



Л. Больцман

1844—1906

О статистической интерпретации второго начала термодинамики

Разработка в середине XIX в. основ термодинамики явилась одним из наиболее значительных достижений физики. Однако наряду с решением весьма важных теоретических и практических задач возникновение новой области физической науки привело к постановке новых проблем, разрешение которых было невозможно в рамках феноменологической термодинамики. Эти проблемы помогла решить статистическая теория, основывавшаяся на молекулярно-кинетических представлениях. Особую роль здесь сыграло установление выдающимся австрийским физиком Л. Больцманом статистического смысла второго начала термодинамики.

Людвиг Больцман родился 20 февраля 1844 г. в Вене в семье служащего. Он окончил гимназию в Линце и поступил в Венский университет, где учился у Й. Стефана и Й. Лошмидта. Влияние этих ученых определило основные области научных интересов Больцмана: кинетическую теорию газов и теорию электромагнитного поля.

В 1866 г. Больцман защитил докторскую диссертацию. В течение некоторого времени он работает ассистентом Стефана, а затем становится приват-доцентом Венского университета.

В 1869 г. Больцман стал профессором теоретической физики в университете Граца, где он с небольшим перерывом проработал до 1890 г. К этому периоду относится расцвет творческой деятельности ученого. В 1866—1872 гг. он проводит важнейшие исследования по кинетической теории. Ему принадлежит обобщение распределения Максвелла на случай, когда на газ действуют внешние силы (знаменитое «распределение Больцмана»). Больцман предложил новый вывод распределения молекул по скоростям, который не зависел от характера взаимодействия между молекулами. В 1872 г. ученый опубликовал работу, содержащую доказательство так называемой «Н-теоремы», утвержда-

давшей, что средний логарифм распределения не может возрастать со временем. Там же было записано кинетическое уравнение для идеального газа. В 1877 г. Больцман, доказав пропорциональность энтропии и H -функции, установил связь между статистической теорией и термодинамикой. Он ввел в физику эргодическую гипотезу и исследовал роль флуктуаций в физических процессах. Исследования Больцмана заложили основу термодинамики необратимых процессов.

Больцман не ограничивался исследованиями по статистике и термодинамике. Он много занимался задачами электромагнетизма и был активным пропагандистом теории Максвелла. Следует отметить, что Больцман был не только выдающимся теоретиком, но и талантливым экспериментатором. Он на опыте изучил диэлектрические постоянные различных веществ, в том числе газов, и подтвердил выводы Максвелла о связи между показателем преломления и диэлектрической постоянной вещества. Занимался Больцман и явлением поляризации диэлектриков. Среди его работ можно найти исследования, посвященные теории термоэлектричества, диамагнетизма, эффекта Холла, электро- и магнитострикции и других явлений, относящихся к электромагнетизму.

Несколько работ Больцмана посвящено теории упругого последствия, капиллярным явлениям, теплоемкости газов. Особое значение имело теоретическое доказательство закона теплового излучения, получившего впоследствии название закона Стефана—Больцмана, данное Больцманом в 1884 г. (в 1879 г. Й. Стефаном была экспериментально установлена пропорциональность интегральной испускательной способности черного тела четвертой степени абсолютной температуры). Г. А. Лоренц назвал эту работу Больцмана «перлом физики».

В 1890 г. Больцман переезжает из Граца в Мюнхен, где занимает кафедру теоретической физики (до 1894 г.). Затем следует переход в Венский, а затем в Лейпцигский университет. В последние годы жизни Больцман читал лекции по физике в своей alma mater.

Больцман был членом многих научных обществ, в том числе членом-корреспондентом Петербургской АН.

Жизнь Больцмана оборвалась трагически. Он покончил с собой 5 сентября 1906 г.

Значение работ Больцмана по физической статистике выходит за рамки физики. Установление связи между вторым началом термодинамики и теорией вероятностей указано на несостоятельность гипотезы о «тепловой смерти» Вселенной. На протяжении всей жизни ученый отстаивал идеи атомизма от нападок «энергетиков» (Э. Маха, В. Оствальда, П. Дюгема и др.). Он много занимался вопросами теории познания. В. И. Ленин в книге «Материализм и эмпириокритицизм» писал: «Из немецких физиков систематически боролся против махистского течения умерший в 1906 году Людвиг Больцман... увлечению новыми гносеологическими догмами он противопоставлял простое и ясное све-

дение механизма к солипсизму... Больцман, конечно, боится называть себя материалистом и даже специально оговаривается, что он вовсе не против бытия божия. Но его теория познания по существу дела материалистическая, и выражает она ... мнение большинства естествоиспытателей»*.

Большая работа Больцмана, в которой был показан статистический характер второго начала термодинамики, была опубликована в 1877 г. в трудах Венской Академии наук. Позднее ученый подготовил краткий реферат этой статьи, опубликованный в издании «Успехи физики в 1877 г.» (Берлин, 1882), где сжато изложил суть своего подхода к проблеме.

