обнаруживается еще большее число частиц. Так, при $n=3$ в 106 случаях при втором наблюдении обнаруживается меньшее ($m=0$, 1, 2) число частиц, а при 68 наблюдениях — большее или равное число частиц ($m=3$, 4, 5).

Из табл. 9 видно, что при малом числе частиц числа, стоящие по обе стороны от главной диагонали, практически равны между собой. Например, частота перехода от $n=3$ к $m=0$ составляет 10. Частота перехода от $n=0$ к $m=3$ равна 7. Частота перехода от $n=2$ к $m=4$ равна 16, от $n=4$ к $m=2$ равна 14 и т. д. Это означает, что процесс броуновского движения имеет строго обратимый характер. Флуктуации происходят так часто, что не обнаруживается никакого систематического хода их со временем. Если, однако, число частиц n оказывается значительным, так что масштаб флуктуации велик, то в соответствии с рассуждениями § 25 можно ожидать рассасывания флуктуации. В этом случае наиболее вероятный ход процесса совпадает с предсказываемым термодинамикой: чаще всего частицы будут удаляться (диффундировать) из зоны наблюдения, и число частиц в ней должно в большинстве случаев уменьшаться.

Из табл. 9 видно, что при $n=5$ (такое n уже довольно существенно превышает $\bar{n}$) в 22 случаях происходит уменьшение числа частиц и лишь в четырех случаях оно увеличивается или остается постоянным. Если бы число частиц n было очень велико и намного превышало среднее значение $\bar{n}$, то уменьшение его происходило бы уже в подавляющем большинстве случаев. Возникла бы необратимость процесса.

Не менее убедительно выглядят данные табл. 10. В ней указаны вычисленные и наблюденные времена возврата числа частиц в поле наблюдения (в единицах $\Delta t = 1{,}39$ *сек*) для взвеси со средним числом частиц $\bar{n}=1{,}55$. Из таблицы видно, что по прошествии промежутков времени τ^*, хорошо согласующихся с теоретически вычисленными, число частиц, первоначально обнаруженных в поле наблюдения, вновь восстанавливается. Время возврата резко возрастает с величиной отклонения n от $\bar{n}$, так что большие флуктуации повторяются весьма редко (см. также табл. 9). Все эти факты убедительно свидетельствуют о правильности молекулярно-статистической точки зрения.

§ 57. Флуктуации термодинамических величин в однородной системе

Рассмотрим теперь флуктуации термодинамических величин, относящихся к системе, погруженной в термостат.

Количественной мерой вероятности флуктуации является работа, которую нужно произвести над подсистемой для того, чтобы перевести ее из начального, равновесного, в конечное, флуктуационное состояние.

Ввиду малости флуктуаций переход можно считать обратимым.

Работа обратимого перехода для системы, погруженной в среду, выражается общей термодинамической формулой (28,7):

$$\Delta W = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V, \qquad (57,1)$$

где ΔE, ΔS и ΔV — изменения соответствующих величин при переходе из начального в конечное состояние. Конкретное выражение работы ΔW можно получить для различных частных случаев процесса.

Мы ограничимся вычислением работы для флуктуаций объема при постоянной температуре и флуктуаций температуры при постоянном объеме.

Рассмотрим прежде всего флуктуации объема при постоянной температуре ($T = T_0 = \mathrm{const}$).

Работа изотермического изменения объема при постоянной температуре равна

$$\Delta W = \Delta E - \Delta (TS) + p_0 \Delta V = \Delta F + p_0 \Delta V. \qquad (57,2)$$

Подчеркнем, что формула (57,2) показывает, что работа ΔW представляет работу, совершаемую над подсистемой внешним источником работы (но не средой).

При малом изотермическом изменении объема ΔV свободную энергию в формуле (57,2) можно разложить в ряд по степеням ΔV, переписав ее в виде

$$\Delta W = p_0 \Delta V + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} + \ldots \approx$$

$$\approx p_0 \Delta V - p \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2}. \qquad (57,3)$$

Поскольку процесс можно считать квазистатистическим, в процессе флуктуации равновесное давление в подсистеме можно считать равным давлению в среде. Поэтому находим окончательно

$$\Delta W = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2}. \qquad (57,4)$$

Подставляя (57,4) в формулу (55,5), находим вероятность того, что объем V системы лежит между V и $V + dV$:

$$dw = \mathrm{const} \cdot e^{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT}} dV. \qquad (57,5)$$

Постоянная находится из условия нормирования:

$$\mathrm{const}\cdot\int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\cdot\frac{(\Delta V)^2}{2kT}}\,dV=1. \tag{57,6}$$

