:

$$K_\nu = \frac{h \nu^3 T}{c^2}, \quad (459)$$

выражающее так называемый закон излучения Релея. Мы получим этот же закон, если примем, при произвольной температуре  $T$ , квант действия  $h$  бесконечно малым. В согласии со сказанным в § 134, мы заключаем отсюда, что закон Релея и представляет собой „классический“ закон излучения. В том, что этот закон противоречит опыту и что, следовательно, классическая теория вообще ненадежна, легко убедиться, проинтегрировав выражение  $K_\nu \cdot d\nu$  по  $\nu$  от 0 до  $\infty$ ; уравнение (459) показывает, что результат интегрирования будет иметь бесконечно большое значение.

Для малых значений  $\lambda T (\ll c_2)$  мы получаем, напротив, из уравнения (457):

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}. \quad (460)$$

Это уравнение выражает так называемый закон распределения энергии Вина.

Закон Вина очень хорошо оправдывается в оптической области, но совершенно непригоден для высоких температур. Последнее объясняется тем, что в действительности  $E_\lambda$  при

безгранично возрастающей температуре превосходит всякие границы, а выражение (460) этого не дает. Значение постоянной  $c_2 = \frac{ch}{k}$  по наиболее точным измерениям равно:

$$c_2 = \frac{ch}{k} = 1,430 \text{ см} \cdot \text{град}. \quad (461)$$

§ 140. Для объемной плотности  $u$  черного излучения в вакууме при температуре  $T$  мы получаем из уравнения (454) следующее выражение:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u_\nu \cdot d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1} \cdot d\nu = \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \left( e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots \right) \nu^3 d\nu. \end{aligned}$$

Интегрируя почленно и воспользовавшись тем, что:

$$1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots = \frac{\pi^4}{90} = 1,0823, \quad (462)$$

мы получим:

$$u = \frac{48\pi h}{c^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^4 \cdot \frac{\pi^4}{90}. \quad (463)$$

Уравнение (463) выражает, очевидно, закон Стефана-Больцмана (326) или (328), с тем, однако, отличием, что постоянная этого закона получает здесь точное выражение:

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} \text{ или } \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}. \quad (464)$$

§ 141. Пользуясь значениями  $\sigma$  и  $c_2$ , полученными путем измерений, мы легко можем вычислить постоянные  $h$  и  $k$ . Из уравнений (401) и (464) действительно следует, что:

$$h = \frac{15\sigma c_2^4}{2\pi^5 c^2}, \quad k = \frac{15\sigma c_2^3}{2\pi^5 c}. \quad (465)$$

Подставляя в эти выражения значения  $\sigma$  и  $c_2$ , указанные в (331) и (461), мы получаем:

$$\left. \begin{aligned} h &= 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}, \\ k &= 1,373 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (466)$$

Для той длины волны  $\lambda_m$ , которая в спектре черного излучения соответствует максимуму интенсивности  $E_\lambda$ , из уравнения (457) вытекает условие:

$$\left( \frac{dE_\lambda}{d\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_m} = 0.$$

Выполнив дифференцирование и обозначив для краткости

$$\frac{ch}{k\lambda_m T} = \beta,$$

мы получим для  $\beta$  уравнение:

$$e^{-\beta} + \frac{\beta}{5} - 1 = 0.$$

Корень этого трансцендентного уравнения равен:

$$\beta = 4,9651.$$

Следовательно,  $\lambda_m T = \frac{ch}{\beta k} = \frac{c_2}{\beta}$  есть постоянная величина, как этого и требует закон смещения Вина (365). Значение постоянной  $b$  получается при этом равным:

$$b = \frac{c_2}{\beta} = \frac{1,430}{4,9651} = 0,288$$

в согласии со значением (366), полученным путем измерений.

§ 142. Наше вычисление распределения энергии в нормальном спектре основывалось исключительно на статистическом определении энтропии и совершенно не зависело от каких бы то ни было предположений о природе процессов, превращающих равновесное излучение с произвольным распределением энергии в нормальное. Но понятно, что в природе подобные процессы, осуществляющие связь между энергией различных спектральных областей, необходимо должны принимать участие в установлении нормального распределения энергии. Мы уже имели возможность подчеркнуть это в § 105 и § 125. Возникает важный вопрос, какой же вид связи действительно обслуживает в рассматриваемом случае природу. Чтобы ответить на него необходимо, очевидно, проникнуть глубже в самую сущность актов испускания и поглощения излучения.

Всего ближе к действительности оказывается во всяком случае модель атома, предложенная Нильсом Бором; этой моделью является осциллятор, который может обладать, как в § 122, некоторым числом дискретных значений энергии  $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 \dots < \epsilon_n < \dots$ . Если такой атом находится в поле излучения, то при поглощении энергии излучения он скачком переходит от некоторой меньшей энергии  $\epsilon_n$  к некоторой большей энергии  $\epsilon_p$ ; при испускании атом совершает скачок в обратном направлении. Поглощенное и испущенное излучение имеет всегда монохроматический характер; число колебаний  $\nu$  этого излучения связано со скачком энергии атома следующим соотношением:

$$h\nu = \epsilon_p - \epsilon_n. \quad (467)$$

Таким образом величина энергии излучения, претерпевающей превращение, всегда равна  $h\nu$ , так называемому световому кванту.

