
В. К. ИВАНОВ

ФИЗИКА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2025

УДК 539.1
ББК 22.36я73

И 20 **Иванов В. К.** Физика. Молекулярная физика : учебное пособие для вузов / В. К. Иванов. — Санкт-Петербург : Лань, 2025. — 200 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-51478-6

Содержание предлагаемого пособия составляет вторую часть лекционного курса по физике для студентов второго семестра обучения для физических направлений подготовки. Последовательность изложения молекулярной физики соответствует современным представлениям о логической структуре этого раздела физики. Отталкиваясь от знания простейших термодинамических законов, изучаемых в школьной программе, первая часть курса посвящена статистическим закономерностям молекулярных систем. Большое внимание уделяется микро- и макрораспределению молекул по энергиям и скоростям, определению понятий статистического веса, энтропии и обычных параметров газовых систем, таких как температура и давление. Во второй части курса рассматриваются термодинамические свойства идеального и реального газа, фазовые превращения и стационарные процессы переноса. При описании конкретных процессов и равновесных состояний при различных условиях широко используются термодинамические функции.

При создании учебного пособия использован многолетний опыт чтения общего курса физики на физических факультетах и в институтах Санкт-Петербургского политехнического университета.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению бакалавриата «Физика», «Техническая физика», «Электроника и наноэлектроника» и «Прикладная математика и физика». Пособие может быть также использовано будущими бакалаврами, обучающимися по другим физическим направлениям, начинающими преподавателями, в системах повышения квалификации, в качестве дополнительного учебного пособия для общетехнических образовательных программ.

УДК 539.1
ББК 22.36я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2025
© В. К. Иванов, 2025
© Издательство «Лань», художественное
оформление, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ГЛАВА 1. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.....	9
1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.....	9
1.1.1. Введение	9
1.1.2. Атомы и молекулы	10
1.1.3. Термодинамика	12
1.2. Элементы теории вероятностей	15
1.2.1. Случайные события.....	15
1.2.2. Основные теоремы теории вероятностей.....	18
1.2.3. Среднее значение случайных величин	20
1.2.4. Флуктуации	21
1.3. Распределение молекул газа в сосуде.....	23
1.3.1. Распределение молекул между двумя половинками сосуда.....	23
1.3.2. Распределение молекул в случае произвольных объемов.....	25
1.3.3. Свойства биномиального распределения.....	27
1.4. Флуктуации числа молекул в объеме	30
1.4.1. Среднее значение.....	30
1.4.2. Относительная квадратичная флуктуация	30
1.5. Статистическое распределение. Квазизамкнутость	32
1.5.1. Статистическое распределение	32
1.5.2. Квазизамкнутость	35
1.5.3. Статистическое равновесие	36
1.6. Фазовое пространство. Функция распределения	36
1.6.1. Фазовое пространство и вероятность	36
1.6.2. Свойства функции распределения	40
1.7. Функция распределения по энергиям.....	42
1.7.1. Идеальный газ	42
1.7.2. Зависимость $\rho(E)$ от энергии.....	44
1.7.3. Произвольная квазизамкнутая подсистема.....	45
1.8. Энтропия.....	47
1.8.1. Флуктуации аддитивных величин	47
1.8.2. Статистический вес	49
1.8.3. Энтропия.....	51
1.9. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы.....	52
1.9.1. Возрастание энтропии — второе начало термодинамики	52

1.9.2. Обратимые и необратимые процессы	54
1.10. Температура	56
1.10.1. Условие теплового равновесия	56
1.10.2. Приближение к состоянию равновесия.....	58
1.10.3. Шкалы температур	59
1.10.4. Методы измерения температур.....	61
ГЛАВА 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА	63
2.1. Вывод распределения Гиббса.....	63
2.1.1. Функция распределения Гиббса	63
2.1.2. Распределения по кинетическим и потенциальным энергиям	65
2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости	67
2.2.1. Функция распределения по скоростям.....	67
2.2.2. Свойства распределения Максвелла	69
2.2.3. Характерные средние скорости.....	71
2.3. Распределение Максвелла по проекциям скорости	74
2.3.1. Распределение по проекциям скорости.....	74
2.3.2. Средняя кинетическая энергия на одну степень свободы	77
2.3.3. Число ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени.....	78
2.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла	79
2.4.1. Опыты Штерна.....	79
2.4.2. Усовершенствованные опыты Штерна	80
2.5. Распределение Больцмана	82
2.5.1. Распределение Максвелла — Больцмана.....	82
2.5.2. Распределение Больцмана	83
2.5.3. Примеры применения распределения Больцмана.....	84
2.5.4. Средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы.....	87
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА	89
3.1. Давление. Термодинамическое тождество	89
3.1.1. Связь давления и внутренней энергии	89
3.1.2. Термодинамическое тождество.....	91
3.1.3. Условие механического равновесия	91
3.1.4. Измерение давления	92
3.2. Работа и количество тепла. Простейшие процессы	94
3.2.1. Работа внешних сил и работа тела.....	94
3.2.2. Идеальный газ.....	95
3.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики	97
3.2.4. Термодинамический смысл энтропии. Неравенство Клаузиуса.....	100

3.3. Теплоемкость	102
3.3.1. Теплоемкость газа в простейших процессах	102
3.3.2. Политропические процессы	105
3.3.3. Теплоемкость и степени свободы. Зависимость теплоемкости от температуры.....	106
3.3.4. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти	108
3.4. Энтропия идеального газа. Теорема Нернста.....	110
3.4.1. Энтропия идеального газа	110
3.4.2. Теорема Нернста. Энтропия при низких температурах	110
3.5. Циклы. Тепловые машины.....	113
3.5.1. Циклические процессы	113
3.5.2. Принципиальная схема тепловой машины	114
3.5.3. Цикл Карно.....	116
3.6. Термодинамическое равновесие и термодинамические функции.....	119
3.6.1. Внутренняя энергия.....	119
3.6.2. Энтальпия	120
3.6.3. Свободная энергия.....	121
3.6.4. Термодинамический потенциал	123
3.6.5. Общие выводы и формулы	124
3.7. Связь распределения Гиббса со свободной энергией. Уравнение состояния.....	126
3.7.1. Свободная энергия и распределение Гиббса	126
3.7.2. Уравнение состояния идеального газа	127
ГЛАВА 4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.	
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	130
4.1. Взаимодействие молекул газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса	130
4.1.1. Взаимодействие молекул.....	130
4.1.2. Модель Ван-дер-Ваальса	132
4.1.3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса	135
4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса	136
4.2.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса	136
4.2.2. Критическое состояние	139
4.3. Эффект Джоуля — Томсона.....	141
4.3.1. Процесс Джоуля — Томсона.....	141
4.3.2. Адиабатическое расширение реального газа.....	142
4.3.3. Интегральный эффект Джоуля — Томсона.....	143
4.3.4. Дифференциальный эффект Джоуля — Томсона	145
4.4. Получение низких температур и сжижение газов.....	147
4.5. Условия равновесия фаз.....	150
4.5.1. Условие равновесия 2 фаз.....	150
4.5.2. Тройная точка	153

4.6. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	156
4.6.1. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса	156
4.6.2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода.....	159
ГЛАВА 5. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА	162
5.1. Длина свободного пробега.....	162
5.1.1. Поперечное сечение	162
5.1.2. Распределение по длинам свободного пробега	164
5.1.3. Учет движения молекул.....	166
5.2. Общее уравнение переноса.....	168
5.2.1. Средняя длина свободного пробега в одном направлении.....	168
5.2.2. Уравнение стационарных процессов переноса	170
5.3. Теплопроводность	171
5.3.1. Уравнение Фурье	171
5.3.2. Нестационарное уравнение теплопроводности.....	173
5.3.3. Распределение температуры между двумя концентрическими сферами	174
5.4. Вязкость	176
5.5. Диффузия.....	178
5.5.1. Самодиффузия	178
5.5.2. Взаимная диффузия.....	180
5.5.3. Уравнение диффузии, зависящее от времени.....	182
5.5.4. Термическая диффузия	184
5.5.5. Диффузия в твердых телах	184
ГЛАВА 6. ЭЛЕМЕНТЫ МЕХАНИКИ ЖИДКОСТИ.....	186
6.1. Строение жидкостей.....	186
6.1.1. Структура жидкостей	186
6.1.2. Поверхностное натяжение	188
6.1.3. Давление под изогнутой поверхностью	189
6.1.4. Смачиваемость. Капиллярные явления.....	190
6.2. Идеальная жидкость. Уравнения Эйлера и Бернулли	191
6.2.1. Уравнение движения жидкости	191
6.2.2. Уравнение Бернулли	193
6.3. Течение вязкой жидкости	195
6.3.1. Скорость движения вязкой жидкости в трубке	195
6.3.2. Ламинарное и турбулентное течение. Силы сопротивления	197

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие по молекулярной физике представляет собой часть лекционного курса общей физики, читаемого студентам 1–2 годов обучения на физических и инженерно-физических направлениях подготовки. Оно содержит краткое изложение разделов статистической физики и термодинамики на основе методических разработок кафедры экспериментальной физики политехнического университета (СПбПУ). Основные идеи и содержание обновленного курса общей физики широко обсуждались на научно-методических семинарах под руководством профессоров кафедры экспериментальной физики И. П. Ипатовой, В. Ф. Мастерова, Ю. И. Уханова, Ю. В. Шмарцева. Главной целью обсуждений являлась разработка такого курса, в котором изложение каждой темы, с одной стороны, отталкивалось бы от знаний, полученных в рамках традиционного школьного курса, с другой стороны, опиралось бы на современные представления и понимание физических явлений. Обсуждение подобных вопросов имело большое значение для привлечения студентов в лекционные аудитории и повышения интереса учащихся к изучению курса физики.

В результате произошедших обсуждений были разработаны новые учебные программы по физике для студентов начальных курсов. Также под авторством ведущих профессоров кафедры в начале 2000-х гг. вышел 2-томный курс физики (см. ниже [1]), который отражал современный взгляд на изложение основных разделов курса общей физики. Ведущей идеей подготовленного курса физики являлось главенство законов сохранения, поскольку именно они управляют физическими явлениями и процессами, протекающими в природе. В частности, в разделе молекулярной физики эти законы имеют вероятностный статистический характер, что при описании макроскопических систем отражается в установлении распределения Гиббса, и как следствие, распределения Максвелла — Больцмана. Основываясь на современном представлении о статистической природе поведения макроскопических тел, термодинамические законы, в частности, 1-е и 2-е начала термодинамики, оказываются следствием законов сохранения и статистической природы явлений в макротелах.

Автор настоящего пособия по молекулярной физике являлся участником тех семинаров и дискуссий по методике преподавания студентам физических и инженерно-физических направлений подготовки. Поэтому предлагаемый курс во многом созвучен тем основным идеям, звучавшим на семинарских обсуждениях и изложенных в упомянутом учебнике [1]. Построение курса соответствует программе обучения студентов физических специальностей, при этом предполагается, что в рамках школьной программы они уже знакомы с основами термодинамики и простейшими газовыми законами. Поэтому после краткого повторения основных законов термодинамики и элементов

теории вероятностей в пособии рассматривается статистическое описание систем многих частиц. Затем, исходя из свойств статистических распределений молекул по энергиям, импульсам и скоростям и введения обычных термодинамических параметров, таких как температура и давление, осуществляется переход к описанию термодинамических процессов в идеальных и реальных газах, а также фазовых переходов и явлений переноса.

Такое построение курса молекулярной физики, как показала практика, успешно формирует общее представление об этом разделе общей физики у студентов, которые при дальнейшем обучении не будут сталкиваться с соответствующими разделами теоретической физики. С другой стороны, для студентов, которые будут более углубленно изучать статистическую физику на старших курсах, предлагаемое пособие послужит хорошим введением.

Предлагаемая литература к разделу «Молекулярная физика»

1. *Ипатова, И. П.* Курс физики / И. П. Ипатова, В. Ф. Мастеров, Ю. И. Уханов. — СПб. : СПбГТУ, 2001. — Т. 1. Механика. Термодинамика.
2. *Матвеев, А. Н.* Молекулярная физика. — Высшая школа, 1981.
3. *Сивухин, Д. В.* Термодинамика и молекулярная физика. — Наука, 1979. — 2-й том курса общей физики.
4. *Савельев, И. В.* Курс общей физики. — 4-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2005. — Т. 1. Механика. Молекулярная физика.
5. Берклеевский курс физики / Рейф [и др.]. — М. : Наука : Главная редакция физ.-мат. литературы, 1977. — Т. 5. Статистическая физика.
6. *Ландау, Л. Д.* Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Наука, 1976. — Т. 5. Теоретическая физика.

ГЛАВА 1

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Введение.

Термодинамический и статистический подходы

1.1.1. Введение

Молекулярная физика изучает движение больших совокупностей молекул или атомов. В природе мы постоянно сталкиваемся с телами, состоящими из колоссального числа атомов и молекул. Так, в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, т. е. концентрация $n = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а концентрация молекул в жидкости или твердом теле — $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Под *макроскопическими телами* (макроскопические системы) понимаются тела, состоящие из очень большого числа молекул. По-латыни *tasco* означает большой. Как правило, и размеры таких тел значительно превышают размеры одного атома или молекулы: $\gg 10^{-8} \text{ см}$.

Молекулы или атомы находятся в непрерывном движении. Основные доказательства молекулярного строения вещества были получены в XIX в. В 1827 г. ботаник Р. Броун растворял цветочную пыльцу (размер частиц $\sim 10^{-4} \text{ см}$) в капле жидкости и наблюдал хаотическое движение пыльцы под микроскопом, являющееся результатом взаимодействия (столкновений) частиц пыльцы с молекулами жидкости. Природа *броуновского движения* была понята в 1905–1906 гг. В работах А. Эйнштейна и М. Смолуховского была разработана молекулярно-статистическая теория броуновского движения. Их теоретические предсказания были проверены экспериментальными исследованиями Ж. Б. Перрена, что окончательно убедило физиков в том, что броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды.

Хаотическое движение молекул газа или колебательное движение молекул твердого тела (жидкости) — *тепловое движение*. Энергия, связанная с этим движением — *внутренняя энергия* тела.

Существует два подхода к изучению макроскопических явлений в макротелах.

1. Термодинамика или термодинамический подход — феноменологическое исследование явлений и свойств материальных тел, характеризующихся макроскопическими параметрами: P (давление), V (объем), T (температура) и другими. Основа подхода — *3 начала*, или *принципа*, которые являются обобщением опыта. В этом подходе не выявляются микроскопические механизмы изучаемых явлений. Теплота рассматривается как какое-то внутреннее движение, но при этом не конкретизируется, какое.

2. Статистический подход — исходит из микроскопического описания. Для этого вводится представление об атомно-молекулярном строении вещества. В этом случае теплота рассматривается как проявление беспорядочного движения атомов и молекул. Законы поведения систем с большим числом частиц выводятся из статистических закономерностей.

Оба подхода в разной степени используют молекулярно-кинетическую теорию.

1.1.2. Атомы и молекулы

Известно, что материальные тела состоят из атомов или молекул. Идея об атомах возникла еще в древности (у греков) как гениальная догадка. Но впоследствии о ней то забывали, то возрождали вновь.

В XVII в. атомистика появляется как научная гипотеза, но законы механики Ньютона для них используются весьма слабо. Преобладают качественные и наивные представления об атомах, например, как о шариках с крючком для объяснения трения в газах.

В дальнейшем молекулярные представления приобретают более отчетливый характер. Д. Бернулли в 1738 г. получил давление газа исходя из молекулярно-кинетической теории. М. В. Ломоносов также внес существенный вклад в молекулярно-кинетические представления. Он выступал против идеи «теплорода», предсказал существование абсолютного нуля, считал, что причина тепла — вращение молекул.

В первой половине XIX в. появились экспериментальные подтверждения гипотезы об атомном строении, исходя из химических исследований. Однако строгое научное развитие термодинамики началось со 2-й половины XIX в. в работах Р. Ю. Э. Клаузиуса, в которых он ввел *I и II начала термодинамики, энтропию*, рассмотрел тепловую смерть Вселенной и многое другое. Далее появились выдающиеся работы Д. К. Максвелла в молекулярной физике, электродинамике, оптике и других областях, а также работы Л. Больцмана. Больцман заложил основы статистической физики, кинетической теории газов, теории излучения и других явлений. В трудах этих великих физиков были заложены основы молекулярно-кинетической теории. И хотя в теории использовались модельные представления о молекулах, как твердых шариках, движение которых подчиняется законам Ньютона и некоторым общим принципам (законам сохранения), эта теория имела успех в объяснении большинства явлений в газах.

До XX в. атом рассматривался как неделимая частица, все атомы считались тождественными. После появления квантовой механики выяснилось, что атом — сложная система, состоящая из электронов и ядра и имеющая дискретную энергетическую структуру. Внутренняя энергия атомов рассматривается как возбуждение атомов, причем эта энергия меняется также дискретным образом. Однако при низких температурах атомы становятся по-

добными твердым шарам, поскольку при низких температурах кинетической энергии атомов не хватает для их возбуждения в результате столкновений.

