

туации соответствует уменьшение энтропии на ΔS . Энергия системы осталась прежней, так как флуктуации происходят самопроизвольно, без внешнего воздействия.

Теперь мысленно сделаем следующее. Возьмем систему в равновесном состоянии c , близком к a . Это состояние выбирается из условия $S_c = S_b$. Далее, путем наложения на систему внешних полей приведем ее с помощью равновесного адиабатического процесса в состояние, в котором параметр x примет то же значение, что и в состоянии b . Этот переход изображен отрезком прямой cb . Если внезапно выключить внешнее поле, то система, до этого бывшая в состоянии равновесия, окажется вдруг в неравновесном состоянии b , том же самом, которое возникло в результате флуктуации.

При малых отклонениях от равновесия изменения всех величин будут незначительными. Поэтому с достаточной точностью можно полагать, что

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_a \Delta U,$$

где ΔU — изменение энергии системы в результате воздействия внешних полей. Согласно термодинамике при адиабатическом процессе $\Delta U = -\delta A$. Пусть δA — элементарная работа системы при равновесном переходе cb . Замечая, что $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$, для оценки вероятности флуктуации получаем:

$$dW(x) = \text{const } e^{\frac{\delta A}{kT}} dx. \quad (25.9)$$

Если в эту формулу ввести работу внешних сил над системой, то в показателе экспоненты изменится знак. Приложения найденного соотношения (25.9) для определения флуктуаций термодинамических параметров системы рассматриваются в следующем параграфе.

§ 26. ФЛУКТУАЦИИ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

26.1. Оценка вероятности флуктуации в малой подсистеме, находящейся в контакте с термостатом

Найдем вероятность малого отклонения от равновесия, которое происходит в системе, находящейся в контакте с термостатом. Пусть это будет некоторая подсистема, погруженная в среду, с которой она находится во взаимодействии. Это может быть небольшая масса вещества, выделенная из полной массы. Формально допустимо полагать, что малая подсистема находится в цилиндре с идеально теплопроводными стенками. От остальной части вещества подсистему отделяет поршень, движущийся без инерции и трения. Предположим также, что выделенная подсистема может совершать работу над каким-нибудь внешним телом, не входящим в комплекс «подсистема — термостат». (В целом комплекс представляет собой сложную систему, за-

ключенную в адиабатическую оболочку и имеющую постоянные внешние параметры.)

Допустим, что вся система сначала находилась в равновесии, а потом равновесие нарушилось. Отклонение от равновесия заключается в изменении состояния выделенной подсистемы, ее характеристики уже не совпадают с равновесными.

Изменится и состояние термостата вследствие взаимодействия с изучаемой подсистемой. Будем считать, что при этом равновесие в среде не нарушается, в ней сохраняются равновесные значения давления и температуры (P_0 и T_0).

Такое же, как при флуктуации, изменение состояния подсистемы можно вызвать, предоставив ей возможность совершить работу над внешним телом. Именно эта работа входит в формулу (25.9). По предположению процесс, связанный с совершением работы, является равновесным. Поэтому работа может быть вычислена по формуле (10.16):

$$\delta A = -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V. \quad (26.1)$$

Простая система имеет только два независимых параметра. При малых ΔS и ΔV приращение ΔU с точностью до членов второго порядка малости включительно равно

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} dS^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V^2.$$

Производные берутся в точке начального равновесного состояния. Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 = T_0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 = -P_0,$$

получаем для работы выражение

$$\delta A = -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 \Delta V^2 \right]. \quad (26.2)$$

Выпадение членов первого порядка малости не является случайным. Состоянию равновесия соответствует максимум энтропии. Поэтому формула для вероятности флуктуации (25.8) с точностью до членов второго порядка малости имеет вид

$$dW(x) \sim e^{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 \frac{(x-x_0)^2}{2k}} dx.$$

Мы получили важный результат: в указанном приближении распределение вероятностей для флуктуаций имеет вид гауссовского нормального распределения. Кроме того, поскольку (25.9) вытекает из (25.8), постольку работа (26.1) должна выражаться в итоге через квадратичные по $(x - x_0)$ члены. Этот вывод сохранит свое значение и для того случая, когда отклонение от равновесия сопряжено с изменением не одного, а нескольких параметров системы.

