

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

536.7

**ГРАНИЦЫ СПРАВЕДЛИВОСТИ ВТОРОГО НАЧАЛА
ТЕРМОДИНАМИКИ *)****М. Смолуховский****I**

§ 1. Изложение названной выше темы я начинаю с краткого исторического обзора. Тот, кто в последние сорок лет принимал участие в борьбе между термодинамическо-энергетическим и атомистическо-кинетическим миропониманиями, знает, почему я так поступаю. Сегодня нам уже не легко представить тот образ мышления, который господствовал в конце прошлого столетия. Ведь в то время научные деятели Германии и Франции были убеждены в том, что кинетическая теория атомов уже сыграла свою роль **)

Принцип Карно, интуитивно осознанный им, мы называем со времен Клаузиуса вторым началом термодинамики. В силу доверия к большим достижениям термодинамики этот принцип был возведен в ранг абсолютной, точной и не знающей исключения догмы. А так как в то время молекулярная кинетика при интерпретации этого начала столкнулась с известными трудностями, связанными с необратимостью процессов, она вместе с атомистикой была сразу же осуждена как несостоятельная. Правда, Больцман пытался доказать, что если противоречия и существуют, то все же практически они не могут стать ощутимыми. Впрочем, в это умонастроение многое было привнесено и общим, так называемым агностически-скептическим течением того времени, которое смотрело на атомистику, как и вообще на каждое более смелое умозаключение, с недоверием, считая, что единственно правильный метод исследования есть простое феноменологическое описание.

Теперь все это основательно изменилось. Умозрительное направление в физике опять стало в чести, а смелость умозрения как раз и считается современностью, что мы и наблюдаем в наши дни. Что касается специально нашей темы, то, с одной стороны, беспримерный успех электроники непосредственно содействовал установлению экспериментальных основ атоми-

*) M. Smoluchowski, Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie, в сб. Vorträge über kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität (Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen, VI). Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1914, стр. 87. Перевод С. Г. Суворова.

**) См., например, предисловие к книге: L. Boltzmann, Gastheorie, Bd. 2, 1898, и реферат об этом труде в Zs. phys. u. chem. Unterr. 12, 371 (1898). Кроме того: W. Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie, 2. Aufl., 1899, стр. 11, 95; Überwindung d. naturwiss. Materialismus, Leipzig, 1895; E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre, 1896, стр. 364, 429; G. Lippmann, Rapports du I Congr. d. physique, Paris, 1900, I, стр. 546; П. Дюгем выражает эти взгляды на многих страницах своих трудов; ср.: L'évolution de la mécanique, Rev. gen. de Sciences 14 (1903); Die Wandlungen d. Mechanik u. d. mechanischen Naturerklärung, Leipzig, 1911; Ziel und Struktur d. Physik. Theorien, Leipzig, 1908.

стики; с другой стороны, оказалось, что действительно существуют явления, в которых расхождение между термодинамикой и кинетической теорией сказывается на результатах, которые уже обнаруживаются в эксперименте; рассмотрение таких случаев в качестве *experimenta crucis* полностью решили старые спорные вопросы в пользу молекулярной кинетики. Сюда относятся исследования броуновского молекулярного движения, явлений опалесценции, флуктуаций концентрации и пр. Благодаря публикациям Перрена и Сведберга теперь эти исследования стали популярными в широких кругах, и я тоже прочитал в прошлом году в Мюнстере обобщающий доклад о последних данных, так что сегодня мне нет необходимости подробно излагать эти экспериментальные доказательства *).

Таким образом, сегодня вопрос стоит совсем иначе, чем двадцать лет назад. Атомистика признается основой современной физики вообще; второй же начало термодинамики **) раз и навсегда потеряло свое значение как непоколебимая догма, как один из основных принципов физики. От этого его огромное практическое значение, конечно, не уменьшилось, но теоретически оно было сведено лишь к весьма приближенно верному правилу.

Вот отсюда и возникла задача более точного определения границы справедливости второго начала термодинамики, и, конечно, эту задачу нужно решать с точки зрения именно молекулярной статистики, ибо сегодня это единственная основа для теоретических рассуждений в этой области. Чуждая для приверженцев классической термодинамики или энергетики, такая постановка проблемы не представляет, однако, ничего существенно нового, ибо речь идет по существу именно о тех вопросах, которые составляют ядро статистической механики, развитой Максвеллом, Больцманом, Гиббсом и другими. Только историческая точка зрения стала другой: в то время как названные исследователи стремились доказать, что результаты молекулярной статистики, как правило, совпадают с результатами термодинамики и что различия между ними практически несущественны, мы хотим подробнее исследовать как раз те случаи, в которых различие обоих методов мышления становится ощутимым.

Правда, было бы «более современным» вместо указанных теорий положить в основу новое, несколько измененное направление молекулярной статистики, которое мы называем квантовой теорией. Все же по причине, о которой я кратко скажу позднее, мне кажется удобным до поры до времени отказаться от рассмотрения явлений, которые требуют введения квантов, и сейчас я рассмотрю поставленную проблему с точки зрения классических, статистическо-механических теорий.

Разумеется, нельзя думать, что в одной лекции можно дать систематическое изложение или критический анализ статистической механики. И лично я не очень заботился о том, чтобы заполнить многие пробелы в ее логических построениях, которые до сих пор преодолевались с помощью интуитивных утверждений. Несмотря на новые прекрасные работы Эйнштейна, Герца, Орнштейна и других, для любителей логической строгости и точности остается еще много работы, как это особенно

*) M. Smoluchowski, Phys. Zs. 13, 1069 (1912). См. также: J. Perrin, Les preuves de la réalité moléculaire, Paris, 1912; Les idées modernes sur la constitution de la matière, Paris, 1913, стр. 1; Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig, 1912. Дальнейшие, относящиеся сюда явления, существование которых я в свое время предвидел на основании теоретических соображений, недавно были подробно исследованы Мандельштамом: Ann. d. Phys. 41, 609 (1913).

**) По крайней мере в его традиционной формулировке.

хорошо разъяснили в своей превосходной энциклопедической статье П. и Т. Эренфесты *). Сейчас я хотел бы только попытаться рассмотреть некоторые характерные моменты статистической теории, которые ввиду их абстрактности вообще мало наглядны, и проиллюстрировать их с помощью аналогии с уже известными явлениями. Я надеюсь, что более обстоятельное развитие некоторых связанных с этим идей поможет рассмотрению самой темы.

§ 2. В целях установления связи необходимо предпослать изложение нескольких руководящих идей статистической механики, хотя это и хорошо известные вещи. При этом я буду в общем придерживаться хода идей Больцмана; мне кажется, что его идеи ближе к физической реальности и к понятиям термодинамики, чем математически элегантные, но абстрактные методы Гиббса.

Если мы хотим математически точно определить мгновенное состояние некоторой молекулярной системы, состоящей из N точечных молекул, то для этого требуется задать мгновенные значения координат q и импульсов p всех молекул. Определенное таким образом состояние мы, следуя Планку, называем «микросостоянием» **), в то время как Гиббс называет его «фазой» системы. Если действующие силы известны, то дальнейшее развитие во времени, вся биография такой системы для сколь угодно длительного времени устанавливается однозначно уже заданием начального микросостояния. Если мы изобразим микросостояние в виде точки в $2N$ -мерном пространстве, то движение системы во времени можно символически изобразить с помощью непрерывной кривой состояний в $(2N-1)$ -мерной плоскости при постоянной энергии $E = \text{const}$.

Далее, для применения статистической механики существенно условие, что рассматриваемая система — «эргодическая» или по меньшей мере «квазиэргодическая» (Больцман, Эренфест), т. е. что система со временем проходит все кинематически возможные и совместимые с законом сохранения энергии микросостояния или по меньшей мере приближается к ним сколь угодно близко. Впрочем, более подробное выяснение значения этой предпосылки является одной из самых настоятельных задач статистической механики, еще подлежащих решению; по этому поводу все еще господствуют значительные различия во взглядах ***).

Если согласиться с этой предпосылкой, то из нее сразу же следует положение, которое доказал Пуанкаре и использовал Цермело в дискуссии о теории газов. Это положение утверждает, что процессы движения каждой такой системы в известном смысле квазипериодичны, поскольку всегда может быть указано конечное время, в течение которого микросостояние должно сколь угодно близко подойти к своему начальному значению так, что все разности $q - q_0$ и $p - p_0$ становятся меньше, чем любая наперед заданная малая величина ϵ .

Продолжительность этого квазипериода, так называемого цикла Пуанкаре—Цермело, естественно, определяется лишь постольку, поскольку размер области совпадения совместим с ϵ . На одном примере Больцман показал, как можно получить оценку продолжительности этого цикла ****). Он нашел, что распределение скоростей молекул, содержащихся в 1 см^3 газа, повторяется только по истечении чудовищно большого времени

*) P. u. T. E h r e n f e s t, Enzyklop. d. math. Wissensch. IV, 2 (II), Heft 6 (1912). Там же указана и исчерпывающая литература.

