

Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.

**Термодинамика,
статистическая физика и
кинетика**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
Р86

Р86 **Румер Ю.Б.**
Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Румер Ю.Б., Рывкин М.
Ш. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 400 с.

ISBN 978-5-458-51301-2

ISBN 978-5-458-51301-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Глава VIII. Элементы кинетики и термодинамики неравновесных процессов	319
§ 64. Уравнение Смолуховского. Принцип детального равновесия	320
§ 65. Уравнение Фоккера — Планка. Броуновское движение	325
§ 66. Уравнение кинетического баланса. Вывод формулы Планка по Эйнштейну	330
§ 67. Кинетическое уравнение Больцмана	335
§ 68. Метод Боголюбова	341
§ 69. Законы сохранения и закон возрастания энтропии	355
§ 70*. Локальное распределение Максвелла — Больцмана	360
§ 71*. Уравнения газовой динамики	363
§ 72. Приближение времени релаксации. Теплопроводность и электропроводность электронного газа	371
§ 73*. Матрица плотности и ее изменение со временем	376
§ 74*. Метод Кубо	379
§ 75. Принцип симметрии кинетических коэффициентов	382
Математическое приложение	385
А. Якобианы (функциональные определители)	385
В. Формула Стирлинга	388
С. Метод Лагранжа отыскания условного экстремума	389
Д. Интегралы J_n	390
Е. Интегралы K_n и K'_n	391
Ф. Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ и ступенчатая функция $\sigma(x)$	392
Г. Интегралы L_n	394
Н. Интеграл M	395
Ж. Свойства функции $\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}$	397
К. Преобразования Лапласа	397
Л. Интегралы к § 57	398
Литература	400

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга рассчитана на читателя, приступающего к изучению теоретического курса термодинамики, статистической физики и кинетики. В соответствии с этим предполагается, что читатель имеет достаточные знания по общей физике, высшей математике и квантовой механике. Более трудные параграфы, требующие от читателя большей подготовки, отмечены звездочкой и могут быть опущены при первом чтении.

Задача книги заключается в том, чтобы постепенно, начиная с элементарных понятий, познакомить читателя с методами термодинамики, статистической физики и кинетики, научить методам решения конкретных задач и максимально быстро подвести его к уровню, позволяющему читать монографии и статьи, посвященные специальным проблемам. В связи с этим в книге, неизбежным образом, соседствует изложение весьма элементарных вопросов, которые некоторой частью читателей могут показаться чересчур примитивными, с изложением проблем, которые другой частью читателей могут показаться чересчур сложными.

Авторам остается лишь принести свои извинения той и другой группе читателей и предложить им пропустить соответствующие параграфы.

Именно стремление как можно быстрее пройти первоначальные этапы и перейти к конкретным задачам диктовало в значительной мере методы введения основных понятий. Так, например, в разделе, посвященном феноменологической термодинамике, понятия энтропии и температуры вводятся совместно уже в первых параграфах, и, в дальнейшем, широкое использование якобианов позволяет дать единый способ решения широкого круга простейших задач, относящихся к любым моновариантным (а в дальнейшем, и поливариантным) термодинамическим системам. Те же соображения побудили нас начать изложение основ статистической физики с метода «ящиков и ячеек», пригодного только для идеальных газов, поскольку этот метод позволяет просто решать довольно широкий класс задач. В дальнейшем излагается, конечно, и более общий метод ансамблей Гиббса.

Несколько слов об отборе фактического материала. Мы сознательно не включили в книгу изложение ряда несомненно важных вопросов. Прежде всего это ряд вопросов, связанных с аксиоматикой и обоснованием термодинамики и статистической физики: эргодические и квазиэргодические гипотезы, гипотезы молекулярного хаоса и т. д. Серьезное изложение этих вопросов далеко выходит за рамки этой книги. Далее, мы отказались от изложения методов квантовой теории поля в применении к задачам статистической физики, считая ознакомление с этими методами следующим, более высоким, этапом физического образования. Наконец, мы не касались приложений статистической термодинамики к задачам химической физики и астрофизики, так как это привело бы к непомерному росту объема книги. Наряду с этим мы сочли полезным осветить новые методы в кинетике, не связанные с классическими кинетическими уравнениями (метод Кубо), поскольку их изложение имеется только в оригинальных работах, не всегда доступных читателю.