Поскольку в дальнейшем будем использовать молекулярно-кинетическую теорию вещества, рассмотрим массы атомов и молекул и единицы их измерения.

1. Массы атомов принято измерять в относительных единицах. *Единичная атомная масса* определяется как $1/12$ массы изотопа углерода C^{12} :

$$m_u = \frac{m_{C^{12}}}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (1.1.1)$$

Массы всех остальных атомов и молекул измеряются в единицах атомной массы, при этом вводится *относительная молекулярная масса*:

$$\mu_r = \frac{m_{mol}}{m_u}. \quad (1.1.2)$$

Обычные значения масс атомов и молекул составляют $m_{mol} \sim (10^{-25} \div 10^{-27}) \text{ кг}$, отсюда относительные молекулярные массы по порядку величины равны $\mu_r \sim 1 \div 10^2$ для атомов и $\mu_r \sim 1 \div 10^5$ для молекул.

2. *Моль* — количество вещества рассматриваемой системы, которая содержит столько же частиц, сколько атомов в 0.012 кг изотопа C^{12} . То есть моль любого вещества содержит всегда одинаковое количество атомов и молекул, это число носит название — *число Авогадро*:

$$N_A = \frac{0.012}{12m_u} = 6.023 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1}). \quad (1.1.3)$$

Вводя понятие киломоля, получаем значение числа Авогадро $N_A = 6.023 \cdot 10^{26} (\text{кмоль}^{-1})$, при этом получаем $N_A m_u = 10^{-3}$.

3. *Молярная масса* вещества определяется как произведение массы одной молекулы на число Авогадро:

$$\mu = m_{mol} N_A = \frac{m_{mol}}{m_u} 10^{-3} = 10^{-3} \mu_r \left(\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right). \quad (1.1.4)$$

Эта величина является одной из основных характеристик вещества, используемой при описании молекулярных процессов.

4. Если число атомов (молекул) равно N , то число молей определяется из соотношения:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{N \cdot m_{mol}}{N_A \cdot m_{mol}} = \frac{m}{\mu}. \quad (1.1.5)$$

5. Оценку размеров атома (молекулы) можно сделать исходя из плотности жидкости или твердого тела, где предполагается, что эти вещества упакованы достаточно плотно и молекулы расположены близко друг к другу. Так,

один киломоль воды (18 кг) занимает объем 0.018 м^3 . Тогда на одну молекулу приходится следующий объем:

$$\frac{V}{N_A} = \frac{0.018}{6.02 \cdot 10^{26}} \approx 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Отсюда линейный размер (радиус) этого пространства, приходящегося на одну молекулу, имеет величину порядка

$$r \sim (30 \cdot 10^{-30})^{1/3} \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA} (\text{Ангстрем}) = 0.3 \text{ нм} (\text{нанометра}). \quad (1.1.6)$$

Эта величина и принимается за границу оценки радиуса молекулы.

1.1.3. Термодинамика

Попытки представить описание свойств макротел на основании известных законов движения каждого отдельного атома или молекулы оказываются несостоятельными. Так, применение законов Ньютона предполагает задавать 3 начальные координаты и 3 начальные проекции скорости для каждой молекулы и далее получать их зависимость от времени.

Рассмотрим следующую модель макротела: молекулы — твердые шары, взаимодействуют только при непосредственном столкновении друг с другом (нет сил дальнего действия), а между столкновениями молекулы движутся по прямым траекториям. Положения, т. е. координаты и скорости всех частиц в какой-то момент времени t дают наиболее полную информацию о системе частиц. Однако вся эта информация необозрима, она превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже о ее обработке в процессе изменения во времени. Так, в 1 см^3 имеем $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, таким образом, надо запомнить $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если будем фиксировать 10^6 чисел в секунду, то время, необходимое для «запоминания», определяется протяженностью в $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 5 \cdot 10^6$ лет. Но даже если бы удалось запомнить ее, то малейшая неточность в определении координат (например, при относительной погрешности $\sim 10^{-10}$), привела бы к накоплению ошибки в их определении и через секунду к полной неопределенности дальнейшего развития системы.

Такое динамическое рассмотрение невозможно и бесперспективно: такое описание неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Макроскопическое описание таких многоатомных систем основывается на введении макроскопических параметров, которыми можно характеризовать состояние системы, находящейся в положении равновесия. К таким параметрам относятся *давление P , объем V , температура T* .

Эксперимент показывает, что свойства газа не зависят от начальных условий. В результате столкновений в системе устанавливается хаотическое движение молекул, и через некоторое время молекулы «забудут» о своих первоначальных скоростях и координатах. Например, пусть газ «втекает»

в сосуд через одно отверстие, либо через два (т. е. медленнее или быстрее), в любом случае газ через некоторое время придет в одно и то же состояние. Это *состояние равновесия*, такое состояние, в котором макроскопические характеристики системы (давление P , объем V , температура T) не зависят от времени t .

Термодинамика позволяет найти общие закономерности при установлении равновесия в газах и телах. В ней не делается выводов о скорости приближения тел к равновесию (этим занимается другая наука — физическая кинетика), но термодинамика определяет направление протекания процессов, устанавливающих равновесие. В частности, законы сохранения накладывают определенные запреты на некоторые процессы в системах, состоящих из большого числа молекул.

Термодинамика основывается на трех началах.

Первое начало является законом сохранения энергии в применении к явлениям в термодинамике.

Второе начало характеризует направление развития процессов.

Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению абсолютного нуля температуры.

Классическая термодинамика возникла в 1-й половине XIX в. после изобретения паровой машины. На первых порах ее основной целью было исследование законов превращения тепла в работу. Ю. Р. Майер, Д. П. Джоуль, Г. Л. Гельмгольц сформулировали *1-е начало термодинамики*, что, по своей сути, есть обобщение закона сохранения энергии на тепловые процессы:

$$\Delta Q = \Delta U + A, \quad dQ = dU + \delta A. \quad (1.1.7)$$

Суть этого соотношения состоит в следующем: количество передаваемой газу теплоты ΔQ идет на увеличение внутренней энергии газа ΔU и совершаемую им работу A . Внутренняя энергия газа представляет собой сумму кинетических и потенциальных энергий молекул газа, т. е. является функцией температуры T и параметров взаимодействия между молекулами.

Элементарная работа, совершаемая газом при изменении объема, определяется как

$$\delta A = PdV, \quad (1.1.8)$$

где P — давление газа; dV — приращение объема.

Закон сохранения и превращения энергии закрыл проблему создания вечного двигателя первого рода. Вечный двигатель первого рода — это воображаемая непрерывно действующая машина, которая, будучи раз запущенной, совершала бы работу без получения энергии извне. Поэтому его создание неосуществимо в силу первого начала.

В случае, когда в газе можно пренебречь взаимодействием между молекулами или иначе, потенциальная энергия молекул пренебрежимо мала по сравнению с кинетической энергией, мы имеем дело с *идеальным газом*. Для идеального газа было установлено уравнение равновесного состояния, которое связывало основные характеристики системы молекул:

$$PV = \nu RT, \quad (1.1.9)$$

где ν — число молей, определяемое из (1.1.5); T — температура газа; R — газовая постоянная. О единицах всех величин, входящих в (1.1.9), будем говорить позже (гл. 3). Это уравнение состояния идеального газа было первоначально получено с помощью экспериментальных газовых законов, определяющих соотношения между параметрами в элементарных процессах: *изотермическом*, *изобарическом* и *изохорическом* процессах.

Например, воздух при атмосферном давлении и комнатной температуре с большой точностью описывается данной моделью. В случае экстремальных температур или давлений требуется применение более точной модели, например, модели *газа Ван-дер-Ваальса*, в которой учитывается притяжение между молекулами на относительно больших расстояниях и отталкивание на малых.

Однако вопрос, что такое P , T — не является простым вопросом, поскольку их определение происходит через макропроцессы в газах, но как они связаны с микросостояниями и микропроцессами на уровне молекул — в рамках термодинамики это остается неясным.

В середине XIX в. Н. Карно, Р. Ю. Клаузиус, У. Томсон установили *2-е начало термодинамики*: невозможность самопроизвольного превращения тепла в работу или, иначе, невозможность осуществления вечного двигателя второго рода. Вечный двигатель второго рода — это воображаемая тепловая машина, которая в результате кругового процесса (цикла) полностью преобразует теплоту, получаемую от какого-либо одного «неисчерпаемого» источника (океана, атмосферы и т. п.), в работу. Действие вечного двигателя второго рода не противоречит закону сохранения и превращения энергии, но нарушает 2-е начало термодинамики.

К концу XIX в. термодинамика была дополнена микроскопической картиной хаотического теплового движения атомов и молекул. Основы молекулярной теории были заложены в работах Д. К. Максвелла, Л. Больцмана и Д. У. Гиббса.

Термодинамика достигла больших успехов в описании состояний макроскопических систем и процессов в них. Она широко используется по настоящее время в конкретных вычислениях тепловых явлений в газах, жидкостях и твердых телах.

Однако с точки зрения современной физики законы термодинамики могут быть получены исходя из рассмотрения микроскопического строения вещества, поведения молекул и атомов. Из-за большого количества частиц при

этом используются аппарат статистической физики, а для математического описания теплового движения атомов или молекул в статистической физике пользуются представлениями теории вероятностей. Выявленные закономерности называются статистическими. Общий характер статистических закономерностей несущественно зависит от классического или квантового описания движения отдельной молекулы.

В дальнейшем изложении курса мы придем к термодинамическим законам, рассматривая статистические закономерности поведения систем большого числа молекул.

Примечание 1.

Список имен упомянутых в этом параграфе физиков, внесших огромный вклад в развитие физики XVIII–XX вв.

Роберт Броун, британский ботаник, 1773–1858.

Альберт Эйнштейн, немецкий физик-теоретик, 1879–1955, Нобелевская премия 1921 г. за объяснение законов фотоэффекта.

Мариан Смолуховский, польский физик, 1872–1917.

Жан Батист Перрен, французский физик, 1870–1942.

Даниил Бернулли, математик и физик, Базель, Петербург, 1700–1782.

Михаил Васильевич Ломоносов, русский ученый в области естественных наук, 1711–1765, Петербург.

Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус, немецкий физик-теоретик, 1822–1888.

Джеймс Клерк Максвелл, великий английский физик, 1831–1879.

Людвиг Больцман, австрийский физик-теоретик, 1844–1906.

Амедео Авогадро, итальянский физик и химик, 1776–1856.

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878.

Джеймс Прескотт Джоуль, английский физик, 1818–1889.

Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц, немецкий физик-естествоиспытатель, 1821–1894.

Никола Леонард Сади Карно, французский физик и инженер, 1796–1832.

Уильям Томсон — лорд Кельвин, английский физик, 1824–1907.

Джозайя Уиллард Гиббс, американский физик-теоретик, 1839–1903.

1.2. Элементы теории вероятностей

1.2.1. Случайные события

Случайные события — обычное явление в жизни. Примеры случайных событий: выпадение «орла» или «решки» при бросании монеты, выпадение числа при бросании кубика (кости), падение метеорита на землю, выигрыш в лотерею и так далее. Как часто могут происходить те или иные случайные события, определяется математической величиной — *вероятностью*.

Рассмотрим пример появления случайной величины — выпадение числа при бросании игрового кубика. Вероятность выпадения какого-либо числа i равна:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad (1.2.1)$$

где N_i — число выпадений числа i ; N — полное число бросаний. Очевидно, что в силу равноправия всех граней кубика и, следовательно, равной вероятности выпадения каждой грани, имеем, что вероятности выпадения каждого числа равны: $P(1)=P(2)=\dots=P(6)=\frac{1}{6}$. Сумма вероятностей всех возможных событий равна единице — это *нормировка полной вероятности на единицу*:

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1. \quad (1.2.2)$$

В качестве случайных событий могут быть рассмотрены также координаты и скорости отдельных частиц. Рассмотрим объем, в котором находится 1 молекула (рис. 1.2.1), движущаяся с некоторой скоростью, и мысленно разобьем его на две части. Зададимся вопросом — где находится молекула? Измеряем ее положение много раз — N раз — через определенные промежутки времени

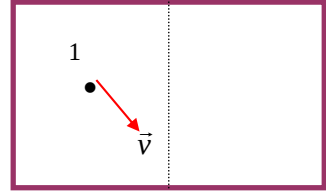


Рис. 1.2.1

(эти промежутки времени между измерениями обычно больше, чем среднее время пробега молекулы от стенки к стенке). Пусть при этом получаем, что из всех этих измерений частица N_l находится в левой половине объема. Тогда вероятность можно определить как отношение «положительного» (частица в левой половине) результата к полному числу испытаний при достаточно большом их числе. Это *частотное определение вероятности*:

$$P(\text{левая } V/2) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_l}{N}. \quad (1.2.3)$$

Для молекулы в сосуде объемом V можно рассмотреть вероятность того, что частица попадает в элемент объема ΔV . Для этого в течение длительного периода τ будем измерять положение частицы через промежутки времени Δt .

Тогда полное число измерений равно $N = \frac{\tau}{\Delta t}$. Пусть за время τ частица проводит внутри выбранного малого объема ΔV время t_i , тогда число «положительных» измерений будет равно:

$$N_i = \frac{t_i}{\Delta t}.$$

Вероятность того, что частица находится в объеме ΔV , определяется:

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_i}{\tau}. \quad (1.2.4)$$

Если время наблюдения достаточно велико, то время пребывания частицы внутри выделенного объема ΔV пропорционально его величине: $t_i \sim \Delta V$, тогда вероятность обнаружить частицу внутри ΔV равна:

$$P = \frac{\Delta V}{V}. \quad (1.2.5)$$

Как поступать, когда случайная величина имеет непрерывное распределение — как, например, координата частицы x ? Если эта величина принимает дискретный ряд значений x_α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots$), то вероятность того, что молекула находится в точке с координатой x_α , определяется так же, как (1.2.4):

$$P_\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\alpha}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha}{\tau},$$

где N_α — число измерений, при которых найдено значение x_α ; N — полное число измерений; t_α — время, которое частица проводит в состоянии с координатой x_α .

Однако, если учитывать непрерывное распределение координат, тогда бессмысленно говорить о вероятности нахождения частицы точно в точке с координатой x , так как одна точка имеет размерность «нуль» и в ней частица находится бесконечно малое время (множество событий не счетное). Правильно в этом случае находить вероятность того, что частица находится в малом интервале координат от x до $x + dx$. Время t_x , которое частица проводит в интервале координат $(x \div x + dx)$ пропорционально малому интервалу dx , и тогда вероятность попадания в этот интервал может быть записана:

$$dP_x = \rho(x)dx. \quad (1.2.6)$$

Здесь $\rho(x)$ — коэффициент пропорциональности, дающий вероятность того, что частица лежит в интервале единичной длины в окрестности координаты x . Величина $\rho(x)$ имеет название *плотности вероятности* или *функции распределения вероятности*.

Рассмотрим частицу в объеме V , тогда вероятность того, что она находится в некоторой части большого объема ΔV , определяется:

$$P(\Delta V) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N}{N}, \quad (1.2.7)$$

где ΔN — число измерений, определяющих положение частицы в объеме ΔV . При этом плотность вероятности запишется

$$\rho(x, y, z) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta V \rightarrow 0}} \frac{\Delta N}{\Delta V \cdot N} = \lim \frac{P(\Delta V)}{\Delta V}. \quad (1.2.8)$$

Или можно записать плотность вероятности по-другому:

$$\rho(x, y, z) = \frac{dP}{dV}, \quad (1.2.9)$$

как отношение вероятности нахождения в объеме dV к величине этого малого объема.

Если у нас производится N измерений, то число измерений dN , дающих попадание частицы в бесконечно малый объем dV (под N будем понимать

число частиц в объеме, которые ведут себя независимо друг от друга, если другой случай не оговаривается особо), равно:

$$dN = NdP = N \cdot \rho(x, y, z) dV = N \cdot \rho(x, y, z) dx dy dz, \quad (1.2.10)$$

а конечный объем V_1 определяется через интеграл по этому объему:

$$N(V_1) = N \int_{V_1} \rho(x, y, z) dx dy dz. \quad (1.2.11)$$

Тогда и вероятность попасть частице в конечный объем V_1 равна:

$$P(V_1) = \frac{N(V_1)}{N} = \int_{V_1} \rho(x, y, z) dx dy dz. \quad (1.2.12)$$

При этом выполняется условие нормировки вероятности:

$$\int_V dP = \int_V \rho(x, y, z) dx dy dz = 1. \quad (1.2.13)$$

Последнее условие означает, что частица наверняка существует и с достоверностью, равной единице, находится внутри объема V .

1.2.2. Основные теоремы теории вероятностей

1. Теорема сложения вероятностей.