Используем теперь математические тождества

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta V,$$

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S$$

и запишем (26.2) в виде

$$\delta A = -\frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Delta V \right].$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T; \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P,$$

получаем:

$$\delta A = -\frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V],$$

где ΔT , ΔS , ΔP и ΔV — изменения величин, возникшие в результате флуктуации.

Таким образом, вероятность произвольной флуктуации в выделенной подсистеме определяется формулой

$$dW(x) = \text{const } e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2kT}} dx. \quad (26.3)$$

Чтобы система была устойчивой по отношению к флуктуациям, необходимо выполнение условия

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0,$$

т. е. при любом отклонении от равновесия разность должна быть положительна. В противном случае оказывается, что вероятность флуктуации тем больше, чем дальше отходит от равновесия система. Тогда она не может существовать в прежнем состоянии, и равновесие будет неустойчивым.

26.2. Флуктуации объема и плотности

Формула (26.3) удобна для нахождения флуктуаций ряда величин. Рассмотрим флуктуации объема системы при постоянной температуре. В соответствии с условием задачи полагаем:

$$x = V; \quad \Delta T = 0; \quad \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V,$$

где $\Delta V = V - V_0$. Тогда

$$dW(V) = \text{const } e^{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{(V-V_0)^2}{2kT}} dV. \quad (26.4)$$

Причем из требования устойчивости равновесия следует неравенство

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Запишем распределение (26.4) в стандартной форме гауссовского распределения вероятностей (1.5):

$$dW(V) = f(V) dV; \quad f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta V^2}}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta V^2}{\overline{\Delta V^2}}}. \quad (26.5)$$

Сравнение формул (26.4) и (26.5) дает

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{kT}{\left| \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right|} = kT\beta_T V,$$

где β_T — изотермический коэффициент сжимаемости.

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NkT}{V^2}.$$

Следовательно,

$$\delta_V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}} = \frac{V}{\sqrt{N}}; \quad \eta_V = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (26.6)$$

Флуктуации объема оказываются тем меньше, чем больше частиц в системе.

Через флуктуацию объема легко выразить флуктуацию плотности:

$$\rho = \frac{m}{V}; \quad \Delta\rho = -\frac{m}{V^2} \Delta V.$$

Из этого следует:

$$\overline{\Delta\rho^2} = \frac{m^2}{V^4} \overline{\Delta V^2}$$

и

$$\delta_\rho = \rho\eta_\rho; \quad \eta_\rho = \eta_V. \quad (26.7)$$

Отметим важную деталь. Найденное распределение (26.4) теряет смысл, если $\left| \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right| \approx 0$. Когда эта производная равна нулю или просто мала, то становятся весьма вероятными большие отклонения от равновесия. Такая ситуация складывается, например, в критической точке и ее окрестности. Сжимаемость вещества в этой области настолько велика, что малые силы вызывают большие изменения объема. Из-за этого флуктуации плотности не только велики, но, что самое главное, они теряют свой местный, точечный характер, захватывая всю систему. Наш метод изучения флуктуаций в этом случае не пригоден.

