

НАУЧНОЕ ТВОРЧЕСТВО ДЖ. ГИББСА

Д. Н. ЗУБАРЕВ

Великая научная заслуга Дж. Гиббса — распространение термодинамики на многофазные, многокомпонентные и гетерогенные системы, завершающее здание классической термодинамики, и создание новой науки — статистической механики. Современная наука немыслима без методов, разработанных Гиббсом, они проникли почти во все разделы теоретической физики, стимулировали сотни научных исследований, явились причиной создания целых новых отраслей науки и продолжают влиять на развитие научной мысли.

ГИББС — ОСНОВОПОЛОЖНИК ! ТЕРМОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В своем письме Американской академии искусств и наук по поводу присуждения ему премии имени Румфорда в 1881 г. Дж. Гиббс очень точно сформулировал основную идею своих термодинамических работ: «Ведущей идеей моей работы „О равновесии гетерогенных веществ“ было выявление роли энергии и энтропии в теории термодинамического равновесия. С помощью этих величин легко выразить общее условие равновесия, а его приложение к различным конкретным случаям сразу приводит нас к специальным, характеризующим их условиям. Мы получаем, таким образом, следствия из основных принципов термодинамики, скрытых в определениях энергии и энтропии, более простым путем, лучше приспособленным для решения задач, чем обычный метод, при котором детально рассматриваются отдельные части некоторого циклического процесса. Хотя мои результаты в значительной степени совпали с теми, которые были получены ранее другими методами, все же, поскольку я обнаружил такие факты, которые прежде были мне неизвестны или о которых я имел лишь очень смутное представление, мое убеждение в пригодности принятого мною метода заметно укрепилось»¹.

Разработанный Гиббсом метод термодинамических потенциалов обладает несравненно большей простотой и общностью, чем метод циклов Карно, который требует для каждой задачи рассмотрения своего вспомогательного обратимого циклического процесса. Данное Гиббсом применение метода термодинамических потенциалов к проблемам термодинамического равновесия гетерогенных систем, включая теорию фаз и поверхностных явлений, показывает его высокую эффективность для решения новых сложных задач. Именно метод термодинамических потенциалов Гиббса придал термодинамике ту современную форму, которую, как можно предполагать, она сохранит навсегда.

¹ Это очень интересное письмо Гиббса приведено полностью на с. 541 статьи У. И. Франкфурта в настоящем издании. Последняя фраза цитированного отрывка показывает исключительную скромность Гиббса.

В своей работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1875—1878) Гиббс, следуя дедуктивному методу, исходит из необходимых и достаточных условий равновесия изолированной от внешних воздействий термодинамической системы — условия максимума энтропии η по отношению ко всем возможным ее вариациям при постоянной внутренней энергии ϵ

$$(\delta\eta)_\epsilon \leq 0$$

(следствие второго закона термодинамики в форме Карно — Клаузиуса) или из эквивалентного ему условия минимума внутренней энергии по отношению к ее вариациям при постоянной энтропии

$$(\delta\epsilon)_\eta \geq 0.$$

В этих неравенствах знаки «меньше» (или «больше») соответствуют устойчивому равновесию, а знаки равенства — безразличному, или лабильному, равновесию.

Изменение энтропии характерно для специфических термических возмущений, не сводимых к механическим, случай же, когда энтропия η удерживается постоянной, обладает близкой аналогией с механикой. Вторая формулировка интересна тем, что она подобна принципу виртуальных работ Даламбера — Лагранжа в механике, который позволяет очень просто сформулировать условие равновесия механической системы со связями, причем внутренняя энергия ϵ аналогична потенциальной функции в аналитической механике. Дополнительное условие постоянства энтропии играет такую же роль в термодинамике, как наложенные связи в механике, поэтому теория термодинамического равновесия Гиббса очень похожа на теорию равновесия механических систем со связями. Это сходство теории Гиббса с аналитической механикой не случайно, последняя послужила Гиббсу образцом дедуктивной, хорошо разработанной и совершенной по форме физической теории.

Другая особенность термодинамических работ Гиббса — широкое применение вариационных принципов. Дальнейшее развитие теоретической физики пошло по тому же пути и характеризуется углублением механических аналогий и широким применением вариационных принципов.

Постановка задачи о равновесии гетерогенных и многокомпонентных систем потребовала введения в термодинамику новых понятий, и в первую очередь важного понятия фазы термодинамической системы, т. е. совокупности гомогенных (однородных) частей гетерогенной системы, одинаковых по всем физическим и химическим свойствам независимо от количества вещества и отделенных друг от друга разделяющими поверхностями. Фаза может быть охарактеризована ее энтропией или внутренней энергией, зависящими лишь от ее свойств и состояния. Вещества, из которых состоит система, являются ее независимыми составными частями — компонентами, они могут переходить из одной фазы в другую путем обратимого процесса. Введение четко определенных понятий фазы и компонента принадлежит целиком Гиббсу и является основой его термодинамики.

Общий критерий термодинамического равновесия Гиббс использует для получения условий равновесия гетерогенной системы, состоящей из m

соприкасающихся гомогенных масс, содержащих n компонентов m_1, \dots, m_n , которые могут находиться в m различных фазах. При этом предполагается, что можно пренебречь влиянием внешних сил и поверхностных явлений. Средняя энергия каждой фазы может меняться не только за счет изменения ее энтропии η и объема v , но и за счет изменения масс ее компонентов, т. е.

$$d\varepsilon = td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_n dm_n,$$

где t — абсолютная температура, p — давление, μ_1, \dots, μ_n — частные производные ε по m_1, \dots, m_n , по современной терминологии — химические потенциалы (Гиббс называет их просто потенциалами).

Если система содержит несколько фаз, то подобное уравнение составляется для каждой фазы, а соответствующие ей величины Гиббс отмечает штрихами сверху: $\varepsilon', \varepsilon'', \mu_i', \mu_i''$. Химический потенциал имеет простой физический смысл работы, которую нужно затратить, чтобы увеличить массу данного компонента системы в данной фазе на единицу при условиях постоянства энтропии и объема системы и массы других компонентов в этой фазе. Введение понятия химического потенциала является крупной заслугой Гиббса. Без этого едва ли было возможно создание теории химического равновесия.

Применяя общий критерий равновесия и метод множителей Лагранжа для учета дополнительных условий постоянства энтропии, объема и массы для каждого из компонентов, Гиббс получил условия термодинамического равновесия гетерогенной системы: равенство во всех фазах системы температуры, давления и химических потенциалов для каждого из компонентов. Если же химические потенциалы компонентов не равны, то вещество стремится переходить из фазы, где оно обладает более высоким химическим потенциалом, в ту фазу, где его химический потенциал ниже; таким образом, химический потенциал играет такую же роль для равновесия фаз многокомпонентных систем, как температура для теплового равновесия.

Простое условие, чтобы число независимых переменных не превышало числа уравнений для них, приводит Гиббса к формулировке правил фаз: число фаз, сосуществующих в равновесии, не может превосходить число независимых компонентов более чем на два. Максимальное число сосуществующих фаз достигается, когда число переменных равно числу уравнений, определяющих равновесие. Правило фаз Гиббса определяет число независимых переменных, которое можно изменять, не нарушая равновесия, т. е., по современной терминологии, число термодинамических степеней свободы системы. Оно справедливо, если фазы однородны во всем объеме и имеют достаточно большие размеры, так что можно пренебречь поверхностным натяжением, и если каждый компонент может беспрепятственно проходить через поверхность раздела фаз, т. е. если отсутствуют полупроницаемые перегородки. Правило фаз — крупное достижение Гиббса, одно из наиболее красивых следствий его теории термодинамического равновесия. Оно до настоящего времени служит основой физико-химического анализа сложных систем. Правило фаз послужило основой для классификации различных случаев химического равновесия. Оно развивалось голландскими учеными Розе-

бомом ² и Вант Гоффом ³, французским ученым Дюгемом ⁴, немецким ученым Вегшейдером ⁵, русским ученым Н. С. Курнаковым ⁶ и другими. При помощи правила фаз были открыты новые вещества и были определены условия, при которых они могут существовать ⁷.

Крупнейшим достижением Гиббса является разработка общей теории термодинамических потенциалов, или, по его терминологии, фундаментальных уравнений для любых термодинамических переменных. Гиббс называет фундаментальными такие уравнения, из которых все другие термодинамические соотношения могут быть получены дифференцированием. Например, внутренняя энергия ε как функция энтропии η , объема v и масс компонентов m_i есть фундаментальное уравнение, или, по современной терминологии, термодинамический потенциал как функция этих переменных. Энтропия η как функция внутренней энергии ε , объема v и масс m_i есть другое фундаментальное уравнение, или характеристическая функция, но ее не принято называть термодинамическим потенциалом. В состоянии термодинамического равновесия она не минимальна, а максимальна.