Пусть имеем дискретный набор случайных величин, характеризующих состояние системы. Если система находится в состоянии со значением α , то она не может одновременно находиться в состоянии β . Тогда имеем дело с *взаимоисключающими событиями*: система находится либо в α , либо в β . Пусть времена нахождения системы в этих состояниях равны t_α и t_β соответственно. Если нас устраивают обе ситуации, т. е. когда система может находиться в состояниях со значением α или β , то вероятность системе «попасть» в состояния α или β равна сумме этих времен:

$$P_{\alpha+\beta} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha + t_\beta}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\beta}{\tau} = P_\alpha + P_\beta. \quad (1.2.14)$$

Это и есть *теорема сложения вероятностей для двух взаимоисключающих событий*.

Примеры таких событий:

а) бросаем кубик — хотим получить 5 или 6, т. е. и то, и другое устраивает; тогда вероятность такого результата есть сумма вероятности выпадения одного и другого числа, иначе говоря $2/6 = 1/3$;

б) молекула внутри объема, состоящего из двух кусочков — $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2$, тогда вероятность попадания молекулы в объем ΔV равна сумме вероятностей для частицы быть в одном и втором объемах.

Исходя из этой теоремы, формируется условие нормировки вероятностей:

$$\begin{aligned} P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_1}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_2}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_3}{\tau} + \dots = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (t_1 + t_2 + t_3 + \dots) = 1, \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

так как сумма по всем возможным состояниям в (1.2.15), или по всем временам $\sum_i t_i = \tau$ дает единицу. Таким образом, если устраивает любое состояние (любой исход дела), то вероятность получения результата равна 1.

Для непрерывного распределения случайной величины x условие нормировки записывается:

$$\int dP = \int \rho(x) dx = 1, \quad (1.2.16)$$

где интеграл берется по всему диапазону изменения координаты x . Равенство вероятности события единице говорит о достоверности этого события.

2. Теорема умножения вероятностей.

Рассмотрим 2 независимые физические системы, состояния которых характеризуются наборами величин L и M . Системы называются *статистически независимыми*, если вероятность P_α того, что система 1 находится в состоянии α со значением L_α , никак не зависит от вероятности P_β того, что система 2 находится в состоянии β со значением M_β .

Найдем вероятность того, что 1-я система находится в состоянии α , а вторая — в состоянии β :

$$P_{\alpha\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\alpha\beta}}{N}, \quad (1.2.17)$$

где N — полное число измерений; $N_{\alpha\beta}$ — число измерений, когда в результате получаем одновременно L_α и M_β для каждой системы соответственно. Непросто получить число измерений, когда в системе 1 получено значение L_α :

$$N_\alpha = P_\alpha \cdot N. \quad (1.2.18)$$

Из этого числа существует только доля этих измерений, в которых у системы 2 получаем значение M_β , поэтому их число равно:

$$N_{\alpha\beta} = P_\beta \cdot N_\alpha. \quad (1.2.19)$$

Тогда, подставляя (1.2.18) и (1.2.19) в (1.2.17), получаем *теорему умножения вероятностей для статистически независимых систем*:

$$P_{\alpha\beta} = P_\alpha \cdot P_\beta. \quad (1.2.20)$$

Примеры:

1. Бросаем 2 кубика (либо один кубик бросаем 2 раза), интересуемся вероятностью выпадения у первого кубика числа 6, а у второго — 5, тогда имеем: $P_{6,5} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$. Если нам безразлично, у какого кубика происходит выпадение этих чисел, то надо умножить на 2:

$$P_{6,5} = \frac{2}{36}.$$

2. Рассмотрим невзаимодействующие (независимые) 2 молекулы в объеме V , тогда вероятность для обеих молекул оказаться в объеме ΔV равна:

$$P_2 = \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2.$$

Нетрудно этот результат обобщить на любое количество независимых молекул, оказавшихся в объеме ΔV .

1.2.3. Среднее значение случайных величин

Когда имеем дело со случайными величинами, то одной из важнейших характеристик их распределения является среднее значение величины. Определим *среднее значение случайных величин* или *математическое ожидание* следующим образом. Пусть некоторая физическая величина L имеет дискретный ряд значений: $L_1, L_2, L_3, \dots$ с соответствующими вероятностями: $P_1, P_2, P_3, \dots$ их появления, где P_α , как и ранее, определяется через частоту появления положительного результата $P_\alpha = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\alpha}{N}$. Часто удобно знать не все наборы значений и их вероятности, а средние значения физической величины: $\langle L \rangle$. Среднее значение определяется (подобно нахождению координат центра масс распределенного по объему тела):

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_\alpha N_\alpha L_\alpha}{N} = \sum_\alpha P_\alpha L_\alpha; \\ \langle L \rangle &= \sum_\alpha P_\alpha L_\alpha. \end{aligned} \quad (1.2.21)$$

Среднее значение любой функции, зависящей от случайной величины L , определяется аналогично:

$$\langle f(L) \rangle = \sum_\alpha P_\alpha f(L_\alpha). \quad (1.2.22)$$

Для случайных непрерывных величин (например, координаты x) среднее значение определяется интегралами:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x dP_x = \int x \rho(x) dx; \\ \langle f(x) \rangle &= \int f(x) \rho(x) dx, \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

где интегрирование проводится по всем возможным значениям x .

Рассмотрим некоторые свойства средних значений.

1. Если C постоянная, то среднее значение от произведения постоянной величины на функцию равно:

$$\langle C\varphi(L) \rangle = C \sum_{\alpha} \varphi(L_{\alpha}) P_{\alpha} = C \langle \varphi(L) \rangle. \quad (1.2.24)$$

2. Пусть имеем две различные функции от случайной величины L : $f(L)$ и $\varphi(L)$. Тогда среднее значение от суммы равно сумме их средних значений:

$$\langle f(L) + \varphi(L) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} (f(L) + \varphi(L)) = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) + \sum_{\alpha} P_{\alpha} \varphi(L_{\alpha}) = \langle f(L) \rangle + \langle \varphi(L) \rangle. \quad (1.2.25)$$

3. Если $f(L)$ функция случайной величины L , а $\varphi(M)$ функция другой случайной величины M , тогда для среднего значения произведения этих функций имеем:

$$\langle f(L)\varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta} f(L_{\alpha}) \varphi(M_{\beta}), \quad (1.2.26)$$

где $P_{\alpha\beta}$ — вероятность события, в котором при измерении получаем одновременное появление величин L_{α} и M_{β} .

Если переменные L и M описывают две статистически независимые системы, то вероятности в соответствии с (1.2.20) перемножаются $P_{\alpha\beta} = P_{\alpha} \cdot P_{\beta}$. Тогда получаем, что среднее значение функций этих переменных равно произведению их средних значений:

$$\langle f(L)\varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) \sum_{\beta} P_{\beta} \varphi(M_{\beta}) = \langle f(L) \rangle \langle \varphi(M) \rangle. \quad (1.2.27)$$

1.2.4. Флуктуации

Флуктуация — отклонение случайной величины от среднего значения. Флуктуация является характеристикой рассматриваемой системы, определяющей, как часто состояние системы и ее параметры отклоняются от своих средних значений.

$$\Delta L = L - \langle L \rangle. \quad (1.2.28)$$

Поскольку отклонения случайной величины от среднего значения могут быть различными при разных измерениях, то удобнее характеризовать их тоже средней величиной. Но тогда определение среднего значения (1.2.28) не годится для этого, поскольку среднее значение от него равно 0:

$$\langle \Delta L \rangle = \langle (L - \langle L \rangle) \rangle = \langle L \rangle - \langle L \rangle = 0. \quad (1.2.29)$$

Поэтому в качестве меры отклонения берут не само отклонение ΔL , а квадрат флуктуации $(\Delta L)^2$:

$$(\Delta L)^2 = (L - \langle L \rangle)^2$$

и тогда рассматривают *среднюю квадратичную флуктуацию* величины L :

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle. \quad (1.2.30)$$

Преобразуем (1.2.30), раскрыв скобки:

$$\langle (\Delta L)^2 \rangle = \langle (L - \langle L \rangle)^2 \rangle = \langle (L^2 - 2L\langle L \rangle + \langle L \rangle^2) \rangle = \langle L^2 \rangle - 2\langle L \rangle^2 + \langle L \rangle^2 = \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2. \quad (1.2.31)$$

Часто характеризуют флуктуации так называемой *дисперсией*, определяемой как квадратный корень из средней квадратичной флуктуации:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}. \quad (1.2.32)$$

Другой важнейшей характеристикой распределения случайной величины является *относительная квадратичная флуктуация*, которая определяется как отношением дисперсии к самому среднему значению:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}}{\langle L \rangle}. \quad (1.2.33)$$

Относительная квадратичная флуктуация показывает ширину распределения вероятности относительно его среднего значения. Когда η мала, то величина L с хорошей точностью может считаться равной ее среднему значению.

Пример. Считаем среднее значение результата выпадения на кубике $\langle L \rangle$ и его дисперсию. По формуле (1.2.21) определяем среднее значение:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha} = \frac{1}{6} \cdot 1 + \frac{1}{6} \cdot 2 + \frac{1}{6} \cdot 3 + \\ &+ \frac{1}{6} \cdot 4 + \frac{1}{6} \cdot 5 + \frac{1}{6} \cdot 6 = \frac{1}{6} \cdot (1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = \frac{21}{6} = 3.5. \end{aligned}$$

Для определения дисперсии считаем сначала среднее значение квадрата:

$$\langle L^2 \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} L_{\alpha}^2 = \frac{1}{6} \cdot (1 + 4 + 9 + 16 + 25 + 36) = \frac{91}{6}.$$

Дисперсию находим по формуле (1.2.32):

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle} = \sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2} = \sqrt{\frac{91}{6} - \frac{21^2}{6^2}} = \frac{1}{6} \sqrt{546 - 441} = \frac{1}{6} \sqrt{105} = 1.708.$$

Относительная квадратичная флуктуация равна:

$$\eta = \frac{1.708}{3.5} = 0.488.$$

Для кубика относительная квадратичная флуктуация довольно велика, поскольку набор случайных величин определяется только 6-ю значениями.

С ростом набора случайных величин относительная квадратичная флуктуация, как видно ниже, будет резко уменьшаться по величине.

1.3. Распределение молекул газа в сосуде

1.3.1. Распределение молекул между двумя половинками сосуда

Применим элементы теории вероятности для описания поведения одноатомного газа в сосуде объемом V . Рассмотрим распределение молекул между двумя половинками сосуда.

1. Если в сосуде находится одна молекула, то вероятность найти ее в любой половине сосуда равна

$$P_{1/2} = \frac{1}{2}. \quad (1.3.1)$$

2. Размещаем две молекулы по половинкам сосуда. Эти размещения двух молекул рассматриваем как 2 независимые друг от друга события. Всего получаем 4 варианта размещения, представленные на рисунке 1.3.1. Вероятность как первой, так и второй молекулы оказаться в какой-либо половине сосуда, равна $1/2$. В силу независимости события, т. е. размещения 2-х молекул по половинкам сосуда, вероятность каждого такого состояния равна $1/4$.

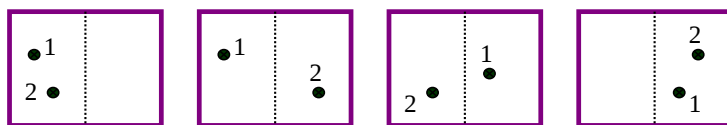


Рис. 1.3.1

3. Пусть имеем 4 молекулы. Перенумеруем эти частицы: 1, 2, 3, 4, считая, что это возможно сделать. Введем следующие понятия:

а) «*макросостояние*» — состояние, в котором известно, сколько частиц в левой половине и сколько в правой половине (без уточнения их номеров, полагая неразличимость частиц);

б) «*микросостояние*» — состояние, в котором известно, какие именно частицы находятся в левой и правой половинах (частицы с определенными номерами).

Итак, каждое «номерное» размещение частиц по половинкам сосуда — это микросостояние. Важно, что вероятность каждого микросостояния одинакова и для размещения 4-х частиц она равна: $\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$.

В нижеследующей таблице представлены все возможные микросостояния с «пронумерованными» частицами и соответствующие макросостояния, учитывающие неразличимость частиц. Всего в сосуде получаем 5 возможных

макросостояний. Макросостояние определяется одним или несколькими возможными микросостояниями, если учесть перестановки «номерных» частиц из разных половин сосуда.

№	Макросостояние — число частиц в половинах		Микросостояние — нумерованные частицы в половинах		Статистический вес, число микросостояний в макросостоянии	Вероятность макросостоя- ния
	левая	правая	левая	правая		
1	0	4	—	1, 2, 3, 4	1	1/16
2	1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4	$4 \cdot 1/16 = 1/4$
3	2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6	$6 \cdot 1/16 = 3/8$
4	3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4	1/4
5	4	0	1, 2, 3, 4	—	1	1/16

Вероятность каждого макросостояния определяется произведением вероятности микросостояния на число таких перестановок (статистический вес — определение см. ниже). Полная вероятность равна, как и следует из нормировки, единице:

$$1/16 + 1/4 + 3/8 + 1/4 + 1/16 = 1.$$

Из таблицы также видно, что наиболее вероятное макросостояние — это симметричное (однородное) распределение молекул, а именно состояние (3) в таблице.

4. Пусть в общем случае имеем N молекул в сосуда. Учитывая неразличимость частиц, будем искать вероятность следующего макросостояния: слева — n частиц, справа — $(N - n)$ частиц. Вначале для определенности выберем одно из микросостояний, а именно со следующими номерами частиц:

$$\text{слева} — 1, 2, 3, \dots, n - 1, n; \quad \text{справа} — n + 1, n + 2, \dots, N - 1, N.$$

Будем переставлять местами частицы, при этом учтем, что *макросостояние* не изменится, а *микросостояние* меняется, если переставляются частицы из левой половины в правую половину, и не меняется, если происходят перестановки внутри каждой половины.

Введем определение: **статистический вес** — это число способов, которым реализуется данное макросостояние из различных микросостояний.

Сосчитаем статистический вес (статвес) в нашем случае (см. также таблицу для 4-х частиц). Полное число перестановок всех частиц между собой равно — $N!$. Чтобы получить число разных микросостояний в данном макросостоянии, исключим из них число перестановок внутри каждой половины, т. е. исключим $n!$ и $(N - n)!$ перестановок. Окончательно получим, что статистический вес выбранного макросостояния равен числу сочетаний из N по n :

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N - n)!}. \quad (1.3.2)$$

Вероятность каждого микросостояния равна

$$\left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{1}{2^N}. \quad (1.3.3)$$

Итак, вероятность выбранного макросостояния (n молекул в левой половине, а $(N - n)$ молекул в правой) равна:

$$P = C_N^n \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{n!(N - n)!} \cdot \frac{1}{2^N}. \quad (1.3.4)$$

Поскольку вероятность каждого микросостояния одинакова, то *вероятность макросостояния определяется статистическим весом C_N^n* . Рассматривая C_N^n как функцию n , видно, что минимальные значения статвес принимает при значении n , равном нулю и равным N . *Максимальная вероятность* определяется максимумом статистического веса, который достигается при n , равном $N/2$. Таким образом, состояние с равномерным распределением частиц в сосуде имеет максимальную вероятность.

Вероятность макросостояния при больших N является очень острой функцией числа частиц в половине сосуда n , она быстро уменьшается при отклонении n от значения $N/2$.

Рассмотрим следующий пример. Пусть в сосуде имеем $N = 24$ молекулы. Вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, легко вычисляется: статистический вес такого состояния равен $C_N^N = 1$, а вероятность равна

$$P_{\text{все в } 1/2} = 1 \cdot \frac{1}{2^{24}} = \frac{1}{16\,777\,216} \approx 10^{-8}.$$

Таким образом, вероятность собраться всем молекулам в одной половине крайне мала уже при 24 молекулах.

1.3.2. Распределение молекул в случае произвольных объемов

Пусть имеем N молекул в объеме V . Выделим меньший объем V_1 в объеме V (рис. 1.3.2). Будем интересоваться макросостоянием, когда в объеме V_1 находится n частиц, а в оставшемся объеме $(V - V_1)$ находится $(N - n)$ молекул. Вероятность того, что одна молекула находится в V_1 , равна V_1/V (при условии равной вероятности молекуле быть в любой точке объема). Вероят-

ность, что две частицы находятся в объеме V_1 , равна $(V_1/V)^2$. Вероятность того, что n частиц в V_1 : $(V_1/V)^n$.