Стационарное состояние при таком обмене энергией между атомом и излучением характеризуется тем, что в течение очень большого промежутка времени скачок энергии от  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_p$  происходит одинаково часто с обратным скачком — от  $\epsilon_p$  к  $\epsilon_n$ . Здесь нужно, однако, обратить внимание на то обстоятельство, что атом, согласно § 126, в течение этого промежутка времени будет чаще находиться в состоянии с меньшей энергией  $\epsilon_n$ , чем в состоянии с большей энергией  $\epsilon_p$ . Действительно, соответствующие частоты, согласно уравнению (407), будут:

$$\omega_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \quad \text{и} \quad \omega_p = \frac{e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}}. \quad (467a)$$

Следовательно, в среднем атом пребывает в одном состоянии дольше, чем в другом.

А. Эйнштейн ввел весьма правдоподобные предположения для частоты скачка энергии атома от  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_p$  и обратно, которые с помощью простого вычисления приводят к цели. Эйнштейн предположил, что частота акта поглощения, т. е. скачка от  $\epsilon_n$  к  $\epsilon_p$ , пропорциональна, во-первых,  $\omega_n$ , а во-вторых, интенсивности излучения [с числом колебаний  $\nu$ , определенным уравнением (467)], падающего на атом; он принял, таким образом, что эта частота равна  $\alpha K \omega_n$ ; аналогично частота обратного скачка, т. е. частота акта испускания, равна  $\alpha K \omega_p$ . Кроме испускания, вызванного падающим на атом излучением („индуцированное“ испускание), существует еще так называемое „спонтанное“ испускание, которое совершенно не зависит от внешнего поля излучения; его частоту можно выразить просто через  $\beta \omega_p$ ; как  $\beta$ , так и  $\alpha$  — некоторые, не зависящие от температуры, коэффициенты пропорциональности. Условие стационарного состояния напишется, следовательно, так:

$$\alpha K \omega_n = \alpha K \omega_p + \beta \omega_p.$$

Принимая же во внимание уравнения (467) и (467a), мы получим:

$$K_\nu = \frac{\beta}{\alpha} \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}$$

в согласии с уравнением (455).

Понятие „частоты“ в предыдущем рассуждении можно употреблять, конечно, не только во временном, но и в пространственном смысле, относя его, следовательно, не к отдельному атому, а к состоянию, в котором находится одновременно большое число одинаковых атомов; это также позволило бы установить условие равновесия и сообщило бы, может быть, этому рассуждению еще более наглядный характер.

## ГЛАВА V

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ТЕЛ. ХИМИЧЕСКАЯ КОНСТАНТА. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

§ 143. Мы видели во второй главе, что наиболее общий и прямой путь найти уравнение состояния какого-либо тела заключается в вычислении по уравнению (419) суммы состояний, а отсюда по уравнению (420) — характеристической функции тела. Воспользуемся этим способом, в первую очередь, для газа, состоящего из  $N$  одинаковых неизменных одноатомных молекул и занимающего объем  $V$ .

Вычислим сперва сумму состояний, приняв для простоты, что газ находится в идеальном состоянии, т. е. что энергия в основном сводится к кинетической энергии молекул. Так как все молекулы одинаковы, то газ, казалось бы, естественно рассматривать, согласно § 122, как совокупность  $N$  одинаковых, изолированных друг от друга, элементарных систем — молекул; это позволило бы применить к нему формулы (404) и (402) для суммы состояний элементарной системы и для характеристической функции всей системы, если бы мы воспользовались тем обстоятельством, что каждая молекула газа может иметь любое значение энергии и может занимать любое положение в объеме  $V$ . Ближайшее рассмотрение показывает, однако, что поступать таким образом нельзя. Это связано с тем, что названные сейчас формулы справедливы только в том случае, когда элементарные системы изолированы друг от друга. При выводе этих формул было принято, что каждому распределению состояний между элементарными системами соответствует особое микросостояние всей системы; если, таким образом, две элементарные системы обмениваются своими состояниями, то возникает новое микросостояние всей системы. В случае одинаковых молекул газа это предположение уже не имеет места, так как при обмене двух одинаковых газовых молекул своими состояниями, т. е. положениями и скоростями, микросостояние газа остается совершенно неизменным; оно ничем не отличается от предыдущего микросостояния, и его нельзя поэтому учитывать еще раз при вычислении статистического веса. Несмотря на это противоречие в предпосылках, указанный выше и кажущийся таким естественным способ находил частое применение. Ошибка, которую он повлек за собой, отомстила за себя появлением затруднений, ответственность за которые возложили впоследствии, без всяких к тому оснований, на всю теорию в целом.

Этой ошибки мы в своем изложении делать не будем, что и позволит нам избежать столкновения с указанными затруднениями. В соответствии с этим мы не будем рассматривать газ как совокупность большого числа одинаковых изолированных элементарных систем, — молекул (в смысле § 122), но — как одну элементарную систему (в смысле § 127), обладающую таким

числом степеней свободы, что определенной температуре соответствует совершенно определенная энергия этой системы. В этом случае для суммы состояний  $Z$  и для характеристической функции  $\Psi$  будут справедливы выражения (419) и (420).

Для вычисления суммы состояний  $Z$  необходимо принять во внимание все различные возможные микросостояния газа и подставить значения их энергий в уравнение (419). Но для подсчета всех возможных микросостояний газа, т. е. для квантования газа, необходимо принять определенную гипотезу о его строении. Таких гипотез было предложено несколько; все они ведут, естественно, к различным результатам. Существует, однако, довольно обширная область, в которой результаты, вытекающие из этих гипотез, совпадают; эта область в то же время является единственной, доступной для непосредственных измерений, так как все физически реализуемые случаи относятся как раз к ней. Она характеризуется тем, что в фазовом пространстве газа величина элементарной области (427) оказывается очень малой в сравнении с величиной всей подлежащей рассмотрению области. Как выразить это условие в физически измеряемых величинах, мы увидим ниже [равенство (475)]. Предположив, что это условие выполнено, мы можем писать каждое отдельное слагаемое в сумме состояний как дифференциал; для этого каждое слагаемое, согласно уравнению (427), нужно будет умножить на:

$$1 = \frac{1}{hf} \cdot d\tau. \quad (468)$$

Сумма состояний (415):

$$Z = \sum_z e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (469)$$

переходит при этом в интеграл состояний, распространенный по всему фазовому пространству газа.