Гиббс вводит и другие удобные фундаментальные уравнения (термодинамические потенциалы):

$$\psi = \varepsilon - t\eta$$

как функцию переменных t, v, m_i ,

$$\chi = \varepsilon + pv$$

как функцию переменных η, p, m_i и, наконец,

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv$$

как функцию t, p, m_i .

По современной терминологии ψ — энергия Гельмгольца или свободная энергия ⁸, χ — энтальпия (иногда называемая также тепловой функцией Гиббса или теплосодержанием), ζ — энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (иногда ζ называют свободной энтальпией). Последний потенциал особенно удобен, так как для однокомпонентной гомогенной системы он пропорционален массе $\zeta = \mu m$.

Каждый из термодинамических потенциалов зависит от своих естественных, независимых термодинамических переменных и удобен для рассмотрения соответствующих термодинамических процессов, например ψ для изотермических процессов, а ζ для процессов с переменной массой и с химическими реакциями. Использование термодинамических потенциалов —

² *Rozeboom H. W. B.* Die heterogenen Gleichgewichte. Vieweg, Braunschweig, 1901.

³ *Вант Гофф Л. Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.

⁴ *Duhem P.* — Ztschr. phys. Chem., 1891, 8, S. 337—339; 1891, 8, S. 367—382.

⁵ *Wegscheider R.* — Ztschr. phys. Chem., 1903, 43, S. 92; 1903, 45, S. 496; 1903, 43, S. 741.

⁶ *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ. — Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1.

⁷ См. лит., цит. на с. 517 этой книги.

⁸ Гельмгольц широко использовал эту термодинамическую функцию, хотя ввел ее лишь в 1882 г., т. е. позднее, чем Гиббс и Массье (см. примеч. на с. 91 и 516). Современные обозначения для термодинамических потенциалов см. на с. 510 этой книги.

основа всех расчетов в современной термодинамике. В феноменологической термодинамике они находятся из эксперимента, и лишь статистическая механика Гиббса дает методы для их теоретического расчета.

Условия термодинамического равновесия гетерогенных систем можно формулировать с помощью любого из термодинамических потенциалов ψ , χ , ζ , как это сделано выше для ϵ и η . Например,

$$(\delta\psi)_t \geq 0 \text{ или } (\delta\zeta)_{t,p} \geq 0,$$

где индексы t и p указывают, что постоянными удерживаются температура t или давление p и температура t . Функции ψ и ζ , так же как и ϵ , аналогичны силовым функциям механики, а условие термодинамического равновесия — условиям механического равновесия системы со связями.

Метод термодинамических потенциалов позволяет не только найти условия термодинамического равновесия, но и исследовать устойчивость равновесия гомогенных и гетерогенных систем относительно непрерывных изменений фазы и определить границы устойчивости. Эти задачи сводятся к математической задаче исследования условий положительной определенности квадратичных форм приращений термодинамических потенциалов, порожденных малыми приращениями термодинамических параметров.

Применение критерия устойчивости к гомогенной фазе сразу приводит к условию положительности теплоемкости и возрастания давления с температурой. Для случая нескольких фаз и компонентов это приводит к более сложным условиям, вытекающим из условия положительности квадратичных форм.

Еще в первых термодинамических работах Гиббса «Графические методы в термодинамике жидкостей» (1873) и «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» (1873) были разработаны удобные и наглядные диаграммные методы представления термодинамических соотношений на плоскости и в пространстве термодинамических переменных. Если объем, энтропию и энергию заданного количества вещества рассматривать как прямоугольные координаты v , η , ϵ , то уравнению $\epsilon = \epsilon(\eta, v)$ соответствует поверхность в пространстве v , η , ϵ . Любое другое фундаментальное уравнение приводит к аналогичному геометрическому построению.

В работе «О равновесии гетерогенных веществ» геометрические методы представления термодинамических потенциалов применены к общему случаю многофазной и многокомпонентной системы, где они чрезвычайно полезны.

Особенно удобны методы геометрического представления в теории фазовых превращений. С помощью этих методов, пользуясь термодинамическим потенциалом $\zeta = \zeta(t, p, m_1, m_2, m_3)$, Гиббс исследует поверхности и кривые, для которых состав тела изменяется при неизменных температуре и давлении. Это приводит к установлению существования критического состояния, при котором исчезает различие в двух сосуществующих фазах. Соответствующую фазу Гиббс называет критической и изучает условия сосуществования критических фаз и их устойчивости.

Гиббсом разработан очень наглядный метод графического изображения тройных систем с помощью треугольников. При этом массу системы удобно

принять за единицу, так чтобы масса каждого из компонентов равнялась его концентрации. В подобных диаграммах вершины треугольника представляют чистые вещества, точки на сторонах треугольника — двухкомпонентные системы, а точки внутри — трехкомпонентные системы. Подобный метод графического изображения Гиббса развивался далее Розебомом, предложившим наиболее удобную диаграмму⁹.

Гиббсу удается также установить условие равновесия гетерогенных масс, находящихся в поле тяжести, сняв принятое ранее ограничение. Для этого предполагается, что масса заключена в неподвижную оболочку, непроницаемую для вещества и тепла. В состоянии равновесия в этом случае химические потенциалы уже не будут постоянными, а зависят от высоты (сумма химического и гравитационного потенциала остается постоянной).

Применение общего условия термодинамического равновесия Гиббса к веществам, разделенным перегородкой, проницаемой для одного и непроницаемой для другого вещества (полупроницаемая перегородка), показывает, что равновесие достигается при определенной разности давлений, называемой осмотическим давлением. Его легко оценить для разбавленных растворов.

В качестве простого примера Гиббс вычисляет фундаментальные уравнения для идеальных газов и газовых смесей. При вычислении термодинамических функций для смеси газов появляется член, который не зависит от природы смешиваемых компонентов, а лишь от их относительных концентраций. Подобных членов нет при смешении одинаковых газов. Гиббс не считает это парадоксом, так как справедливо полагает, что смесь одинаковых газов принципиально отлична от смеси различных газов, но все же, по его мнению, остается замечательный факт, что возрастание энтропии газов, вызванное их смешением, не зависит от их природы. Действительно, с чисто термодинамической точки зрения это кажется неясным. В дальнейшем парадоксом Гиббса стали называть отсутствие непрерывного перехода от смешения различных к смешению тождественных газов. В действительности этот вопрос, по существу, разъяснен еще Гиббсом. Обратимое разделение и смешение различных газов можно осуществить с помощью полупроницаемых перегородок. При этом оказывается, что энтропия смеси равна сумме энтропий ее компонентов, если каждый компонент имеет объем, равный объему смеси, и соответствующее ей парциальное давление. Если же энтропия возрастает необратимым образом при удалении перегородки между двумя различными газами одинаковой температуры и давления в результате диффузии, то энтропия смеси не равна сумме энтропии компонентов, и появляется дополнительный член — энтропия смешения, зависящая от числа молекул, но не от их свойств — это тот самый дополнительный член, о котором говорилось выше. Отсюда и вытекает так называемый парадокс Гиббса, так как формула для изменения энтропии при необратимом смешении различных газов не допускает непрерывного предельного перехода к результату для тождественных газов.

⁹ См. лит., цит. на с. 518.

Однако это и не удивительно, так как в этом случае энтропия возрастает в результате необратимого процесса. В случае же тождественных газов подобный необратимый процесс будет отсутствовать, процесс «самодиффузии» газа не связан с увеличением энтропии и микроскопически никак не проявляется (см. подробное обсуждение парадокса Гиббса¹⁰).

При формальном вычислении энтропии и свободной энергии газа в них возникают члены, не пропорциональные объему V типа $V \ln V$, что приводит к неаддитивности энтропии. В действительности подобных членов не должно быть, и они удаляются выбором константы интегрирования. В гиббсовской статистической механике (см. след. разд.) подобные члены не возникают, так как энтропия (и свободная энергия) определены через фазовый объем частиц с учетом неразличимости молекул (родовые фазы), а в квантовой статистической механике отсутствие подобных членов гарантируется исходным свойством неразличимости молекул относительно квантовых состояний системы. Неаддитивность энтропии, связанную с ее неправильным определением, иногда без достаточных оснований также называют парадоксом Гиббса.