Мы хотели бы особенно подчеркнуть здесь следующее обстоятельство. Изложение основ статистической физики начинается нами с гипотезы неразличимости частиц и не связывается на первом этапе ни с какими квантовомеханическими представлениями. Тем самым мы хотели подчеркнуть, что наряду с двумя, исторически реализовавшимися путями открытия волновой природы материи — возникновение матричной механики, основанной на принципе соответствия (Гейзенберг — Бор), и создание волновой механики, основанной на оптикомеханической аналогии (Шредингер — Гамильтон), — был возможен третий путь, по которому явно шел А. Эйнштейн, путь, основанный на статистической механике. Возможность этого третьего пути связана с тем, что объем элементарной ячейки фазового пространства в статистике неразличимых объектов не произволен, а диктуется однозначно законами природы. Поэтому он в принципе мог бы быть найден из эксперимента, и постоянная Планка могла бы появиться в физике не в результате анализа законов излучения (М. Планк) или законов фотоэффекта (А. Эйнштейн), а в результате, например, измерения теплоемкости электронного газа при низких температурах.

По этой причине в большей части книги мы пользуемся постоянной Планка h , естественно возникающей в статистической физике в качестве меры фазового объема, а не постоянной \hbar , более удобной в квантовой механике.

Главы I и II этой книги посвящены изложению термодинамики, главы III—VII — изложению методов статистической физики и, наконец, в главе VIII рассматриваются элементы физической кинетики.

Во всей этой книге мы будем выражать энергию, работу и тепло исключительно в механических единицах. В связи с этим нигде не

будут фигурировать переводные коэффициенты (механический эквивалент тепла и тепловой эквивалент работы). Далее будем везде, где это специально не оговорено, считать, что мы имеем дело с одним молем вещества. По этой причине газовая постоянная R всегда будет считаться отнесенной к одному молю вещества.

В заключение мы хотели бы отметить, что книга возникла в результате обработки курса лекций, прочитанных нами в Новосибирском университете.

Мы благодарны многим нашим товарищам по работе и рецензентам, сделавшим ряд ценных замечаний по книге, и будем благодарны читателям за сообщения о, вероятно, неизбежных недочетах.

Новосибирск,
март 1971 г.

Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика, статистическая физика и кинетика занимаются изучением физических процессов, происходящих в макроскопических системах, т. е. в телах, содержащих огромное число микро-частиц (в зависимости от конкретного вида системы этими микро-частицами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны, фотоны и т. д.).

Существует два метода изучения состояний макроскопических систем — термодинамический и статистический. Термодинамический метод не опирается ни на какие модельные представления об атомно-молекулярной структуре вещества и является по своей сути методом феноменологическим. Это значит, что задачей термодинамического метода является установление связей между непосредственно наблюдаемыми (измеряемыми в макроскопических опытах) величинами, такими как давление, объем, температура, концентрация раствора, напряженность электрического или магнитного поля, световой поток и т. д. Наоборот, никакие величины, связанные с атомно-молекулярной структурой вещества (размеры атомов или молекул, их массы, количество и т. д.), не входят в рассмотрение при термодинамическом подходе к решению задач.

В противоположность этому, статистический метод изучения свойств макроскопических тел с самого начала основан на модельных атомно-молекулярных представлениях, и основную задачу статистической физики можно сформулировать следующим образом: зная законы поведения частиц, из которых построена система (молекулы, атомы, ионы, кванты и т. д.), установить законы поведения макроскопического количества вещества.