Остальные $(N - n)$ молекул должны находиться в оставшемся объеме $(V - V_1)$, т. е. нужно учесть вероятность того, что они попали в этот объем (а не куда попало), которая равна:

$$\left(\frac{V - V_1}{V}\right)^{N-n}.$$

Итак, полная вероятность такого «микросостояния» (учтем, что здесь это условное микросостояние, так как клеточки пространства не одинаковы!):

$$P_{\text{микро}} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(\frac{V - V_1}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.3.5)$$

Статистический вес Ω такого состояния тот же, как в случае равных половинок:

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N - n)!}. \quad (1.3.6)$$

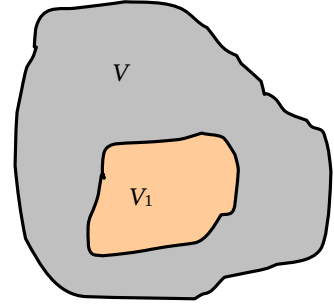


Рис. 1.3.2

Итак, полная вероятность данного макросостояния, когда в объеме V_1 находится n частиц, а в оставшемся объеме $(V - V_1)$ находится $(N - n)$ молекул, записывается:

$$P_{n \text{ в } V_1} = \frac{N!}{n!(N - n)!} \cdot \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(\frac{V - V_1}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.3.7)$$

Удобно ввести следующие обозначения:

$$p \equiv \frac{V_1}{V} \text{ и } q \equiv 1 - \frac{V_1}{V}, \quad (1.3.8)$$

при этом $p + q = 1$.

Полученное распределение вероятностей называется **биномиальным распределением**:

$$P_{n \text{ в } V_1} = \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n q^{N-n}. \quad (1.3.9)$$

Название распределения произошло от сходства выражения (1.3.9) со слагаемыми, входящими в алгебраический бином Ньютона:

$$(p + q)^N = C_N^0 p^0 q^N + C_N^1 p^1 q^{N-1} + \dots + C_N^n p^n q^{N-n} + \dots + C_N^N p^N q^0, \quad (1.3.10)$$

где коэффициенты C_N^n определяют число сочетаний из N по n и поэтому равны статвесам (1.3.6).

1.3.3. Свойства биномиального распределения

1. Нормировка распределения выполняется. В самом деле, вследствие (1.3.8) имеем $p + q = 1$, и полная вероятность нормирована на единицу:

$$P = \sum_{n=0}^N P_{n \in V_1} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1. \quad (1.3.11)$$

2. Рассмотрим вопрос, для какого макросостояния получаем максимальную вероятность. Ясно, что вероятность состояния с очень малыми n или $(N-n)$ при фиксированных V_1 и V очень мала, так как при этом или $(1 - V_1/V)^{N-n} \rightarrow 0$, или $(V_1/V)^n \rightarrow 0$ соответственно. То есть максимум вероятности достигается в промежутке между $n = 0$ и $n = N$.

Вспомним, что при $p = q = 1/2$ (т. е. $V_1 = V/2$, см. п. 1.3.1), максимум достигается там, где максимален статвес $\Omega = C_N^n$, т. е. при равномерном распределении молекул ($N - n = n$ и $n = N/2$) по половинкам сосуда.

В общем случае, когда $V_1 \neq V/2$, расчет показывает (Прил. 1), что максимум вероятности достигается при распределении, когда число частиц в объеме V_1 равно

$$n = N \frac{V_1}{V} = pN. \quad (1.3.12)$$

Поскольку $N/V = n_0$ — средняя концентрация молекул в объеме, то наиболее вероятное состояние осуществляется тогда, когда число молекул в объеме V_1 равно

$$n = n_{\max} = n_0 V_1, \quad (1.3.13)$$

т. е. когда осуществляется равномерное заполнение (или равномерное распределение) молекул по всему объему. Такое состояние называется *стационарным* или *равновесным*.

Определение: равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.

Схематически картина распределения вероятности P_n при достаточно больших значениях числах частиц N и n выглядит, как показано на рисунке 1.3.3 (дискретные точки соединены сплошной линией) в виде острого максимума в окрестности $n_{\text{вер}}$ с очень маленькой шириной Δn , определяемой на половине высоты кривой. С хорошей точностью условие нормировки может быть записано

$$\Delta n \cdot (P_n)_{\max} \approx 1. \quad (1.3.14)$$

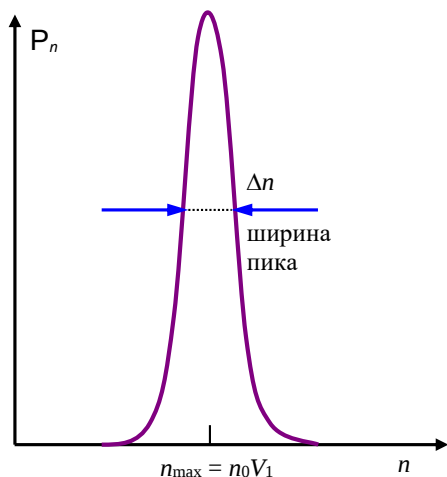


Рис. 1.3.3

Если за газом наблюдать достаточно большое время, то окажется, что более вероятные распределения молекул возникают чаще, чем менее вероятные. Поэтому с течением времени газ и переходит именно в наиболее вероятные состояния, причем, достигнув наиболее вероятного состояния, газ в нем практически и остается.

Существенно, что равновесное состояние газа не зависит от предыстории (или начального состояния), то есть от «пути», которым газ шел к равновесию. Независимость от предыстории и постоянство во времени свойств газа в равновесии имеют своим следствием то, что равновесный газ можно описать небольшим числом макроскопических величин, характеризующих газ в целом (для идеального газа — P, V, T).

Итак, вероятность того, что число частиц в объеме V_1 отклонится даже незначительно от $n_{\max}$, ничтожна и быстро убывает с величиной отклонения. Но, тем не менее, число молекул в V_1 не всегда строго равно $n_{\max}$, а колеблется около этой величины. Это *флуктуации*.

Приложение 1.

Вывод максимума вероятности биномиального распределения. Приведем два способа.

1. Первый способ. Нас интересуют достаточно большие N и n , так что переход от вероятности P_n к вероятности P_{n+1} , можно считать, осуществляется непрерывным образом, и, следовательно, $dn = 1$ — бесконечно малая величина. Возьмем разность вероятностей двух соседних состояний (как производную) и приравняем ее нулю, чтобы найти максимум вероятности:

$$\begin{aligned} dP = P_{n+1} - P_n &= \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!} p^{n+1} q^{N-n-1} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = \\ &= \frac{N!}{n!(N-n-1)!} p^n q^{N-n-1} \left(\frac{p}{n+1} - \frac{q}{N-n} \right) = 0. \end{aligned} \quad (1.3.15)$$

Из равенства нулю выражения в скобках имеем:

$$Np - np = qn + q;$$

$$n = Np - q.$$

Так как $N \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем, что

$$n_{\max} = n_{\text{вер}} = pN = \frac{V_1}{V} N. \quad (1.3.16)$$

2. Второй способ вывода (традиционный). Надо решить уравнение

$$\frac{dP_n}{dn} = 0. \quad (1.3.17)$$

Решим это уравнение, когда V_1 и $p = V_1/V$ малы, т. е. $q \approx 1$. Но при этом объем V_1 не слишком мал, чтобы p не было ничтожно мало. Тогда максимум достигается при достаточно больших n , и поэтому можно воспользоваться формулой Стирлинга для факториалов (см. ниже Прим. 1):

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n. \quad (1.3.18)$$

Применяя (1.3.18), преобразуем статистический вес:

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{e(N/e)^N}{e^2(n/e)^n(N-n/e)^{N-n}} = \frac{1}{e} \left(\frac{N}{n}\right)^n \frac{(1-n/N)^n}{(1-n/N)^N} \approx \frac{1}{e} \left[\frac{Ne}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right)\right]^n \approx \frac{1}{e} \left(\frac{Ne}{n}\right)^n.$$

Здесь мы воспользовались тем, что N велико (причем $N \gg n$) и известным пределом:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{n}{N}\right)^N = e^{-n}. \quad (1.3.19)$$

Тогда имеем:

$$P_n = \frac{1}{e} \left(\frac{Ne}{n}\right)^n p^n q^{N-n} = \frac{q^N}{e} \left(\frac{Npe}{nq}\right)^n.$$

Возьмем производную и приравняем ее к нулю $dP_n/dn = 0$, при этом помня, что производные равны:

$$\frac{dx^x}{dx} = x^x \ln x + x \cdot x^{x-1}, \quad \frac{da^x}{dx} = a^x \ln a.$$

Далее, взяв производную:

$$\frac{d}{dn} \left[\left(\frac{Npe}{q}\right)^n n^{-n} \right] = n^{-n} \left(\frac{Npe}{q}\right)^n \ln \frac{Npe}{q} + \left(\frac{Npe}{q}\right)^n (n^{-n} \ln n - n \cdot n^{-n-1}) = 0$$

и учитывая $\ln \frac{NeP}{nq} - 1 = 0$, $\frac{Nep}{nq} = e$, получаем окончательно

$$n_{\max} = \frac{p}{q} N = \frac{V_1/V}{1-V_1/V} N \approx \frac{V_1}{V} N = n_0 V_1.$$

Что и требовалось доказать.

Примечание 1.

Формула Стирлинга получается следующим образом: возьмем логарифм от факториала $n!$:

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{n=1}^n \ln n \cdot \Delta n,$$

где $\Delta n = 1$.

При больших n можно считать $\Delta n \approx dn$. Тогда можно взять интеграл:

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln n \cdot dn = (n \ln n - n) \Big|_1^n = n \ln n - n + 1.$$

Потенцируем и получаем формулу Стирлинга:

$$n! = \exp(n \ln n - n + 1) = e \left(\frac{n}{e}\right)^n \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

1.4. Флуктуации числа молекул в объеме

1.4.1. Среднее значение

Ранее в п. 1.2 для численной оценки флуктуаций случайной величины вводили дисперсию $\sigma = \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}$ и относительную квадратичную флуктуацию $\eta = \sigma/\langle L \rangle$ (см. (1.2.32) и (1.2.33)). Покажем, что относительная квадратичная флуктуация обратно пропорциональна квадратному корню из N :

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle L \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

где N — число испытаний (или число молекул). То есть относительное отклонение при измерении случайной величины от среднего значения становится меньше с ростом числа испытаний или числа молекул.

Рассмотрим флуктуации для биномиального распределения. Сосчитаем среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ в объеме V_1 (см. (1.3.8) и (1.3.9)). По определению среднего значения записываем:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (1.4.1)$$

Чтобы сосчитать данную сумму, воспользуемся красивым формальным приемом. Запишем среднее значение через частную производную по параметру p :

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N. \quad (1.4.2)$$

На самом деле $p+q=1$, но такое значение подставлять сразу нельзя. Этим можно воспользоваться только после вычисления производной по параметру.

$$\langle n \rangle = pN(p+q)^{N-1} = pN = \frac{V_1}{V} N. \quad (1.4.3)$$

Интересно отметить, что среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ в объеме V_1 совпадает с наиболее вероятным значением n , т. е. соответствует равномерному заполнению всего сосуда. Итак, окончательно получаем

$$\langle n \rangle = \frac{V_1}{V} N. \quad (1.4.4)$$

В частном случае, когда $V_1 = V/2$, получаем, как и ранее, $\langle n \rangle = N/2$.

1.4.2. Относительная квадратичная флуктуация

Чтобы сосчитать квадратичную флуктуацию (дисперсию), необходимо знать среднее значение $\langle n^2 \rangle$ (пп. 1.2.4 п. 1.2). Сосчитаем это среднее значение

ние. Поступаем формальным приемом аналогично тому, как в предыдущем пункте.

$$\begin{aligned}
 \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N n^2 P_n = \sum_{n=0}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] = \\
 &= p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \right) = p \frac{\partial}{\partial p} (Np(p+q)^{N-1}) = \\
 &= pN(N-1)p(p+q)^{N-2} + Np(p+q)^{N-1} = \\
 &= N^2 p^2 + Np(1-p) = N^2 p^2 + Npq.
 \end{aligned}$$

Здесь после вычисления производных мы воспользовались тем, что $p + q = 1$. Итак, получаем:

$$\langle n^2 \rangle = N^2 p^2 + Npq = N^2 \left(\frac{V_1}{V} \right)^2 + N \frac{V_1}{V} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right). \quad (1.4.5)$$

Сосчитаем теперь относительную квадратичную флуктуацию. Предварительно запишем дисперсию, которая равна:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle} = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{N^2 p^2 + Npq - N^2 p^2} = \sqrt{Npq}, \quad (1.4.6)$$

и тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{pN} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.4.7)$$

Важно, что *относительная квадратичная флуктуация убывает с ростом числа частиц в системе*:

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.4.8)$$

Чтобы понять физическое содержание полученного выражения (1.4.8), исследуем его. Подставим в относительную квадратичную флуктуацию выражения для p и q из (1.3.8) и рассмотрим предельные случаи:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.4.9)$$

1. Рассмотрим большой объем $V_1 \rightarrow V$, тогда относительная флуктуация стремится $\eta \rightarrow 0$, так как число частиц во всем объеме V фиксировано.

2. При уменьшении объема V_1 ($V_1 \rightarrow 0$) относительная флуктуация возрастает, т. е. при $V_1 \ll V$ получаем:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{NV_1/V}} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}. \quad (1.4.10)$$

Итак, уменьшаем область рассмотрения, и относительная флуктуация при этом возрастает обратно пропорционально корню из среднего числа частиц в этом малом объеме.

3. Пусть $V_1 = 1/2 \cdot V$, тогда получаем:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta n)^2\rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (1.4.11)$$

Рассмотрим несколько конкретных примеров:

а) пусть имеем $\langle n \rangle = 10$ частиц и рассматриваемый объем $V_1 = V/2$, тогда относительная флуктуация равна:

$$\frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{10}} \sim \frac{1}{3}.$$

Видно, что в этом случае флуктуации числа частиц весьма заметны;

б) рассмотрим нормальные условия и объем $V_1 = 1 \text{ мм}^3 = 10^{-3} \text{ см}^3$, при этом средняя концентрация молекул $\langle n \rangle = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ частиц/мм}^3$. При $V_1 \ll V$ согласно (1.4.11) получаем очень малую величину относительной квадратичной флуктуации

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta n)^2\rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \approx 10^{-8}.$$

Итак, в макроскопических системах *статистические флуктуации незначительны*. Это означает, что с большой точностью величины (в данном случае число частиц) равны своим средним значениям. Или иначе, подавляющую часть времени газ находится в состояниях, в которых отклонения числа молекул от среднего *не превышают относительную флуктуацию*.

Отсюда следует важный вывод: поведение системы большого числа частиц можно описывать с помощью средних величин, характеризующих систему.

1.5. Статистическое распределение. Квазизамкнутость

1.5.1. Статистическое распределение

Рассмотрим систему с огромным числом частиц как реальное макроскопическое тело. При этом о такой системе говорят как о системе с большим числом *степеней свободы*.

Определение: *числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.*

Положение материальной точки (частица, молекула) задается тремя координатами (x, y, z или r, θ, φ), следовательно, она имеет три степени свободы. Для сложных систем, состоящих из большого числа частиц, различают *поступательные, вращательные и колебательные* степени свободы. Здесь пока ограничимся поведением системы материальных точек как целого объекта, не рассматривая внутреннюю структуру молекул, входящих в систему. Подробнее к степеням свободы отдельных молекул мы еще вернемся в курсе далее.

Предположим, что система замкнутая, т. е. она не взаимодействует ни с какими другими телами. Тогда состояние системы можно характеризовать энергией E , причем $E = \text{const}$. Но энергии отдельных кусочков системы — подсистем — могут не оставаться постоянными.

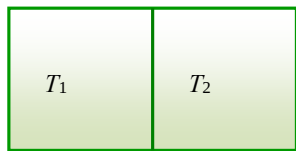


Рис. 1.5.1

Опыт показывает, что, если система состоит из двух макрокусков с разной температурой T_1 и T_2 (рис. 1.5.1), то температуры этих кусков выравниваются (даже в пренебрежении диффузией или перемешиванием в газах). Что же происходит со временем? Подсистемы обмениваются внутренней энергией, которую можно записать как сумму:

$$E_{\text{внутр}} = E_{\text{кин}}^{\text{внутр}} + U^{\text{внутр}}, \quad (1.5.1)$$

где $E_{\text{кин}}^{\text{внутр}}$ — поступательная и вращательная кинетические энергии молекул (атомов), $U^{\text{внутр}}$ — колебательная энергия молекул. Напомним, что внутренняя энергия является частью полной энергии системы:

$$E_{\text{полная}} = \frac{MV^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} + U_{\text{внешн}} + E_{\text{внутр}}, \quad (1.5.2)$$

где первые два слагаемых — кинетическая энергия поступательного и вращательного движений системы как целого (M — масса системы, I — момент инерции системы относительно центра масс). Третье слагаемое — потенциальная энергия системы во внешнем поле.

Обмен подсистемами внутренней энергией называем *тепловым взаимодействием*, иначе *теплообменом*.

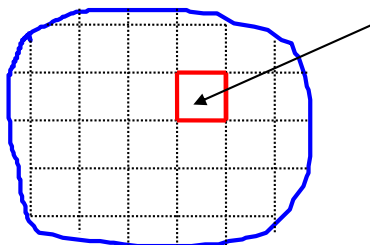


Рис. 1.5.2

Итак, рассматриваем *замкнутую макросистему* с большим числом степеней свободы (частиц). Выделим из этой системы некоторую подсистему, весьма малую по сравнению со всей системой, но тоже имеющей большое число частиц (т. е. с большим числом степеней свободы). *Подсистема* является тоже макросистемой, но она уже не является замкнутой, она испытывает всевозможные внешние взаимодействия со стороны остальных частей системы (рис. 1.5.2).