**) M. P l a n c k, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Hirzel, Leipzig, 1910, стр. 47.

***) Ср., в частности, достаточно скептические взгляды Эренфеста в цитируемом выше сочинении.

****) L. B o l t z m a n n, Wied. Ann. 57, 782 (1896).

(порядок которого определяется числом $10^{10^{18}}$, если в качестве области совпадения состояний принимаются 1 м^3 , т. е. если рассматривают как равные две такие скорости, которые отличаются друг от друга меньше чем на 1 м/сек . Такое вычисление может быть и не очень убедительно, но вполне надежен сам результат, показывающий, что в подобного рода случаях речь идет о колоссальных периодах.

Следует еще подчеркнуть, что механические системы, движение которых строго периодически (следовательно, в них через равные конечные интервалы времени происходит точное совпадение), составляют единственные, исключительные случаи, которые отступают от законов статистической механики. Это и понятно, ибо такие системы не могут быть квазипериодичными в вышеуказанном смысле, так как они всегда проходят одну и ту же траекторию, не приближаясь к состояниям, лежащим вне последней.

Теперь мы можем уточнить понятие вероятности некоторой области микросостояний; под этой вероятностью мы понимаем относительную длительность времени (для крайне больших времен), в течение которого система находится в упомянутой области. Как известно, оно получается простейшим образом, с помощью искусственного математического приема, состоящего в том, что в $2N$ -мерном пространстве, кроме энергетической поверхности $E = \text{const}$, мысленно конструируется еще смежная поверхность $E + dE = \text{const}$, которую система проходила бы, если бы она обладала энергией с бесконечно малым приращением. В этом случае на основании принципа Гамильтона и вытекающей из него теоремы Лиувилля об инвариантности области состояния можно вывести простое заключение: относительная частота различных положений распределяется таким образом, что все равновеликие области микросостояний «энергетического слоя» $dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$ проходятся одинаково часто, или, короче говоря, все возможные микросостояния в последнем равновесии вероятны:

$$W(q_1 q_2 \dots q_n p_1 \dots p_n) dq_1 dq_2 \dots dp_n = A dq_1 dq_2 \dots dp_n. \quad (1)$$

Этот результат, соответствующий микроканоническому распределению Гиббса, справедлив для изолированной системы, т. е. для такой системы, полная энергия которой неизменна *).

Однако практически наиболее важным является случай, когда тело погружено в термостат и, следовательно, рассматриваемая система составляет часть гораздо большей. В этом случае энергия системы не строго постоянна и вероятность соответствующей области микросостояний такой системы дается известной формулой Больцмана

$$W(q_1 q_2 \dots p_n) dq_1 dq_2 \dots dp_n = A e^{-\frac{N}{H\theta} E} dq_1 dq_2 \dots dp_n, \quad (2)$$

где E — полная энергия состояния $q_1 q_2 \dots p_n$, N — постоянная Авогадро, H — газовая постоянная, θ — температура. Эта формула отвечает каноническому распределению Гиббса.

§ 3. Однако дело представляется в другом свете, если речь идет не об абстрактном микросостоянии, к которому мы пришли путем умозаключений, а о физически наблюдаемой реальности. Макронаблюдатель подобен полководцу: у него нет интереса к биографии индивидуальных молекул, ему вообще совершенно безразлична индивидуальность отдельных молекул вещества, поскольку он не имеет средств их идентифицировать;

*) Например, для газа, заключенного в идеальную, жесткую и одновременно отражающую оболочку.

даже при самом большом старании он может определить только количество однородных молекул, у которых положения и скорости заключены в определенных пределах.

Таким образом, макросостояние физически определяется совершенно точно указанием числа молекул, приходящихся на наименьшую физически различимую область состояний,— это число вообще предполагается огромным. Его можно узнать, применяя больцмановское символическое разделение всей области на ячейки; такое разделение в несколько измененной форме применяется также и в квантовой теории. Впрочем, как правило, макронаблюдатель идет по гораздо более простому пути, он наблюдает только небольшое число удобных для измерения параметров (объем, координаты центра тяжести и т. п.), а распределение других переменных вовсе не контролирует. Это обобщение понятия макросостояния соответствует интегрированию по переменным, которые в данном случае рассматривались как безразличные.

Тем самым макросостояние определено с несравненно меньшими деталями, чем микросостояние; даже в тех случаях, когда стремятся к наибольшей точности, оно требует гораздо меньше числовых данных (так как на каждую ячейку, в общем, должно приходиться много молекул). Но, с другой стороны, благодаря этому дальнейшее движение системы устанавливается не однозначно, поскольку одна и та же область макросостояний охватывает все множество областей микросостояний, отдельные точки которых соответствуют различным направлениям кривых состояния. Следовательно, здесь становится существенным понятие вероятности в наиболее строгом смысле, так как задание начального макросостояния не определяет однозначно будущего и события, происходящие во времени, могут предсказываться только с некоторой вероятностью.

§ 4 *). В течение цикла Пуанкаре — Цермело, естественно, пробегают все макросостояния, притом большое число раз, но в различной последовательности. При этом существенно то обстоятельство, что различные макросостояния повторяются с весьма неодинаковой частотой, что, следовательно, их вероятность, или, выражаясь точнее, их относительная продолжительность в течение цикла Пуанкаре — Цермело, весьма неодинакова.

На этом основывается известная трактовка Больцманом энтропии некоторого макросостояния как логарифма вероятности этого состояния, умноженного на H/N .

Среднее состояние конечной системы **) в течение чрезвычайно большого времени, очевидно, соответствует тому состоянию, которое в термодинамике называют равновесным. Те состояния, которые могут быть образованы посредством максимального числа перестановок однородных микросостояний, встречаются при этом наиболее часто и, следовательно, соответствуют максимуму молекулярно-статистической вероятности или максимуму энтропии в термодинамическом смысле. Ради краткости мы будем называть их «нормальными состояниями». Так как они появляются в столь превосходящем числе, ими определяется среднее состояние в пределах чрезвычайно длительного времени.

Но встречаются также и другие состояния, правда, гораздо реже, которые соответствуют заметно меньшему числу перестановок. Мы будем называть их «аномальными» состояниями. Системе, которая находится

*) В оригинале номер параграфа пропущен. (Прим. перев.)

**) Возможно, это — изолированная система или же она составляет часть большей изолированной системы.

как раз в одном из таких менее вероятных состояний, будут также приписываться и меньшие по величине мгновенные значения энтропии *).

Итак, исходя из работ Больцмана и Гиббса, мы можем считать установленным, что в среднем поведение системы в пределах очень длительных периодов времени, охватывающих как нормальные, так и аномальные состояния, фактически представляются так, как этого требует второе начало термодинамического равновесия. Отсюда следует, что величина, обратная температуре, является интегрирующим множителем среднего количества подведенной теплоты, обратимой в течение длительного периода времени. Как известно, это такая формулировка второго начала термодинамики, которая больше всего говорит математику.

Тем самым между статистической механикой и термодинамикой была бы установлена полная согласованность (по крайней мере в отношении обсуждаемых сейчас обратимых процессов или равновесных состояний), если только поведение тела рассматривается в среднем в пределах длительного времени или, что приводит к тому же самому, если число отдельных событий, играющих роль во всех физических процессах, столь неизмеримо велико, что отступления от вероятностного закона больших чисел вообще незаметны. Ведь само собою разумеется, что заметные аномальные состояния должны быть тем более редкими и среднее состояние должно тем точнее совпадать с наиболее вероятным или нормальным состоянием, чем больше число отдельных молекулярных событий, определяющее меру точности распределения вероятности.

II

§ 5. Однако, как уже было упомянуто, существует целый ряд событий, в которых проявляется действие не очень большого числа молекул, так что случайные отклонения от нормального состояния, или «флуктуации», становятся физически заметными. Таково первое осязаемое противоречие между молекулярной статистикой и термодинамикой: если мы в течение длительного времени наблюдаем некоторый параметр системы, находящейся в термодинамическом равновесии, мы будем, согласно термодинамике, наиболее часто обнаруживать нормальное значение его, соответствующее максимуму энтропии. Но, кроме того, мы будем наблюдать и заметно отклоняющиеся состояния. Таким образом, среднее значение по времени таких отклонений, или «средняя флуктуация» (точнее квадратный корень из среднего квадрата флуктуаций), характеризует в этом случае разность, которую мы должны будем обнаруживать, по-видимому, в любой момент времени.

Позвольте мне несколько подробнее рассмотреть пример, на котором я впервые изучал эти соотношения **), а именно случайные флуктуации

*) При этом больцмановском определении энтропии характеризуется следующими чертами: 1) как и в термодинамике, мгновенное значение энтропии можно приписать индивидуальному телу; 2) энтропия индивидуального тела и для аномального (следовательно, неравновесного) состояния определяется путем сравнения с нормальным состоянием.

При гиббсовском определении энтропии с самого начала рассматривается множество систем и тем самым понятие энтропии отличается от термодинамического, оно переносится на некоторую совокупность мыслимых процессов, а именно, как правило, на такую совокупность, которая соответствует среднему равновесному состоянию.

**) M. Smoluchowski, в сб. Boltzmanns Festschr., 1904, стр. 6; Ann. d. Phys. 25, 205 (1908); Phys. Zs. 13, 1069 (1912); Th. Svedberg, Zs. phys. Chem. 73, 547 (1911); Zs. Kolloide 9, 219 (1911); Th. Svedberg und Katsuji Jouye, Zs. phys. Chem. 77, 145 (1911); Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig, 1912, стр. 148.

