

Уравнение энтропии твердых тел и газов и универсальный квант энергии.

(Simon Ratnowsky. Die Entropiegleichung fester Körper und Gase und das universelle Energiequantum. Berichte d. deutsch. physik. Gesellschaft, 1916 p. 263).

Исходные гипотезы вывода следующие:

а) Всякая система материальных элементов обладает „нулевой энергией“, присутствующей в теле и при абсолютном нуле температуры. С изменением энергии тела, производимым извне, связано изменение собственной, нулевой энергии системы.

б) Система предполагается канонической (по Gibbs'у), т. е. число элементов, находящихся в объеме dh статистического $2n$ -мерного пространства:

$$\rho(q, p)dh = N \cdot e^{-\frac{\psi - \epsilon}{\theta}} dh \dots \dots \dots (1)$$

q и p — обобщенные координаты, N — общее число элементов, ψ — статистическая свободная энергия, θ — пропорциональна абсолютной температуре, ϵ — полная энергия.

с) Полная энергия системы ϵ — выбирается квадратной функцией координат p и q :

$$\epsilon = \frac{f}{2} (q_1^2 + q_2^2 + \dots + q_n^2) + \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) \dots \dots (2)$$

д) Величина собственной энергии, приходящейся на одну степень свободы системы не может превышать определенной, характерной, для данной системы границы.

е) Число степеней свободы системы из N элементов.

$$n = 3N \dots \dots \dots (3)$$

Вычисляя обычными приемами сначала полную свободную энергию системы ψ на основании гипотез б) и с), Ratnowsky вводит далее гипотезы а), д) и е), находит выражение для свободной термической энергии ψ_1 и получает уравнения энтропии и энергии

$$S = 3Nk \left[\frac{\frac{\epsilon_0}{kT}}{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} - \log \left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \right) \right] \dots \dots \dots (4)$$

$$U = 3N \frac{\epsilon_0}{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (5)$$

где $k = 1347 \cdot 10^{-16}$, ϵ_0 — предельная энергия одной степени свободы. Далее Ratnowsky показывает, что из гипотез а) и д) необходимо вытекает, что

$$\epsilon_0 = h\nu \dots \dots \dots (6)$$

Если обозначить

$$\frac{1}{\theta} \left[\frac{f}{2} q^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right] = x$$

то на основании всех сделанных гипотез свободная собственная энергия ψ_0 определится из соотношения:

$$e^{-\frac{\psi_0}{\theta}} = \left[\theta \cdot 2\pi \sqrt{\frac{m}{f}} \int_0^{x_0} e^{-x} dx \right]^{3N} \dots \dots \dots (7)$$

где $x_0 = \frac{\epsilon_0}{kT}$, $\theta = kT$; но, вообще говоря,

$$2\pi \sqrt{\frac{m}{f}} = \frac{1}{\nu} \dots \dots \dots (8)$$

где ν — некоторая частота колебаний. Подставляя в (7), находим:

$$\psi_0 = -3NkT \log \frac{kT}{\nu} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \right)$$

для „собственной энтропии“ (Eigenentropie) находим:

$$S_0 = - \frac{d\psi_0}{dT} = -3Nk \left[\frac{\frac{\epsilon_0}{kT}}{e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} - 1} - \log \left(1 - e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \right) \right] - 3Nk \log \frac{\nu}{kT} + 3Nk \quad (9)$$

Классическая теория дает следующее выражение для энтропии системы N элементов твердого тела:

$$S = 3R \log T + S' \dots \dots \dots (10)$$

где $R = kN$, S' — константа. Приравнявая для случая

$$kT \gg \epsilon_0$$

S' собственной энтропии (9), находим:

$$\frac{\epsilon_0}{\nu} = h \dots \dots \dots (11)$$

где h — универсальная постоянная. В таком случае формула (5) вполне совпадает с известной формулой Planck'a—Einstein'a.

Остается открытым вопрос насколько совместимо одновременно применение гипотез *a)* и *d)* с одной стороны и *b)*, *e)* с другой. Сомнительна также универсальность h в формуле (11) при ограничении *e)*.

С. Вавилов.