О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии

В этой статье автор¹ прежде всего решает следующую задачу: «Из отношений между числами различных распределений состояний рассчитать их вероятности». В качестве исследуемого тела в первой части берется самое простое, а именно газ, заключенный между твердыми, абсолютно упругими стенками, молекулы которого представляют собой жесткие, абсолютно упругие шары (или силовые центры, которые действуют друг на друга по некоторому произвольно выбранному закону, если их взаимное расстояние становится меньше некоторой произвольно заданной величины).

Далее в первой главе предполагается, что каждая молекула способна обладать определенным конечным числом скоростей, к примеру

$$0, 1/q, 2/q, \dots, p/q,$$

и что в результате столкновений различные молекулы могут получить только те скорости, которые находятся среди приведенных выше. Полагая p и q произвольными целыми числами, которые могут принимать и бесконечные значения, очевидно, можно отождествить эту задачу с действительно возникающими в теории. Задача еще более упрощается, если вместо скоростей ввести живые силы молекул с ограничением, аналогичным вышеупомянутому, что все возможные живые силы содержатся в следующей арифметической прогрессии: $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, p\epsilon$. Наибольшая живая сила $p\epsilon$ обозначается через P . Число молекул принимается равным n .

Г-н Больцман отыскивает все комбинации, возможные при распределении $p+1$ живых сил между n молекулами, и устанавливает, сколько этих комбинаций соответствует каждому из рас-

* Ленин В. И. Полн. собр. соч. Т. 18. С. 304.

пределений состояний. Тогда последнее число позволяет определить вероятность соответствующего распределения состояний (кратко называемую вероятностью распределения). Для всех допустимых распределений выполняется условие, что полная сумма живых сил всегда одна и та же, т. е. приблизительно равна $\lambda \epsilon = L$. Каждое отдельное возможное распределение называется *комплексией*. Ставится вопрос о числе B комплексий, в которых ω_0 молекул могут иметь живую силу, равную нулю, ω_1 молекул — живую силу ϵ и т. д., ω_p молекул — живую силу $p\epsilon$. Это число B определяет вероятность одного из распределений состояний такого рода, так как число B , разделенное на число всех возможных комплексий, дает вероятность этого распределения состояний. B представляет собой не что иное, как число перестановок из элементов распределения состояний, поэтому будет называться *перестановочностью* соответствующего распределения состояний. Если, например, имеется семь молекул, то $p = 7$, и, далее, пусть $\lambda = 7$, так что $L = 7\epsilon$ и $P = 7\epsilon$, тогда возможно 15 распределений состояний такого рода, что живые силы семи молекул имеют одно из восьми значений $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots, 7\epsilon$ и что сумма всех живых сил равна 7ϵ . Одно из этих распределений такое, что шесть молекул имеют живую силу 0 и одна молекула имеет живую силу 7ϵ ; так как имеется семь молекул, то здесь получается семь вариантов, соответствующих одному и тому же распределению состояний. Число B комплексий, приходящихся на долю последнего, таким образом, равно 7 . Наибольшее число перестановок и, следовательно, комплексий возможно для такого состояния, при котором три молекулы имеют живую силу, равную 0 , две молекулы — живую силу 1 , одна молекула — живую силу 2 и одна молекула — живую силу 3 . Для него $B = 420$.

Смысл величины, названной «вероятностью распределения», можно пояснить следующим способом (который будет широко использоваться в дальнейшем). Пусть в урну положено бесконечно много листков; на каждом листке написано одно из чисел $0, 1$ и 7 , причем каждое число имеется на одинаково большом числе листков. Вероятность того, что будет вытянуто какое-либо из этих чисел, таким образом, одинакова для всех чисел. Теперь вынимается семь листков и этим определяется распределение состояний: *первая* молекула наделяется живой силой, которая равна ϵ , умноженному на число, записанное на листке, вынутом первым, аналогично для второй молекулы и т. д. Все семерки, полученные таким образом, для которых сумма живых сил не равна 7ϵ , выкидываются. Число оставшихся семерок все еще будет бесконечно большим. Семерки, для которых имеет место одно и то же распределение состояний (они различаются только способом распределения одних и тех же живых сил между молекулами), можно объединить в группы. Число семерок, находящихся в этих группах, ведет себя тогда как фигурирующее в вышеприведенном примере число перестановок B , потому что каждое число вынимается с одинаковой вероятностью.

Сумма числа перестановок обозначается J ; $B/J=W$ представляет собой вероятность распределения. Для наименее вероятнейшего распределения состояний B максимально.