Так как каждая из  $N$  свободно перемещающихся в пространстве одноатомных молекул имеет три степени свободы, то  $f=3N$ ; дифференциал объема фазового пространства, согласно уравнению (422), напишется поэтому в такой форме:

$$d\tau = dq_1 \cdot dp_1 \cdot dq_2 \cdot dp_2 \cdot \dots \cdot dq_{3N} dp_{3N}, \quad (470)$$

где  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  обозначают  $3N$  декартовых координат молекул а  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$  — соответствующие компоненты импульсов, так что энергия газа будет равна:

$$E = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2) + E_0, \quad (471)$$

если через  $E_0$  мы обозначим нулевую энергию, т. е. внутреннюю энергию газовых молекул.

Интегрирование следует распространить на все различные микросостояния газа, считая каждое из них один раз. Производя интегрирование для каждой отдельной молекулы по всем

возможным для нее в пределах заданного объема значениям координат и по всем компонентам импульса от  $-\infty$  до  $+\infty$ , мы получим каждое микросостояние газа не один раз, но столько раз, сколько существует перестановок из  $N$  молекул, т. е.  $N!$  раз. Действительно, так как все молекулы одинаковы, то каждая перестановка координат и импульсов, дающая в интеграле новый член, не даст, однако, никакого нового микросостояния.

Соответственно этому, мы получим для суммы состояний по уравнению (469), принимая во внимание уравнения (468) и (470), следующее выражение:

$$Z = \frac{1}{h^f N!} \int e^{-\frac{E}{kT}} \cdot dq_1 dp_1 \dots dq_{3N} dp_{3N}, \quad (472)$$

причем интегрирование теперь распространено, для каждой молекулы, на все точки внутри  $V$  и на все импульсы от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Подставив сюда выражение (471) для  $E$ , выполнив интегрирование по  $3N$  координатам  $q$  и применив затем формулу Стирлинга (386), мы получим:

$$Z = \left\{ \frac{eV}{h^3 N} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3 \right\}^N e^{-\frac{E_0}{kT}}.$$

Тройной интеграл в этом выражении равен  $(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$ , следовательно:

$$Z = \left\{ \frac{eV}{h^3 N} \cdot (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right\}^N \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (473)$$

и согласно уравнению (420):

$$\Psi = kN \ln \left\{ \frac{eV}{h^3 N} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right\} - \frac{E_0}{T}, \quad (474)$$

чем и определены все термодинамические свойства газа.

Выражение  $\Psi$  позволяет установить физический смысл введенного нами уравнением (468) условия, согласно которому  $h$  можно рассматривать как бесконечно малую величину. Мы видим из уравнения (474), что должно удовлетворяться следующее неравенство:

$$\frac{V(mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \gg 1. \quad (475)$$

Согласно этому условию, для порядка величины произведения атомного объема  $\frac{V}{N}$  на третью степень  $\sqrt{T}$  имеется некоторая определенная нижняя граница, зависящая от природы газа, иначе

формула (474) будет неприменимой. Если же это условие будет нарушено, то место обычных газовых законов займут более сложные соотношения; соответствующая группа явлений носит название „явлений вырождения“, причем слово „вырождение“ понимается здесь совершенно в ином смысле, чем выше, в § 127.

Явление вырождения совершенно чуждо классической теории; это видно из того, что для бесконечно малого значения  $h$  условие (475) всегда выполняется. В этом смысле вырождение газа соответствует отклонению закона излучения (457) от классического закона излучения Релея (458). Между последними есть, однако, то существенное различие, что классическая теория ведет именно к закону излучения Релея, а не к выражению (474) характеристической функции идеального газа. В классической теории величина бесконечно малой постоянной  $h$  остается, действительно, совершенно неопределенной, и только теория квантов приводит к абсолютному значению энтропии и к выражению характеристической функции. (О значении этого обстоятельства см. ниже § 150.)

§ 144. Выведем теперь из выражения (474)  $\Psi$  термодинамические свойства рассматриваемого газа. Прежде всего мы получаем, согласно уравнению (115), для давления:

$$p = T \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{kNT}{V}. \quad (476)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением состояния идеальных газов (96), мы обнаруживаем их полное согласие, причем оказывается, что  $kN = Rn$ , или

$$\frac{k}{R} = \frac{n}{N}, \quad (477)$$

т. е. что универсальная постоянная  $k$  есть не что иное, как абсолютная газовая постоянная, только отнесенная не к молю, а к одной молекуле. Подставляя в соотношение (477) численные значения (466) и (55), получаем:

$$\frac{n}{N} = 1,65 \cdot 10^{-24}; \quad (478)$$

это есть отношение числа молей к числу молекул или, что то же, отношение массы молекулы к массе моля (число Ломмидта).

Соотношение (478) позволяет вычислить величину элементарного количества электричества, т. е. заряд электрона или одновалентного иона. Мы получаем для него в электростатических (гауссовых) единицах:

$$2,895 \cdot 10^{14} \cdot 1,65 \cdot 10^{-24} = 4,78 \cdot 10^{-10},$$

в согласии с результатами измерений Р. А. Милликена.