плотности газа или флуктуации концентрации раствора. Это очень простой и многократно обсуждавшийся пример, но все же из него еще можно извлечь новые моменты. Речь идет об опыте, который производил Сведберг для проверки указанных мной теоретических формул. В нем с помощью ультрамикроскопа рассматривался находящийся в покое коллоидный раствор золота и в определенные интервалы времени (39 раз в минуту) отмечалось число золотых крупинок, попадающих в этот момент в поле зрения.

Здесь приводится начало ряда, в целом охватывающего 517 наблюдений *):

12000200132412310211113112511102331 и т. д.

Среднее значение числа n взвешенных частиц, находящихся в обозреваемой части объема, во всем ряде наблюдений равнялось $\bar{n} = 1,55$. Мы видим из этого ряда, что появляется некоторая часть очень значительных флуктуаций; это, конечно, связано с тем, что нормальное среднее значение $\bar{n}$ в этом случае было очень мало.

В этом примере золотые крупинки можно полагать равными друг другу, они подобны ставшим видимыми молекулам некоего вещества, которое вследствие диффузии почти равномерно распределилось в растворителе — воде. Мгновенное микросостояние в указанном ранее смысле должно быть определено через задание положений и скоростей всех молекул воды и крупинок золота.

При наблюдении же макросостояния молекулы воды вообще совершенно безразличны, так как мы их не видим и нас интересует только число золотых крупинок, находящихся в наблюдаемой части объема. При этом очевидно, что каждая крупинка может с равной вероятностью занять любое положение внутри сосуда, со временем она поочередно займет их все. Это утверждение составляет основу нашего вероятностного метода.

Случай, при котором все взвешенные в растворе крупинки собрались бы как раз в наблюдаемой части пространства, а все остальное пространство оставалось бы пустым, конечно, возможен (если предположить, что крупинки достаточно малы и что они не препятствуют друг другу), но крайне невероятен. Очевидно, наиболее вероятный случай представляет равномерное распределение крупинок во всем пространстве, которому соответствует среднее значение по времени числа $\bar{n}$ крупинок в рассматриваемой части пространства.

Следовательно, «термодинамик» ожидал бы, что он обнаружит постоянное число крупинок, в приведенном выше случае — одну или две.

Реальное же число n значительно отклоняется от этого среднего значения в ту и другую сторону, а именно, на основе только что сказанного, с помощью непосредственного вычисления вероятностей легко можно получить результат, согласно которому вероятность числа n составляет

$$W_i(n) = \frac{\bar{n}^n e^{-\bar{n}}}{n!}, \quad (3)$$

а средний квадрат отклонения $\delta = \frac{n - \bar{n}}{\bar{n}}$ дается формулой

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\bar{n}}. \quad (4)$$

Ниже на основании ряда результатов наблюдений, о которых мы уже упоминали, мы приводим в первой строке число наблюдаемых в данном объеме

*) Th. S v e d b e r g, Die Existenz d. Moleküle, стр. 148.

крупинок, а во второй — число их повторений во всех наблюдениях:

0	1	2	3	4	5	6	7
111	168	130	69	32	5	1	1;

отсюда для фактически наблюдаемых значений $\bar{\delta}^2$ равно 0,637, в то время как вышеуказанная формула дает 0,645, что является удовлетворительным согласием.

Кроме того, заметим, что во всем рассуждении ни форма рассматриваемой части объема, ни свойства крупинок, ни род растворителя не играют никакой роли. Что же, все эти обстоятельства вовсе не оказывают никакого влияния? Отнюдь нет. Хотя они не оказывают влияния на размер средних флуктуаций, выражаемых уравнением (4), зато они обуславливают изменение скорости флуктуаций. Если бы крупинки были взвешены, например, в глицерине, а не в воде, то броуновское движение их было бы медленнее примерно в 20 раз. Мы получили бы гораздо более длинные ряды одинаковых чисел, но как для ν , так и для $\bar{\delta}^2$ должны реализоваться те же самые значения.

§ 6. Аналогичным образом и в других случаях изменение молекулярных флуктуаций зависит от различных побочных обстоятельств, которые вовсе не влияют на средние величины этих флуктуаций. Точно так же и для случайных флуктуаций от нормального равновесного состояния справедлива очень общая формула, которая в большой степени независима от специального механизма рассматриваемых процессов.

Если отклонение от нормального состояния определяется через координату ϵ , то вероятность того, что система находится в состоянии между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$, составляет

$$W(\epsilon) d\epsilon = A e^{-\frac{\chi}{H\theta}} d\epsilon, \quad (5)$$

где через $\chi(\epsilon)$ обозначена работа, совершаемая при переходе системы из нормального состояния, а через A — константа. Эта формула легко может быть выведена в качестве специального случая из больцмановского закона $e^{h\chi}$, приведенного ранее (см. (2)) *). Впрочем, она может быть выражена и в еще более общей форме, а именно

$$W(\epsilon) d\epsilon = A e^{-\frac{N}{H}(S_0 - S_\epsilon)} d\epsilon, \quad (6)$$

где через S_ϵ обозначена энтропия, соответствующая параметру ϵ , а через S_0 — энтропия нормального состояния; наличие энтропии в этой формуле делается понятной после несложного преобразования больцмановского определения

$$S = \frac{H}{N} \ln W. \quad (7)$$

Кроме того, замечательно, что формула (6) содержит в себе в качестве специального случая и самопроизвольные флуктуации температуры, которые совершаются в теле, погруженном в термостат **), а именно для последней получается формула

$$W(\Delta\theta) d\theta = A e^{-\frac{C.V}{2H}\left(\frac{\Delta\theta}{\theta}\right)^2} d\theta,$$

*) А именно путем интегрирования по импульсам и координатам, отличающимся от ϵ . Ср., в частности: A. E i n s t e i n, Ann. d. Phys. 19, 371 (1906); 22, 569 (1907).

**) Ср. также: G. L. De H a a s-L o r e n t z, Over de theorie van de Brownsche beweging, Leiden, 1922, стр. 93.

а для средней флуктуации

$$\overline{\Delta\theta^2} = \frac{H}{NC} \theta^2.$$

Максвелловский закон распределения скоростей также можно интерпретировать как специальный случай этой формулы.

При применении флуктуационной формулы (5) наиболее часто встречается случай устойчивого равновесия, в котором квазиупругие силы стремятся вернуть систему в нормальное состояние. В этом случае формула вероятности идентична с законом погрешностей Гаусса, и благодаря этому средние величины флуктуаций делают наглядным то, что средняя работа флуктуаций будет равна

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{H\theta}{N}, \quad (8)$$

следовательно, равна средней кинетической энергии поступательного движения газовой молекулы в направлении X (или «одной степени свободы»). Так как она составляет $2 \cdot 10^{-14}$ эрг, мы видим сколь ничтожны эти отклонения от нормального термодинамического состояния, если они выражены в энергетической мере.

Как особый случай, могут обсуждаться на этой основе и рассмотренные выше флуктуации плотности и концентрации, если число молекул ν , попадающих в наблюдаемый объем, достаточно велико, так что его изменение можно считать непрерывным; в этом случае для идеальных точечных молекул получается формула флуктуации плотности

$$W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\nu \frac{\delta^2}{2}} d\delta \quad (9)$$

и отсюда такая же формула для среднего значения

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu},$$

которая для случая небольшого числа молекул может быть подтверждена непосредственными наблюдениями. Если речь идет не о взвешенных частицах, а о химических молекулах, то прямое доказательство аномалий в плотностях, принимая во внимание колоссальную величину числа ν даже в самой небольшой массе вещества, конечно, исключается, но косвенно эти аномалии познаются благодаря оптической неоднородности, которую они создают, и связанному с ней явлению Тиндаля. Таким образом объясняется явление так называемой критической опалесценции. Наиболее же известный пример этого рода есть г о л у б и з н а н е б а. В известном смысле можно было бы сказать, что люди испокон веков имели перед глазами самое наглядное доказательство превосходства молекулярно-кинетической теории над термодинамикой.

Среди прочих экспериментально доказанных в последние годы явлений флуктуации особенно поразительный пример представляет распределение частиц эмульсии в поле тяжести. Впрочем, относительно дальнейших деталей я хотел бы еще раз отослать к упомянутому ранее (§ 1) докладу.

III

§ 7. Все, что обсуждалось до сих пор, относится к «флуктуациям» — отклонениям от нормального, ожидаемого в соответствии с термодинамикой состояния; вероятно, их можно обнаружить в любой момент и в системе, находящейся в статистическом равновесии. Теперь мы перейдем к другим вопросам, которые до сих пор все еще мало обсуждаются.

Прежде всего мы поставим проблему, отличающуюся от предыдущих, которая относится также и к системе, находящейся в статистическом равновесии, а именно: как велико **максимальное** отклонение от нормального состояния, которое, по-видимому, наступает само собой в течение данного периода? Вероятно, мы характеризовали бы его как **чрезвычайно и исключительный случай**, который мы ожидаем в течение определенного периода наблюдения; так расхождение между термодинамикой и молекулярной статистикой мы осветили бы с новой стороны.