Если теперь w_0 молекул могут иметь живую силу 0, w_1 молекул — живую силу ϵ и т. д., то должно быть

$$w_0 + w_1 + \dots + w_p = n, \quad (1)$$

$$w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \dots + pw_p = \lambda, \quad (2)$$

первое — потому, что полное число молекул равно n , второе — потому, что сумма всех живых сил должна быть равной $L = \lambda\epsilon$. Число возможных перестановок среди n молекул с одним и тем же распределением живых сил поэтому равно

$$B = \frac{n!}{(w_0)!(w_1)! \dots}$$

Максимум достигается, когда знаменатель или его логарифм является минимальным; следовательно, можно написать, что минимальным является выражение

$$\lg \Gamma(w_0 + 1) + \lg \Gamma(w_1 + 1) + \dots, \quad (3)$$

если допустить также и дробные значения w_0, w_1, \dots . Условие минимума получается, если к (3) добавить левые части (1) и (2) — первую, умноженную на постоянную h , вторую — на постоянную k , а затем положить равным нулю частные производные по w_0, w_1 и т. д. Отсюда получается

$$\frac{\partial \lg \Gamma(w_1 + 1)}{\partial w_1} - \frac{\partial \lg \Gamma(w_0 + 1)}{\partial w_0} = \frac{\partial \lg \Gamma(w_2 + 1)}{\partial w_2} - \frac{\partial \lg \Gamma(w_1 + 1)}{\partial w_1} = \dots \text{ и т. д.}$$

Вместо этого решения устанавливается приближенная формула, которая справедлива, если w_0 и т. д. являются очень большими числами. Из этой приближенной формулы получается

$$\frac{w_1}{w_0} = \frac{w_2}{w_1} = \frac{w_3}{w_2} = \frac{w_4}{w_3} = \dots,$$

так что

$$w_1 = w_0 x; \quad w_2 = w_0 x^2; \quad \dots$$

Значение x получается из условий (1) и (2). Подставляя в них значения w_1 и т. д., получаем после их деления уравнение

$$(pn - \lambda)x^{p+2} - (pn + n - \lambda)x^{p+1} + (n + \lambda)x - \lambda = 0. \quad (4)$$

Действительных корней (а имеют смысл только одни такие) это уравнение имеет только три. Два корня, равные единице, не имеют смысла, а третий же имеет и для очень больших p равен

$$x = \lambda / (n + \lambda). \quad (5)$$

Полученные результаты применяются к числовым примерам, на которых показывается применимость приближенных решений (4)

и (5). Использование приближение исходит из того, что вместо (w) ! подставляется величина

$$\sqrt{2\pi} (w/e)^w.$$

Для того чтобы эти результаты можно было распространить на задачи теории теплоты, г-н Больцман прежде всего позволяет живым силам пробегать непрерывный ряд значений. Для этого предполагается, что в урне находится очень много листков, на которых записаны живые силы между 0 и ϵ , где ϵ очень мало. Столь же много листков с живыми силами между ϵ и 2ϵ и т. д. Как и ранее, из урны вынимается по листку для каждой из n молекул. И таким способом снова получают различные комплекции. В них w_0 молекул имеют живую силу между 0 и ϵ , w_1 молекул — живую силу между ϵ и 2ϵ и т. д. Тем самым живые силы элементов отдельных групп полагаются равными друг другу. Величины w_0 , w_1 и т. д. рассматриваются как малые величины порядка ϵ , и полагается

$$w_0 = \epsilon f(0); w_1 = \epsilon f(\epsilon); w_2 = \epsilon f(2\epsilon) \text{ и т. д.}$$

Условиями [накладываемыми на значения w_1, w_2, \dots] являются

$$n = w_0 + w_1 + \dots, \quad (6)$$

$$L = \epsilon w_1 + 2\epsilon w_2 + \dots \quad (7)$$

Снова, как и в предыдущей задаче, отыскивается вероятность одного определенного распределения состояний. Как и ранее, она равна

$$n! / w_0! w_1! \dots$$

Точно так же далее отыскивается наименее вероятное распределение состояний, которое одновременно оказывается состоянием теплового равновесия. При этом должно быть минимальным $w_0! w_1! \dots$ или вместо этого выражения величина

$$M' = \epsilon \{ f(0) \lg f(0) + f(\epsilon) \lg f(\epsilon) + f(2\epsilon) \lg f(2\epsilon) + \dots \},$$

которая, если написать dx вместо очень малых ϵ , переходит в

$$M' = \int_0^{\infty} f(x) \lg f(x) dx.$$

Уравнения (6) и (7) в этом случае можно представить как интегралы. M' будет минимальным при условиях (6) и (7), если $f(x) = Ce^{-hx}$.