Благодаря огромному числу степеней свободы этой подсистемы и остальных частей эти взаимодействия будут иметь весьма сложный и запутанный характер. Поэтому состояние рассматриваемой части системы будет меняться со временем также весьма сложным и запутанным образом. Точное решение проблемы о поведении такой системы является невыполнимой задачей.

Другой подход в описании поведения такой подсистемы — статистический. Он состоит в том, чтобы рассматривать различные состояния подсистемы как случайные величины, которые появляются в соответствии со своей вероятностью подобно тому, как мы рассматривали в п. 1.3 некоторое количество частиц, находящихся в объеме V_1 . Вероятности нахождения подсистемы в разных состояниях также различны, поэтому, рассматривая состояния как случайные величины, необходимо определить значения этих вероятностей.

Вероятность состояния выделенной подсистемы определим через время пребывания подсистемы в этом состоянии. Рассмотрим достаточно долгий промежуток времени τ , за который в силу сложности и запутанности внешних воздействий со стороны других частей системы выделенная нами подсистема пройдет через *все возможные состояния*. Вводя вероятность каждого состояния $\Delta t_i / \tau$, где Δt_i — время нахождения в i -м состоянии, мы получим некоторое распределение вероятностей, которое назовем *статистическим распределением*.

Напомним важнейшие свойства статистических распределений, а именно статистическое распределение малой подсистемы *не зависит*:

- 1) от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, так как влияние этого начального состояния будет в течение времени τ вытеснено влиянием остальных обширных частей макросистемы;
- 2) от начального состояния самой подсистемы, поскольку данная подсистема с течением времени проходит через все возможные состояния, и каждое из них может быть выбрано в качестве начального.

Эти свойства макросистем и дают возможность находить функцию распределения, не решая уравнения механики для этой системы с учетом начальных условий. Если задача решена и статистическое распределение малой макроскопической подсистемы найдено, тогда можно вычислить вероятности различных значений любых физических величин, зависящих от состояния рассматриваемой подсистемы.

Из предыдущего п. 1.4 мы выяснили, что относительные флуктуации быстро падают с увеличением числа частиц в подсистеме, т. е. в течение достаточно большого промежутка времени физические величины подсистемы мало отклоняются от средних значений. Поэтому *статистические предсказания для физических величин приобретают практически определенный, а не вероятный характер*.

1.5.2. Квазизамкнутость

Выделенная подсистема незамкнута, она подвергается непрерывному воздействию со стороны прочих частей системы, именно благодаря этому и будет иметь место статистическое распределение. Однако энергия ее взаимодействия с другими частями для достаточно большой макросистемы (с большим числом частиц) будет меньше энергии, содержащейся внутри подсистемы.

В самом деле, обмен внутренней энергией (тепловое взаимодействие) происходит через ограничивающую подсистему поверхность. Это означает, что во взаимодействии с окружающими частями участвуют преимущественно те частицы выделенной подсистемы, которые находятся вблизи поверхности, или, иначе говоря, обмен внутренней энергией — это *поверхностный эффект*.

Наряду с этими взаимодействиями существуют взаимодействия отдельных частиц выделенной подсистемы друг с другом, которые являются уже *объемным эффектом*. Для сравнения объемных и поверхностных эффектов можно провести следующие довольно простые размерные оценки.

1. Объемные эффекты и объемная энергия $E_{об}$ подсистемы пропорциональны $\sim N$ — числу частиц в подсистеме и, следовательно, пропорциональны объему $\sim L^3$ (здесь L — размер объема).

2. Поверхностная энергия $E_{пов}$ подсистемы пропорциональна площади поверхности $\sim L^2$ (размер поверхности) и, следовательно, $\sim N^{2/3}$ (так как на один линейный размер L приходится $N^{1/3}$ частиц).

Взяв отношение энергий, получаем оценку:

$$\frac{E_{пов}}{E_{об}} \sim \frac{1}{L} \sim \frac{1}{N^{1/3}} \ll 1, \text{ если } N \text{ велико.} \quad (1.5.3)$$

С увеличением числа частиц в подсистеме объемные эффекты растут значительно быстрее, чем поверхностные. И при выборе достаточно большой подсистемы ее взаимодействие с окружающими частями будет весьма слабым по сравнению с внутренними взаимодействиями. Это остается справедливым и в том случае, когда взаимодействие между частицами пренебрежимо мало (например, при рассмотрении идеального газа).

Такие подсистемы трактуются как *квазизамкнутые системы*, т. е. как системы, которые, по крайней мере, в течение малых промежутков времени Δt ведут себя приблизительно так же, как и замкнутые системы.

Таким образом, в течение достаточно малого промежутка времени всякая макроскопическая система, являющаяся малой частью замкнутой макроскопической системы, ведет себя приблизительно как замкнутая система, т. е. является *квазизамкнутой*.

При этом является очень важным, что практически все величины, представляющие физический интерес, становятся аддитивными. В частности, энергия, или иначе полная энергия системы, представима в виде суммы

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n = \sum_i \varepsilon_i, \quad (1.5.4)$$

где ε_i — энергия квазизамкнутой подсистемы. Это равенство приближительное, но точность его выполнения тем больше, чем больше частиц в системе и в рассматриваемых подсистемах.

1.5.3. Статистическое равновесие

Рассматриваемая замкнутая макросистема находится в состоянии *статистического равновесия*, если для каждой ее части, также являющейся самой по себе макросистемой, все физические величины с большой относительной точностью равны своим средним значениям.

Сделаем сейчас некоторые утверждения, к которым мы еще вернемся позднее.

1. Если система наблюдается в течение достаточно большого промежутка времени, то подавляющую часть этого промежутка она проводит в состоянии статистического равновесия. При этом флуктуации энергии макроскопической подсистемы малы.

2. Если в какой-то начальный момент времени система не находилась в состоянии статистического равновесия (например, искусственно была выведена из него внешними воздействиями, а потом снова стала замкнутой), то в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние статистического равновесия. Промежуток времени перехода в статистическое равновесие есть *время релаксации*. Это время тем больше, чем больше выделенная подсистема.

Переходные процессы изучает *кинетика*, которые мы не рассматриваем в настоящем курсе. *Статистика* изучает системы, находящиеся в статистическом равновесии.

Важнейший результат этого рассмотрения: *подсистему, входящую в замкнутую систему, и ее энергию можно рассматривать и описывать статистически.* Это и есть вероятностное описание тепловых процессов.

1.6. Фазовое пространство. Функция распределения

1.6.1. Фазовое пространство и вероятность

Рассмотрим идеальный газ. Это газ, в котором отсутствует взаимодействие между молекулами. Полная энергия идеального газа есть сумма кинетических энергий отдельных молекул:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots, \quad (1.6.1)$$

где $E_i = mv_i^2/2 = p_i^2/2m$; m — масса молекулы; v_i и p_i — скорость и импульс молекулы.

Поскольку молекулы не взаимодействуют, то каждая молекула может быть рассмотрена как квазизамкнутая подсистема. Энергия молекулы может рассматриваться как *случайная величина*. Обмен энергиями происходит при редких столкновениях молекул. Все молекулы обладают разными энергиями и разными скоростями, даже в положении равновесия. Опыт Штерна и другие последующие эксперименты получили распределение молекул по скоростям и подтвердили, что скорости молекул различные. Поэтому скорость молекул тоже может рассматриваться как случайная величина.

Подсистему, т. е. 1 молекулу, будем характеризовать координатами и импульсами (или скоростями): x, y, z, p_x, p_y, p_z . Таким образом, 6 величин задают положение частицы и ее состояние.

Для удобства описания изменения состояния молекул вводят понятие *фазового пространства* как пространства координат и импульсов (скоростей).

Для подсистемы, состоящей из одной молекулы, имеем 6-мерное пространство (рис. 1.6.1). Это чисто математическое понятие. Различные состояния частицы можно изображать точками этого фазового пространства. С течением времени состояние частицы будет меняться, и тогда, соединяя все положения точек в различные моменты времени, получим *фазовую линию* или *траекторию* в этом пространстве.

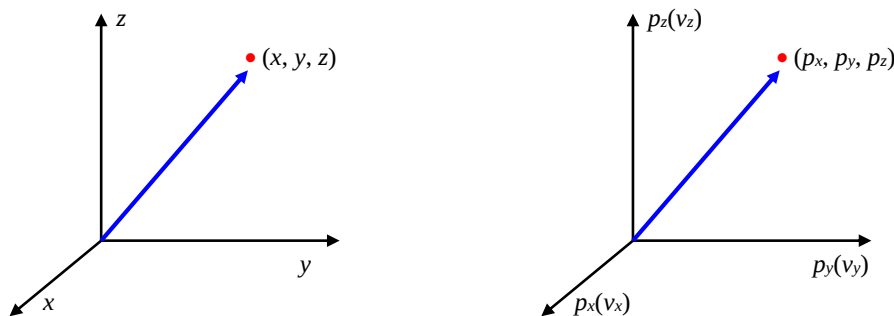


Рис. 1.6.1

Если система состоит из 2 молекул, то их состояние задается $6 + 6 = 12$ величинами, т. е. имеем 12-мерное фазовое пространство для такой подсистемы.

Рассмотрим фазовое пространство в общем случае. Пусть рассматриваемая макросистема имеет n степеней свободы, т. е. положение точек этой системы в пространстве характеризуется n координатами, которые обозначим за q_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$). Тогда полное состояние системы определяется n координатами q_i и n скоростями $\dot{q}_i = v_i$ (или импульсами p_i). Введем фазовое пространство системы с числом измерений $2n$. С течением времени состояние системы меняется и в фазовом пространстве, и эти изменения со временем описываются фазовой линией.

Каждая система имеет свое фазовое пространство. Вероятность реализации различных состояний системы есть функция от координат и импульсов той системы. Координаты и импульсы в этом пространстве меняются непрерывным образом, а для непрерывных значений необходимо задавать элемент объема фазового пространства $d\Gamma$ как произведение координатной и импульсной частей объема:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p. \quad (1.6.2)$$

Это малая область фазового пространства, куда может «попасть» система (поскольку точка не имеет измерения). Для одной частицы элемент объема фазового пространства можно записать более подробно в следующем виде:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N \cdot dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}. \quad (1.6.3)$$

Для N частиц одноатомного газа имеем следующий элемент объема:

$$d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N \cdot dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}. \quad (1.6.4)$$

Далее рассмотрим вероятность попадания системы в элемент этого фазового объема.

Сначала рассмотрим идеальный газ.

Напомним, что в силу равновероятности нахождения частицы в любой точке пространства (что справедливо, если нет внешнего поля) вероятность нахождения частицы в некотором геометрическом объеме ΔV известна:

$$P \sim \frac{\Delta V}{V},$$

где $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ — координатный «кусоч» фазового пространства (рис. 1.6.2), а V — весь пространственный объем. Если вероятность попадания частицы в различные элементы объема неодинакова, то необходимо найти функцию распределения или плотность вероятности.

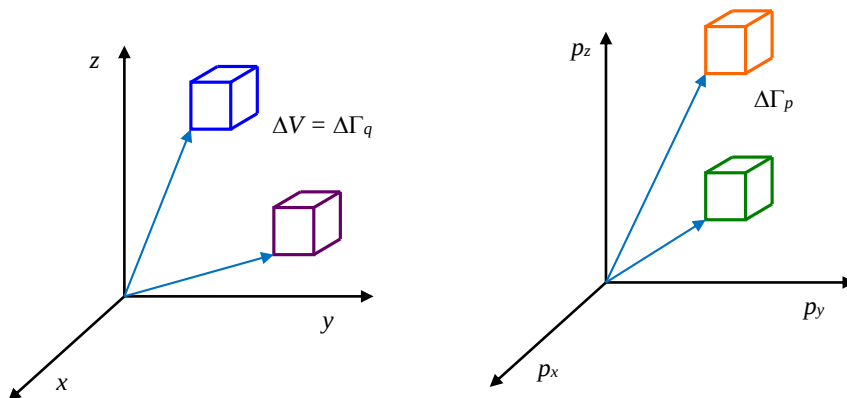


Рис. 1.6.2

Напомним также, что можно следить за состоянием только одной частицы в течение длительного времени и определять время жизни Δt_i в каждом i -м состоянии или элементе объема. И таким образом получать функцию распределения вероятностей. Можно поступить иначе, а именно, следить сразу за всем коллективом частиц и рассматривать, сколько частиц попало в данный элемент фазового объема в данный момент времени. Как упоминалось выше, оба способа дают эквивалентное распределение вероятностей.

Итак, для координатной части вероятность попадания одной частицы в элемент объема пропорциональна объему: $dP \sim dxdydz$. Если вероятность попадания в различные объемы пространства неодинакова, то тогда для вероятности можно записать

$$dP = \rho(x, y, z) dxdydz = \rho(x, y, z) d\Gamma_q,$$

где $\rho(x, y, z)$ — плотность вероятности попадания в объем $dxdydz$.

Для пространства импульсов также можно ввести элемент объема $d\Gamma_p$, где $d\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$ (рис. 1.6.2), и вероятность попадания частицы в этот малый элемент объема будет также пропорциональна его величине:

$$dP = \rho(p_x, p_y, p_z) d\Gamma_p,$$

где $\rho(p_x, p_y, p_z)$ — плотность вероятности найти частицу газа с импульсом p и его проекциями (p_x, p_y, p_z) . Однако при определении вероятности для частицы (системы) попасть в этот элемент объема необходимо помнить, что энергия системы ограничена и постоянна:

$$E = \text{const} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}. \quad (1.6.5)$$

Это вносит ограничение на элементы объема импульсов, в которых может находиться система.

Теперь рассмотрим общий случай системы с n степенями свободы.

Запишем в пространстве $2n$ измерений элемент фазового объема $d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p$, и тогда вероятность частицы попасть в этот элемент фазового объема можно записать:

$$dP = \rho(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) d\Gamma, \quad (1.6.6)$$

где $\rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = \rho(q, p) = \rho$ — функция распределения или плотность вероятности для системы имеет координаты и импульсы (скорости) в малой окрестности данного элемента объема $d\Gamma$. Такая запись для вероятности попасть в элемент фазового пространства $d\Gamma$ справедлива вообще для любой квазизамкнутой системы.

Таким образом, наша задача состоит в нахождении этой функции распределения $\rho(q, p)$ — плотности вероятности. Ее знание позволит опреде-

лить средние значения всех физических величин системы большого числа частиц.

1.6.2. Свойства функции распределения

Рассмотрим основные свойства функции распределения.

1. Выполняется условие нормировки:

$$\int_{\Gamma} \rho(p, q) d\Gamma = \int_{\Gamma} \rho(p, q) d\Gamma_q d\Gamma_p = 1, \quad (1.6.7)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому объему.

2. Средние значения физических величин определяются следующим образом. Если имеем некоторую физическую величину $L(p, q) = L(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)$, являющуюся функцией координат и импульсов, то среднее значение этой величины определяется обычной формулой теории вероятностей:

$$\langle L \rangle = \int_{\Gamma} L(p, q) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (1.6.8)$$

3. Свойство стационарности функции распределения. Рассматриваем подсистему в течение большого промежутка времени, который разобьем на большое число маленьких промежутков с моментами времени между ними $t_1, t_2, t_3, \dots$. В эти моменты времени подсистема в фазовом пространстве изображается точкой. Совокупность этих точек распределяется в фазовом пространстве так, что их количество в каждой единице объема этого пространства (т. е. их плотность) будет пропорционально значению функции распределения $\rho(q, p)$.

Можно с функцией распределения поступить иначе: ввести в рассмотрение совокупность одинаковых подсистем, причем взять столько подсистем, сколько выбранных моментов времени $t_1, t_2, t_3, \dots$. Пусть каждая из подсистем находится в данный момент времени в одном из тех состояний, в которых находилась наша одна подсистема в один из выбранных моментов времени ($t_1, t_2, t_3, \dots$). Иначе говоря, вместо того чтобы рассматривать состояние одной и той же подсистемы в разные моменты времени, можно рассматривать совокупность одинаковых подсистем, находящихся одновременно в разных состояниях, фазовые точки которых распределены в фазовом пространстве в соответствии с функцией распределения $\rho(q, p)$.

Через момент времени Δt состояния всех одновременно рассматриваемых подсистем изменяется согласно уравнениям механики. Новые состояния подсистем (они совпадают с состояниями исходной подсистемы в последующие моменты времени $t_1 + \Delta t, t_2 + \Delta t, \dots$) изобразятся в фазовом пространстве точками, которые с тем же правом, что и предыдущие, будут распределены с плотностью $\sim \rho(q, p)$. То есть обе совокупности точек изображаются одной и той же функцией распределения. Это свойство квазизамкнутых систем — *свойство стационарности статистического распределения*.

Примечание 1.