Для энергии газа из уравнения (405) получаем выражение:

$$E = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \frac{3}{2} kNT + E_0; \quad (479)$$

это дает для молекулярной теплоемкости при постоянном объеме значение:  $\frac{3k}{2}$ , а для мольной теплоемкости (при постоянном же объеме) значение:  $\frac{3R}{2}$ , что в калориях, по (57), равно приблизительно 3, в полном согласии с указанным там значением для одноатомного газа.

Наконец, энтропия газа, согласно уравнению (406), равна:

$$S = \Psi + T \frac{\partial \Psi}{\partial T} = kN \ln \left\{ \frac{e^{\frac{5}{2}} V}{h^3 N} \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} \right\}, \quad (480)$$

что совпадает с выражением (109), только вместо неопределенной аддитивной постоянной классической теории здесь стоит некоторая вполне определенная величина.

§ 145. В то время как у всего газа в целом флуктуации энергии, при определенной температуре, крайне ничтожны, энергия, а следовательно и скорость отдельной произвольной молекулы подвержены, напротив, значительным флуктуациям. Закон последних получается из формулы (415) для флуктуаций энергии системы, имеющей любую степень вырождения и находящейся в тепловой ванне определенной температуры. В нашем случае  $\epsilon_n$  будет обозначать какую-нибудь возможную энергию молекулы, т. е.:

$$\epsilon_n = \frac{p^2}{2m} = \epsilon_0, \quad (481)$$

если  $p$  обозначает полный импульс  $\sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}$  молекулы,  $\epsilon_0$  — ее внутреннюю энергию, а число  $g_n$  микросостояний молекулы, соответствующее интервалу значений энергии между  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_n + d\epsilon_n$ , равно:

$$g_n = \frac{1}{h^3} \int dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3,$$

где интегрирование по трем компонентам импульса следует распространить на бесконечно узкую область между  $p$  и  $p + dp$ ; таким образом:

$$\int dp_1 dp_2 dp_3 = 4\pi^2 dp.$$

Так как в выражение (415) не входит постоянный множитель, содержащийся в  $g_n$ , мы получаем:

$$w_n = p^2 dp \cdot e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \left( \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{kT}} p^2 dp \right)^{-1}.$$

Принимая во внимание уравнение (481), интегрируя и опуская затем лишний теперь индекс  $n$ , мы получаем:

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{(mkT)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp \quad (482)$$

или, если ввести вместо импульса скорость  $v$ , то, так как  $p = mv$ :

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv. \quad (483)$$

Это выражение указывает вероятность того, что молекула в какой-нибудь момент времени имеет скорость, заключающуюся между  $v$  и  $v + dv$ . Это же выражение служит, конечно, мерой того, как часто встречается одновременно скорость  $v$  в очень большой совокупности молекул газа при температуре  $T$  (закон распределения скоростей Максвелла). Стоит отметить, что величины  $m$  и  $k$  встречаются здесь только в виде отношения; таким образом, закон вероятностей (483) остается в силе и в том случае, когда расчеты производятся не с молекулами, а с молями.

§ 146. Если  $N$  молекул газа не одинаковы, а делятся на несколько различных видов 1, 2, 3, ..., так что:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N, \quad (484)$$

то выражение характеристической функции соответствующим образом обобщается. Обобщенную форму этой функции можно получить, производя вычисления по тому же самому методу, что и выше, в § 145. В этом случае, находя сумму состояний, уравнение (468) нужно заменить следующим:

$$1 = \frac{1}{h^f} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots,$$

где число степеней свободы системы теперь равно:

$$f = 3N_1 + 3N_2 + 3N_3 + \dots,$$

а  $d\tau_1, d\tau_2, \dots$  обозначают элементарные области фазовых пространств, соответствующих отдельным газам. Показательная функция, содержащая в показателе энергию  $E$ , распадается здесь, согласно (471), на произведение показательных функций, относящихся к отдельным газам; интегрирование по элементарным областям производится таким же путем, как и выше, вместо же числа перестановок  $N!$  в знаменателе суммы состояний встает меньшее по величине произведение  $N_1! N_2! N_3! \dots$ . Появление его объясняется, как и прежде, тем, что перестановки одинаковых молекул не изменяют микросостояния газа.

Мы получаем, таким образом, в результате вычисления для характеристической функции смеси газов, аналогично выражению (474):

$$\Psi = \sum_{1, 2, \dots} kN_i \ln \left\{ \frac{eV}{h^3 N_i} (2\pi m_i kT)^{\frac{3}{2}} \right\} - \frac{E_0}{T}, \quad (485)$$

где суммирование относится к отдельным видам молекул; далее, для энергий, аналогично выражению (479):

$$E = \frac{3}{2} k (N_1 + N_2 + \dots) T + E_0, \quad (486)$$

и для энтропии, аналогично выражению (480):

$$S = \sum_{1, 2, \dots} kN_i \ln \left\{ \frac{e^{\frac{5}{2}} V}{h^3 N_i} (2\pi m_i kT)^{\frac{3}{2}} \right\}. \quad (487)$$

Сравнение этого уравнения с уравнением (170) снова обнаруживает полное согласие с формулами общей термодинамики, только здесь нет ни малейшего следа неопределенности и в аддитивных постоянных  $a_1, a_2, a_3, \dots$ . Аддитивная постоянная является, таким образом, определенной, характерной для газа величиной; ее называют химической константой газа.

§ 147. Вычислим теперь, в качестве дальнейшего примера, характеристическую функцию твердого тела, состоящего из  $N$  атомов, которые вначале мы будем считать одинаковыми. Предположим, что атомы, по крайней мере подавляющее их большинство, движутся в теле под действием квази-упругих сил. Выражение для энергии тела будет иметь при этом следующий вид:

$$E = U + K + E_0, \quad (488)$$

где  $U$  означает потенциальную энергию, являющуюся однородной квадратичной функцией компонент относительных смещений  $N$  атомов,  $K$  — кинетическую энергию атомов и  $E_0$  — нулевую энергию тела.