Рассмотрим в виде примера числовой ряд, данный Сведбергом (§ 5). Среднее значение из 517 наблюдений, выполненных на протяжении 1/39 минуты, есть 1,55; если мы распределим эти числа по группам, по два в каждой, и возьмем в каждой группе большее из двух чисел, то получим средний максимум, появляющийся в течение 2/39 минуты, а именно 2,1; аналогично средний максимум для промежутка в 1/3 минуты есть 3,7; для одной минуты — 4,5; а максимум для всего ряда наблюдений, продолжающихся свыше 13 минут, есть 7.

Естественно, что чем большее время продолжается наблюдение, тем больший максимум можно будет когда-нибудь наблюдать.

Однако теоретическое обсуждение приведенного выше примера было бы очень сложным, и будет лучше, если мы внимательно проследим простейший случай, а именно случай броуновского молекулярного движения одной взвешенной частицы, хотя до сих пор подобного экспериментального исследования не проводилось.

§ 8. В обычных формулах броуновского движения, экспериментально хорошо подтвержденных, речь идет о достигнутом в конце момента t распределении параметров частиц, между тем как теперь мы интересуемся наибольшим смещением, наступающим в течение определенного времени t . Для решения этого вопроса мы должны детальнее проанализировать механизм броуновского движения: как известно, последнее совершается как в лотерее, поскольку частица пробегает большое число совершенно неупорядоченно направленных приблизительно прямолинейных отрезков, а ее результирующее смещение представляется геометрической равнодействующей последних. Поэтому формулы броуновского движения вполне аналогичны закону распределения погрешностей, сформулированному Бернулли и Гауссом.

Так, если в отдельном опыте может быть получено как $+1$, так и -1 , то, как известно, общие результаты большого числа n подобных опытов распределяются так, что вероятность избытка γ положительных случаев $\frac{n+\gamma}{2}$ над отрицательными $\frac{n-\gamma}{2}$ будет равна

$$W(\gamma) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{\gamma^2}{2n}},$$

а средний, положительный или отрицательный, избыток будет

$$\sqrt{\overline{\gamma^2}} = \sqrt{n}.$$

Отсюда действительно получаются формулы для броуновского движения, а именно, вероятность того, что частица удалится за время t из своего начального состояния на расстояние ξ :

$$W(\xi) d\xi = \frac{1}{2 \sqrt{D\pi t}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi, \quad (10)$$

и среднее смещение за время t есть

$$\sqrt{\xi^2} = \sqrt{2Dt}, \quad (11)$$

причем постоянная диффузии D означает величину $D = \frac{H\theta}{N\beta\mu a}$; величина положительных отрезков в направлении X равна

$$\lambda_X = \frac{\xi}{\gamma} = \frac{1}{3\pi\mu a} \sqrt{\frac{H\theta}{N}} m,$$

а число отрезков, проходимых за время t , равно $n = \frac{3\pi\mu a}{m} t$ *). Тем самым последняя величина соответствует числу отдельных опытов, задающих случайным образом либо $+\lambda_X$, либо $-\lambda_X$, а экспериментально подтвержденные формулы (10) и (11) соответствуют конечному распределению, вытекающему из n опытов.

Но теперь мы спрашиваем о среднем максимальном избытке, однажды достигнутом среди n опытов. Ответ требует, конечно, обстоятельного вычисления **), из которого я хотел бы привести только окончательный результат, а именно: средний максимум-избыток в случае очень больших чисел n будет с известным приближением пропорционален величине $\sqrt{n \ln n}$. Следовательно, максимальное отклонение за определенное время, естественно, больше, чем среднее смещение; оно относится к последнему как $\sqrt{\ln n}$ и, следовательно, со временем увеличивается по сравнению с ним относительно медленно.

§ 9. Та же проблема появляется во всех других примерах молекулярно-статистического равновесного состояния, только в общем случае рассмотреть их математически еще труднее, чем в только что обсужденном. Именно последний случай есть простейший из всех возможных случаев, поскольку в нем нет никакой силы, возвращающей в нормальное положение, ибо частица, взвешенная в жидкости с одинаковой плотностью, повсюду находится в безразличном состоянии равновесия. Конечно, с этим связан и тот факт, что здесь смещения из начального положения с течением времени увеличиваются беспрестанно, если мы не ограничиваем

*) Мы не будем входить в подробности; в целях разъяснения высказанных предположений заметим только, что за время $\tau = \frac{m}{3\pi\mu a}$, за которое проходит отдельный отрезок, первоначальная скорость переноса вследствие стоксовского закона трения уменьшается в отношении $\left(\frac{1}{l}\right)^2$. Поэтому τ фактически характеризует длительность приближенно прямолинейного движения, а λ_X обозначает X -отрезки, которые проходились бы частицами за это время, если бы последние двигались с молекулярной скоростью, вытекающей из закона равномерного распределения (ср. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756 (1906)). Я не считаю это само собою понятным для точнейшего обоснования формул (10) и (11), ибо приравнивание действительного движения к множеству прямолинейных равных отрезков, очевидно, дает только более или менее хорошее приближение и допускает известный предел погрешности в отношении n и λ_X . Кроме того, к известным размышлениям побуждает предположение закона Стокса. Однако это обоснование дает наглядное понимание механизма броуновского движения и потому рассматривается в вышеупомянутом случае.

**) При этом речь идет о вероятности того, что среди m опытов один раз достигается избыток γ , в то время как остальные $(m-1)$ опытов дают избыток меньше γ . Последний равен сумме вероятностей, которые соответствуют появлению этих комбинированных случаев либо при первом, либо при втором..., либо при m -м опыте. Использование формулы Бернулли. замена суммы интегралом и разложение в ряд при предположении, что γ велико (по сравнению с $\sqrt{m}$), дают искомую формулу вероятности, из которой получается средний максимум избытка. Поскольку это здесь зависит меньше от указанного результата, чем от введения понятия среднего максимума отклонения, мы не будем здесь касаться деталей вычисления.

наблюдаемый объем жесткими стенками. Вообще здесь нет устойчивого нулевого положения, ибо в формуле (5) $\chi = 0$, как нет и средней флуктуации в том смысле, о котором говорилось ранее (как среднее по времени при бесконечно большой длительности).

Но в физике, как правило, речь идет об устойчивых состояниях термодинамического равновесия; в таком случае при больших смещениях вступает в действие сила, которая возвращает в состояние покоя и, таким образом, ограничивает величину среднего отклонения, достигаемого за сколь угодно длительный период, некоторым конечным значением (8). Максимальное отклонение, достигнутое за определенный период, с течением времени будет, очевидно, расти еще медленнее, чем в приведенном выше примере, но одно ясно и без вычисления, что при достаточно большом времени оно будет достигать любой величины (в пределах, определяемых видом системы). Ибо и наименее вероятное состояние должно ведь, наконец, когда-нибудь наступить.

IV

§ 10. Тем самым мы сразу переходим в область тех процессов, которые термодинамика определяет как необратимые, и поднимаем наиболее дискутируемый, спорный вопрос: как можно объяснить с точки зрения кинетической теории природу необратимости, если все процессы движения *) должны быть обратимыми?

Как мы видим, с точки зрения молекулярной статистики вообще нет принципиального различия между термодинамически равновесными и неравновесными состояниями, между обратимыми и необратимыми процессами. Все возможные «микроскопические состояния» отличаются от равновесных нормальных состояний только значениями присущих им вероятностей и энтропий.

Если только молекулярная система будет наблюдаться в течение достаточно большого времени, то будут иногда встречаться и состояния, отклоняющиеся от нормального; в течение цикла Пуанкаре — Цермело система будет столь же часто проходить стадию уменьшения энтропии, как и стадию возрастания энтропии. Следовательно, в соответствии с принципами механики консервативных систем, можно считать время текущим как в положительном, так и в отрицательном направлении. Короче говоря, все молекулярные процессы принципиально обратимы.

В явлениях флуктуаций, экспериментально наблюдаемых в последние годы, стороннику классической термодинамики кажется чрезвычайно странным то обстоятельство, что он видит собственными глазами обратный ход процессов, которые вообще-то расцениваются как необратимые. Потому что в соответствии с классической теорией второе начало термодинамики должно ведь исчезать, если хотя бы один процесс, расценивавшийся как необратимый, допускает обращение **). В самом деле опыты Сведберга показывают непрерывную флуктуацию числа крупинок золота, содержащихся в рассматриваемом объеме, следовательно, наблюдаются также и процессы, обратные по отношению к диффузии. Точно так же и в броуновском движении обнаруживается процесс, обратный внутреннему трению в жидкостях, потому что частицы эмульсии сначала задерживаются в своем движении благодаря трению жидкости, а затем снова сами собой приходят в движение; частицы, которые вследствие своей

*) Конечно, предполагается, что элементарные силы консервативны.

**) Мы увидим, что второе начало термодинамики все же сохраняет известный смысл, связанный с тем, что «обращение» не зависит от воли экспериментатора.

тяжести приблизились ко дну сосуда, иногда снова сами собой поднимаются в верхние слои.

Итак, не чистое ли предубеждение до сих пор вводило нас в заблуждение относительно необратимости диффузии, внутреннего трения и т. п.? никоим образом. Все зависит от характера начального состояния и от периода наблюдения. Если бы мы продолжали свое наблюдение в течение неизмеримо долгого периода, то все процессы казались бы нам обратимыми; близкие к нормальному состоянию повторялись бы часто, аномальные — только очень редко, но повторялись бы они все.