Термодинамическое равновесие газовых смесей, способных к химической реакции, очень просто включается в общую схему Гиббса. Для этого нужно лишь учесть в качестве уравнений связи при экстремуме какого-либо из термодинамических потенциалов дополнительно уравнения баланса вещества при химической реакции (уравнения химической реакции). Таким образом, Гиббс является создателем общей теории химического равновесия. В случае гомогенной реакции в газовой фазе условия термодинамического равновесия вместе с законом действующих масс приводят к связи между парциальными давлениями (или летучестями) исходных и конечных продуктов реакции и константой химического равновесия, зависящей от температуры. Исследования Гиббса были продолжены Вант Гоффом, Планком, Нернстом¹¹. Вант Гофф установил связь между производной константы химического равновесия по температуре и тепловым эффектом реакции. Планк вывел аналогичное соотношение для производной по давлению. Еще важнее, что термодинамические (и статистические) исследования Планка, развивавшие далее идеи Гиббса, толкнули Планка на открытие квантования энергии¹² и дали начало новой эре квантовой физики. Исследования Гиббса оказали большое влияние на Нернста, о чем он писал в своих воспоминаниях, опубликованных в 1939 г. в связи со 100-летним юбилеем со дня рождения Гиббса. Нернст применил метод Гиббса в теории диссоциации и вывел закон распределения концентрации для диссоциированных веществ. Исходя из теории химического равновесия, Нернст в 1906 г. установил свою знаменитую тепловую теорему об универсальном поведении энтропии при стремлении температуры к абсолютному нулю: обращения в нуль ее производных по парамет-

¹⁰ *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 103—108; *Лоренц Г. А.* Лекции по термодинамике. М.; Л.: Гостехиздат, 1941, с. 103—106.

¹¹ *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971, гл. 5.

¹² *Планк М.* Научная автобиография.— Избр. тр. М.: Наука, 1975, с. 649—663.

рам и возможность принять ее предельное значение при абсолютном нуле за нуль.

До Гиббса теория упругости была предметом механического, но не термодинамического исследования. Гиббс впервые применил к упругим телам термодинамические методы и рассмотрел условия их термодинамического равновесия с жидкостью, когда они находятся в напряженном состоянии. Он учел, что в этом случае изменение внутренней энергии, связанное с работой твердого тела, будет определяться тензорами напряжений и бесконечно малых деформаций, а остальные члены в основном термодинамическом уравнении останутся прежними. Это дало возможность учесть изменения температуры при деформации, т. е. заложить основу теории термоупругости.

Метод Гиббса позволил очень просто учесть возможность поглощения жидкости твердыми телами: для этого в основное уравнение для приращения внутренней энергии твердого тела нужно лишь добавить члены $\mu_a d\Gamma_a$, где μ_a — химический потенциал поглощаемого вещества, а $d\Gamma_a$ — количество жидкого компонента в элементе твердого тела.

Теория капиллярности — один из самых ярких и оригинальных разделов термодинамики Гиббса. Поверхностный слой имеет очень малую, но конечную толщину. Трудность состоит в том, что для применения термодинамики к поверхностному слою его нужно отделить от объемных фаз как самостоятельную подсистему. Гиббс решает эту задачу с помощью введения одной разделяющей поверхности, которая делит реальную систему двух фаз на совокупность двух фаз с четкой границей раздела. Этой границе приписываются избытки энергии, энтропии и масс компонентов, которые относятся к поверхностной фазе. Вариация внутренней энергии будет зависеть от изменения формы поверхности. Если выбрать разделяющую поверхность так, чтобы изменение энергии не зависело от кривизны поверхности (эту поверхность Гиббс называет поверхностью натяжения), то вариация внутренней энергии поверхностного слоя принимает особенно простой вид

$$d\varepsilon^s = td\eta^s + \sigma dS + \mu_1 dm_1^s + \mu_2 dm_2^s + \dots,$$

где S — площадь поверхности, σ — поверхностное натяжение, m_i^s — избыток массы i -го компонента в поверхностном слое.

Это уравнение дает основание для введения поверхностной фазы и является основой всей гиббсовской теории поверхностных явлений и капиллярности. Оно же позволяет учесть явление адсорбции компонентов на поверхности, определяемое отнесенными к единице площади поверхности величинами $\Gamma_i = m_i^s/S$. Для этого нужно ввести поверхностные плотности энергии и энтропии $\varepsilon_s = \varepsilon^s/S$, $\eta_s = \eta^s/S$. Тогда получим уравнение

$$d\sigma = -\eta_s dt - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \dots,$$

которое называется адсорбционным уравнением Гиббса.

Гиббс показывает, что для устойчивости поверхности разрыва необходимо, чтобы ее натяжение σ было не больше натяжения любой другой поверхности, которая может существовать при тех же t и μ_i . Кроме того, поверхностное натяжение должно быть положительным. Гиббс получает и другие условия устойчивости поверхности раздела двух фаз по отношению к образова-

нию новых фаз вблизи поверхностей разрыва, исследует тепловые и механические соотношения при растяжении поверхности разрыва.

Важное значение имеет развитая Гиббсом термодинамика жидких пленок, толщина которых велика по сравнению с толщиной переходного слоя («толстые» пленки). Он объяснил явления их упругости, влияние кривизны, адсорбцию в пленках. Позднее метод Гиббса был обобщен также на тонкие пленки, сравнимые с толщиной поверхностного слоя (Ленгмюр, Адам).

Гиббс не ограничивается чисто термодинамическим рассмотрением пленок. Он показал, что возможно возникновение неполного термодинамического равновесия в пленке, когда она успевает приспособиться к изменению внешних условий.

Еще одна область, где Гиббс проложил новые пути, — образование новых фаз внутри жидкости или газа. Он дал объяснение фазовых переходов жидкость—пар и пар—жидкость образованием в них зародышей новой фазы — пузырьков пара или капель жидкости. Сферический зародыш новой фазы объема $v'' = \frac{4}{3}\pi r^3$ находится в равновесии с окружающей средой исходной фазы, когда его радиус достигает критического значения $r = 2\sigma/(p'' - p')$, где p'' и p' — давления в фазах при одинаковых температурах и химических потенциалах. Зародыши большего размера неустойчивы. Работа, необходимая для образования зародыша, есть разность работы, затраченной на образование его поверхности, σS и энергии, освобождающейся при образовании внутренней массы, $(p'' - p')v''$ и равна

$$W = 16\pi\sigma^3/3 (p'' - p')^2.$$

Она всегда положительна, поэтому фаза устойчива. Эта устойчивость очень велика для малых разностей давления, но быстро уменьшается при возрастании этой разности.

Знание W позволяет вычислить вероятность образования зародышей новой фазы критического размера. Если размер зародыша больше критического и фаза находится в метастабильном состоянии, которое определяется степенью перегрева или переохлаждения системы, то зародыши начинают расти, и образуется новая фаза. Дальнейшее развитие гиббсовской теории поверхностных явлений с учетом конечной толщины поверхностного слоя было дано Е. Гуггенгеймом и А. И. Русановым¹³.

Метод Гиббса полностью применим к электролитам. Для этого в общем условии термодинамического равновесия следует учесть приращение электростатической энергии при условии равенства нулю электрического поля внутри проводника. На современном языке это означает замену химических потенциалов электрохимическими (это понятие ввел позднее Гуггенгейм). Почти одновременно с Гиббсом в 1887 г. С. Аррениус экспериментально подтвердил гипотезу об электролитической диссоциации и объяснил свойства электролитов, поэтому Гиббс и Аррениус являются создателями электрохимии.

¹³ См. лит., цит. на с. 522—523.

Естественной областью для применения гиббсовской термодинамики являются электрические цепи, содержащие электролиты: они гетерогенны и состоят из нескольких открытых фаз.

В конце своего замечательного исследования в одном небольшом разделе Гиббс предлагает термодинамическую теорию идеального электрохимического прибора. Он показывает, что необходимо учитывать эффекты, связанные с подводом тепла и изменением энтропии. В настоящее время изучены многочисленные электрохимические системы, и электрохимия превратилась в обширную область науки ¹⁴.

Метод Гиббса указал ясный путь дальнейшего обобщения термодинамики для различных сред: диэлектриков, магнетиков, сверхпроводников. Особенно важным оказалось обобщение ее (и статистической механики Гиббса) на теорию равновесия электромагнитного поля и вещества, так как это привело к созданию квантовой механики, без которой оказалось невозможным объяснить термодинамическое равновесие излучения и вещества.

В термодинамических работах Гиббса более всего поражает, что ему удалось из малого числа простых посылок — первого и второго закона термодинамики в форме линейного дифференциального соотношения для приращения внутренней энергии и условия максимума энтропии, лишь с помощью учета различных дополнительных условий дедуктивно построить все здание термодинамики гетерогенных веществ. Это показывает большую эвристическую силу и простоту его метода, который хотя и не сразу был понят современниками (это требовало хорошей математической подготовки), но впоследствии был полностью оценен и принят всеми работающими в области термодинамики.