Из сказанного вытекают и достоинства, и недостатки как термодинамического, так и статистического подходов к изучению явлений.

Термодинамический метод, ие будучи связан с модельными представлениями, обладает весьма большой общностью, в то время как выводы статистической физики справедливы лишь в той мере, в какой справедливы предположения, сделанные о поведении мельчайших частиц системы.

Термодинамический метод, кроме того, отличается, как правило, большой простотой и ведет, после ряда формально математических

процедур, к решению целого ряда конкретных задач, не требуя никаких сведений о свойствах атомов или молекул. В этом заключается его неоценимое преимущество особенно для решения задач технического характера (техническая термодинамика, теплотехника).

Однако наряду с этим термодинамический метод обладает и существенным недостатком, заключающимся в том, что при термодинамическом рассмотрении остается нескрытым внутренним (атомно-молекулярный) механизм явлений.

По этой причине в термодинамике, как правило, бессмысленны вопросы «почему»? Если, например, мы устанавливаем термодинамическим методом, что при быстром растяжении медная проволока охлаждается, а резиновый жгут нагревается (эта задача будет рассмотрена в § 14), то мы должны удовлетвориться этим результатом, а физический механизм, ведущий к нему, остается скрытым от нас. В отличие от этого статистический метод решения задачи с самого начала прослеживает атомно-молекулярный механизм явлений.

Статистический подход к исследованию явлений позволяет в принципе решить ряд задач, вообще неразрешимых в рамках термодинамического метода; примерами наиболее важных из них являются вывод уравнений состояния макроскопических систем, теория теплоемкости, некоторые вопросы теории излучения. Наконец, статистический метод позволяет, с одной стороны, дать строгое обоснование законов термодинамики, а с другой стороны, — установить границы их применимости, а также предсказать нарушения законов классической термодинамики (флуктуации) и оценить их масштаб.

Из сказанного ясно, что и термодинамика и статистическая физика не имеют четко ограниченной области изучаемых физических явлений в противоположность оптике, механике, электродинамике и другим разделам физики, а представляют собой скорее методы изучения любых макроскопических систем. Часто при этом говорят о едином методе статистической термодинамики.

Методами статистической термодинамики можно изучать любые системы, состоящие из достаточно большого числа частиц: газы, жидкости, твердые тела, плазму, электролиты, световое излучение и даже тяжелые ядра, содержащие сотни нуклонов.

Следует также отметить, что статистическая термодинамика изучает равновесные состояния макроскопических систем (см. ниже, § 1), которые, в частности, характеризуются тем, что они являются стационарными, неизменными во времени, и в этих состояниях отсутствуют процессы переноса массы, энергии, заряда и т. д. В отличие от этого физическая кинетика изучает неравновесные состояния и процессы, в частности процессы переноса и выравнивания, т. е. процессы перехода системы из неравновесного в равновесное состояние.

ГЛАВА I

ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика, подобно геометрии и механике, является аксиоматической наукой. В ее основе лежат три принципа, являющиеся обобщением опытных данных: *принцип температуры* (часто называемый нулевым началом термодинамики), *принцип энергии* (I начало термодинамики) и *принцип энтропии* (II начало термодинамики).

Как мы уже упоминали во «Введении», термодинамика не пользуется модельными, атомно-молекулярными представлениями, и можно было бы изложить все содержание термодинамики, ни разу не употребив термины атом, молекула, ион, фотон и т. д. Мы, однако, будем в отдельных местах обращаться к атомно-молекулярным представлениям, но в чисто иллюстративных целях.

Несколько слов о структуре этой части.

В §§ 1—11 мы рассмотрим общие законы термодинамики, вводя и иллюстрируя их, главным образом, на примере простейшей термодинамической системы — идеального газа (хотя многие из соотношений, полученных в этих параграфах, применимы и для других термодинамических систем).