В случае же, если бы мы при относительно более кратких сроках наблюдения отпирывались от аномального и, следовательно, очень невероятного начального состояния, то, как правило, совершался бы только переход к более вероятному состоянию и, следовательно, энтропия возрастала бы; в этом случае процесс казался бы нам необратимым. Далее, число молекул, участвующих в повседневных физических процессах, так чудовищно велико, а состояния, которые признаются как заметно отклоняющиеся от нормального, столь ужасающе невероятны в смысле молекулярной статистики, что за краткое время человеческой жизни у нас никогда не будет случая наблюдать их самопроизвольное обращение.

Больцман выражал это с помощью кривой, указывающей изменение H -функции (т. е. энтропии системы, взятой с отрицательным знаком) как функции времени: $H = f(t)$; вблизи точки, соответствующей наибольшему значению H , она почти всегда сразу же падает; и именно это выполнялось как для возрастающей, так и для убывающей временной последовательности. Как известно, больцмановское толкование необратимости часто оспаривали и иногда прямо называли бессмысленным. К меньшинству тех, кто открыто заступался за него, принадлежат, в частности, П. и Т. Эренфесты; они помогли выяснению проблемы и содействовали доказательству того, что в ней по меньшей мере не содержится никакого внутреннего противоречия *).

§ 11. Ввиду сказанного было бы интересно подробнее рассмотреть простой пример, в котором можно было бы показать постепенный переход от феноменологически необратимого поведения к неупорядоченному «микроскопическому» молекулярному движению, и убедиться в справедливости статистического толкования необратимости.

Прежде всего представим себе, что на частицы, взвешенные в жидкости, совершающие броуновское молекулярное движение (§ 8), о котором шла речь ранее, действует отрицательная, пропорциональная удалению от оси Y упругая сила. Практически этот случай можно было бы осуществить путем применения слоистой среды с переменной плотностью. Вместо ξ введем угол φ , что соответствует непосредственно случаю, когда тело подвешено на тонкой скручивающей нити, так что оно находится под действием упругой силы скручивания, возвращающей его в положение покоя; с другой стороны, из-за присутствия окружающей среды оно совершает нерегулярное вращательное броуновское движение. Я уже указывал в другом месте (loc. cit.) на то, что хотя этот случай и сложен, он находится в пределах экспериментальной возможности, доступной для измерения. Впрочем, эта возможность представляет собой известную аналогию с опытом Перрена по исследованию распределения частиц эмульсии в поле тяжести; эта аналогия, конечно, груба, но она все же облегчает понимание некоторых деталей в последующем изложении.

Итак, примем, что внешние упругие силы в точке x равны

$$X = -bx,$$

*) Phys. Zs. 8, 311 (1907) и Enzykl. math. Wiss., loc. cit.

и ради краткости обозначим далее через β скорость, которую частица достигала бы под воздействием движущей силы b и стокова трения сопротивления, так что

$$\beta = \frac{b}{6\pi\eta a u}.$$

В таком случае величина β есть мера подвижности, вызываемой упругой силой, в то время как коэффициент диффузии D частицы характеризует интенсивность нерегулярного молекулярного движения. Тем самым для отношения этих величин (см. (10), (11)) справедливо выражение

$$\frac{\beta}{D} = \frac{N}{H\theta} b. \quad (12)$$

Если теперь частица, находящаяся в поле упругих сил, в начальный момент выходит из точки x_0 , то для вероятности того, что к моменту t частица окажется в интервале от x до $x + dx$, я нахожу выражение

$$W(x, x_0, t) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}} e^{-\frac{\beta(x-x_0e^{-\beta t})^2}{2D(1 - e^{-2\beta t})}} dx. \quad (13)$$

Довольно обстоятельный вывод этой формулы я подробно изложил в другом месте *), и потому разрешите мне его здесь опустить и использовать формулу только в целях иллюстрации наших общих рассуждений.

Прежде всего, мы видим, что наша формула для достаточно короткого времени t идентична формуле (10) для обычного броуновского движения. В пределах же очень длительного периода (для $t = \infty$) из (13) вытекает стационарное распределение

$$W(x) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta x^2}{2D}} dx = \frac{e^{-\frac{bx^2}{2} \frac{N}{H\theta}}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{N}{H\theta}} dx, \quad (14)$$

в котором влияние первоначального состояния совершенно исчезает и которое, в согласии с общей формулой флуктуации (5), дает (в пределах большого времени) среднюю вероятность отклонения x от нормального положения. Из последней следует выражение для энтропии микроскопического состояния, определяемого значением координаты x :

$$S(x) = \frac{H}{N} \ln W(x) = \text{const} - \frac{bx^2}{2} \frac{1}{\theta}; \quad (15)$$

она, конечно, равна работе, совершаемой при движении из нулевого положения, деленной на температуру.

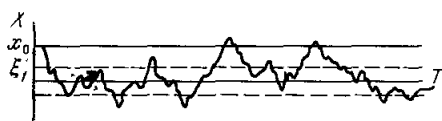
Теперь мы хотели бы построить график смещений, реально совершаемых определенной частицей; для этого координаты x частицы нанесем в виде функции времени t . Это будет затруднено тем, что «дрожащее» по форме броуновское движение дает, так сказать, недифференцируемую зигзагообразную кривую с бесчисленным числом зубцов, которые пробегаются с неизмеримо большой скоростью **). Поэтому рациональнее поступить следующим образом: отмечая мгновенные положения частицы в

*) M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie A, 418 (1919).

**) Это следует из формулы (11). В действительности это справедливо только для таких интервалов времени, которые значительно больше, чем время τ , указанное в § 8, а скорость для очень короткого времени становится равной скорости молекул.

следующие друг за другом интервалы времени dt и затем связывая эти точки, мы получаем возникающую при этом кривую (см. рисунок *). Следовательно, она характеризует мгновенные отклонения макроскопического состояния рассматриваемой системы от нормального состояния и может в несколько измененной форме служить также наглядным образом, показывающим изменения энтропии системы во времени. В самом деле, соответствующая H -кривая Больцмана получается из (15) просто, если вместо x в качестве координаты подставляется x^2 .

Со временем частица проходит все возможные положения, естественно, более всего удерживаясь вблизи нулевого. Но иногда она возвращается и в свое исходное положение, продвигаясь около него каждый раз



несколько иначе, что обусловлено мгновенным состоянием (координатами и импульсами всех молекул системы).

§ 12. Если бы мы теперь все точки пересечения нашей кривой с прямой $x = x_0$ перенесли вместе с прилегающими отрезками кривой в исходную точку $x = x_0$, $t = 0$, то получили бы пучок кривых, который представлял бы вероятные движения роя частиц, расходящихся из одной и той же точки x_0 . Распределение, возникающее в этом рое по истечении времени t , дается, конечно, той же самой формулой вероятности (13). Из нее сразу находится среднее квадратичное отклонение

$$\overline{x^2} = \frac{D}{\beta} (1 - e^{-2\beta t}) + x_0^2 e^{-2\beta t} \quad (16)$$

и среднее отклонение

$$\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}. \quad (17)$$

Для совершенно краткого времени это, конечно, снова дает известную формулу (11) броуновского движения

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt,$$

и частицы смещаются с одинаковой вероятностью как вверх, так и вниз. Но по прошествии очень длительного времени наиболее вероятным является нормальное положение, и оно, конечно, характеризуется в соответствии с (8) средней флуктуацией

$$\overline{x_\infty^2} = \frac{H\theta}{N} \frac{1}{b} = \xi^2, \quad (18)$$

которая на рисунке обозначена пунктирными прямыми $x = \pm \xi$.

Итак, мы видим: 1) что макроскопическое состояние x_0 в пределах длительного периода, в противоречии с термодинамикой, проходит столь же часто как стадию возрастания, так и стадию убывания энтропии; 2) что среднее отклонение $\sqrt{\overline{x^2}}$, возникающее к моменту t , только в том случае убывает со временем, если исходная точка была расположена за пределами средней флуктуации ξ . В противоположном случае

*) Конечно, нельзя требовать от нас, чтобы мы указали уравнение такой индивидуальной H -кривой; с тех пор как броуновское движение стали тщательно изучать, должны были отказаться от того, что всюду можно изобразить физическую реальность с помощью гладкой непрерывной кривой обычной аналитической геометрии.

среднее отклонение роя точек возрастает; средняя же энтропия этой совокупности, в противоречии с термодинамикой, должна убывать со временем *); 3) что все же, если начальная точка была очень аномальна (x_0/ξ очень велико), уже спустя очень краткое время большое число кривых этого пучка опускается ниже начального значения.

Последнее легко доказывается количественно вычислением времени τ , по истечении которого вероятность того, что частица обладает координатой $x > x_0$, составляет только дробную часть α вероятности иметь $x < x_0$; следовательно,

$$\int_{x_0}^{\infty} W dx = \alpha \int_{-\infty}^{x_0} W dx.$$

Отсюда для этого промежутка времени получается выражение, порядок величины которого

$$\tau = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\xi}{x_0} \right)^2; \quad (19)$$

эта величина, которую можно было бы назвать временем «раздумывания» или же «временем замедления» процесса, очевидно, сколь угодно быстро убывает с увеличением аномальности x_0/ξ . Как раз чрезмерно аномальные отклонения $x_0 \gg \xi$ встречаются столь редко, что наблюдатель, видящий сильно отклонившуюся систему, может безопасно держать пари о том, что она либо уже находится на нисходящей ветви кривой, либо же будет радовать своим подъемом только очень краткое время. Другими словами: вне области флуктуации H -кривые имеют тенденцию к максимальным отклонениям, в пределах же этой области расположена бо́льшая часть минимумов и при этом одновременно чрезвычайно уменьшается плотность пучка кривых наружу.