Максвелл охарактеризовал термодинамику как науку с надежным основанием, ясными определениями и четкими границами. Эти слова Максвелла Гиббс вспомнил в некрологе, посвященном Клаузиусу, как характеристику его термодинамических работ ¹⁵. Максвелловская характеристика термодинамики может быть целиком отнесена к термодинамическим работам самого Гиббса, и в этом причина их непреходящего значения для последующих поколений.

Прекрасная характеристика значения термодинамических работ Гиббса была дана американским физикохимиком Ф. Доннаном:

«В истории науки часто случалось, что в период ее бурного развития или окончания такого периода являлся гениальный человек, сочетавший глубокую интуицию с высшей степенью логического мышления, и дарил миру точно сформулированный и далеко идущий синтез научных принципов. Мы находим первый великий физический синтез такого рода в законах движения и теории всеобщего тяготения, данных Ньютоном в XVII столетии. Кульминацией дальнейшего изучения законов движения и равновесия материальных тел была замечательная и точная формулировка их в XVIII и в начале XIX столетий Лагранжем и Гамильтоном.

¹⁴ См. лит., цит. на с. 525.

¹⁵ The collected works of J. Willard Gibbs: In two volumes. N. Y. etc.: Longmans, Green and Co, 1928, v. 2, pt. 2, p. 261—267.

При попытке проследить историю термодинамики мы видим сходный путь развития: великий шаг Карно, постепенное признание принципа сохранения энергии, формулировка второго закона Клаузиусом и Кельвином и, наконец, замечательная, всеобъемлющая и обобщающая теория Вилларда Гиббса, труды которого имеют такое же значение для термодинамики, как труды Лагранжа и Гамильтона для механики. Удивительная способность к глубокому анализу и широким обобщениям ставит Гиббса в его области на одну ступень с этими учеными»¹⁶.

ГИББС — ОСНОВОПОЛОЖНИК СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Статистическая механика столь же тесно связана с именем Гиббса, как теория электромагнитного поля с именем Максвелла. Поразительно, как Гиббсу удалось создать столь совершенную теорию, что она сохранила свои основные черты вплоть до настоящего времени. Его «Основные принципы статистической механики» (1902) нисколько не устарели, и знакомство с ними необходимо каждому, кто хочет глубоко изучить основы статистической механики. Покажем на ряде примеров, какое глубокое влияние оказали идеи Гиббса на дальнейшее развитие статистической механики.

При построении статистической механики образцом совершенной теории Гиббсу послужила аналитическая механика, достигшая к тому времени высокого уровня развития. Влияние аналитической механики ощущалось уже в термодинамических работах Гиббса, где термодинамические потенциалы можно рассматривать как обобщение механических потенциалов сил, а теорию термодинамического равновесия — как обобщение теории равновесия механических систем со связями. В статистической механике Гиббса влияние аналитической механики еще сильнее. В ней рассматриваются системы произвольного числа взаимодействующих частиц, которые описываются уравнениями механики в той форме, которую им придал Гамильтон. В этом случае за независимые переменные принимаются обобщенные координаты и обобщенные импульсы всех частиц (фазовые переменные). Объем в пространстве координат и импульсов всех частиц (т. е. фазовый объем) не изменяется при движении системы по фазовой траектории. Эта теорема была доказана в 1838 г. французским математиком Лиувиллем¹⁷.

Для того чтобы перейти от механического, причинного, описания движения системы к вероятностному, статистическому, нужно ввести понятие статистического ансамбля — совокупности большого (в пределе бесконечного) числа копий данной механической системы, находящихся в одинаковых с макроскопической точки зрения внешних условиях. Это наиболее фундаментальное понятие, на котором основана вся статистическая механика Гиббса.

¹⁶ Цит. по кн.: Франкфурт У. И., Френк А. М. Джозайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964, с. 131.

¹⁷ Теорема Лиувилля получена им как побочный результат в статье *Liouville J.* — *J. Math.*, 1839, 3, p. 342. Он не подозревал, какую важную роль сыграет эта теорема для дальнейшего развития классической механики и при создании статистической механики. О теореме Лиувилля см.: Голдстейн Г. Классическая механика. М.: Наука, 1975; Синг Дж. Л. Классическая динамика. М.: Физматгиз, 1963, с. 342—347.

Оно было введено в 1871 г. Больцманом для системы с заданной полной энергией под названием эргодов, т. е. ансамблей с эргодическим распределением по состояниям¹⁸. По терминологии Гиббса, это микроканонический ансамбль. Однако понятие статистического ансамбля у Больцмана не получило дальнейшего развития, так как для задач кинетической теории газов, которыми он занимался, было достаточно более частного понятия статистического ансамбля, соответствующего распределению по координатам и импульсам отдельных молекул. Функции распределения, соответствующие такому ансамблю, удовлетворяют кинетическому уравнению Больцмана.

Сохранение фазового объема, а следовательно, и его бесконечно малого элемента, т. е. существование инвариантной меры в фазовом пространстве, позволило Гиббсу перейти к статистическому рассмотрению и ввести плотность вероятности распределения систем в фазовом пространстве для общего случая взаимодействующих частиц, а не только для газов. Для функции распределения систем в фазовом пространстве Гиббс выводит основное уравнение статистической механики, которое в настоящее время принято называть уравнением Лиувилля, хотя Лиувилль не рассматривал функций распределения, а лишь фазовые объемы. Уравнение Лиувилля имеет форму уравнения баланса для систем, движущихся в фазовом пространстве.

Обращает на себя внимание глубокая проципательность Гиббса, который, хорошо зная трудности с теплоемкостью, возникающие при применении классической механики к многоатомным системам и системам с бесконечным числом степеней свободы, строил свою теорию, исходя из общих уравнений механики и не опираясь на конкретные модели вещества. Дальнейшее развитие статистической механики полностью оправдало эту осторожность. Сразу же после создания квантовой механики идеи статистических ансамблей Гиббса с большой легкостью были перенесены в квантовую механику, и было построено квантовое обобщение уравнения Лиувилля (Дж. фон Нейман¹⁹, П. А. М. Дирак²⁰), которое отличается от классического заменой классической скобки Пуассона на квантовую и функций распределения в фазовом пространстве на статистический оператор или матрицу плотности. В квантовой статистической механике ансамблю Гиббса соответствует смешанное состояние, в котором заданы лишь вероятности обнаружить систему в различных квантовых состояниях (Л. Д. Ландау²¹, Дж. фон Нейман¹⁹). Уравнение Лиувилля и его квантовое обобщение и в настоящее время являются основой как равновесной, так и неравновесной статистической механики.

Большая часть книги Гиббса «Основные принципы статистической механики» (гл. III—XI, XII—XV) посвящена статистической механике систем в состоянии статистического равновесия, и здесь Гиббсу удалось продвинуться очень далеко.

¹⁸ Boltzmann L. Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht.— Wien. Ber., 1871, 63, S. 679—711; Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: Гостехиздат, 1956, с. 348—352.

¹⁹ von Neumann J.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1927, 1, S. 245, 273; фон Нейман И. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964, § 33.

²⁰ Dirac P. A. M.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1929, 25, p. 62. Дирак П. А. М. Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960.

²¹ Landau L. D.— Ztschr. Phys., 1927, 45, S. 430; Пер.: Ландау Л. Д. Собр. тр. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 19—31.

В гл. IV он вводит каноническое распределение по фазам, по современной терминологии — каноническое распределение Гиббса, которое описывает ансамбль систем, находящихся в контакте с термостатом. Каноническое распределение Гиббса имеет вид экспоненты с показателем, равным функции Гамильтона всей системы со знаком минус, деленным на абсолютную температуру в энергетических единицах (модуль канонического распределения — по терминологии Гиббса). В квантовой механике каноническое распределение Гиббса отличается от классического заменой функции распределения на статистический оператор, а гамильтониана системы — на оператор Гамильтона, зависящий от некомутирующих операторов координат и импульсов частиц. Квантовая теория сразу же устраняет трудности с теплоемкостью многоатомных газов и объясняет эффект «замораживания» некоторых степеней свободы.

Нормирующий множитель канонического распределения — статистический интеграл как функция температуры и объема определяет свободную энергию системы (или энергию Гельмгольца). Для нее непосредственно получается основное дифференциальное уравнение термодинамики, если предположить, что система подвергается бесконечно медленному изменению внешних параметров, например объема (гл. IV).