Введением  $3N$ , подходящим образом выбранных, однородных линейных функций  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  компонент смещений всегда можно достигнуть того, что обе функции  $U$  и  $K$ , выраженные через координаты  $q$  и их производные  $\dot{q}$ , сделаются чисто квадратичными функциями. Поэтому энергию  $E$  всегда можно выразить через координаты  $q$  и импульсы  $p$  следующим образом:

$$E = a_1 q_1^2 + b_1 p_1^2 + a_2 q_2^2 + b_2 p_2^2 + \dots + E_0. \quad (489)$$

Таким образом движения  $N$  атомов можно свести к суперпозиции колебаний  $3N$  независимых линейных осцилляторов того же

типа, что мы рассматривали в § 135. Частное решение уравнений движения мы получим, например, положив все компоненты  $q$  и  $p$ , за исключением одной пары,  $q_i$  и  $p_i$ , равными нулю. Все атомы тела колеблются в этом случае с одним и тем же периодом, определенным постоянными  $a_i$  и  $b_i$ , и в одной и той же фазе, так как все компоненты смещений пропорциональны одной и той же координате  $q_i$ . Другими словами: наиболее общее движение  $N$  атомов тела можно рассматривать как результат сложения  $3N$  простых периодических стоячих колебаний всего комплекса атомов в целом. Медленные колебания соответствуют упругому или акустическому, быстрые колебания — термическому спектру.

Мы встречаемся, таким образом, здесь со спектральным разложением, аналогичным спектральному разложению равновесного излучения. Между ними есть, однако, и существенное различие; оно выражается, во-первых, в наличии нулевой энергии  $E_0$ , которой нельзя пренебречь в случае материального тела, и, во-вторых, в том, что спектр равновесного излучения простирается в бесконечность, тогда как в спектре атомных колебаний налицо всего  $3N$  периодов колебаний.

Для суммы состояний тела мы получаем из уравнения (419):

$$Z = \sum_z e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Если подставить сюда выражение  $E$  из уравнения (489), то  $Z$  представится в виде произведения сумм состояний всех  $3N$  осцилляторов, умноженного на постоянный множитель, появляющийся благодаря наличию нулевой энергии; таким образом, согласно уравнению (435):

$$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} (1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}})^{-1} \cdot (1 - e^{-\frac{h\nu_2}{kT}})^{-1} \dots \quad (490)$$

Здесь следует сделать еще одно замечание. Тот факт, что всякое твердое тело образует в граничащем с ним пространстве пар, показывает, что в действительности не все атомы действуют друг на друга с квази-упругими силами и что между ними есть наверняка и такие, которые находятся в поступательном движении. Этими „бродячими“ или „слабо связанными“ атомами будут не всегда одни и те же: между ними и „сидячими“ или „прочно связанными“ атомами будет все время происходить некоторый обмен. В результате этого, может оказаться, что спустя значительное время часть атомов, или даже все атомы переменили свои места. Возникает вопрос, не возрастет ли благодаря этому в какой-то мере число возможных микросостояний тела?

Если, однако, принять во внимание, что все атомы совершенно одинаковы, то станет ясным, что, как и в случае газа, перестановка атомов не даст никаких новых состояний тела;

таким образом, выражение (490) суммы состояний останется тем же самым и при учете обмена атомов. Из него следует, согласно уравнению (420), что характеристическая функция тела выражается так:

$$\Psi = -\frac{E_0}{T} - k \sum_{i=1}^{i=3N} \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}). \quad (491)$$

Если обозначить число частот колебаний  $\nu$ , лежащих в интервале между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , через  $f(\nu) d\nu$ , причем, следовательно:

$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 3N, \quad (492)$$

то

$$\Psi = -\frac{E_0}{T} - k \int_0^{\infty} f(\nu) \cdot \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) d\nu. \quad (493)$$

Теперь остается только определить функцию  $f(\nu)$ . Приближенное значение  $f(\nu)$  для сколько-нибудь малых значений  $\nu$ , т. е. для длинных волн, можно получить из сравнения упругого спектра с рассмотренным выше спектром равновесного излучения, если сделать предположение, что вещество в теле распределено непрерывно.

Мы нашли в § 138 [уравнение (452) для электромагнитных колебаний в эвакуированной полости с объемом  $V=l^3$ ], что число колебаний, принадлежащих к области частот между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , для каждой степени свободы равно:

$$\frac{8\pi V\nu^2 d\nu}{c^3}. \quad (494)$$

Примем во внимание, что электромагнитное излучение состоит только из поперечных колебаний, в случае же механических колебаний, наряду с поперечными, имеются еще и продольные; число последних для каждого направления распространения в два раза меньше числа первых. Для рассматриваемого здесь случая число (494) нужно будет поэтому увеличить в полтора раза, так что для числа колебаний, принадлежащих к интервалу от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  и приходящихся на одну степень свободы, мы получим следующее выражение:

$$\frac{12\pi V\nu^2 d\nu}{q^3} = f(\nu) d\nu; \quad (495)$$

$q$  здесь обозначает некоторую среднюю скорость распространения упругих волн в веществе тела.