Таким образом, в рассмотренном нами случае мы можем во всех деталях проследить появление кажущейся необратимости в принципиально обратимых процессах; при этом мы обнаруживаем, что идеи Больцмана точнее образом реализуются **). Впрочем, обратимость обнаруживается также и в том обстоятельстве, что та же формула (13) справедлива и для обращенной последовательности времени, поскольку она определяет вероятность того, что частица, находящаяся в данное время в x_0 , до момента t удерживалась в пределах между x и $x + dx$ ***).

§ 13. Опираясь на этот пример, мы перейдем сейчас к дальнейшей проблеме. Из сравнения формул (16) и (17) видно, что если начальное состояние очень аномально, т. е. $x_0 \gg \xi$, то по истечении очень краткого времени можно пренебречь теми случайными различиями в отдельных

*) В самом деле, ясно, что в стационарном состоянии, в котором встречаются все возможные положения, среднее значение энтропии должно быть меньше, чем ее максимальное значение, которое соответствует «нормальному состоянию». Пусть далее мы имеем совокупность систем, состоящую из бесконечного числа частиц, предоставленную самой себе в течение длительного времени; тогда вероятность того, что все частицы этой совокупности займут в известный момент определенные x -положения, только возрастала бы, во всяком случае в конечные промежутки времени. Это противоречило бы нестационарному распределению у Гиббса. Следовательно, соответствующая этому энтропия действительно могла бы только возрастать. Но она имела бы лишь абстрактный смысл и не совпадала бы с термодинамической энтропией, которая характеризует реальное мгновенное состояние отдельной системы.

**) Метод толкования Эренфеста с помощью «ступенчатой кривой» находит здесь свое развитие, если избирается интервал времени $\Delta t > \tau$. Мы видим, что характер H -кривой безусловно не играет существенной роли.

***). Более подробное изложение этого вопроса находится в цитированной статье: Bull. Acad. Cracovie A, 432 (1913).

кривых состояния, исходящих из точки x_0 , которые вызываются молекулярным движением. В самом деле, в этом случае все точки будут двигаться почти точно в соответствии с обычным законом необратимого сопро- тивления трению

$$x = x_0 e^{-\beta t}. \quad (20)$$

Однако это справедливо лишь постольку, поскольку начальное состояние находится далеко за пределами области флуктуации ξ . В пределах этой области процессы имеют по существу характер броуновского молекулярного движения и только очень редко встречается рост, хотя и чрезвычайно аномальный по величине.

Таким образом, возникает вопрос: нельзя ли время T принять настолько большим, что по его истечении возможно ожидать возврат исходного аномального макроскопического состояния? *).

В самом деле, из формулы (14) известна средняя вероятность состояния, лежащего между x_0 и $x_0 - \Delta x$, а с другой стороны, она определяется как отношение времени, в течение которого система находится в области между x_0 и $x_0 - \Delta x$, к общему времени, и мы можем считать его равным частному от деления времени Δt однократного прохождения области Δx на время возврата T **).

$$\sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}} e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}} \Delta x = \frac{\Delta t}{T};$$

с другой стороны, из (20) получаем

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\beta x}.$$

Отсюда

$$T = \sqrt{\frac{2\beta D}{\beta}} \frac{e^{\frac{\beta x_0^2}{2D}}}{\beta} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \frac{\xi}{x_0} e^{\frac{x_0^2}{2\xi^2}}. \quad (21)$$

Таким образом, время возврата тем больше, чем меньше подвижность β и чем больше аномальность x_0/ξ ; очевидно, оно растет крайне быстро с ростом последней величины.

Конечно, это вычисление в смысле строгости (в отношении вида средней картины) оставляет желать многого, но все же оно достаточно для оценки порядка величины времени, по истечении которого может ожидать- ся обращение процесса, кажущегося необратимым. Очевидно, эта величина — основополагающая для вопроса о необратимости. В самом деле, приближенно вычисленный Больцманом цикл Пуанкаре — Цермело, определяющий возвращение микросостояния, имеет только абстрактный математический смысл; физически наблюдается только возврат макросостояния; впрочем, как мы уже упоминали, этот возврат макросостояния в цикле Пуанкаре — Цермело должен встречаться, очевидно, очень часто, поскольку одно и то же макросостояние реализуется через множество различных микросостояний ***).

*) Конечно, отвлекаясь от броуновской фазы движения в течение времени «раздумывания» т.

**) Собственно, это следует рассматривать как математическое уравнение, определяющее время возврата T . Физический смысл этого понятия основывается на том, что T представляет собой нечто вроде среднего значения из времен, которые протекают между двумя следующими друг за другом прохождениями положения x_0 , в случае, когда $x_0 \gg \xi$.

***). В рассмотренных выше случаях, в которых макросостояние определяется единственным параметром, имеет место его точный возврат, в то время как микросостояние у всех не строго периодических систем возвращается лишь приближенно, соответственно величине области совпадения.

§ 14. Аналогичные соображения можно было бы применить и в случае других необратимых процессов, однако вычисления очень затруднены тем, что скорость изменения макросистемы зависит большей частью не от одной координаты. Было бы интересно в виде примера определить время, в течение которого в объеме куба (со стороной $l = 1$ см) в смеси равных частей кислорода и азота должно однажды само собой произойти такое распределение по частям, что средняя концентрация кислорода в одной половине объема была бы, например, на один процент выше, чем в другой.

В этом случае процесс диффузии зависит от общего распределения концентрации. Но, может быть, нам не следует учитывать это обстоятельство, чтобы не заниматься длинными вычислениями, и мы можем с грубым приближением, хотя и несколько рискованно, аргументировать следующим образом: если первоначально было большое различие концентраций в обеих половинах объема, то постепенно устанавливается приблизительно синусообразное распределение концентрации c , которое со временем переходит в экспоненциальную форму

$$c = \frac{1}{2} + Ae^{-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}} \sin \frac{\pi x}{l}.$$

Тогда мгновенная средняя концентрация в одной половине объема будет

$$\delta = \frac{2A}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}},$$

и период времени, в течение которого δ уменьшается на $\Delta\delta$, будет

$$\Delta t = \frac{\Delta\delta}{\delta} \frac{l^2}{\pi^2 D}.$$

С другой стороны, общая вероятность уплотнения составной части смеси от δ до $\delta - \Delta\delta$ по формуле (9) равна

$$W(\delta) \Delta\delta = \sqrt{\frac{v}{2\pi}} e^{-\frac{v\delta^2}{2}} \Delta\delta = \frac{\Delta t}{T},$$

где через v обозначено нормально приходящееся на одну половину объема число молекул смеси. Отсюда с помощью изложенного ранее метода получаем

$$T = \frac{l^2}{\pi^2 D \delta} \sqrt{\frac{2\pi}{v}} e^{\frac{v\delta^2}{2}},$$

или после введения средней флуктуации концентрации $\xi = \frac{1}{\sqrt{v}}$:

$$T = \frac{l \sqrt{2}}{\pi^{3/2} D} \frac{\xi}{\delta} e^{\frac{v\delta^2}{2\xi^2}}. \quad (22)$$

Подстановка числовых значений показывает, что однократный самопроизвольный переход смеси в новое указанное выше состояние можно надеяться наблюдать только в том случае, если время ожидания T имеет порядок величины $10^{10^{14}}$ сек. Следовательно, процессы такого масштаба можно грубо считать необратимыми. Однако для части наименьшего микроскопически наблюдаемого объема $(0,2 \text{ мк})^3$ порядок величины

T получается 10^{-9} сек *). Следовательно, для такой малой части объема о необратимости диффузии не может быть и речи.

Вообще можно сказать, что необратимость является только субъективным понятием наблюдателя; применимо ли это понятие, зависит не от вида процесса природы, а от положения начальной точки и от продолжительности наблюдения. Нам будут казаться необратимыми такие процессы, исходная точка которых лежит далеко за пределами средней флуктуации и которые будут наблюдаться только в течение интервала времени, краткого по сравнению с временем возврата.

Огромное количественное различие времен возврата, которое иллюстрируют предыдущие примеры, конечно, полностью оправдывает практическую важность понятия необратимости и показывает, что молекулярно-статистическая трактовка последней никоим образом не противоречит практике.

Следует еще подчеркнуть, что мы нигде не вводили специальной гипотезы о молекулярном беспорядке, например, в том смысле, что в природе беспорядочное начальное состояние системы никогда не могло бы перейти в упорядоченное или что более вероятное состояние всегда должно следовать за менее вероятным.

Конечно, в гипотезе об эргодическом распределении состояния встречаются некоторые предположения, однако мне кажется, что гипотеза о беспорядке в таком виде не только не необходима, но даже будет неправильной, как это довольно ясно следовало из предыдущего **).