Модуль канонического распределения играет роль абсолютной температуры. Средний логарифм функции распределения, взятый с обратным знаком, совпадает с энтропией системы в безразмерных единицах. Тем самым Гиббсу удалось не только дать статистическое обоснование термодинамики, но и получить явное выражение для свободной энергии системы через статистический интеграл, т. е. в конечном счете через гамильтониан системы, который определяется взаимодействием между частицами. Здесь Гиббс значительно опередил свое время. Квантовое обобщение распределения Гиббса, которое можно получить почти дословным повторением рассуждений Гиббса, приводит к точно таким же термодинамическим равенствам, но в окончательных выражениях фигурирует не статистический интеграл, а статистическая сумма по возможным квантовым состояниям системы. Распределения квантовой статистики Бозе — Эйнштейна, предложенные в 1924 г. Ш. Бозе и А. Эйнштейном²², и Ферми — Дирака, предложенные Э. Ферми и П. Дираком в 1926 г.²³, следуют из квантового обобщения распределения Гиббса для идеальных газов, если учесть свойства квантовой симметрии системы. При этом оказывается, что в статистической сумме суммирование ведется в случае статистики Бозе — Эйнштейна по всем числам заполнения квантовых состояний неразличимых частиц, а в случае статистики Ферми — Дирака по числам заполнения, которые могут принимать лишь значения 0 и 1, так как согласно принципу Паули, установленному им в 1925 г.²⁴, в каждом кван-

²² *Bose S. N.* — *Ztschr. Phys.*, 1924, 26, S. 178; *Einstein A.* — *Ztschr. Phys.*, 1924, 26, S. 184; 27, S. 392; Рус. пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М.: Наука, 1966, т. 3, с. 473, 475, 479.

²³ *Fermi E.* — *Ztschr. Phys.*, 1926, 36, S. 902—912; Рус. пер.: *Ферми Э.* Науч. тр. М.: Наука, 1971, т. 1, с. 203—213.

²⁴ *Pauli W.* — *Ztschr. Phys.*, 1925, 31, S. 765; Рус. пер.: *Паули В.* Труды по квантовой теории. М.: Наука, 1975, с. 645—660.

товом состоянии не может находиться более одной частицы. Это различие квантовых статистик связано с тем, что квантовая система может описываться либо симметрическими, либо антисимметрическими волновыми функциями в зависимости от четности их спина, что было установлено также Паули²⁵.

Теория идеальных квантовых газов позволила Дебаю²⁶ создать теорию теплоемкости твердых тел, рассматривая нормальные колебания упругого континуума как квантовый газ, подчиняющийся статистике Бозе — Эйнштейна, а М. Борн и Т. Карман²⁷ смогли учесть и атомную структуру кристалла.

Вычисление статистического интеграла для системы взаимодействующих частиц сопряжено с очень большими математическими трудностями, поскольку он содержит чрезвычайно большое число переменных интегрирования, порядка числа степеней свободы всей системы. В 1908 г. Орнштейну²⁸ удалось получить методом Гиббса уравнение Ван-дер-Ваальса для неидеального газа, попытки же получить общее выражение для статистического интеграла (точнее, для его конфигурационной части) долгое время оставались безуспешными. Наконец, в 1927 г. Урселлу и в 1937 г. Майеру²⁹ удалось разработать метод вычисления статистического интеграла для неидеального газа в виде разложения по степеням малой плотности (вириальные разложения), т. е. дать общую теорию уравнения состояния реальных газов. При этом Майер разработал чрезвычайно эффективный метод наглядного представления любого члена этого разложения с помощью диаграмм. В настоящее время диаграммные методы широко применяются в статистической механике и квантовой теории поля (метод диаграмм Фейнмана).

Вычисление статистического интеграла для заряженных частиц содержит дополнительные трудности из-за дальнего характера кулоновского взаимодействия. Дебаю и Хюккелю³⁰ в 1923 г. удалось преодолеть эти затруднения с помощью учета эффектов экранирования кулоновского взаимодействия на основе нестрогих физических соображений, а Майер в 1950 г.³¹ дал строгую теорию на основе диаграммных методов.

В настоящее время вычислением статистических интегралов и статистических сумм занимается целая большая отрасль науки — статистическая термодинамика, которая рассматривает не только неидеальные газы, но и конденсированные среды — жидкости и газы и уже разработала свои специфические методы, но ее основой по-прежнему служит метод Гиббса.

Например, очень эффективным методом статистической механики является метод частичных функций распределения, разработанный Н. Н. Бого-

²⁵ *Pauli W.* — *Phys. Rev.*, 1940, 58, p. 116. Рус. пер. в доп. к кн.: *Паули В.* Релятивистская теория элементарных частиц. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.

²⁶ *Debye P.* — *Ann. Phys.*, 1912, 39, S. 789.

²⁷ *Born M., von Karman Th.* — *Phys. Ztschr.*, 1912, 13, S. 293. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

²⁸ *Ornstein L.* *Diss.* Leiden, 1908.

²⁹ *Ursell H. D.* — *Proc. Cambr. Phys. Soc.*, 1927, 23, p. 285, 685; *Mayer J.* — *Chem. Phys.*, 1937, 5, S. 67; *Майер Дж., Геннепт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.

³⁰ *Debye P., Hückel E.* — *Phys. Ztschr.*, 1923, 24, S. 135.

³¹ *Mayer J.* — *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, p. 1426.

любовым, Борном и Грипом, Кирквудом и Ивоном (так называемый метод ББГКИ)³². Этот метод основан на том, что для большинства представляющих физический интерес величин, как, например, средняя энергия или давление, не нужно знать полную функцию распределения всех частиц, а достаточно знания небольшого числа приведенных, частичных функций распределения, например в случае парного взаимодействия между частицами достаточно знания парной функции распределения. Частичные функции распределения удовлетворяют цепочке связанных между собой уравнений, решение которых зачастую проще, чем вычисление статистического интеграла.

Новые возможности для вычисления статистических интегралов появились в связи с применением больших вычислительных машин. Появилась новая отрасль прикладной математики, посвященная численным расчетам уравнения состояния жидкости на основе простых моделей для потенциала взаимодействия³³.

Развитие математических методов позволило придать теории Гиббса большую математическую строгость: указать, для каких взаимодействий существует термодинамический предел для свободной энергии, т. е. предел отношения свободной энергии к объему, стремящемуся к бесконечности, при фиксированном отношении объема к числу частиц³⁴. Именно эта величина интересует нас в термодинамике, имеющей дело с макроскопически большими системами.

Каноническое распределение Гиббса позволяет вычислить не только среднее значение, но и все возможные флуктуации энергии в равновесном состоянии. Гиббс вычисляет их вплоть до любого порядка и показывает, что для макроскопических систем они чрезвычайно малы (гл. VII). В настоящее время теория флуктуаций превратилась в обширный раздел статистической механики, тесно связанный с экспериментом, так как исследования рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей дают обширную информацию о функциях распределения частиц в конденсированных системах³⁵.

В гл. VIII—IX своей книги Гиббс изучает микроканоническое распределение. Он подробно анализирует роль фазового объема, образованного состояниями, энергия которых меньше заданного значения, и раскрывает термодинамический смысл производной от логарифма этого фазового объема по энергии. Это приводит его к микроканоническому распределению как предельному случаю канонического, когда флуктуации энергии стремятся к нулю. Микроканоническое распределение Гиббса, в котором плотность распределения систем постоянна внутри узкого слоя энергии или, в пределе, на энергетической поверхности, а вне его равна нулю, так же как и каноническое распределение, является интегралом уравнения Лиувилля,

³² Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1964; Избр. тр. Киев: Наук. думка, 1970, т. 2; Born M., Green H. S.— Proc. Roy. Soc., 1946, A188, p. 10; Kirkwood J. G.— J. Chem. Phys., 1946, 14, p. 180; Yvon J. Actualités scientifiques et industrielles. P., 1935.

³³ Олдер Б., Хувер У. Численные методы в статистической механике.— В кн.: Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971, с. 81—115.

³⁴ Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971.

³⁵ Скофилд П. Экспериментальные данные о корреляционных функциях в простых жидкостях.— В кн.: Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971, с. 193—240.

следовательно, описывает равновесный статистический ансамбль в условиях энергетической изоляции. Это распределение на современном языке удобно представить в виде δ -функции от $H - E$, где H — гамильтониан системы как функция обобщенных координат и импульсов системы, E — полная энергия. По существу, Гиббс использует экспоненциальное представление δ -функции. И это за 30 лет до введения δ -функции Дираком!