В §§ 12—18 мы рассмотрим примеры других моновариантных (имеющих одну «механическую» степень свободы) термодинамических систем.

В § 19 мы проведем (весьма кратко) обобщение термодинамических методов на случай поливариантных (имеющих несколько «механических» степеней свободы) термодинамических систем.

Наконец, в §§ 20—29 мы рассмотрим термодинамику систем с переменным количеством вещества и особенно вопрос о фазовых равновесиях (переходах).

§ 1. Равновесные состояния и равновесные процессы

Будем называть термодинамической системой любое макроскопическое тело, находящееся в равновесном или близком к равновесному состоянии (понятие равновесного состояния см. ниже).

Состояния любой термодинамической системы могут быть заданы с помощью ряда параметров. Так, например, состояния газа или

жидкости (однородные системы) могут быть заданы с помощью параметров: P (давление), V (объем), τ (температура); состояния пленки жидкости — с помощью параметров: α (коэффициент поверхностного натяжения), σ (площадь пленки) и τ ; состояния стержня — с помощью параметров: l (длина), σ (площадь поперечного сечения), f (растягивающая сила), E (модуль Юнга) и τ и т. д.

Следует, однако, заметить, что не в любом состоянии системы все ее параметры имеют определенный смысл. Так, например, представим себе сосуд, разделенный на две половины перегородкой с краном, и пусть вначале в левой половине находится газ, а в правой — вакуум. Если мы откроем теперь кран, то из крана вырвется струя газа. Ясно, что в первые моменты этого процесса объем газа будет неопределенным — плотность газа в правой половине сосуда будет меняться от точки к точке по какому-то сложному закону, и указать границы объема, в котором находится газ, невозможно.

Возможны также состояния, в которых какой-либо параметр системы различен в различных точках, так что единое значение этого параметра для всей системы не существует. Можно, например, представить себе систему, температура которой меняется от точки к точке, или газ, в разных точках которого давление различно. Опыт показывает, однако, что в таких состояниях термодинамических систем существуют потоки (поток тепла, поток массы газа и т. д.) и эти состояния не остаются неизменными (если они не поддерживаются искусственно с помощью теплонепроницаемых перегородок, газонепроницаемых стенок и т. д.). По прошествии некоторого времени устанавливается состояние, в котором каждый такой параметр имеет одно и то же значение во всех точках системы и остается неизменным сколь угодно долго, если не меняются внешние условия. Такие состояния называются *равновесными*. Если равновесие не установилось и в системе существуют градиенты макроскопических параметров (давление, плотность, температура и т. п.), состояние называется *неравновесным*.

Процесс перехода термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное называется *процессом релаксации*. При этом для выравнивания каждого параметра существует свое характерное время — *время релаксации* для данного параметра. Роль полного времени релаксации играет, очевидно, максимальное из этих времён. Вычисление времён релаксации для разных процессов не может быть выполнено в рамках термодинамики, так как механизм релаксации есть по существу процесс переноса молекулами (атомами, электронами и т. д.) энергии, массы, импульса и аналогичных физических величин. Оценка времён релаксации есть поэтому задача физической кинетики.

Представим себе процесс, протекающий в термодинамической системе со скоростью, значительно меньшей скорости релак-

саци; это значит, что на любом этапе этого процесса значения всех параметров будут успевать выравниваться и такой процесс будет представлять собой цепочку бесконечно близких друг к другу равновесных состояний. Такие достаточно медленные процессы принято называть равновесными. Ясно, что все реальные процессы являются неравновесными и могут лишь в большей или меньшей степени приближаться к равновесным.

Заметим далее, что при равновесном процессе в любой момент времени градиенты всех параметров равны нулю. Отсюда следует, что в силу симметрии процесс в системе может идти как в прямом, так и в противоположном направлении (как в направлении возрастания, так и в направлении убывания любого из параметров системы). Поэтому равновесный процесс может быть *обращен во времени*, и при обратном процессе система пройдет через те же состояния, что и при прямом процессе, но в обратном порядке. В связи с этим равновесные процессы называют также *обратимыми*.