§ 15. Может быть, не лишне также отметить, что понятие времени возврата T процесса, кажущегося необратимым, применимо только к устойчивой термодинамической системе. Индифферентная система, не имеющая нулевого положения — например, одна частица, совершающая обычное броуновское движение — не обладает средним временем возврата, а также средней флуктуацией, потому что со временем она все больше удаляется от своего начального положения.

Можно было бы попытаться ввести еще более обобщенное понятие: среднее время перехода, т. е. время, которое необходимо в среднем для перехода из одного макроскопического состояния в другое. Но поразительно то, что в подобных индифферентных системах не существует и среднего времени перехода.

Поучительно рассмотреть подробнее это обстоятельство, иллюстрируя его примером, который показывает, как легко можно впасть в логическую ошибку в этой области. Известно, что частица, выходящая из заданной точки, может со временем достичь любой другой точки вследствие своего броуновского движения. Точно так же игрок, играющий в «чет и нечет», может получить любую желаемую сумму, если он имеет в своем распоряжении достаточный капитал, чтобы переждать неблагоприятные возможности; в самом деле, карты в его руках, и ему нужно

*) В таком объеме средние флуктуации концентрации по своей величине были бы равноценны распаду смеси, поэтому для последней понятие времени возврата потеряло бы свой физический смысл.

**) Правда, формула для числа соударений, применяемая в теориях диффузии, вязкости, теплопроводности и H -теореме теории газов, основана на гипотезе элементарного беспорядка. Но она недостаточно строго верна, если речь идет об описании изменений во времени одной индивидуальной массы газа; применение же ее вполне справедливо, если нужно отобразить среднее поведение целой совокупности таких масс газа, которая исходит из аномального макроскопического состояния. Совершенно своеобразные взгляды на проблему необратимости, отличающиеся от изложенных выше, высказаны недавно Борелем: J. de phys. 3, 189 (1913). Я никак не могу к ним присоединиться, но здесь не хотел бы входить в какую-либо полемику.

только прервать игру, когда он получит нужную сумму, а это ведь со временем когда-нибудь должно случиться *).

Но, несмотря на то, что игрок имеет возможность получить любую сумму, он все же не может организовать затем равномерное получение прибыли, потому что очень велико число метаний, а стало быть и продолжительность игры, которые требуются в среднем для достижения даже небольшого избытка.

Вероятности получить выигрыш при первом, третьем, пятом и т. д. метании равны

$$\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4}, \quad \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \cdot \frac{1}{6}, \quad \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \cdot \frac{1}{8} \quad \text{и т. д.}$$

Сумма их, конечно, равна единице, но среднее число метаний, необходимое для выигрыша,

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \cdot \frac{5}{6} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \cdot \frac{7}{8} + \dots$$

образует расходящийся ряд.

Популярно выражение: это верно, что игрок выиграет, но если его преследует неудача, то он потеряет так много времени, что средняя рентабельность игры будет равна нулю. Если мы вернемся к молекулярной статистике, то этот пример показывает нам, что в среднем время, необходимое для перехода частицы в другое заданное состояние, бесконечно велико. Однако оно будет конечным, если пространство, в пределах которого частица может двигаться, ограничено стенками сосуда, так что система становится конечной. Это вообще справедливо для устойчивых систем.

V

§ 16. Таким образом, молекулярная статистика дала нам в руки три величины, которые в согласии с имеющимся у нас опытом характеризуют границы погрешности второго начала термодинамики: среднюю флуктуацию от нормального состояния, среднее максимальное отклонение, ожидаемое за определенное время, и, наконец, время возврата аномальных состояний.

Но одновременно количественный расчет показывает, что эта погрешность на практике имеет значение только в тех процессах, в которых средняя флуктуация является физически заметной величиной, в то время как практическое значение термодинамики по-прежнему сохраняется в полной мере. Само собой разумеется, что не может быть и речи о том, чтобы просто отвергнуть такой важный для современной физики экономный метод объяснения, как второе начало термодинамики. Если не довольствоваться тем, чтобы просто игнорировать экспериментально доказанный

*) Конечно, при этом предполагается, что шансы выигрыша и потери при каждом отдельном метании банка одинаковы. Если же, как это и есть в Монте-Карло, возможность выигрыша в отдельном метании банка меньше, чем возможность потери, то игрок всегда будет в убытке. Тогда это будет похоже на броуновское движение эмульсии гуммигута в подкисленной воде: частицы вследствие тяжести будут по преимуществу падать на дно сосуда, а если они однажды попадут на дно, они уже прочно навсегда приклеятся. Поведение же эмульсии гуммигута в чистой воде совершенно иное, потому что ударяющиеся о стенки частицы не приклеиваются к ним и устанавливается устойчивое распределение, экспериментально изученное Перреном. Это похоже на гражданский банк, который позволяет несостоятельному игроку продолжать игру в долг, а возможный окончательный чистый выигрыш выплачивает ему наличными.

недостаток традиционной формулировки второго начала термодинамики, то как следовало бы формулировать последнее *)?

Если мы выразим его в самой абстрактной и наиболее свободной от антропоморфизма форме: «Энтропия замкнутой системы с течением времени может только увеличиваться», — то противоречие выступит наиболее отчетливо. На самом деле энтропия системы может как увеличиваться, так и уменьшаться (ср. рисунок на стр. 738). Твердо можно только утверждать, что средняя по времени энтропия с течением времени стремится к некоторому, относительно очень высокому среднему значению. Но последнее при некоторых обстоятельствах может быть и несколько меньшим, чем начальное значение, а именно тогда, когда исходная точка лежит очень близко к нормальному состоянию, в пределах области флуктуации.

К аналогичным размышлениям приводит самая обычная формулировка: «Теплота не может переходить сама собой от более низкой температуры к более высокой». Фактически же она совершенно правомерно переходит от более холодного тела к более тепловому и наоборот, как раз примерно в той мере, в какой это соответствует средней флуктуации энергии. При некоторых обстоятельствах, правда, очень редких, она даже будет в сколь угодно больших количествах переходить к более тепловому телу.

С точки зрения молекулярной статистики ведь и всю теплоту Солнца можно объяснить только как такое случайно наступившее в пределах Вселенной скопление теплоты **). Но во всяком случае поражает то важное для необратимости обстоятельство, что на практике мы почти всегда имеем дело с очень аномальными начальными состояниями, говоря фигурально, только с теплотой Солнца.

С этой точки зрения весьма неосновательным представляется утверждение Клаузиуса: «Энтропия Вселенной стремится к максимуму». Исследователь молекулярной статистики в том же процессе видит только проявление недалекзоркости и краткости существования человека. Так, первые весенние цветы могли бы верить в то, что климат Вселенной становится все теплее, потому что обратный ход изменения осенью они никогда не будут переживать. Да ведь и органическая жизнь вообще связана именно с такой фазой, которой предшествовало весьма аномальное начальное состояние; именно это и делает возможным рассеяние когда-то сконцентрированной энергии.

§ 17. Равным образом оказываются нецелесообразными те формулировки второго начала, которые базируются на круговом процессе, потому что там снова обнаруживаются такие же трудности, как и здесь, но, кроме того, сомнительно, допускает ли понятие кругового процесса формулировку, свободную от противоречий, если при этом подходит к делу с «микроскопической» точностью. Строго говоря, в микроскопическом смысле вообще не существует кругового процесса, за исключением строго периодических систем.

*) При обсуждении этого доклада проф. Планк высказал соображение, что можно сохранить в силе и классическую идеализированную термодинамику в том виде, в каком она была сформулирована до сих пор, но при этом пришлось бы исключить несовместимые с ней микроскопические молекулярные явления в той области, где она сохраняет значение. Однако это было бы отказом от единства в объяснении природы, что следует считать недостатком; такая трактовка была бы затруднена также и тем, что микроскопические явления часто сказываются в макроскопических свойствах.

**) Ср., например: Л. Б о л ь ц м а н, Ann. d. Phys. 60, 396 (1897). Как известно, другая возможность покоится на явлениях радиоактивных превращений, находящихся вне рамок настоящей работы.

Обсуждаемые нами формулировки второго начала термодинамики согласуются с молекулярной статистикой только в силу того, что в последней принимаются понятия, чуждые собственно термодинамике, вроде «средней флуктуации», или ссылаются на совершенно неопределенное, неясное ощущение вероятности; и то и другое по сходным основаниям кажется неподходящим.

Напротив, с точки зрения молекулярной статистики совершенно правильно (ср. § 4) положение термодинамики о том, что не может быть получено *perpetuum mobile* второго рода, если этому выражению придают более точный смысл, а именно: «автоматическая машина, потребляющая теплоту другого тела с более низкой температурой, за счет непрерывного производства конечной работы». Если это желают выразить посредством формулы, то наиболее пригодной будет форма

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A}{t} = 0.$$

Отношение работы, которая может быть произведена «сама по себе» за счет теплоты другого тела с более низкой температурой, к продолжительному периоду времени сходится к нулю, или, короче говоря, за счет теплоты от окружающей более холодной среды машина не может непрерывно совершать работу конечной величины.

Но такая трактовка удовлетворительна и для вывода обычных изменений в физике и физической химии в соответствующей, более ограниченной и осторожной формулировке и при выдвижении некоторых предположений приближенного, грубо эмпирического характера.