Для больших значений  $\nu$  выражение (495), конечно, непригодно, потому что функция  $f(\nu)$ , в силу уравнения (492), с возрастанием  $\nu$  должна быстро стремиться к нулю. По П. Дебаю, получается, однако, очень хорошее приближенное значение, если

считать формулу (495) строго справедливой, вплоть до некоторого числа колебаний  $\nu_1$ , т. е. полагать

$$\left. \begin{array}{l} \text{для } \nu < \nu_1: \quad f(\nu) = \frac{12\pi V\nu^2}{q^3}, \\ \text{напротив, для } \nu > \nu_1: \quad f(\nu) = 0. \end{array} \right\} \quad (496)$$

Это допущение представляется наперед целесообразным уже потому, что при низких температурах более высокие числа колебаний вообще не оказывают никакого влияния на значение интеграла в уравнении (491), для высоких же температур становится справедливой классическая теорема о равномерном распределении энергии, как в (439), при которой форма функции  $f(\nu)$  совершенно несущественна, так как тут все сводится к числу степеней свободы.

Для определения граничной частоты  $\nu_1$  служит условие (492), из которого, в связи с уравнением (496), получается:

$$\int_0^{\nu_1} \frac{12\pi V\nu^2}{q^3} d\nu = 3N,$$

следовательно:

$$\nu_1 = q \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}. \quad (497)$$

Подставим это значение в качестве верхнего предела интеграла в уравнение (493); вводя новую переменную интегрирования:

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

и полагая еще для сокращения:

$$\Theta = \frac{h\nu_1}{k} = \frac{hq}{k} \cdot \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}, \quad (498)$$

мы получим следующее выражение характеристической функции:

$$\Psi = -\frac{E_0}{T} - \frac{9NkT^2}{\Theta^3} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx, \quad (499)$$

а отсюда можно получить, в функции температуры  $T$  и объема  $V$ , по уравнению (406), энтропию  $S$ , по уравнению (405) — энергию  $E$  и по уравнению (115) — давление  $p$ . При вычислении  $p$  следует иметь в виду, что не только  $\Theta$ , но и  $E_0$  зависит от объема.

§ 148. Для высоких температур ( $T \gg \Theta$ ) принимать во внимание приходится только малые значения переменной. Поэтому в интеграле можно положить:

$$\ln(1 - e^{-x}) = \ln x.$$

Выполняя интегрирование, мы получим для характеристической функции выражение:

$$\Psi = -\frac{E_0}{T} + 3Nk \ln \frac{e^{\frac{1}{3}T}}{\Theta}, \quad (500)$$

для энергии:

$$E = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = E_0 + 3NkT \quad (501)$$

и для энтропии:

$$S = \Psi + \frac{E}{T} = 3Nk \ln \frac{e^{\frac{4}{3}T}}{\Theta}. \quad (502)$$

Из уравнения (501) для атомной теплоемкости твердого тела при постоянном объеме, в согласии с эмпирическим законом Дюлонга и Пти, получается значение:

$$c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = 3k, \quad (503)$$

т. е. вдвое больше значения атомной теплоемкости одноатомного газа, указанной в (479).

Для низких температур ( $T \ll \Theta$ ) верхний предел интеграла в уравнении (499) будет бесконечно большой, поэтому путем повторного интегрирования по частям мы получим:

$$\int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = -\frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45}.$$

Отсюда характеристическая функция

$$\Psi = -\frac{E_0}{T} + \frac{\pi^4 NkT^2}{5\Theta^3} \quad (504)$$

и энергия

$$E = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = E_0 + \frac{3\pi^4 NkT^2}{5\Theta^3}. \quad (505)$$

Из последнего уравнения вытекает формула Дебая для атомной теплоемкости при постоянном объеме:

$$c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{12\pi^4 kT^2}{5\Theta^3}. \quad (506)$$

Для энтропии получается выражение:

$$S = \Psi + \frac{E}{T} = \frac{4\pi^4 NkT^2}{5\Theta^3}. \quad (507)$$

Это соотношение соответствует тепловой теореме Нернста, которую в ее наиболее общей форме можно высказать так: энтропия всякого тела, имеющего конечный объем и состоящего исключительно из одинаковых со-



составных частей при неограниченном убывании температуры, стремится к нулю.

§ 149. Если рассматриваемое тело химически неоднородно, например, если оно состоит из  $N_1, N_2, N_3, \dots$  атомов различных видов, общее число которых равно:

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots,$$

то вычисление характеристической функции можно выполнить тем же самым путем, который привел к цели в § 147. Существенное изменение требуется внести только в одном месте. Как мы заметили выше, в связи с уравнением (490), помимо микросостояний, которые участвовали в образовании найденной там суммы состояний, следует учитывать и те, которые возникают в результате всех возможных перестановок атомов тела друг с другом; обусловленная этим поправка выпала из суммы состояний только потому, что там все атомы были одинаковы. Но если атомы частью неодинаковы, то всякая перестановка двух различных атомов дает новое микросостояние; сумма же состояний благодаря этому увеличивается на один член. В результате всей поправки сумма состояний получается столько раз, сколько можно образовать различных перестановок из  $N$  атомов. Сумму состояний здесь нужно, следовательно, умножить на

$$\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots}$$

или, по формуле Стирлинга (386), на

$$\left(\frac{N}{N_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N}{N_2}\right)^{N_2} \dots = \left(\frac{1}{c_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{1}{c_2}\right)^{N_2} \dots,$$

где концентрации  $c_1, c_2, \dots$  те же самые, что и в уравнении (191). Мы получаем, таким образом, для искомой суммы состояний тела выражение:

$$Z = \left(\frac{1}{c_1}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{1}{c_2}\right)^{N_2} \dots e^{-\frac{E_0}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}\right)^{-1} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_2}{kT}}\right)^{-1} \dots$$

и, согласно уравнению (420), для характеристической функции выражение:

$$\Psi = -\frac{E_0}{T} - k \sum_{i=1}^{i=3N} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) - k \sum N_i \ln c_i, \quad (508)$$

которое отличается от соответствующего выражения (491) для химически однородного тела только дополнительным аддитивным членом:

$$-k \sum N_i \ln c_i. \quad (509)$$

Этот член не оказывает никакого влияния на энергию  $E$ , потому что он не зависит от температуры, но встречается в вы-

ражении энтропии  $S$ , которое в точности совпадает с результатом (190) термодинамического вычисления, так как  $kN = Rn$ .