В термодинамике широко используется графический метод изображения состояний и процессов. Так, например, в случае однородных систем (газ или жидкость), состояния системы изображают точками, а процессы — линиями на плоскости (P, V) . Легко понять, что такое *графическое изображение возможно только для равновесных состояний и равновесных (обратимых) процессов*, так как определенные значения параметров (например, давления) система имеет только в равновесных состояниях. В дальнейшем, вплоть до главы VII, мы будем везде, где это не оговаривается особо, рассматривать исключительно равновесные процессы.

В заключение этого параграфа заметим, что параметры, описывающие состояния системы, не являются независимыми, а связаны одним или несколькими уравнениями, которые называются *уравнениями состояния*. Так, например, в случае газа существует зависимость между давлением, температурой и объемом $f(P, V, \tau) = 0$, в случае стержня — связь между величиной растягивающей силы, температурой и длиной стержня и т. д. Методами термодинамики вид уравнений состояния не может быть установлен, и термодинамика черпает знание уравнений состояния из опыта или из других разделов теоретической физики (обычно из статистической физики). Однако и в статистической физике нахождение уравнений состояния представляет собой весьма сложную задачу, решенную лишь для небольшого числа простейших систем.

Мы рассмотрим сначала так называемые *идеальные газы*, для которых уравнение состояния имеет вид

$$PV = f(\tau) \quad (1.1)$$

или

$$PV = RT, \quad (1.2)$$

где R — газовая постоянная, если в качестве температуры выбрать так называемую абсолютную температуру (см. ниже, § 2).

Все реальные газы вдалеке от точки сжижения (т. е. при достаточно высоких температурах и низких давлениях) в хорошем приближении могут рассматриваться как идеальные.

§ 2. Температура. Принцип температуры

В предыдущем параграфе мы уже пользовались понятием температуры, считая его интуитивно ясным. Введем температуру теперь более логичным, аксиоматическим путем.

Исходным пунктом для введения понятия температуры является весьма субъективный и расплывчатый термин — степень нагретости тела. Мы можем придать ему, однако, более объективный смысл, пользуясь тем, что существует целый ряд легко измеримых физических параметров, зависящих от степени нагретости. Примерами таких параметров могут служить: длина столбика жидкой ртути в стеклянной трубке, давление газа в сосуде с неизменным объемом, сопротивление проводника, излучательная способность нагретого тела и т. д. Измерение любого такого параметра может служить основой для создания эмпирического термометра. При этом шкала измерения условной или эмпирической температуры может быть выбрана произвольно. Например, при пользовании ртутным термометром мы можем назвать условной температурой длину столбика ртути, измеренную в любых единицах, или любую монотонно возрастающую функцию этой длины. Заметим также, что каждый эмпирический термометр имеет ограниченную (хотя бы с одной стороны) область пригодности. Так, нижняя граница пригодности ртутного термометра определяется точкой затвердевания ртути, нижняя граница пригодности газового термометра — точкой конденсации газа, верхняя граница применимости термометра сопротивления — точкой плавления (или кипения) металла и т. д. Благодаря тому, что эти области пригодности частично перекрываются, мы можем, выбрав за основу какой-то один эмпирический термометр, определить условную температуру по некоторой произвольной шкале в весьма широких пределах.

Введем теперь понятие *термостата*. Мы будем обозначать этим термином тело, масса которого велика по сравнению с любыми пробными телами, с которыми мы будем приводить его в контакт. Это значит, что, с одной стороны, при соприкосновении с пробными телами условная температура термостата не меняется и, с другой стороны, по истечении небольшого времени релаксации любое пробное тело, приведенное в контакт с термостатом, принимает его температуру.

Поместим в термостат сосуд с газом и будем с помощью поршня изменять его объем, измеряя одновременно давление. Если мы будем