Эргодическая гипотеза в статистической физике — предположение о том, что средние по времени значения *физических величин*, характеризующих систему, равны их средним статистическим значениям; служит обоснованием статистической физики. В физике, в частности, и в термодинамике эргодическая гипотеза говорит, что за длительные периоды времени время, проведенное частицей в некоторой области фазового пространства микросостояний с той же самой энергией, пропорционально объему этой области, т. е. что все доступные микросостояния равновероятны за длительный период времени.

Физические системы, для которых справедлива эргодическая гипотеза, называются эргодическими. Точнее, в классической статистической механике равновесных систем эргодическая гипотеза есть предположение о том, что средние по времени от функций, зависящих от координат и импульсов всех частиц системы (фазовых переменных), взятые по траектории движения системы как точки в *фазовом пространстве*, равны средним статистическим по равномерному распределению фазовых точек в тонком (в пределе бесконечно тонком) слое энергии вблизи поверхности постоянной энергии.

В статистической физике доказывается теорема Лиувилля (*J. Liouville, 1838, французский физик*) о неизменности объема фазового пространства.

Теорема Лиувилля: **всякий объем фазового пространства при своем движении соответственно изменению состояния системы остается по величине неизменным.**

Таким образом, объем фазового пространства постоянен $\int_{\Gamma} d\Gamma = \text{const}$, если интегрирование относится к той движущейся области фазового пространства, которую занимают точки первоначально выбранной области. Другими словами, если в начальный момент времени фазовые точки q_i, p_i непрерывно заполняли некоторую область Γ в фазовом пространстве, а с течением времени перешли в другую область Γ_t этого пространства, то, согласно теореме Лиувилля, соответствующие фазовые объемы ($2n$ -мерные интегралы, где n — число степеней свободы системы) равны между собой:

$$\int_{\Gamma_t} dq dp = \int_{\Gamma} dq dp = \int_{\Gamma} d\Gamma = \text{const}. \quad (1.6.9)$$

Таким образом, движение точек, изображающих состояния системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости. Это означает, что плотности точек в этих объемах одинаковы, а они пропорциональны $\rho(q, p)$. Тогда приходим к заключению: $\rho(q, p)$ — *функция распределения постоянна вдоль фазовых линий, соответствующих движению* (изменению состояния) рассматриваемой системы.

Свойство стационарности функции распределения можно записать в виде:

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = 0. \quad (1.6.10)$$

Чтобы функция распределения $\rho(q, p)$ была постоянной во времени в разрешенной области фазового пространства, она должна зависеть от такой комбинации переменных p_x, p_y, p_z , которая не зависит от t , т. е. от интегралов движения. Говорят, $\rho(q, p)$ — *функция распределения, являясь функцией механических инвариантов*, сама есть *интеграл движения*. Такие инварианты (или интегралы движения) хорошо известны в механике для замкнутых систем. Это — *энергия, импульс* (3 компоненты), *момент импульса* (3 компо-

менты). Импульс и момент импульса связаны с движением тела или газа как целого, а именно с поступательным и вращательным движением. Поэтому, рассматривая газ в системе отсчета, где сосуд с газом покоится, то импульс и момент импульса системы как целого можно исключить из рассмотрения.

Таким образом, для идеального газа и вообще любой квазизамкнутой системы функция распределения $\rho(q, p)$, описывающая статистическое состояние системы, *зависит только от ее энергии*.

$$\rho(q, p) = \rho(E(q, p)). \quad (1.6.11)$$

В общем случае E — это полная энергия квазизамкнутой системы, включающая поступательную, вращательную и колебательные энергии, а также потенциальную энергию.

Для подсистемы, состоящей из одной молекулы, можно записать:

$$\rho(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \rho(E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)). \quad (1.6.12)$$

Для идеального газа полная энергия одной одноатомной молекулы равна только ее кинетической энергии поступательного движения:

$$E(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

Основной вывод всего этого рассмотрения: *энергия в статистике приобретает исключительную роль.*

1.7. Функция распределения по энергиям

1.7.1. Идеальный газ

Учитывая определяющую роль энергии в функции распределения по состояниям, естественно перейти от вероятности попадания молекулы в малый объем фазового пространства $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = d\Gamma_r d\Gamma_p$ (т. е. иметь определенные координаты и импульсы) к вероятности для молекулы иметь энергию E .

Для идеального газа, не находящегося во внешнем потенциальном поле, нет необходимости рассматривать пространственную часть объема фазового пространства $d\Gamma_r$, так как энергия, и соответственно, функция распределения, не зависит от координат для невзаимодействующих молекул.

Для идеального газа удобно рассмотреть в качестве подсистемы одну молекулу. Итак, ищем вероятность для молекулы находиться в состоянии с энергией в интервале от E до $(E + dE)$. Энергия молекулы равна

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2},$$

т. е. определенная кинетическая энергия соответствует определенному значению скорости или импульса. В пространстве скоростей v , или импульсов p (по модулю), область, соответствующая диапазону энергии $(E \div E + dE)$,

имеет вид тонкого шарового слоя, радиусом $p = \sqrt{2mE}$ и толщиной dp или dE (рис. 1.7.1).

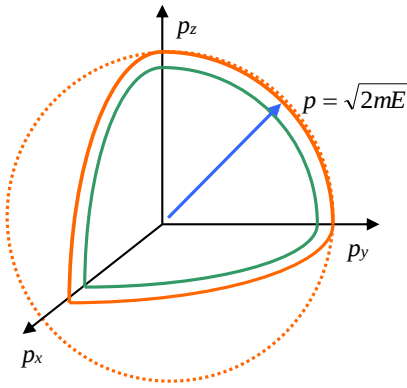


Рис. 1.7.1

Вероятность того, что энергия молекулы находится в диапазоне $(E \div E + dE)$, равна по теореме о сложении вероятностей интегралу (сумме вероятностей):

$$dP(E) = \int_{p \div p+dp} \rho(E(p_x, p_y, p_z)) dp_x dp_y dp_z, \quad (1.7.1)$$

где интегрирование ведется по всем проекциям шарового слоя от p до $p + dp$. Так как шаровой слой очень тонкий по энергии (или по модулю импульса), то функцию $\rho(E)$ внутри области интегрирования можно считать постоянной, ведь E практически не меняется. Вынесем плотность вероятности $\rho(E)$ за знак интеграла:

Здесь ввели обозначение:

$$dP(E) = \rho(E) \cdot \int_{p \div p+dp} d\Gamma_p = \rho(E) \cdot d\Gamma_E. \quad (1.7.2)$$

Здесь ввели обозначение:

$$d\Gamma_E = \int_{p \div p+dp} d\Gamma_p, \quad (1.7.3)$$

где $d\Gamma_E$ — объем тонкого шарового слоя радиуса p . Сосчитаем его. Объем шара радиуса p в импульсном пространстве равен:

$$\Gamma_{\text{шар}} = \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2}. \quad (1.7.4)$$

Объем тонкого шарового слоя толщиной dp равен (рис. 1.7.1):

$$d\Gamma_E = d\Gamma_{\text{шар}} = 4\pi p^2 dp. \quad (1.7.5)$$

Учитывая, что для идеального газа $p = \sqrt{2mE}$, запишем этот объем шарового слоя (1.7.5) через энергию:

$$d\Gamma_E = \frac{d\Gamma_{\text{шар}}}{dE} dE = 4\pi p^2 \frac{dp}{dE} dE. \quad (1.7.6)$$

Вычисляя производную dp/dE , получаем

$$p^2 \frac{dp}{dE} = m\sqrt{2mE}.$$

Итак, вероятность того, что молекулы идеального газа имеют энергию в интервале от E до $E + dE$, равна:

$$dP(E) = 4\pi m^{3/2} \sqrt{2E} \rho(E) \cdot dE = \rho_E(E) dE. \quad (1.7.7)$$

Функция распределения молекул по их энергиям, следовательно, определяется соотношением:

$$\rho_E(E) = 4\pi m^{3/2} \rho(E) \sqrt{2E}. \quad (1.7.8)$$

Важно отличать друг от друга две функции распределения $\rho(E)$ и $\rho_E(E)$.

1. Функция распределения $\rho(E) = \rho(E(p_x, p_y, p_z)) = \rho(E(p))$ для идеального газа есть плотность вероятности обнаружить частицу с определенной энергией и определенным импульсом p , лежащим в единице «объема пространства импульсов» (см. «элементарный кубик импульсов» на рис. 1.6.2). В общем случае системы с большим числом степеней свободы функция распределения $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в единице фазового объема с определенными координатами q и p . Это есть *микрораспределение* — $\rho(E) = \rho(E(q, p))$.

2. Функция распределения $\rho_E(E)$ для идеального газа представляет собой плотность вероятности обнаружить систему в состоянии с определенной энергией *при всех возможных импульсах*, соответствующих этой энергии, т. е. попадающих в шаровой слой в пространстве импульсов. В случае системы с большим числом степеней свободы $\rho_E(E)$ — это плотность вероятности обнаружить систему в состоянии с определенной энергией при всех координатах q и импульсах p , соответствующих этой энергии (попадающих в условный «шаровой слой» в многомерном фазовом пространстве), иначе, $\rho_E(E)$ есть *макрораспределение*.

Примечание 1.

Если функция микрораспределения $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ определена в пространстве скоростей $\rho(E) = \rho(E(q, v))$ (т. е. $E = mv^2/2$), а не импульсов, то вероятность для молекул идеального газа иметь энергию в интервале от E до $E + dE$ равна:

$$dP(E) = 4\pi m^{-3/2} \sqrt{2E} \rho(E) \cdot dE = \rho_E(E) dE. \quad (1.7.9)$$

1.7.2. Зависимость $\rho(E)$ от энергии

Используя общие вероятностные соображения, можно найти зависимость функции распределения $\rho(E)$ — т. е. микрораспределения — от энергии. Выделим в газе квазизамкнутую подсистему, состоящую из двух невзаимодействующих молекул. Энергия подсистемы — аддитивная величина:

$$E = E_1 + E_2. \quad (1.7.10)$$

Функция распределения подсистемы по теореме умножения вероятностей для статистически независимых событий равна произведению функций распределения

$$dP = \rho(E) d\Gamma_{p_1} d\Gamma_{p_2} = \rho(E_1) \rho(E_2) d\Gamma_{p_1} d\Gamma_{p_2};$$

$$\rho(E) = \rho(E_1) \cdot \rho(E_2). \quad (1.7.11)$$

Таким образом, функция распределения — не аддитивная величина. Однако нам всегда удобнее работать с аддитивными величинами в квазизамкнутой системе. Поэтому вместо (1.7.11) удобнее рассматривать логарифм распределения, который есть аддитивная величина от энергии:

$$\ln \rho(E) = \ln \rho(E_1) + \ln \rho(E_2). \quad (1.7.12)$$

При сложении энергий (1.7.10) складываются и логарифмы функций распределения (1.7.12). Однако такое одновременное выполнение аддитивных соотношений (1.7.10) и (1.7.12) можно совместить только тогда, когда $\ln \rho(E)$ является линейной функцией энергии E :

$$\ln \rho(E) = \alpha + \beta E, \quad (1.7.13)$$

где α и β неизвестные пока постоянные. Тогда общий вид функции распределения можно представить в следующем виде:

$$\rho(E) = \text{const} \cdot e^{\beta E}. \quad (1.7.14)$$

Получаем важный вывод о зависимости функции распределения от энергии. В дальнейшем мы проведем общий вывод функции распределения и получим значение коэффициента β .

1.7.3. Произвольная квазизамкнутая подсистема

До сих пор мы рассматривали идеальный газ. Однако все эти рассуждения могут быть применены к произвольному макроскопическому телу (неидеальные газы, жидкость, твердое тело). Разбивая систему на квазизамкнутые подсистемы, записываем полную энергию подсистемы как сумму энергий частиц (молекул):

$$E = \sum_i E_i, \quad (1.7.15)$$

где в энергию E_i входит не только кинетическая, но и потенциальная энергии частиц. При этом энергия подсистемы есть функция координат (в отличие от идеального газа) и импульсов $E = E(q, p)$, где q — совокупность координат: $q = x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$, а p — совокупность соответствующих импульсов: $p = p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}, \dots$. Вероятность подсистемы попасть в элемент объема $d\Gamma$ многомерного фазового пространства определяется:

$$dP(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma. \quad (1.7.16)$$

Здесь $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} \dots = d^{2n}\Gamma$ — дифференциал $2n$ порядка (или $6N$ порядка), где n число степеней свободы (N число одноатомных молекул в квазизамкнутой системе). Из стационарности функции распределения $\rho(q, p)$ следует, что она зависит лишь от интегралов движения, а именно энергии:

$$\rho(E(q, p)) = \rho(E(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)). \quad (1.7.17)$$

Перейдем от *микрораспределения* $\rho(q, p)$ к *макрораспределению* $\rho_E(E)$. Для этого, как и ранее для одной молекулы идеального газа, найдем вероятность состояния системы с энергией от E до $E + dE$. Приравняв энергию к постоянной величине

$$E = E(q, p) = \text{const},$$

мы определяем поверхность постоянной энергии в многомерном фазовом пространстве. Тогда значениям энергии от E до $E + dE$ отвечает условный «шаровой» слой в многомерном фазовом пространстве p и q , которому соответствует многочисленное множество значений q и p :

$$\begin{aligned} dP(E) &= \int_{E \div E+dE} \rho(E(x_1, y_1, z_1, \dots, p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)) d^{2n}\Gamma = \\ &= \rho(E) \cdot \int_{E \div E+dE} d^{2n}\Gamma = \rho(E) d\Gamma_E. \end{aligned} \quad (1.7.18)$$

Здесь введен объем многомерного «шарового» слоя

$$d\Gamma_E = \int_{E \div E+dE} d^{2n}\Gamma,$$

в котором интеграл берется по $(2n - 1)$ переменной (или по $6N - 1$ переменным одноатомного газа), поэтому $d\Gamma_E$ — дифференциал первого порядка. Поскольку рассматривается тонкий «шаровой» слой, то можно считать $\rho(E(q, p))$ постоянной внутри этого слоя и вынести за знак интеграла.

Как и ранее для идеального газа, запишем дифференциал $d\Gamma_E$ через энергию dE и вводим функцию макрораспределения подсистемы по энергиям:

$$d\Gamma_E = \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE; \quad (1.7.19)$$

$$dP(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE = \rho_E(E) dE. \quad (1.7.20)$$

Итак, *функция распределения подсистемы по энергиям* выражается через произведение функции микрораспределения и плотности фазового пространства, относящейся к единице энергии:

$$\rho_E(E) = \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E}. \quad (1.7.21)$$

При этом выполняется следующее условие нормировки:

$$\int dP(E) = \int_{\text{все } E} \rho_E(E) dE = \int_{\text{все } E} \rho(E) \frac{\partial \Gamma_E}{\partial E} dE = 1. \quad (1.7.22)$$

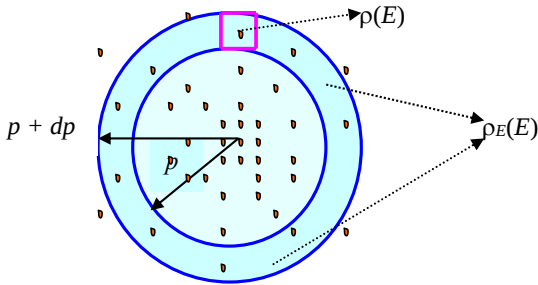


Рис. 1.7.2

Еще раз следует напомнить, что $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ — это плотность вероятности иметь энергию от E до $E + dE$, но только в единице фазового объема $dP/d^{2n}\Gamma$, а $\rho_E(E)$ — плотность вероятности иметь энергию от E до $E + dE$ во всем фазовом пространстве dP/dE .

Поясним их различие на примере со стрельбой по мишени (см. рис. 1.7.2). Например, определяем вероятность попадания в «восьмерку» при стрельбе по мишени. При этом обычно каждый выстрел и попадание в мишень определяют по «часам циферблата». Так, квадратик на рисунке 1.7.2 определяет попадание в «восьмерку на 12 часов». Итак, функция $\rho(E) = \rho(E(q, p))$ дает вероятность попасть, например, в «восьмерку» в определенном направлении, т. е. в единицу площади около «восьмерки» (квадратик на рис. 1.7.2). Такая же вероятность была бы для попадания в «восьмерку на 3 часа», на «5 часов» и т. д.

В то же время функция $\rho_E(E)$ — макрораспределение — это вероятность вообще попасть в «восьмерку» при любых «часах», т. е. в любое место внутри кольца. Для ее получения мы должны просуммировать вероятности попадания на все возможные «часы».

1.8. Энтропия

1.8.1. Флуктуации аддитивных величин

Итак, было выяснено, что статистическое поведение и свойства замкнутой (квазизамкнутой) системы определяются *аддитивными интегралами движения*. Важное свойство аддитивных величин: их относительные квадратичные флуктуации в состоянии равновесия малы $\sim 1/\sqrt{N}$, где N — число маленьких подсистем (или число частиц). Покажем это.