Микроканоническое распределение Гиббса в качестве параметра содержит свой нормирующий множитель, т. е. статистический вес. Среднее значение энергии и внешних сил, вычисленное с помощью микроканонического распределения, удовлетворяет фундаментальному дифференциальному уравнению термодинамики. Следовательно, микроканоническое распределение Гиббса, как и каноническое, приводит к статистическому обоснованию термодинамики. При этом в качестве основной величины появляется логарифм статистического веса — энтропия как функция объема и энергии, а температура выступает как производная величина, а именно, как обратная величина производной логарифма фазового объема, т. е. статистического веса, по энергии при фиксированном объеме системы. Микроканоническое распределение Гиббса более тесно связано с механикой, чем каноническое распределение, так как оно зависит лишь от параметров, имеющих прямую механический смысл, — энергии и объема, и не содержит явно температуру. Поэтому оно удобнее для теоретических исследований. Однако для практических расчетов термодинамических функций более удобно каноническое распределение, так как вычисление статистического интеграла проще, чем вычисление фазового объема для систем с колоссальным числом переменных, изучаемых в статистической механике.

Микроканоническое распределение Гиббса, как и каноническое, обладает естественным квантовомеханическим обобщением, при котором функция Гамильтона заменяется на оператор Гамильтона, а вместо фазового объема выступает статистический вес квантовомеханического состояния всей системы при заданной энергии.

В настоящее время более распространен другой порядок изложения статистической механики, чем принятый Гиббсом. Обычно за основу принимается микроканоническое распределение Гиббса, а затем доказывается, что для системы с микроканоническим распределением любая ее достаточно малая часть распределена по каноническому распределению. Эта теорема Гиббса доказана им в гл. XIV.

В гл. IX Гиббс подробно анализирует экстремальные свойства введенных им распределений. Эта глава имеет глубокую связь с теорией информации. Можно сказать, что еще задолго до разработки современной теории информации Гиббс умело применил ее в статистической механике. Он доказал, если пользоваться современным языком, что микроканоническое распределение соответствует максимуму информационной энтропии среди всех распределений в том же слое энергии, а каноническое — максимуму информационной энтропии среди систем с той же средней энергией.

Эти теоремы Гиббса обладают большой эвристической силой. Квантовое обобщение распределения Гиббса было получено Дж. фон Нейманом с помощью экстремального свойства, доказанного Гиббсом для классического

случая. Экстремальные свойства распределений Гиббса могут быть приняты за основу при изложении статистической механики, что было сделано Джейнсом и использовано для упрощения изложения курса термодинамики Трайбусом³⁶. Наконец, экстремальные свойства оказываются полезными для построения не только равновесных, но и квазиравновесных распределений в каждом достаточно малом элементе объема системы.

Неравновесным процессам посвящена гл. XII книги Гиббса, в которой обсуждается движение систем в течение больших промежутков времени. В этой главе содержится много интересных мыслей, получивших впоследствии дальнейшее развитие. Например, дано очень простое (хотя и не вполне строгое) доказательство теоремы о возвратах, доказанной позднее с привлечением теории меры французским математиком А. Пуанкаре³⁷.

Дальнейшее развитие получило также введенное Гиббсом очень важное понятие перемешивания систем при движении их в фазовом пространстве, которое Гиббс обсуждает на простом примере перемешивания краски в несжимаемой жидкости. Этому понятию впоследствии был придан точный математический смысл, и оно продолжает играть важную роль в математической эргодической теории³⁸.

Имеет очень глубокий смысл замечание Гиббса, что при анализе стремления систем к равновесию за большие промежутки времени совершаются, по существу, два предельных перехода, один из которых связан с объемом элемента фазового пространства, по которому совершается усреднение (в примере — элемент несжимаемой жидкости), а другой — со временем, причем результат зависит от порядка, в котором вычисляются эти пределы. Свойство перемешивания обнаруживается, если сначала выполняется усреднение по элементу фазового пространства. Эта мысль Гиббса была впоследствии подробно разъяснена П. и Т. Эренфестами в их известной статье в Энциклопедии математических наук³⁹. Они рассмотрели крупноструктурную и мелкоструктурную энтропии и показали, что лишь первая из них может возрастать.

Поднятые Гиббсом вопросы о поведении систем на больших временах нашли дальнейшее развитие в эргодической теории, возникшей из попыток дать строгое математическое обоснование микроканонического распределения Гиббса и развиваемой главным образом математиками (Дж. фон

³⁶ *Jaynes E. T.* — *Phys. Rev.*, 1957, 106, p. 620; 108, p. 171; *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.

³⁷ Доказательство теоремы Пуанкаре см. в кн.: *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965, с. 82—88.

³⁸ См. обзор *Wightman A. S.* *Statistical mechanics and ergodic theory: An expository lecture.* — In: *Statistical mechanics at the turn of the decade*/Ed. E. G. D. Cohen. N. Y., 1971, а также основополагающие работы Хопфа: *Hopf E.* — *J. Math. Phys.*, 1934, 13, p. 51; *Hopf E.* *Ergodentheorie.* — *Ergebn. Math.*, 1937, 5, Н. 2. Обзор проблемы эргодичности и перемешивания на физическом уровне см. Приложение в книге *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978, т. 2, с. 354—390.

³⁹ *Ehrenfest P., Ehrenfest T.* *Bemerkung zur Theorie der Entropiezunahme in «Statistical Mechanics» von W. Gibbs.* — *Wien. Ber.*, 1906, 115, S. 89—98; *Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik.* — *Encykl. math. Wiss.*, 1911, Bd 4, 4 Teilband, Art. 32.

Нейман, Биркгоф, Хопф, Хинчин⁴⁰). Современная эргодическая теория состоит из двух частей: 1) абстрактная эргодическая теория, в которой рассматриваются преобразования в некотором пространстве, сохраняющие меру; в этой части теории не предполагается, что система описывается уравнениями Гамильтона и вообще дифференциальными уравнениями⁴¹; 2) эргодическая теория более конкретных динамических систем, описываемых уравнениями Гамильтона; ее задача установить, обладают ли такие системы свойством перемешивания или другими статистическими свойствами. Биркгоф доказал эргодическую теорему о том, что можно обосновать замену средних по времени на средние по микроканоническому ансамблю Гиббса, если фазовое пространство системы нельзя разбить на две инвариантные части так, чтобы одна из них не обладала нулевой мерой (свойство метрической неразложимости). Однако не доказано, что реальные системы обладают таким свойством.

Проблема обоснования статистической механики совсем недавно получила новый импульс в связи с успехом теории устойчивости периодических движений гамильтоновых систем. Траектории динамической системы в фазовом пространстве очень чувствительны к изменению начальных условий. Уже давно была известна очень сильная, экспоненциальная, неустойчивость геодезических в фазовом пространстве (Адамар, Хопф), но совсем недавно Колмогоровым, Арнольдом и Мозером⁴² была обнаружена удивительная устойчивость первоначальной структуры фазового пространства системы относительно малых возмущений гамильтониана системы, а Синаем было анонсировано доказательство эргодичности системы твердых шариков⁴³.

Идея Гиббса о существенной роли в статистической механике двух предельных переходов в дальнейшем полностью подтвердилась. Для кинетических коэффициентов, характеризующих скорости протекания необратимых процессов, были получены формулы (формулы Грина — Кубо)⁴⁴, выражающие их через интегралы по времени от корреляционной функции потоков энергии, импульса, числа частиц. В этих формулах необходимо выполнить два предельных перехода — термодинамический предельный переход, связанный с усреднением, которое содержится в корреляционной функции, и стремление к нулю частоты, причем для получения конечных результатов сначала должен быть выполнен первый из них. Стремление к нулю частоты процесса соответствует переходу к большим временам.

⁴⁰ Фон Нейман И. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964, с. 325—367; Биркгоф Дж. Динамические системы. М.: Гостехиздат, 1941; Хинчин А. Я. Математические основания статистической механики. М.; Л.: Гостехиздат, 1943.

⁴¹ Халлмош П. Р. Лекции по эргодической теории. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.

⁴² Колмогоров А. Н. О сохранении условно-периодических движений при малом изменении функции Гамильтона. — ДАН СССР, 1954, 98, с. 527—530. О работах Арнольда и Мозера см. в кн.: Арнольд В. И. Математические методы классической механики. М.: Наука, 1974; Мозер Ю. Лекции о гамильтоновых системах. М.: Мир, 1973.

⁴³ Синай Я. Г. Динамические системы с упругими отражениями. — Усп. мат. наук, 1970, 25, с. 141—192.

⁴⁴ Green M. S. — J. Chem. Phys., 1952, 20, p. 1281—1285; 1954, 22, p. 398—413. Kubo R. — J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, p. 570—585. Рус. пер. в кн.: Вопросы квантовой теории необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 39—72.