26.3*. Флуктуации температуры, энтропии и давления

Рассмотрим такие нарушения равновесия, когда изменяются сразу несколько термодинамических параметров. Пусть, например, одновременно отклоняются от равновесных значений объем и температура. В этом случае формула (26.3) принимает вид

$$dW(V, T) = \text{const } e^{-\frac{1}{2kT}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V)} dV dT.$$

Изменения энтропии и давления определяются через приращение объема и температуры:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Если использовать термодинамические соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(см. § 12.3), то

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2.$$

Отсюда

$$dW(V, T) = \text{const } e^{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT}} e^{-\frac{C_V \Delta T^2}{2kT^2}} dV dT.$$

Данный результат показывает, что флуктуации температуры и объема статистически независимы и их можно рассматривать отдельно друг от друга. Сравнивая распределение вероятностей для значений температуры с гауссовским нормальным распределением (1.5), находим флуктуацию температуры:

$$\delta_T = \sqrt{\frac{kT^2}{C_V}}. \quad (26.8)$$

Заметим, что для устойчивости системы относительно флуктуаций необходимо, чтобы $C_V > 0$.

Выберем теперь в качестве независимых переменных энтропию и давление. Запишем формулу (26.3) в виде

$$dW(S, P) = \text{const } e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2kT}} dS dP.$$

Раскроем значения приращений температуры и объема:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P,$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P.$$

Если воспользоваться термодинамическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

(см. § 12.4), то

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P^2 + \frac{T}{C_P} \Delta S^2.$$

Получаем распределение

$$dW(S, P) = \text{const} e^{-\frac{\Delta S^2}{2kC_P}} e^{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \frac{\Delta P^2}{2kT}} dS dP.$$

Отсюда следует, что флуктуации энтропии и давления независимы друг от друга. Если привести распределения для вероятностей флуктуаций энтропии и давления к виду нормального гауссовского распределения, то найдем значения флуктуаций этих величин:

$$\delta_S = \sqrt{kC_P}; \quad \delta_P = \sqrt{kT \left| \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \right|}. \quad (26.9)$$

Очевидно, что изложенный метод пригоден для нахождения флуктуаций любых термодинамических параметров.

26.4. Молекулярное рассеяние света

Флуктуации плотности, которые всегда имеют место в жидкостях или газах, приводят к ряду наблюдаемых явлений. Из теории распространения электромагнитных волн следует, что прохождение света в строго однородной среде не сопровождается рассеянием. Однако чистое от примесей и загрязнений и макроскопически однородное вещество все же рассеивает электромагнитные волны вследствие флуктуаций плотности. Явление рассеяния света на мельчайших неоднородностях, возникающих из-за теплового движения частиц среды, называется молекулярным рассеянием.

Малый объем τ , в котором возникла повышенная или пониженная по сравнению со средней плотность вещества, по своим электрическим свойствам отличается от окружающей среды. Под действием электрического поля световой волны он приобретает дополнительный дипольный момент $\vec{\pi}$. Вектор поляризации \vec{p} и напряженность электрического поля \vec{E} связаны соотношением

$$\vec{p} = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E}.$$

Поэтому

$$\vec{\pi} = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon \vec{E} \tau,$$

где $\Delta \varepsilon$ — флуктуационное изменение диэлектрической проницаемости. Попытаемся оценить значение $\Delta \varepsilon$.

В не очень плотном газе

$$\varepsilon = 1 + \beta n,$$

где n — число частиц в единице объема, а β — характерный постоян-

ный коэффициент. (Для молекул, имеющих постоянный дипольный момент, он может зависеть от температуры.) Как известно,

$$n = N_A \frac{\rho}{M},$$

где M — молярная масса, а ρ — плотность массы. Из указанных соотношений следует:

$$\varepsilon = 1 + \beta N_A \frac{\rho}{M}$$

и

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \Delta\rho = (\varepsilon - 1) \frac{\Delta\rho}{\rho}.$$

Если флуктуации происходят изотермически, то с помощью ранее найденных выражений (26.6) и (26.7) и уравнения Менделеева — Клапейрона получаем:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon - 1) \sqrt{\frac{kT}{P\tau}}.$$