Отсюда следует, что при тепловом равновесии вероятность того, что живая сила некоторой молекулы лежит между x и $x+dx$, равна $f(x)dx = Ce^{-hx}dx$. Следовательно, вероятность того, что скорость лежит между w и $w+dw$, равна $C \exp\left(-h \frac{mw^2}{2}\right) m w dw$. Это значение верно для упругих шаров;

чтобы получить правильное распределение для упругих шаров, надо взять другой вид распределения листков в урне.

Вместо живых сил предполагаются определенными компонентами скорости u , v , w . Они записываются на листках. Число листков, для которых u лежит между 0 и ϵ , v — между 0 и ξ , w — между 0 и η , должно быть одинаковым или вообще одинаково число листков, для которых u , v , w лежат между границами u и $u + \epsilon$, v и $v + \xi$, w и $w + \eta$. Далее поступают, как и раньше.

Для наивероятнейшего распределения состояний минимальным должно быть

$$\Omega = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) \lg f(u, v, w) dudvdw. \quad (8)$$

Эта величина называется мерой перестановочности. При этом выполняются условия:

число молекул

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(u, v, w) dudvdw,$$

живая сила

$$L = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (u^2 + v^2 + w^2) f(u, v, w) dudvdw.$$

Это те же условия, из которых автор ранее вывел постоянные теплового равновесия, из чего был сделан вывод, что наивероятнейшее состояние и состояние теплового равновесия идентичны.

Автор подробно обосновывает, почему в урне должно иметь место именно выбранное распределение листков.

Полученные результаты распространяются, наконец, далее на случай, в котором молекулы предполагаются многоатомными и подверженными действию внешних сил. Утверждается, что эти молекулы больше не задаются с помощью их трех пространственных координат, а в общем случае — с помощью r однозначно определенных обобщенных координат p_1, p_2, \dots, p_r . Далее, в наличии могут иметься различные сорта молекул, что будет обозначаться верхними индексами p, p', p'' до p^r . Кроме того, вследствие сохранения энергии необходимо знать импульсы молекул с q_1, q_2, \dots, q_r до $q_1^{(r)}, q_2^{(r)}, \dots, q_r^{(r)}$. Под этими импульсами понимаются величины $c_1 \frac{dl}{dp_1}$ и т. д., где l — полная живая сила молекулы, \dot{p}_1 — производная p_1 по времени, а c_1 — некоторая произвольная постоянная. Для $r+1$ сортов газа берутся $r+1$ урн, в которых находятся, как и раньше, листки с написанными p и q . Затем посредством жеребьевки листков отыскивается наивероятнейшее распределение состояний. В результате получается, что минимумом должно быть следующее значение:

$$\Omega = -\left[\int \int \dots f(p_1, p_2, \dots, q_r) \lg f(p_1, p_2, \dots, q_r) dp_1 dp_2 \dots dq_r + \right. \\ \left. + \int \int \dots f'(p'_1, p'_2, \dots, q'_r) \lg f'(p'_1, p'_2, \dots, q'_r) dp'_1 dp'_2 \dots dq'_r + \dots \right]. \quad (9)$$

Функции f определяются именно с помощью этого условия минимума. Это же условие минимума автор ранее вывел для теплового равновесия.

В дальнейшем в своей работе г-н Больцман определяет, опираясь на простейшие предпосылки, условие максимума произведений $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_p$, где ω_0 и т. д. имеют тот же смысл, что и ранее.

В пятой главе обсуждается взаимность этого объяснения со вторым началом. Указывается, что между энтропией и мерой перестановочности (9) существует глубокая внутренняя связь, состоящая в том, что для обратимых состояний последняя величина прямо пропорциональна энтропии. <...>

Это выполняется прежде всего для обратимых состояний, потому что только для них имеет место тепловое равновесие. Однако для необратимых процессов мера перестановочности, так же как и энтропия, должна возрастать. <...>

Комментарий

Перевод с немецкого реферата работы Л. Больцмана выполнен И. С. Алексеевым. Он с незначительными сокращениями воспроизводится по изданию: Больцман Л. Избранные труды. М., 1984. Название работы на языке оригинала: Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht.

¹ Форма изложения от третьего лица объясняется тем, что это реферат оригинальной работы.

Литература

- [1] Собрание сочинений Л. Больцмана: Boltzmann L. Wissenschaftliche Abhandlungen. Bd. 1—3. Leipzig, 1909.
- [2] Больцман Л. Лекции по теории газов. М., 1956.
- [3] Больцман Л. Статьи и речи. М., 1970.
- [4] Broda E. Ludwig Boltzmann: Mensch, Physiker, Philosoph. Berlin, 1957.
- [5] Полак Л. С. Людвиг Больцман. М., 1987.
- [6] Спиридонов О. П. Л. Больцман. М., 1987.

Голин Г. М., Филонович С. Р.

Классики физической науки (с древнейших времен до начала XX в.): Справ. пособие. — М.: Высш. шк., 1989. — 576 с.: ил. ISBN 5-06-000058-3