Влияние различных процессов на ансамбль систем изучается в гл. XIII. Гиббс различает два типа внешних воздействий — изменение координат систем с помощью внешних сил (или полей) и влияние других ансамблей. По современной терминологии это механические и термические возмущения. Гиббс детально рассматривает лишь бесконечно медленное воздействие внешних сил и бесконечно малое воздействие других ансамблей. Влияние конечных возмущений он обсуждает лишь качественно, для более полного подтверждения развиваемых им термодинамических аналогий. Он показывает, что введенная им энтропия не может быть уменьшена механическим воздействием, а только термическим.

В настоящее время влияние внешних воздействий на статистические ансамбли Гиббса уже хорошо изучено. Построена теория реакции ансамблей Гиббса на включение внешних возмущений, которые можно описать с помощью внешних полей. Эта теория линейной реакции Кубо приводит к методу функций Грина, выражающих влияние мгновенного возмущения на среднее значение какой-либо величины через запаздывающие функции Грина (полезны функции Грина и другого типа). Методы функций Грина получили в настоящее время очень широкое развитие в теории твердого тела и вообще в теории конденсированных систем и квантовых жидкостей. Они позволили вычислить наиболее простым путем не только статические, равновесные свойства, но и динамические характеристики (восприимчивости, проводимости) многих систем⁴⁵. В идейном отношении методы функций Грина являются весьма удачным математическим оформлением метода Гиббса.

Изучены также и термические возмущения, которые нельзя описать с помощью внешних полей и которые требуют обобщения понятия статистического ансамбля Гиббса на неравновесные состояния. Статистический ансамбль Гиббса определяется двумя интегралами движения — гамильтонианом и полным числом частиц. В случае неравновесного состояния надо сразу же определить уровень описания, к которому мы стремимся. Например, если неравновесное состояние можно описывать на гидродинамическом уровне, то такое состояние можно определить заданием средних плотностей энергии, числа частиц и импульса как функций от координат и времени. Эти величины не являются интегралами движения, а лишь их плотностями, но для состояний, которые близки к пространственно однородному, эти величины меняются медленно. Они позволяют определить энтропию неравновесного состояния с помощью соответствующего квазиравновесного распределения, которое имеет форму, подобную распределению Гиббса, но в нем фигурирует не полный гамильтониан системы, деленный на температуру, а динамическая переменная, представляющая плотность энергии, деленная на температуру, зависящую от координат и времени. Такое распределение соответствует максимуму информационной энтропии при заданной средней плотности энергии. Подобные распределения могут иметь и более общий вид, описывая состояния, далекие от статистического рав-

⁴⁵ *Тябликов С. В.* Методы квантовой теории магнетизма. М., 1965. 334 с.; *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: 1962. 443 с.; *Зубарев Д. Н.* — УФН, 1960, 71, с. 71—116.

новесия, и могут быть использованы для оценки энтропии неравновесного состояния. Под энтропией неравновесного состояния следует понимать энтропию такого вспомогательного квазиравновесного распределения, которое описывается такими же средними характеристиками, как и истинное неравновесное распределение. Параметры квазиравновесного распределения подбираются так, чтобы истинные средние для плотностей энергии, импульса, числа частиц совпадали с квазиравновесными значениями. Для построения неравновесного распределения нужно найти такие частные решения уравнения Лиувилля, которые зависят от времени лишь через средние значения искомого набора величин, например плотностей энергии, импульса, числа частиц. Это можно сделать, отбрав с помощью граничного условия такие решения уравнения Лиувилля, которые совпадают с квазиравновесным распределением в отдаленном прошлом. Это сразу же приводит к полной системе уравнений неравновесной термодинамики для переноса энергии и импульса с кинетическими коэффициентами, определяемыми формулами Грина — Кубо⁴⁶.

Статистические ансамбли систем, состоящих из различных молекул, изучаются в гл. IV. Этот случай описывается большим каноническим ансамблем Гиббса, который соответствует термическому и материальному контакту системы с резервуаром энергии и резервуарами различных частиц. Последнее возможно осуществить с помощью соответствующих полупроницаемых перегородок. Гиббс замечает, что согласно статистическому методу естественно считать одинаковыми фазы, различающиеся лишь перестановкой частиц, которые рассматриваются как неразличимые. Поэтому он нормирует функцию распределения в фазовом пространстве таких родовых фаз, симметричных относительно перестановки одинаковых частиц. Если же нормировать функции распределения без учета неразличимости частиц, то уже нельзя определить энтропию через средний логарифм функции распределения (с обратным знаком), так как при этом в энтропии появятся «нефизические» члены, которые не пропорциональны числу частицы. Принятое Гиббсом определение фазы позволяет дать единое определение энтропии и для систем с различными частицами и избежать возникновения каких-либо парадоксов. Это показывает глубокую проницательность Гиббса. С современной точки зрения классическая статистическая механика получается из квантовой как предельный случай при достаточно высоких температурах, когда можно пренебречь квантовыми эффектами. При этом предельном переходе из нормировки статистического оператора непосредственно следует, что функции распределения должны быть нормированы на родовые фазы. Заметим, что Гиббс в своей статистической механике даже не упоминает о так называемом «парадоксе Гиббса», отсутствии непрерывного перехода от смеси различных газов к смеси тождественных молекул.

Нормирующий множитель большого канонического распределения Гиббса определяет термодинамический потенциал Ω в переменных: температура, объем и химические потенциалы компонентов, что особенно удобно для систем, между которыми возможны химические реакции. Гиббс пока-

⁴⁶ *Зубарева Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.

зывает, что определения энтропии на основе большого канонического и малого канонического распределений⁴⁷ эквивалентны в термодинамическом смысле. В настоящее время существуют строгие доказательства эквивалентности всех статистических ансамблей Гиббса.

Таким образом, Гиббс построил статистические ансамбли, соответствующие почти всем представляющим интерес случаям контактов систем с окружением. После него был построен Богуславским⁴⁸ лишь один представляющий интерес новый ансамбль — изобарически-изотермический ансамбль. Он соответствует тепловому и механическому контакту системы с окружением (например, с помощью подвижного поршня). В этом ансамбле задано давление, температура и число частиц, а объем является переменным. Гуггенгеймом⁴⁹ был предложен также обобщенный ансамбль для систем в термостате с переменным объемом и переменным числом частиц. Такой ансамбль, однако, неудобен, так как он характеризуется тремя интенсивными параметрами: температурой, химическим потенциалом и давлением, которые не являются независимыми. Поэтому обобщенный ансамбль Гуггенгейма не обладает какими-либо преимуществами перед другими ансамблями Гиббса. Удобны лишь такие ансамбли, которые содержат хотя бы один экстенсивный параметр.

Замечательной чертой метода Гиббса является то, что он применим не только для объяснения объемных свойств вещества, которые определяются членами в свободной энергии (или другом термодинамическом потенциале), пропорциональными объему V , но и для объяснения их поверхностных свойств, причем соответствующую поверхностную энергию также можно получить из статистического интеграла или статистической суммы, отобрав члены, пропорциональные $V^{2/3}$. Метод Гиббса поэтому служит основой молекулярной теории поверхностного натяжения в жидкостях⁵⁰, причем здесь оказывается особенно удобным большой канонический ансамбль Гиббса и метод частичных функций распределения молекул.

Наконец, еще одним крупным успехом метода Гиббса служат результаты статистической теории фазовых переходов, объясняющей сингулярные особенности различных термодинамических производных вблизи критических точек⁵¹. Интерес к этой проблеме был стимулирован замечательной работой Онсагера 1944 г.⁵², в которой было дано точное решение двумерной

⁴⁷ Малое каноническое распределение Гиббса теперь принято называть просто каноническим распределением Гиббса.

⁴⁸ Богуславский С. А. — Phys. Ztschr., 1922, 23, S. 209—219.

⁴⁹ Guggenheim E. A. — J. Chem. Phys., 1939, 7, p. 103; Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, гл. 3, § 14.

⁵⁰ Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

⁵¹ Вильсон К., Коут Дж. Репормализационная группа и ϵ -разложение. М.: Мир, 1975; Квантовая теория поля и физика фазовых переходов: Сб. статей. М.: Мир, 1975. Обзор более ранних работ см. в кн.: Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968; Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973; Устойчивость и фазовые переходы: сб. статей/Дайсон Ф., Монролл Э., Кац М., Фишер М. М.: Мир, 1973.

⁵² Онсагер привел свою формулу для самопроизвольной намагниченности квадратной решетки, выступая в Корнелльском университете в 1948 г. Он не опубликовал свои вы-

модели Изинга для квадратной решетки с учетом лишь взаимодействия между ближайшими спинами. Впервые удалось показать, что метод Гиббса действительно приводит к фазовому переходу, при котором производные термодинамических функций имеют особенность.