Выделим какую-нибудь квазизамкнутую подсистему и разобьем ее на множество более мелких, квазизамкнутых *одинаковых* подсистем, используя при этом свойство, что каждая из них слабо взаимодействует со своим окружением (рис. 1.8.1). Пусть число таких подсистем N . Тогда энергия выделенной подсистемы равна сумме энергий ε_i более мелких подсистем:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (1.8.1)$$

Для оценки средней энергии подсистемы можно считать, что средние энергии малых подсистем одинаковы $\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_i \rangle$, поскольку мы разбивали выделенную подсистему на мелкие одинаковые подсистемы. Тогда средняя энергия выделенной подсистемы равна:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varepsilon_i \rangle = N \cdot \langle \varepsilon \rangle. \quad (1.8.2)$$

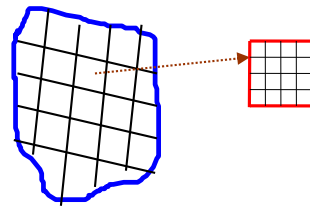


Рис. 1.8.1

Сосчитаем среднюю квадратичную флуктуацию, воспользовавшись соотношениями (1.8.1) и (1.8.2). Сначала для простоты считаем ее для 2 малых подсистем ($N = 2$)

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle (\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2)^2 \rangle = \left\langle \left[(\Delta \varepsilon_1)^2 + 2\Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 + (\Delta \varepsilon_2)^2 \right] \right\rangle = \\ &= \langle (\Delta \varepsilon_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \varepsilon_2)^2 \rangle + 2\langle \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \rangle. \end{aligned} \quad (1.8.3)$$

В силу квазинеzáвисимости малых подсистем среднее от произведения равно произведению средних величин, и в силу того, что $\langle \Delta \varepsilon_i \rangle = 0$, получаем

$$\langle \Delta \varepsilon_1 \Delta \varepsilon_2 \rangle = \langle \Delta \varepsilon_1 \rangle \langle \Delta \varepsilon_2 \rangle = 0.$$

Поэтому для средней квадратичной флуктуации энергии 2 квазинеzáвисимых подсистем имеем:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta \varepsilon_1)^2 \rangle + \langle (\Delta \varepsilon_2)^2 \rangle. \quad (1.8.4)$$

Аналогично для N малых подсистем, пользуясь соотношениями (1.8.1) и (1.8.2), получаем соотношение для квадратичной флуктуации

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i - N \langle \varepsilon \rangle \right)^2 \right\rangle = \\ &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta \varepsilon_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\Delta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (1.8.5)$$

Здесь при выводе этой формулы мы воспользовались тем, что средние отклонения от средних значений энергий равны нулю: $\langle \Delta \varepsilon_i \rangle = 0$.

Воспользуемся еще раз тем, что малые подсистемы примерно одинаковы, тогда флуктуации в них в среднем также имеют одинаковые величины:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle \approx N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle. \quad (1.8.6)$$

Тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\eta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}}{N \langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}}{\langle \varepsilon \rangle}. \quad (1.8.7)$$

Как видно из этого соотношения, при больших значениях N относительные флуктуации энергии ничтожно малы. То есть, как и для распределения молекул по объему (см. (1.4.7)–(1.4.9)), квазизамкнутая система живет подавляющую часть времени в состоянии с энергией, близкой к средней энергии. Иначе, энергия равновесной подсистемы E практически постоянна во времени и равна своему среднему значению: $E = \langle E \rangle$.

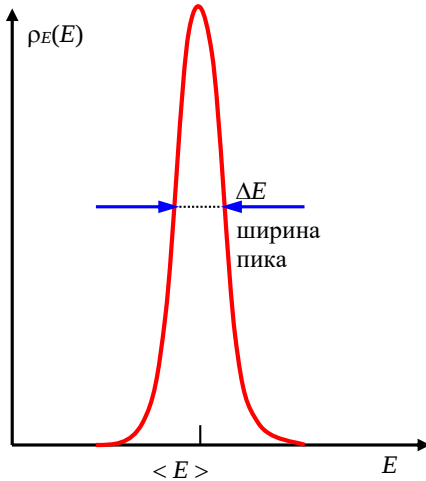


Рис. 1.8.2

Это означает, что функция макро-распределения $\rho_E(E)$ имеет резкий пик при энергии $E = \langle E \rangle$ и при отклонении от этого значения быстро спадает. Качественная зависимость $\rho_E(E)$ от энергии изображена на рисунке 1.8.2. Заметную величину $\rho_E(E)$ имеет только при ничтожно малых отклонениях E от среднего значения $E = \langle E \rangle$, в то же время при заметных отклонениях E от среднего значения $\langle E \rangle$ имеем $\rho_E \approx 0$.

Отсюда следует вывод, что любая квазизамкнутая система почти все время проводит в очень небольшой части фазового пространства, соответствующей энергии E вблизи среднего значения

$\langle E \rangle$. Эту область можно оценить, исходя из того, что площадь под кривой равна единице (вычисляем как площадь треугольника):

$$\rho_E(\langle E \rangle) \cdot \Delta E \approx 1, \quad (1.8.8)$$

где $\rho_E(\langle E \rangle)$ — значение в максимуме (высота области), а ΔE — ширина этой области, определяемая на полувысоте максимума функции распределения.

Важно также отметить, что, хотя в этом пункте мы рассматривали энергию и ее флуктуации, полученные результаты относятся к любым аддитивным величинам, которые характеризуют системы с большим числом степеней свободы.

1.8.2. Статистический вес

По порядку величины тот интервал энергий, в котором допустимы малые отклонения энергии подсистемы от своего среднего значения, т. е. ΔE в (1.8.8), совпадает со средней квадратичной флуктуацией $\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}$. Поэтому для оценки разрешенной части фазового пространства, в которой рассматриваемая подсистема проводит подавляющую часть времени, можно в распределении по энергиям поставить среднее значение энергии:

$$\rho_E(\langle E \rangle) = \rho(\langle E \rangle) \frac{\int_{E-E}^{E+E} d\Gamma}{dE} = \rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE}. \quad (1.8.9)$$

Далее, подставляя (1.8.9) в (1.8.8), последнее равенство можно записать в виде:

$$\rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE} \Delta E \equiv \rho(\langle E \rangle) \cdot \Delta\Gamma_E \approx 1. \quad (1.8.10)$$

Опять вернулись к фазовому объему «шарового» слоя $\Delta\Gamma_E$. Однако сейчас в (1.8.10) имеем дело с более толстым шаровым слоем $\Delta\Gamma_E$, толщина которого соответствует разбросу энергий ΔE (напомним, что ранее в (1.7.3) шаровой слой соответствовал бесконечно тонкому слою с разбросом энергий dE). Здесь $\Delta\Gamma_E$ — та разрешенная часть фазового пространства, в которой рассматриваемая подсистема со средней энергией $\langle E \rangle$ проводит подавляющую часть времени.

Объем $\Delta\Gamma_E$ несет информацию о полном числе микроскопических состояний подсистемы, которые реализуют макроскопическое состояние равновесной подсистемы с энергией $\langle E \rangle$.

Ранее в п. 1.3 было введено понятие статистического веса как число микросостояний, реализующих данное макросостояние. При статистическом описании тепловых свойств тел *роль статистического веса играет фазовый объем $\Delta\Gamma_E$* . Этот объем тем больше, чем больше число микроскопических реализаций макроскопического состояния подсистемы с энергией $\langle E \rangle$. Однако статистический вес, как он вводится по определению, есть величина безразмерная, а фазовый объем $\Delta\Gamma_E$ — размерная величина. Поэтому определим статистический вес макроскопического состояния $\Delta\Omega(\langle E \rangle)$ как величину, пропорциональную фазовому объему $\Delta\Gamma_E$:

$$\Delta\Omega(\langle E \rangle) = \alpha \Delta\Gamma_E, \quad (1.8.11)$$

где ввели α — размерный коэффициент пропорциональности.

Если подсистему со средней энергией $\langle E \rangle$ разбить на подсистемы меньшего размера (рис. 1.8.1), то состояние каждой малой подсистемы будет определяться ее средней энергией $\langle \varepsilon_i \rangle$. Эта средняя энергия является аддитивным вкладом в среднюю энергию $\langle E \rangle$ большой подсистемы. Для каждого макросостояния «маленькой» подсистемы с энергией в интервале от $\langle \varepsilon_i \rangle$ до $\langle \varepsilon_i \rangle + \Delta\varepsilon_i$ можно определить его статистический вес $\Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle)$. Так как «маленькие» подсистемы статистически независимы (квазинезависимы), то энергия рассматриваемой подсистемы равна сумме энергий малых подсистем

$$\langle E \rangle = \sum_i \langle \varepsilon_i \rangle.$$

Тогда статистический вес всей подсистемы по теореме об умножении вероятностей (статвес — мультипликативная величина) равен произведению статистических весов малых подсистем:

$$\Delta\Omega(\langle E \rangle) = \Delta\Omega_1(\langle \varepsilon_1 \rangle) \cdot \Delta\Omega_2(\langle \varepsilon_2 \rangle) \cdot \dots \cdot \Delta\Omega_i(\langle \varepsilon_i \rangle) \cdot \dots \quad (1.8.12)$$

Итак, *статвес подсистемы равен произведению статистических весов малых подсистем* (справедливо считая, что для одинаковых малых подсистем вероятности микросостояний одинаковы).

1.8.3. Энтропия

Ранее в п. 1.8.1 было показано, что аддитивные величины обладают малыми относительными флуктуациями. Поэтому удобнее характеризовать макроскопическое состояние подсистемы аддитивными величинами. Такую характеристику можно ввести, если вместо мультипликативной величины — статистического веса подсистемы (1.8.12) — рассматривать его логарифм $\ln \Delta\Omega(\langle E \rangle)$. Логарифм статистического веса подсистемы называется *энтропией подсистемы*, которая определяется соотношением:

$$S(\langle E \rangle) = \ln \Delta\Omega(\langle E \rangle). \quad (1.8.13)$$

Энтропия, аддитивная величина, дает информацию, как и статвес, о полном числе микросостояний подсистемы, которые реализуют данное макросостояние подсистемы — равновесное состояние подсистемы с энергией $\langle E \rangle$.

Подставляя статистический вес из (1.8.11), получаем для энтропии выражение через фазовый объем $\Delta\Gamma_E$, в котором подавляющую часть времени находится подсистема:

$$S(\langle E \rangle) = \ln(\alpha \Delta\Gamma_E). \quad (1.8.14)$$

Из-за размерности $\Delta\Gamma_E$ в энтропию входит постоянная $N \ln \alpha$, где N — число частей подсистемы, т. е. произвольная постоянная. Поэтому *энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной*.

Термин *энтропия* был введен Клаузиусом, на греческом языке означает «превращение». Итак: *энтропия, как и фазовый объем $\Delta\Gamma_E$, характеризует число микроскопических реализаций макросостояния подсистемы. Число микроскопических реализаций растет с увеличением степени беспорядка в подсистеме. Поэтому говорят, что энтропия является мерой степени беспорядка в подсистеме.*

Для малой i -й подсистемы фазовый объем может быть выражен через энтропию:

$$\Delta\Gamma_i(\langle \varepsilon \rangle) = \frac{1}{\alpha} \exp[S_i(\langle \varepsilon \rangle)]. \quad (1.8.15)$$

Значит, вероятность нахождения подсистемы в макроскопическом состоянии с энергией из интервала $\Delta\varepsilon_i$ вблизи $\langle\varepsilon_i\rangle$ пропорциональна

$$\Delta P_i \sim \exp[S_i(\langle\varepsilon_i\rangle)]. \quad (1.8.16)$$

Энтропия большой подсистемы, статистический вес которой равен произведению статвесов малых подсистем:

$$\Delta\Omega(\langle E\rangle) = \Delta\Omega_1(\langle\varepsilon_1\rangle) \cdot \Delta\Omega_2(\langle\varepsilon_2\rangle) \cdot \dots \quad (1.8.17)$$

может быть найдена через сумму энтропий малых подсистем:

$$\ln \Delta\Omega(\langle E\rangle) = \ln \Delta\Omega_1(\langle\varepsilon_1\rangle) + \ln \Delta\Omega_2(\langle\varepsilon_2\rangle) + \dots; \quad (1.8.18)$$

$$S(\langle E\rangle) = S_1(\langle\varepsilon_1\rangle) + S_2(\langle\varepsilon_2\rangle) + \dots \quad (1.8.19)$$

Итак, энтропия квазизамкнутого равновесного тела равна сумме энтропии его малых равновесных частей. Из настоящего рассмотрения получаем важный вывод: энтропия — *аддитивная величина*. Ранее в п. 1.8.1 показали, что флуктуации аддитивных величин малы для достаточно большой подсистемы: они пропорциональны $\sim 1/N^{1/2}$, где N — число малых равновесных подсистем, составляющих большую подсистему. Следовательно, флуктуации энтропии подсистемы, состоящей из большого числа малых подсистем, также малы $\sim 1/N^{1/2}$.

Из свойства аддитивности (1.8.19) следует, что энтропия, помимо энергии, зависит от объема тела V , но не зависит от формы тела, так как изменение формы тела — это только перестановка его частей, соответствующая перестановке слагаемых в сумме энтропий отдельных малых подсистем. Таким образом, энтропия есть функция двух переменных: энергии и объема:

$$S = S(E, V), \quad (1.8.20)$$

т. е. макроскопическое состояние определяется всего двумя параметрами: энергией тела E и его объемом V . Небольшое изменение макроскопического состояния тела сопровождается малым изменением энтропии dS , которое состоит из двух вкладов:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV, \quad (1.8.21)$$

где первое слагаемое — приращение энтропии за счет изменения энергии тела, второе — за счет изменения объема тела.

1.9. Закон возрастания энтропии. Обратимые и необратимые процессы

1.9.1. Возрастание энтропии — второе начало термодинамики

Всякая неравновесная замкнутая система стремится к равновесию, потому что равновесное состояние является наиболее вероятным, а достигнув

его, практически все время находится в этом состоянии, поскольку отклонения (флуктуации) от положения равновесия малы. В рамках равновесной термодинамики можно сделать ряд выводов об общих закономерностях, приводящих к равновесию неравновесную систему.

Рассмотрим в какой-то момент времени *неравновесную замкнутую систему*, которая обладает полной энергией E . Разобьем эту систему на подсистемы — квазизамкнутые макроскопические подсистемы с энергиями E_i . При этом энергия замкнутой системы равна сумме энергий подсистем:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots = \text{const.} \quad (1.9.1)$$

Маленькие подсистемы достигают равновесия быстрее, чем большие. Поэтому возможна ситуация, когда каждая из малых подсистем достигла своего равновесия, но между подсистемами равновесия еще нет. Большая замкнутая система при этом еще не равновесна.

Макроскопическое состояние каждой квазизамкнутой равновесной подсистемы описывается вероятностью ΔP_{E_i} и выражается через энтропию подсистемы $S_i(\langle E_i \rangle)$ (см. соотношения (1.8.15)–(1.8.16) предыдущего параграфа). Данное состояние неравновесной замкнутой системы определяется вероятностью

$$\Delta P_E(E_1, E_2, \dots) = \Delta P_E(E_k),$$

где E_k определяет некоторый набор энергий подсистем. Тогда вероятность неравновесной замкнутой системы иметь некоторый набор энергий подсистем равна произведению всех ΔP_{E_i} :

$$\Delta P_E(E_k) \sim \Delta P_{E_1} \cdot \Delta P_{E_2} \cdot \dots \cdot \Delta P_{E_i} \cdot \dots \quad (1.9.2)$$

Выражая вероятности с помощью (1.8.16), имеем:

$$\Delta P_E(E_k) \sim \exp[S_1(\langle E_1 \rangle) + S_2(\langle E_2 \rangle) + \dots + S_i(\langle E_i \rangle) + \dots]. \quad (1.9.3)$$

Здесь $\exp[S_i(\langle E_i \rangle)]$ — быстро меняющаяся функция энергии $\langle E_i \rangle$, а все остальные опущенные предэкспоненциальные множители меняются слабо с энергией и на фоне резкой экспоненциальной зависимости их можно считать постоянными.

В процессе установления равновесия между подсистемами, который приводит замкнутую систему в равновесие, меняются средние энергии подсистем. Поэтому здесь средние энергии подсистем $\langle E_i \rangle$ рассматриваем как переменные энергии, по которым устанавливается равновесие между подсистемами. Наиболее вероятное равновесное состояние системы достигается при максимальном значении суммы энтропии подсистем, стоящих в экспоненте. Если сумма энтропии растет, то соответствующая вероятность ΔP_E растет очень быстро.

В рамках классической термодинамики нельзя получить информацию о скорости достижения равновесия, т. е. нельзя найти время релаксации. Однако можно установить *общее направление процессов, которое приводит к росту вероятности*. Процессы, связанные с уменьшением энтропии, маловероятны, так как ΔP_E резко убывает (по экспоненциальному закону).