Например, при низких температурах энтропия твердого раствора, согласно уравнению (507), равна:

$$S = \frac{4\pi^4 NkT^3}{6\theta} - k \sum N_i \ln c_i. \quad (510)$$

При понижении температуры она стремится, таким образом, не к нулю, а к некоторому конечному значению (509).

Следует, впрочем, вспомнить общее предложение, приведенное в конце § 136, согласно которому при достаточно сильном охлаждении тела термодинамические понятия теряют по отношению к нему всякий смысл.

§ 150. Знание абсолютного значения характеристической функции и энтропии тела позволяет полностью указать условия его физического и химического равновесия в соприкосновении с другими веществами. В отличие от этого, общая термодинамика всегда вынуждена оставлять в формуле равновесия неопределенной аддитивную постоянную.

Применим полученные результаты, в качестве примера, к равновесию одноатомного пара в соприкосновении со своим конденсатом.

Формула равновесия, согласно уравнению (139), гласит:

$$\psi - \psi' = \frac{p(v - v')}{T}; \quad (511)$$

$\psi$  и  $v$  отнесена здесь не к единице массы, а к массе одного атома;  $\psi'$  и  $v'$  — соответствующие величины для конденсата.

Возьмем температуру настолько низкой, чтобы в последнем уравнении можно было пренебречь всеми членами, которые стремятся к нулю при убывании температуры. Мы получим тогда, если заменим  $\psi$  через (474),  $\psi'$  через (504) и пренебрежем  $v'$  по сравнению с  $v$ :

$$k \ln \left\{ \frac{ev}{h^3} \left(2\pi mkT\right)^{\frac{3}{2}} \right\} - \left(\frac{E_0}{N} - \frac{E_0'}{N'}\right) \cdot \frac{1}{T} = \frac{pv}{T}.$$

Постоянная, умноженная на  $\frac{1}{T}$ , означает разность нулевых энергий газообразного и конденсированного атома, т. е. теплоту испарения  $r_0$  одного атома при абсолютном нуле. Если ввести еще вместо атомного объема  $v$  по уравнению (476) давление  $p$ , то написанное выше уравнение приобретет следующий вид:

$$k \ln \left\{ \frac{ekT}{h^3 p} \left(2\pi mkT\right)^{\frac{3}{2}} \right\} - \frac{r_0}{T} = k$$

или, если представить  $p$ , давление насыщенного пара, как функцию температуры  $T$ :

$$\ln p = -\frac{r_0}{kT} + \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m}{h^3}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} \right\}. \quad (512)$$

В грамм-атомах мы имеем для массы одного атома:

$$M = \frac{R}{k} \mu$$

и для теплоты испарения в калориях, согласно уравнению (42):

$$\lambda_0 = \frac{R}{k} \frac{r_0}{a},$$

следовательно, в десятичных логарифмах, если давление измерено в атмосферах (т. е. подставляя 1013250  $p$  вместо  $p$ ):

$$\lg p = -\frac{a}{R} \lg e \cdot \frac{\lambda_0}{T} + \frac{5}{2} \lg T + \frac{3}{2} \lg M + \lg \left\{ \left( \frac{2\pi}{h^2 R} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^4}{1013250} \right\}.$$

Производя вычисления со значениям  $a$  из формулы (42),  $R$  — из формулы (55),  $k$  и  $h$  — из (466), мы получим:

$$\lg p = -0,219 \cdot \frac{\lambda_0}{T} + 2,5 \cdot \lg T + 1,5 \lg M - 1,59. \quad (513)$$

Эта формула в большинстве случаев дает числа, совпадающие с результатами измерений упругости насыщенного пара одноатомных газов, давая тем самым одно из поразительных подтверждений выведенного из теории квантов предположения об абсолютной энтропии. Применяя ее, следует иметь в виду, что численное значение химической константы, стоящей направо, зависит от единиц давления, температуры и атомного веса.

Всякое отклонение измеренного значения от теоретического, согласно взглядам развитой здесь теории, следует толковать так, что атомы тела или не все одинаковы, или не неизменны. В первом случае в выражение характеристической функции войдет аддитивная постоянная (509), во втором случае уравнение (471) для энергии газа необходимо соответствующим образом обобщить, так как, кроме кинетической энергии атомных движений, следует учесть еще и другие виды энергии.

## УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная газовая постоянная 58, 216.  
 Абсолютная температура 52  
 энтропия 173  
 Абсорбция излучения 139  
 Авогадро закон 22  
 Адиабатическое изменение 39  
 Атомная теплоемкость 223  
 Атомный вес 24
- Белая поверхность 140  
 Бертелло принцип 68  
 Бесконечно медленный процесс 34—35  
 Бойля закон 13  
 Бора модель атома 211  
 „Бродячие“ атомы 220  
 Броуновское движение 188  
 Бунзена-Роско закон 103
- Ван-дер-Ваальса уравнение 18  
 Вероятность термодинамическая 47, 171—172  
 Вина закон распределения энергии 209  
 Вина закон смещения 164  
 Внутренняя энергия 29  
 Возвратная теорема Пуанкаре 197  
 Вырождение газа 216  
 статистическое 188
- Газовая смесь 16  
 Газовый термометр 12  
 Гей Люссака закон 14, 22  
 Гельмгольца закон взаимности 148  
 Гладкая поверхность 140  
 Гетерогенное равновесие 86
- Давления пара понижение 105  
 коэффициент 15  
 Дальтона закон 17  
 Действия квант 199  
 Джауля Томсона опыт 32—33  
 Диатермический 139  
 Дисперсия 187  
 Диссоциация электролитическая 101  
 Диссоциации давление 86  
 Дюлонга и Пти закон 223
- Идеальный газ 57  
 Избирательное поглощение 139  
 Изобарные изменения 15
- Изотермические изменения 15  
 Изохорные изменения 15  
 Индуцированное испускание 212  
 Интегрирующий множитель 48  
 Испускание излучения 138
- Калория 29  
 Калориметрическая бомба 41  
 Квант действия 199  
 Количество тепла 27  
 Компоненты 81  
 Конденсация 19  
 Концентрация 89  
 Коэффициент расширения 15  
 сжимаемости 15
- Кратная точка 85  
 Критическая точка 20  
 Круговой процесс 28  
 Карно круговой процесс 59  
 теория теплоты 38  
 Клапейрона-Клаузиуса уравнение 72
- Лиувилля теорема 195—196  
 Лошмидта число 216
- Макросостояние 169—170  
 Максвелла закон распределения скоростей 218  
 Механический эквивалент тепла 30  
 Микросостояние 169—170  
 Молекулярный вес 210  
 Молекулярная теплоемкость 217  
 Мольный вес 22  
 Мольная теплоемкость 38  
 Монохроматическое излучение 137
- Насыщения точка 19  
 Необратимые процессы 46  
 Нернста теорема 223  
 Нормальный спектр энергии 149  
 Нулевая энергия 203
- Обратимые процессы 46  
 Однородное излучение 137  
 тело 31  
 Ортогональности условия 129  
 Оствальда закон разведения 101
- Парциальное давление 16  
 Парциальный объем 16

- Перпетуум mobile 1-го рода 28  
                           2-го    "    45  
 Плавления теплота 74  
 Плотность излучения объемная 136  
 Поверхности фокусов 134  
 Повышение температуры кипения 105  
 Полупроницаемая перегородка 88  
 Правило фаз 85  
 Принцип Бертелло 68  
   "  возрастания энтропии 54  
   "  сохранения энергии 27  
 Пуанкаре возвратная теорема 197  
  
 Равномерное распределение энергии 202  
 Рассеяние 187  
 Расширения коэффициент 15  
 Релея закон излучения 209  
  
 Свободная энергия 67  
   Связанная           "    67  
 Сжимаемости коэффициент 15  
   "Сидячие" атомы 220  
 Собственные значения 126  
   "                          " функции 126  
 Сосуществующие фазы 84  
 Статистический вес 171 — 172, 198  
 Статистическое равновесие 174 — 175  
 Стефана-Больцмана закон 155  
 Стирлинга формула 181  
 Сумма состояний 186  
  
 Температура абсолютная 52  
   "                          условная 12  
 Температурное излучение 139  
 Тепловое равновесие 11  
 Теплоемкость 29  
 Теплота испарения 73  
   "                          плавления 74  
   "                          превращения 41  
 Теплопроводности внешней коэффициент 121  
 Теплопроводности внутренней коэффициент 111  
  
 Термодинамическая вероятность 47, 171 — 172  
 Температуры замерзания понижение 105  
 Температуры кипения повышение 105  
  
 Удельная интенсивность излучения 135  
 Удельная плотность 14  
   "                          теплоемкость 29  
 Удельный объем 13  
 Упругости коэффициент 15  
 Уравнение состояния 13  
  
 Фаза (в динамике) 194  
   "                          химическая 81  
 Фазовое пространство 194  
 Флюктуация 175  
 Флюктуации квадрат 187  
 Фокусов поверхности 134  
  
 Характеристическая функция 63, 185  
 Химическая константа 219  
 Химическое сродство 67  
  
 Черная поверхность 140  
 Черное излучение 146  
   "                          тело 140  
 Черная температура 159  
  
 Шероховатая поверхность 140  
  
 Эвтектический сплав 107  
 Эйлера уравнение 83  
 Эквивалентный вес 21  
 Элементарная область 198  
 Элементарное количество электричества 216  
 Энергия свободная 67  
   "                          связанная 67  
 Энтгальпия 42  
 Энтропия 48  
 Эргодическая гипотеза 174  
 Эффективная температура 159

## СПИСОК ЗАМЕЧЕННЫХ ОПЕЧАТОК

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
22	9 снизу	$n = \frac{M}{\mu}$	$n = \frac{M}{\mu}$	тип.
29	7 "	$C_m = \dots$	$c_m = \dots$	изд.
37	16 сверху	$Q = dV + \dots$	$Q = dU$	"
42	2 снизу	$\left(\frac{\partial_2}{\partial \theta}\right)_p$	$\left(\frac{\partial I_2}{\partial \theta}\right)_p$	тип.
53	14 "	$S_1 + S_2 \cong S_1' + S_2'$	$S_1 + S_2 \cong S_1' + S_2'$	"
79	9 "	при 1°С	при -1°С	изд.
131	1 "	$\theta = Ae^{\frac{I_x}{\dots}}$	$\theta = Ae^a$	тип.
147	7 сверху	$d\varphi'$	$d\varphi$	изд.
158	10 снизу		$\delta \int_0^\infty \dots = \dots = \delta \int_0^\infty \dots = 0.$	"
165	13 сверху	$\frac{v^2}{q^2}$	$\frac{v^3}{q^2}$	"
225	5 "		в знаменателе дроби ур. 510, должно быть 50 <sup>2</sup>	"