Из формул (57,5) и (57,6) вытекает, что производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ должна быть отрицательна. Если бы это условие оказалось невыполненным, вероятность флуктуации не убывала бы, а возрастала с ее масштабом. В таком веществе происходили бы флуктуации объема, в результате которых объем системы неограниченно возрастал или уменьшался до нуля. Вещество находилось бы в неустойчивом состоянии. Таким образом, условие устойчивости состояний однородного вещества дается формулой

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0. \tag{57,7}$$

Если условие (57,7) выполнено, интеграл (57,6) без труда может быть вычислен. Тогда

$$\mathrm{const}=\frac{1}{\sqrt{\dfrac{2\pi kT}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}}}.$$

Нормированное распределение вероятностей изотермических флуктуаций объема имеет вид

$$dw=\sqrt{\frac{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}{2\pi kT}}\exp\left\{-\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|\frac{(V-V_0)^2}{2kT}\right\}dV. \tag{57,8}$$

Найдем с помощью распределения вероятностей (57,8) среднюю квадратичную флуктуацию объема $\overline{(\Delta V)^2}=\overline{(V-V_0)^2}$. Очевидно, имеем

$$\overline{(\Delta V)^2}=\overline{(V-V_0)^2}=$$
$$=\sqrt{\frac{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}{2\pi kT}}\int_{-\infty}^{\infty}(V-V_0)^2 e^{-\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|\frac{(V-V_0)^2}{2kT}}\,dV=\frac{kT}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}. \tag{57,9}$$

Вводя значение $\overline{(\Delta V)^2}$ в распределение (57,8), можно переписать его в более компактном виде:

$$dw=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{(\Delta V)^2}}}\,e^{-\frac{(V-V_0)^2}{2\overline{(\Delta V)^2}}}\,dV. \tag{57,10}$$

Из формул (57,9) и (57,10) следует, что масштаб и вероятность флуктуаций растут с повышением температуры вещества, а также с увеличением изотермической сжимаемости.

Применим формулу (57,9) к случаю идеального газа:

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{kT}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|} = \frac{V^2 kT}{NkT} = \frac{V^2}{N}. \tag{57,11}$$

В дальнейшем нас будет интересовать значение средней квадратичной флуктуации плотности $\rho = \frac{1}{v_0} = \frac{m}{V}$ (где m — масса, заключенная в объеме V, в котором происходит флуктуация). Имеем

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = m^2 \overline{\left(\Delta \frac{1}{V}\right)^2} = \frac{m^2}{V^4}\overline{(\Delta V)^2} = \frac{m^2}{V^2}\frac{kT}{V^2\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|} = \frac{\rho^2}{V} kT\gamma_T,$$

где γ_T — изотермическая сжимаемость. Относительная флуктуация плотности в объеме V равна

$$\overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} = \frac{kT\gamma_T}{V}. \tag{57,12}$$

Найдем также флуктуацию числа частиц, находящихся в заданном объеме. Величина $(\Delta V)^2$ представляет среднюю квадратичную флуктуацию объема V системы, в котором содержится N частиц. Флуктуация объема, приходящегося на одну частицу V/N, равна

$$\overline{\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2} = \frac{kT}{N^2\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}.$$

Считая объем V фиксированным, находим флуктуацию числа частиц в этом объеме:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{N^2 kT}{V^2}\frac{1}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}. \tag{57,13}$$

В частности, для идеального газа

$$\overline{(\Delta N)^2} = N. \tag{57,14}$$

Независимость флуктуации числа частиц в данном объеме от температуры в идеальном газе связана с тем, что в идеальном газе движение каждой частицы происходит независимо от движения остальных частиц. С ростом температуры в идеальном газе растет лишь средняя квадратичная скорость, но самый характер движения не изменяется.

Формулы (57,8) и (57,9) теряют смысл в том случае, когда изотермическая сжимаемость обращается в бесконечность (а производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ — в нуль). Формальное применение формулы (57,9) приводит к абсурдному результату — бесконечно большой флуктуации объема. В действительности, однако, при обращении в нуль производной $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ изменяется выражение (57,4) для работы ΔW, на котором основан вывод формулы (57,9). Разложение (57,3) должно быть продолжено, так что вместо (57,3) нужно написать

$$\Delta W \approx p_0 \Delta V + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} + \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_T \frac{(\Delta V)^3}{6} + \ldots \approx$$
$$\approx p_0 \Delta V - p \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \frac{(\Delta V)^3}{6}. \quad (57,15)$$

Предположим, что вторая производная $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$ отлична от нуля. Тогда, опуская в (57,15) бесконечно малые старшего порядка, можно написать

$$\Delta W = -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \cdot \frac{(\Delta V)^3}{6}. \quad (57,16)$$

Подставляя (57,16) в условие нормирования (57,6), мы видим, что оно не может быть удовлетворено ни при каком значении постоянной $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$. Это означает, что сделанное предположение о том, что при $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ может быть выполнено условие $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \neq 0$, приводит к противоречию.