В монохроматической электромагнитной волне напряженность изменяется со временем по гармоническому закону $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$. Если размеры элемента объема τ меньше длины волны, то вектор $\vec{\pi}$ будет совершать гармонические колебания с той же частотой. А переменный электрический диполь излучает электромагнитные волны. Так возникает рассеянное излучение. Средняя за период интенсивность излучения пропорциональна $(\vec{\pi}^2)$. В нашем случае

$$I \sim E_0^2 \omega^4 (\varepsilon - 1)^2 \frac{kT}{P} \tau. \quad (26.10)$$

Полная интенсивность рассеяния в среде получится суммированием потоков излучения, исходящих из всех малых объемов τ_i , в которых имели место флуктуации. Все указанные объемы квазизависимы по отношению друг к другу, а отклонения плотности в них от равновесных значений имеют беспорядочный характер. Поэтому рассеянное излучение, возникающее в различных объемах τ_i , является некогерентным. Это и обуславливает возможность сложения интенсивностей, а не амплитуд в потоке рассеянных волн. В результате интенсивность рассеяния оказывается пропорциональной интенсивности излучения отдельного диполя и объему среды.

Детальная теория молекулярного рассеяния света позволяет установить связь интенсивности, направления и поляризации рассеянного излучения с характеристиками падающего света и термодинамическими параметрами рассеивающей среды, с особенностями составляющих ее частиц. Но некоторые важные моменты отражены уже в элементарной формуле (26.10). Она описывает так называемое когерентное или рэлеевское рассеяние света. Для него характерно, что интенсивность рассеяния пропорциональна четвертой степени частоты. Этот

факт позволяет объяснить голубой цвет неба, а также понять, почему солнечные лучи, прошедшие через атмосферу Земли, обогащены красной и желтой компонентами.

Значительное рассеяние делает среду мутной, непрозрачной. Оно, естественно, появляется там, где создаются возможности для развития больших флуктуаций плотности. По этой причине сильно рассеивает свет вещество, находящееся в критическом состоянии. Это явление называется критической опалесценцией. (Следует заметить, что описанный метод исследования молекулярного рассеяния света вблизи критической точки, вообще говоря, неприменим. Точная теория критической опалесценции требует учета корреляции флуктуаций в близлежащих объемах газа; они не могут считаться независимыми в состояниях с большей сжимаемостью, где флуктуации весьма велики.)

Из формулы (26.10) следует также, что нагретая среда рассеивает электромагнитное излучение более интенсивно, чем холодная, так как флуктуации растут с температурой.

§ 27. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

27.1. Понятие о броуновском движении

Броуновским движением называется непрерывное хаотическое движение мельчайших (но еще макроскопических по размерам) частиц вещества, взвешенных в жидкости или газе. Это — явление, в котором флуктуации оказываются легко наблюдаемыми.

Броуновская частица перемещается за счет хаотических ударов многих молекул, бомбардирующих ее со всех сторон. Тела, которые достаточно велики, испытывают в каждый момент времени большое число ударов молекул. Импульсы, которые им передаются в двух каких-нибудь противоположных направлениях, всегда оказываются практически одинаковыми. Малые различия противоположно действующих сил, возникающих вследствие флуктуаций давления, не способны вызвать заметные смещения достаточно больших тел. Частица же с относительно малой поверхностью получает значительно меньшее число ударов. Воздействие на нее молекул жидкости или газа по некоторым направлениям часто оказывается некомпенсированным. Равнодействующая сил, действующих на броуновскую частицу, отлична от нуля. Она испытывает частые хаотические колебания по модулю и направлению. Результирующая сила в определенные моменты достаточна, чтобы сдвинуть частицу малой массы, поэтому частица беспорядочно двигается в среде. Модуль и направление ее скорости изменяются с большой частотой.

Факт существования броуновского движения подтверждает статистическую теорию и указывает на непрерывные нарушения второго начала термодинамики. Движущаяся в среде частица должна скоро остановиться вследствие потерь энергии на сопротивление движению и прийти в состояние покоя. Наличие же броуновского движения свидетельствует о существовании процессов, обратных рассеянию энергии на вязкое трение и идущих с убылью энтропии. Для поддержания дви-