§ 18. Представляет большой интерес еще подробнее проанализировать эту первоначальную и, по выражению Планка, в значительной части антропоморфную формулировку второго начала термодинамики, в которой природа рассматривается с точки зрения полезности для людей, а закон природы одевается в форму практического правила для инженеров.

Как я уже указывал в другом месте (*loc. cit.*, § 1), широко распространенное мнение, будто бы молекулярные флуктуации можно было использовать непосредственно для конструирования простого *perpetuum mobile*, совершенно неправильно.

Это сразу же ясно, поскольку ведь и молекулярная статистика учит, что в среднем поведение молекулярной системы в течение длительных периодов времени соответствует обычному закону энтропии. Но интересно отыскать ошибку, которую обычно обходят при изобретениях такого рода мнимого *perpetuum mobile*. Ведь настоящий физик никогда не удовлетворяется абстрактным математическим доказательством, он должен суметь сделать факты и наглядными, только это он и обозначает термином «понять».

В этом плане мы хотим очень кратко обсудить только два специальных, но типичных примера. Во-первых, представим себе частицу гуммигута, которая, несмотря на свою тяжесть, будет оставаться взвешенной над дном сосуда благодаря броуновскому движению. Прикрепим ко дну сосуда вертикальную рейку с пилообразно вырезанными зубцами или, лучше, рельс, в котором вырезан зигзагообразный паз; на определенной высоте в каждом пазу приспособим втулку, которая с одной стороны прижимается упругой пружинкой, так что вследствие защелкивания этого устройства частица в нормальном состоянии может продвигаться только снизу вверх, но не в обратном направлении.

Можно было бы считать, что это будет некоторый вид *perpetuum mobile*, потому что частица, вследствие броуновского движения, должна иногда подниматься на высоту одного зубца, но тогда техническое устройство защелкивается, и таким образом регулярно, примерно через равные

промежутки времени, частица будет подниматься все выше; так будет регулярно совершаться работа против силы тяжести.

Однако в этом случае ошибка состоит в том, что мы забыли о флуктуациях, которые сами собой должны происходить и в технических устройствах, поскольку они состоят из молекул. Вследствие этого технические устройства вовсе не могут функционировать так, как мы желали бы. Правда, частица иногда будет подниматься на ступеньку вверх, а затем снова когда-нибудь опускаться, но то же самое происходит и при простом броуновском движении, без технического устройства.

Все различие обоих случаев покоится на незначительном усложнении формулы, которая указывает частоту определенного положения по высоте y . При обычном броуновском движении частицы, находящейся в поле тяжести, эта формула имеет вид

$$W(y) dy = Ae^{-\frac{N}{H\theta} Py} dy;$$

здесь она заменяется (в силу (5)) формулой

$$W(y) dy = Ae^{-\frac{N}{H\theta} [Py + b\Phi(y)]} dy,$$

где через $\Phi(y)$ обозначена потенциальная энергия пружины технического устройства, соответствующая положению y , которая, кроме того, должна быть заметно малой величиной в сравнении с работой силы тяжести Py . Следовательно, с помощью механического автомата сконструировать *perpetuum mobile* не удастся, и легко убедиться в том, что будут бесполезны и электрические контакты, и т. п.

§ 19. Попытаемся рассмотреть вопрос с другой стороны. Представим себе, что два одинаковых тела A и B , теплоемкость которых равна γ , первоначально находятся в соприкосновении, а затем в любой момент расходятся; тогда между ними, вероятно, появится случайная разность температур; в среднем ее величина, согласно § 6, равна

$$\sqrt{\Delta\theta^2} = \frac{2H}{N} \frac{\theta^2}{\gamma}.$$

но если выждать время, то в подходящий момент можно получить сколь угодно большую разность температур $\Delta\theta$.

Затем мы берем три тела A , B , C первоначально одинаковой температуры; мы соединяем два тела A и B и ожидаем до тех пор, пока B станет теплее на $\Delta\theta$, чем A и C , а затем соединяем B с C , ожидаем до тех пор, пока B станет холоднее, чем A , соединяем B с A , снова ожидаем, пока тело B станет теплее, чем C , и соединяем B с C и т. д.

Если мы будем так поступать систематически, то сможем регулярно, не совершая работы, переводить любые количества теплоты от более холодного тела A к более тепловому B , а затем применять ее с пользой.

Но затем мы усовершенствуем этот прибор, присоединив к нему автоматическую перемену хода движения среднего тела B , так что оно опускается сверху (от C) вниз (к A), если показания прикрепленного к нему термометра падают ниже определенной точки, и поднимается снизу вверх, если показания термометра поднимаются выше определенной отметки. Вот тогда мы и имеем желательный автомат. Правда, при механическом размыкании определенное количество работы теряется бесполезно, но по отношению к получаемому количеству теплоты эту потерю можно сделать относительно малой. Но есть ли это *perpetuum mobile*? В чем состоит здесь ошибка?

Опять-таки в том, что размыкающее механическое устройство должно совершать свои флуктуации, и здесь особенно существенно то, что меха-

нические флуктуации не координированы с тепловыми. А по этой причине невозможно достигнуть постоянного действия устройства.

§ 20. Итак, на основании наших теперешних знаний можно сказать, что, несмотря на молекулярные флуктуации, автоматический, непрерывно действующий *perpetuum mobile* невозможен, но такое устройство могло бы регулярно функционировать, если бы оно было приведено в действие разумным существом. На это уже указывалось в последнем примере, и аналогичный эффект мог бы быть достигнут в примере § 18, если бы, например, каждый раз, когда частица случайно поднимается на определенную высоту, вслед за ней передвигалось и непроницаемое, но невесомое дно сосуда. В таком случае мы не можем считать, что имеем дело с механической системой, определяемой с помощью неменяющегося со временем уравнения, и выводы статистической механики вместе с доказательством (ограниченного) закона энтропии становятся неприменимыми.

Таким образом, *perpetuum mobile* возможен, если в качестве некоторого рода *deus ex machina* понимают человека, экспериментирующего в соответствии с обычными методами физики, который, опираясь на непрерывное точное исследование мгновенного состояния природы, может в любой момент привести в ход или прервать макроскопические процессы без совершения работы. Так что вовсе нет нужды в том, чтобы он обладал способностью максвелловского демона, который задерживает отдельные молекулы, но все же в упомянутых выше пунктах совершенно отличается от действительно живого существа. Потому что выполнение какого-либо физического процесса в результате деятельности как сенсорной, так и двигательной нервной системы, всегда связано с обесцениванием энергии, не говоря уже о том, что и самое существование живого связано с непрерывным рассеянием энергии.

Итак, если учесть эти обстоятельства, то представляется очень сомнительным, что реальные живые существа могут длительно, или по крайней мере регулярно, производить работу за счет теплоты тела более низкой температуры. Правда, наше незнание жизненных процессов не позволяет дать определенный ответ.

§ 21. Затронутые в конце вопросы уже выходят за рамки собственно физики. Но если в заключение еще раз взвесить основные чисто физические идеи, на которые опирается все обсуждение темы, то напрашиваются очень важные соображения. Вся наша аргументация была построена на законах статистической механики. Но имеет ли она еще и сегодня право на существование? Не следует ли ее, так же как и всю механику, замесить статистической электродинамикой? Какой вид приняли бы тогда приведенные выше теоретические рассуждения?

Еще в старое время «доэлектронной» физики был обычен метод — просто втискивать электрические явления, включая и излучение, между законами статистической механики. Несомненно, иногда это приводило к вполне правильным результатам. Но этот метод не обосновывает природу вещей теперь, после того как механика сегодня растворилась в электродинамике. Формальная аналогия некоторых положений современной электродинамики с принципом Гамильтона все же едва ли является достаточной основой доказательства, потому что в области электродинамики возникают серьезнейшие соображения против эргодической или квазиэргодической гипотезы *), которая встречается в статистической

*) Таковыми оказываются: свободное излучение электромагнитных волн в бесконечное пространство, появление запаздывающего потенциала, а также эмпирически установленные явления радиоактивных превращений — все это примеры односторонне направленных процессов, совершенно отличающихся от обратимого поведения механических систем.

механике и представляется в ней оправданной, не говоря уже об экспериментально установленных противоречиях в теории излучения.

Лично я придерживаюсь взгляда, что точка зрения статистической механики в известном смысле устарела и что, возможно, в этом лежит корень тех трудностей, которые стоят перед нами в законе излучения Планка. Но пока, несмотря на все осуществленные до сих пор усилия, статистическая электроника является нереализованной программой будущего.

Известен еще средний путь, сегодня большей частью обходный, временный, искусно лавирующий между чистой теорией и практикой, искусственно прививающий квантовую теорию на статистическую механику, — прием, который в некоторых разделах физики действительно уже показал такие чудесные результаты. Конечно, рассматриваемая сейчас проблема еще должна будет с этой точки зрения всесторонне обсуждаться, и возможно появятся еще и другие пункты расхождения с термодинамикой. Однако, имея в виду, что здесь еще могут быть открыты различные гипотетические возможности и что сегодня еще существует неуверенность относительно формулировки основных положений квантовой теории, я считаю более подходящим остаться в этом докладе на почве классической статистической механики.

Это, конечно, не излишняя работа впрок, и мы хорошо видим, какой шаг вперед она представляет в сравнении с феноменологической термодинамикой.