Отсюда видно, что если $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$, то одновременно должно быть выполнено и условие

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (57,17)$$

Совокупность этих двух условий определяет положение критической точки (см. § 64).

В критической точке вероятность флуктуации плотности оказывается значительно большей, чем в обычном состоянии веществ, так как здесь работа изотермического изменения объема весьма мала.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что для нахождения количественного выражения для распределения вероятностей флуктуации в критической точке пользоваться формулой (55,5) с подстановкой в нее разложения (57,15) оказывается незаконным.

В критическом состоянии вещества его сжимаемость настолько велика, что малые силы вызывают большие действия. Благодаря этому флуктуации здесь не только велики, но, что самое главное, теряют свой местный характер. Это означает, что теряет смысл утверждение о флуктуации объема, происходящей в данной точке вещества[1]).

Рассмотрим теперь флуктуации температуры подсистемы при постоянном объеме. Работа, которую нужно было бы произвести над подсистемой для того, чтобы перевести ее из равновесного состояния с температурой T_0 в неравновесное состояние с температурой T, равна

$$W = \Delta E - T_0 \Delta S.$$

Разложим изменение энергии ΔE в ряд по степеням ΔS и ограничимся первыми членами разложения. При этом, поскольку энергия является потенциалом относительно энтропии и объема, имеем

$$\Delta E \approx \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V (\Delta S) + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2} = T_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2}.$$

Но

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T.$$

Поэтому окончательно

$$\Delta W = T_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2} - T_0 \Delta S =$$
$$= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V^2 \frac{(\Delta T)^2}{2} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \frac{(\Delta T)^2}{2} = \frac{C_V}{2T_0} (\Delta T)^2.$$

Вероятность того, что температура подсистемы испытает флуктуацию и ее температура будет лежать между T и $T + dT$, равна

$$dw = \text{const} \cdot e^{-\frac{C_V (T - T_0)^2}{2kT_0}} dT. \quad (57{,}18)$$

Нормируя распределение (57,18), находим

$$dw = \sqrt{\frac{C_V}{2\pi k T_0^2}} \cdot e^{-\frac{C_V (T - T_0)^2}{2kT_0^2}} dT. \quad (57{,}19)$$

[1]) Теория флуктуаций вещества, находящегося в критической точке, не может быть изложена в рамках этой книги. С ней можно ознакомиться в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951.

Из распределения (57,19) следует, что теплоемкость однородного вещества при постоянном объеме должна быть существенно положительной величиной. В противном случае вещество находилось бы в неустойчивом состоянии. Таким образом, наряду с (57,7) мы получаем второе условие устойчивости состояний однородного вещества:

$$C_V > 0. \tag{57,20}$$

Если бы теплоемкость тела была отрицательна, то тело можно было бы нагревать, забирая при этом от него тепло. Иными словами, можно было бы построить вечный двигатель второго рода.

Можно показать, что флуктуации объема и температуры являются независимыми. Не останавливаясь на строгом доказательстве этого утверждения, заметим лишь, что оно вытекает также из общих физических рассуждений. Состояние однородного тела полностью определяется тремя термодинамическими параметрами, которые связаны между собой одним соотношением — уравнением состояния. Поэтому изменения двух термодинамических параметров в однородном теле могут всегда происходить независимо друг от друга. В однородном веществе условия (57,7) и (57,20) являются достаточными для устойчивости состояний системы. Напомним, что необходимыми условиями устойчивости являются постоянство температуры и давления в однородной системе.

В заключение отметим, что полученные нами условия устойчивости не обязаны выполняться в неоднородной системе, например в системе, находящейся в поле сил или состоящей из нескольких фаз. В этом случае состояние системы, помимо параметров p, T, S и V, зависит и от других величин, например напряженности внешнего поля. Поэтому изменятся выражения для работы флуктуации и условия устойчивости.

§ 58. Влияние флуктуаций на чувствительность измерительных приборов

Флуктуации играют важную роль в действии современных высокочувствительных приборов — весов, гальванометров и т. п. Чувствительность этих приборов столь высока, что они позволяют регистрировать явления того же масштаба, что и флуктуации, вызываемые тепловым движением молекул в самом приборе. Это влечет за собой важное следствие: при непосредственном (однократном) измерении физической величины, значение которой меньше, чем флуктуации самого прибора, он регистрирует собственное тепловое движение (фон), а не изме-