В 1971—1973 гг. К. Вильсон нашел новый подход к проблеме фазовых переходов, развивая наглядные представления Л. Каданова (1966) о роли далеких корреляций и соотношений подобия для термодинамических функций вблизи критических точек фазового перехода. Идея Каданова позволила Вильсону свести чрезвычайно сложную проблему учета далеких корреляций к задаче, в которой учитываются только близкие корреляции. С помощью сложных математических средств, разработанных в квантовой теории поля (ренормализационная группа⁵³), Вильсону удалось установить характер особенностей термодинамических производных вблизи критической точки и найти их критические индексы — отрицательные, обычно дробные, показатели величины $(T - T_K)^\alpha$, где T_K — критическая температура. Идеи подобия высказывались еще ранее В. Л. Покровским и А. З. Паташинским (1964)⁵⁴.

Современные приложения статистической механики в теории газов и конденсированных сред весьма многообразны, и выше были упомянуты лишь некоторые из них. Систематическое изложение статистической механики и ее различных приложений можно найти во многих книгах⁵⁵.

ДРУГИЕ РАБОТЫ ГИББСА

Другие работы Гиббса относятся к области математики, механики, теории электромагнитного поля. Их нельзя сравнить по значению с его фундаментальными трудами по термодинамике и статистической механике, хотя среди них есть также замечательные работы.

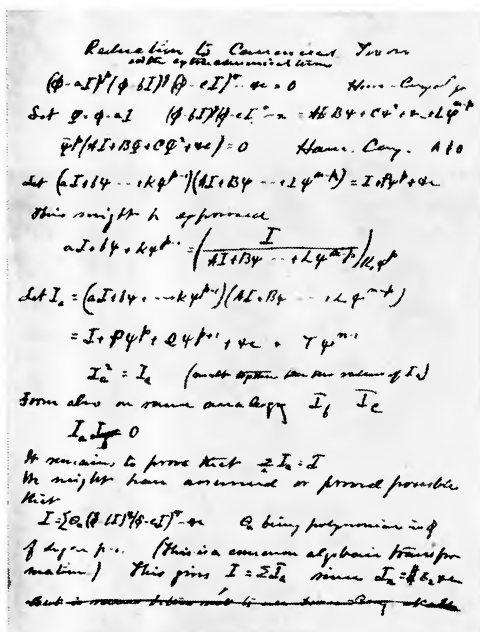
Гиббс прекрасно владел математическими методами, но интересовался математикой лишь как вспомогательным средством для развития теоретической физики, ее необходимым языком, хотя некоторые современники считали Гиббса математиком. Глубокое изучение теории электромагнитного поля Максвелла привело Гиббса к созданию векторной алгебры и векторного анализа, т. е. векторного исчисления. Гиббс разработал его для того, чтобы найти более простую и адекватную математическую формулу для уравнений Максвелла, чем метод кватернионов, которым пользовался Максвелл в своем знаменитом «Трактате по электричеству и магнетизму». Система кватернионов — гиперкомплексных чисел с четырьмя единицами, была предложена в 1843 г. В. Гамильтоном. Кватернион можно рассматривать как совокупность четырех величин, одного скаляра и вектора в трехмерном

числения, а в 1952 г. формула Онсагера была получена Янгом путем сложных математических преобразований (*Yang C. N.* — *Phys. Rev.*, 1952, 85, p. 808).

⁵³ О методе ренормализационной группы, или группы мультипликативных ренормировок, см. в кн.: *Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В.* Введение в теорию квантованных полей. 2-е изд. М.: Наука, 1973, гл. VIII.

⁵⁴ *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* — *ЖЭТФ*, 1966, 50, с. 439.

⁵⁵ См. лит., цит. на с. 526—527.



Страница из лекционных заметок Гиббса по кратной алгебре

пространстве, их умножение ассоциативно, но не коммутативно. Кватернион⁵⁶ с равной нулю скалярной компонентой называется вектором, но такой вектор отличается от обычного вектора в трехмерном пространстве, так как произведение подобных векторов есть кватернион, у которого скалярная компонента равна скалярному произведению векторов (со знаком минус), а векторная — их векторному произведению. Следовательно, система кватернионов тесно связана с векторной алгеброй. Исходя из системы кватернионов, Гиббс создал современную векторную алгебру с двумя действиями — скалярным и векторным произведением. Он создал также современный векторный анализ, дав очень удобные представления для операций дивергенции и ротора векторных полей, ввел понятие линейной векторной функции как диады, т. е. тензора второго ранга, — все это было изложено в лекциях Гиббса.

Лекции Гиббса «Элементы векторного анализа в изложении для студентов-физиков»⁵⁶ были напечатаны в Нью-Хейвене в 1881—1884 гг. в частном порядке, не рассчитанном на широкое распространение. По этим лекциям мог бы изучать векторный анализ и современный студент-физик. Все современные курсы векторного исчисления, особенно М. Лагалли⁵⁷, близко следуют лекциям Гиббса. Созданный Гиббсом математический язык векторного анализа прочно вошел в современную теоретическую физику. Приходится удивляться, что векторный анализ Гиббса вызвал резкую и необоснованную критику Тейта, который обвинил Гиббса в том, что он препятствует распространению метода кватернионов. Гиббс ответил на эту критику краткой заметкой «О роли кватернионов в векторной алгебре»⁵⁸, в которой разъяснил связь кватернионов с векторной алгеброй и диадами.

Векторная алгебра тесно связана с алгеброй Грассмана, или внешней алгеброй (названной им «Ausdenunslehre»): векторное произведение в трехмерном пространстве есть частный случай внешнего произведения, введенного в 1844 г. Грассманом. Связи кватернионов с алгеброй Грассмана и кватернионов с векторной алгеброй Гиббс посвятил две заметки в «Nature»⁵⁹ (1891).

⁵⁶ The collected works of J. Willard Gibbs, v. 2, pt. 2, p. 17—19.

⁵⁷ Лагалли М. Векторное исчисление. М.; Л.: ОНТИ, 1936. 343 с.

⁵⁸ The collected works of J. Willard Gibbs, v. 2, pt. 2, p. 155—160.

⁵⁹ Ibid., p. 161—172, 173—181.

Гиббс содействовал распространению векторного исчисления в других областях точных наук, в частности в механике и астрономии. В 1885 г. он сделал доклад в Буффало перед Американской ассоциацией содействия прогрессу науки, вице-президентом которой он был, на тему «О кратной алгебре» («Multiple algebra»). Этот доклад он опубликовал в 1886 г. в виде отдельной статьи⁶⁰. Термин «кратная алгебра» в настоящее время не употребляется, вместо него говорят о различных реализациях алгебры (алгебра кватернионов, алгебра Грассмана, алгебра Клиффорда и т. п.)⁶¹. Статья Гиббса содержит краткий обзор основных идей алгебраических работ Гамильтона, Грассмана, Мёбиуса, Коши, Сильвестера, роли этих работ для математической физики и их связи с векторным исчислением. В 1889 г. Гиббс опубликовал работу «Об определении эллиптических орбит на основе трех полных наблюдений»⁶² (1889), где показал, насколько векторная алгебра упрощает эту задачу.

Три работы Гиббса посвящены кристаллооптике: «Двойное лучепреломление и дисперсия света в идеально прозрачной среде» (1882), «Двойное лучепреломление в идеально прозрачной среде с явлением круговой поляризации» (1882), «Общие уравнения для монохроматического света в среде с произвольной степенью прозрачности» (1883)⁶³.

В этих работах он исходит из простой модели среды, потенциальная энергия которой есть квадратичная форма от малых отклонений зарядов из положений равновесия, и пользуется уравнением Пуассона для потенциала поля. При этом ему не требуется прибегать к какой-либо модели упругого эфира, которые были распространены среди физиков его времени. Сравнению электромагнитной теории с теорией упругого эфира он посвятил две работы (1888, 1889)⁶⁴.

Существует мнение, что наиболее плодотворным периодом творчества физиков-теоретиков являются молодые годы. Творчество Гиббса показывает обратный пример. Он прошел длительный период обучения, и его первая работа по термодинамике была опубликована, когда ему было уже 34 года. Далее идет постоянно нарастающая творческая деятельность с результатами мирового значения — построение термодинамики гетерогенных веществ, а наиболее яркое проявление его творческого гения — монография по статистической механике — создается им к 60 годам и публикуется в 1902 г., т. е. за год до смерти.

⁶⁰ Ibid., p. 91—117.

⁶¹ Ван-дер-Варден Б. Л. Алгебра. 2-е изд. М.: Наука, 1979, гл. 13, с. 330—377

⁶² The collected works of J. Willard Gibbs, v. 2, pt. 2, p. 118—148.

⁶³ Ibid., p. 182—222.

⁶⁴ Ibid., p. 223—246.