Итак, вывод: *если замкнутая макроскопическая система находится в неравновесном состоянии, то наиболее вероятным следствием для нее будет монотонное возрастание энтропии.*

Закон возрастания энтропии для замкнутых систем — это *второе начало термодинамики*:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (1.9.4)$$

Второе начало было введено сначала Клаузиусом, а затем вероятностное толкование закона возрастания энтропии было дано Больцманом (1870). Больцман писал: «...всегда имеются флуктуационные состояния, соответствующие уменьшению энтропии, и поэтому чрезвычайно маловероятные. Вероятность их настолько мала, что для макроскопических тел эти флуктуации не наблюдаются».

Во всех имеющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда самопроизвольно не убывает, она увеличивается или остается постоянной $dS/dt \geq 0$. Закон возрастания энтропии (1.9.4) устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

1.9.2. Обратимые и необратимые процессы

В связи с законом возрастания энтропии все процессы, протекающие в макроскопических телах, можно разделить на две группы.

1. Процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии замкнутой неравновесной системы, называются необратимыми. Для таких процессов (рис. 1.9.1) получаем закон возрастания энтропии

$$dS/dt > 0.$$

Обратные к ним процессы оказываются практически невозможными, так как в них энтропия уменьшается и вероятность становится ничтожно малой.

В качестве примера необратимого процесса можно привести передачу теплоты от более горячего тела более холодному и соответствующее выравнивание температур двух тел. Обратный процесс практически невозможен. Также необратимыми являются любые процессы в телах, сопровождающиеся потерями энергии на теплообмен с окружающей средой, процессы с трением, или процессы с выделением Джоулева тепла при прохождении электрического тока через сопротивление.

Другим примером необратимого процесса является расширение газа в пустоту. На рисунке 1.9.2 изображен сосуд с газом, сосредоточенным в од-

ной половине сосуда. В другой половине, отделенной от первой перегородкой — вакуум. При удалении перегородки газ распространится на весь объем. За счет увеличения объема увеличится число микроскопических состояний, реализующих любое из макроскопических состояний газа, т. е. энтропия возрастет. Самопроизвольный обратный процесс, при котором все молекулы газа соберутся в 1/2 сосуда, практически невозможен, так как ему соответствует упорядоченное движение молекул газа в одну сторону, уменьшение степени беспорядка, что ведет к уменьшению энтропии.

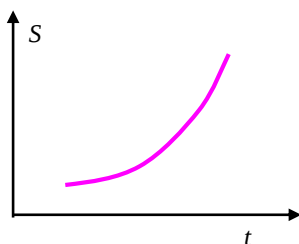


Рис. 1.9.1

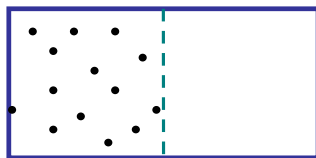


Рис. 1.9.2

Итак, все процессы в телах, сопровождающиеся увеличением энтропии, являются необратимыми процессами.

2. Процессы, в которых энтропия замкнутой системы остается постоянной во времени, называются *обратимыми*.

$$\frac{dS}{dt} = 0. \quad (1.9.5)$$

Квазистатические процессы — медленные во времени, для которых в каждый момент времени система находится в равновесном состоянии, а поскольку в равновесии энтропия максимальна, то она и не меняется в процессе. Поэтому возможен квазистатический процесс, текущий в обратном направлении.

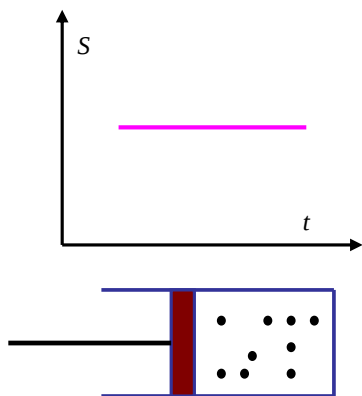


Рис. 1.9.3

Отметим, что квазистатические процессы — это идеализированное представление о процессе, поскольку в природе реальных квазистатических процессов нет: всегда имеются потери на трение или другие необратимые процессы. Однако в зависимости от проведенного с телом процесса, в течение которого тело остается примерно в равновесном состоянии, понятие о квазистатическом процессе весьма важно с точки зрения понимания физики. В таких условиях состояние тел описывается малым числом тех же параметров (P , V , T), которые описывают и равновесное состояние, что является важным для проведения соответствующих расчетов.

В качестве примера квазистатического процесса можно привести медленное передвижение поршня в цилиндре с газом (рис. 1.9.3). В каждый момент времени в системе устанавливается равновесие, в котором энтропия максимальна и не меняется $S = \text{const}$. Важное условие квазистатичности состоит в том, что можно вернуть систему в исходное состояние, проходя ту же последовательность равновесных состояний в обратном порядке.

Часто многие процессы, происходящие с рассматриваемым телом и окружающей средой, приближенно можно рассматривать как квазистатические процессы в замкнутой системе. В таком квазистатическом процессе равновесными оказываются и тело, и окружающая среда, а энтропия всей замкнутой системы равна сумме энтропий:

$$S = S_{\text{тело}} + S_{\text{среда}}.$$

В ходе квазистатического процесса энтропия тела может убывать, но при этом энтропия среды должна возрастать так, чтобы суммарная энтропия S была постоянна:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{тела}}}{dt} + \frac{dS_{\text{среда}}}{dt} = 0. \quad (1.9.6)$$

Квазистатический процесс можно реализовать и в теплоизолированном теле, в котором изменение состояния тела происходит под действием внешних механических сил, которые суммарную энтропию не меняют. Такие процессы называются *адиабатическими*. Для адиабатических процессов $S_{\text{тела}} = \text{const}$ или $dS_{\text{тела}}/dt = 0$. Нет теплообмена, нет изменения энтропии. Реализация на практике адиабатического процесса трудна, так как он должен быть достаточно медленным, чтобы выполнялась квазистатичность (чтобы в системе успевало устанавливаться равновесие), а с другой стороны — достаточно быстрым, чтобы не было теплообмена.

В дальнейшем (гл. 3) мы рассмотрим часто встречающиеся квазистатические процессы, такие как изохорный, изобарный и изотермический процессы. А также объединяющий все эти процессы — политропический процесс. Как и все квазистатические процессы, их можно графически изобразить непрерывными линиями, показывающими непрерывное изменение параметров системы (P , V , T).

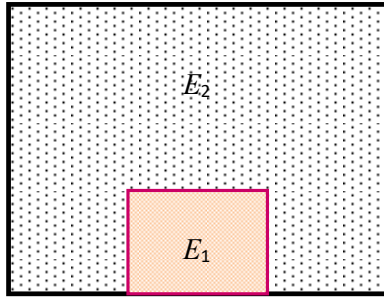
1.10. Температура

1.10.1. Условие теплового равновесия

Термодинамика занимается изучением тепловых свойств макроскопических тел, находящихся в состоянии равновесия. Состояние равновесия макротела не зависит от начального микроскопического распределения координат и скоростей, составляющих тело частиц. Именно это свойство позволяет описать равновесное состояние тела небольшим числом параметров: средней энергией тела $\langle E \rangle$, энтропией тела $S(\langle E \rangle)$. Эти *параметры являются функ-*

циями состояния тела, не зависящими от того, каким путем пришло тело в данное состояние.

Выясним условие теплового равновесия. Если между телами имеется тепловой контакт, то между ними возможен обмен внутренней энергией, который продолжается до достижения состояния полного теплового равновесия. Рассмотрим замкнутую систему: «тело + среда», т. е. 2 подсистемы с энергиями E_1 и E_2 , соответственно (рис. 1.10.1), которые находятся в тепловом контакте при условии, что объемы тел остаются неизменными. При этом полная энергия не меняется



который продолжается до достижения состояния полного теплового равновесия. Рассмотрим замкнутую систему: «тело + среда», т. е. 2 подсистемы с энергиями E_1 и E_2 , соответственно (рис. 1.10.1), которые находятся в тепловом контакте при условии, что объемы тел остаются неизменными. При этом полная энергия не меняется

$$E = E_1 + E_2 = \text{const},$$

Рис. 1.10.1

поскольку это замкнутая система. Энтропия системы (поскольку везде будет идти речь о равновесных состояниях, то знак «среднее значение» $\langle \rangle$ опустим) равна сумме энтропий тела и среды:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Энтропия системы, в принципе, является функцией только одной переменной, например, E_1 , так как $E_2 = E - E_1$. В состоянии равновесия выполняется условие максимума энтропии:

$$\frac{dS(E_1)}{dE_1} = 0; \quad (1.10.1)$$

$$\frac{dS_1(E_1)}{dE_1} + \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0. \quad (1.10.2)$$

Так как полная энергия замкнутой системы постоянна, то $dE = 0 = dE_1 + dE_2$ и далее, учитывая $dE_1 = -dE_2$, получаем следующее условие для равновесного состояния:

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}. \quad (1.10.3)$$

Итак, производная от энтропии по энергии одинакова для обоих находящихся в тепловом равновесии тел. Величина dE/dS , характеризующая тепловое равновесие тел, называется *температурой* T :

$$T = \frac{dE}{dS}. \quad (1.10.4)$$

Значит, условие теплового равновесия двух тел (1.10.3) записывается через равенство температур:

$$T_1 = T_2. \quad (1.10.5)$$

Здесь предполагалось, что объемы подсистем не меняются. С другой стороны, энтропия также зависит не только от энергии, но и от объема систем. Температура характеризует тепловое равновесие тел при неизменном объеме, поэтому более общее определение температуры имеет вид:

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V. \quad (1.10.6)$$

Итак, температура определяется средней энергией и энтропией подсистемы, которые являются внутренними характеристиками тела. Поэтому температура — тоже внутренний параметр тела, не зависящий от предыстории. Таким образом, температура — *функция состояния равновесного тела*.

Из закона возрастания энтропии температура всегда больше или равна нулю $T \geq 0$. Отрицательное значение температуры $T = dE/dS < 0$ означало бы, что возрастание энтропии сопровождается уменьшением энергии тела. При этом оказывается невозможным устойчивое равновесие тела, так как энергия пропорциональна объему и, приближаясь к равновесию, происходил бы распад всех тел на более мелкие части.

1.10.2. Приближение к состоянию равновесия

Рассмотрим характер приближения к тепловому равновесию системы двух тел, находящихся при разных температурах: $T_2 > T_1$. Приближаясь к равновесию, по закону возрастания энтропии всей системы имеем (пусть пока объемы тел не меняются) положительную производную энтропии по времени:

$$\frac{dS}{dt} > 0. \quad (1.10.7)$$

Учтем, что энтропия системы $S = S_1 + S_2$ и полная энергия $E = E_1 + E_2$ аддитивны, при этом $dE_1 = -dE_2$:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Выражая производные по энергии через температуры (1.10.6), получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0. \quad (1.10.8)$$

Тогда при $T_2 > T_1$ имеем, что $dE_1/dt > 0$, т. е. энергия первого тела растет со временем, а энергия второго, следовательно, уменьшается $dE_2/dt < 0$.

Таким образом, получив соотношение (1.10.8), установили наличие потока внутренней энергии от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Такая передача внутренней энергии (тепла) от тела, более нагретого, к телу, менее нагретому, является *необратимым процессом*.

Примечание 1.

В связи с законом возрастания энтропии и установлении равновесия у физиков возникли определенные трудности. Еще в XIX в. Клаузиус применил закон возрастания энтропии к Вселенной как целому. Если бы система была замкнутой, то Вселенная за время своего существования (10^{10} лет) давно бы пришла в состояние полного статистического равновесия. Наступила бы «тепловая» смерть Вселенной.

Однако на Земле нет равновесия. Земля не является замкнутой системой, и применять прямо к ней закон возрастания энтропии нельзя! Земля — открытая система, с ее поверхности уходят атомы и молекулы, излучение, а на нее падают космические объекты и излучение Солнца и других звезд.

Выделим систему «Земля — Солнце», в которой поддерживается постоянный перепад температуры и давления. Температура на Земле $T_3 = 300$ К, а температура Солнца — $T_c = 6000$ К. Эта система неравновесная, поскольку $T_3 \neq T_c$, но стационарная. В стационарных условиях Земля должна получить от Солнца и отдать в космическое пространство одно и то же количество тепла dQ за малый промежуток времени. Поток энтропии от Солнца к Земле равен:

$$dS_c = \frac{dQ}{T_c},$$

поток от Земли равен аналогично:

$$dS_3 = \frac{dQ}{T_3}.$$

Полный поток энтропии:

$$dS = \frac{dQ}{T_c} - \frac{dQ}{T_3} = -dQ \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_c} \right) < 0.$$

Поток энтропии отрицателен. Идущие на Земле процессы приводят к возрастанию энтропии и, следовательно, беспорядок на Земле увеличивается. Но поступающий от Солнца на Землю поток отрицательной энтропии понижает энтропию на Земле и обеспечивает стационарные условия, необходимые для поддержания жизни. С наличием потока отрицательной энтропии — «*негэнтропии*», от Солнца к Земле связано не только поддержание, но и возникновение жизни на Земле. Уменьшение энтропии на Земле за счет негэнтропии создает возможность появления самопроизвольных упорядоченных структур — живых организмов.

Вообще исследование открытых систем — новая область физики, чаще всего нелинейной физики. Иногда можно встретить название этой области исследований — *синергетика*. Нелинейная физика в настоящее время привлекает пристальное внимание физиков и биофизиков, поскольку во многих процессах в открытых системах энтропия увеличивается, причем пути развития этих систем неоднозначны.

1.10.3. Шкалы температур

Согласно соотношению $S(\langle E \rangle) = \ln \Delta \Omega(\langle E \rangle)$ энтропия безразмерна. Поэтому абсолютная температура имеет размерность энергии:

$$[T] = \frac{[E]}{[S]} = [E] \quad (1.10.9)$$

и измеряется в единицах энергии: *Джоуль* в СИ, *Эрг* в СГС, иногда в *эВ* и других внесистемных единицах энергии. Однако исторически сложилось, что наряду с естественными энергетическими единицами в физике широко используются искусственно построенные шкалы температур.

Шкалы температур — это некоторое правило, которое позволяет каждой температуре сопоставить определенное число. Чтобы построить шкалу, выбирают некоторую температурную точку эталонного тела (например, точку плавления или кипения, или тому подобное для определенного вещества). Эта точка служит *реперной* точкой шкалы, а затем определяют температуру любого другого тела по отношению к выбранному эталону. Температура реперной точки должна измеряться с высокой точностью и отличаться высокой воспроизводимостью. Относительно реперной точки определяется «градус» — единица шкалы термометра.

В *шкале Кельвина* реперной точкой является тройная точка воды. Тройная точка-точка, определяющая равновесие трех фаз: пара, воды-жидкости и льда, которая на опыте воспроизводится с хорошей точностью (рис. 1.10.2). Единица шкалы — градус — «Кельвин» (К). В этой шкале температура тройной точки воды равна 273,16 К при давлении 4.58 мм рт. ст. Соответственно, абсолютный нуль (0°К) лежит на 273.16 К ниже температуры тройной точки воды. Отсюда 1 Кельвин определяется

$$1\text{K} = \frac{T_{\text{тройная точка}}}{273,16}. \quad (1.10.10)$$

Абсолютный нуль по классической физике может быть определен как такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией. Согласно представлениям квантовой физики — существуют нулевые колебания, которым соответствует нулевая энергия.

Шкала Цельсия имеет две реперные точки (рис. 1.10.2): точка плавления льда (0°С) и точка кипения воды, при этом весь интервал между этими точками поделен на 100 градусов (градусы Цельсия $t^{\circ}\text{C}$).

Соотношение между шкалами определяется:

$$T[\text{K}] = t[^{\circ}\text{C}] + 273.15^{\circ}\text{C}. \quad (1.10.11)$$

Единицы шкал Цельсия и Кельвина совпадают.

В ряде стран для измерения температуры используется *шкала Фаренгейта*, которая также имеет две реперные точки: точка плавления льда при-

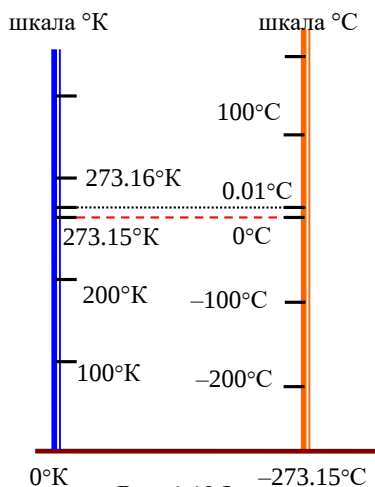


Рис. 1.10.2

нята за 32°F и точка кипения воды принята за 212°F , так что весь этот диапазон составляет 180°F . Формула для перевода в шкалу Цельсия имеет вид:

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9}(t^{\circ}\text{F} - 32). \quad (1.10.12)$$

Энергетические единицы температуры являются наиболее естественными, вытекающими из современных представлений о теплоте. Они отличаются от градусов Кельвина и Цельсия размерностью. Переводным коэффициентом является постоянная Больцмана k :

$$T(\text{энергет.един.}) = kT(\text{Кельвин}); \quad (1.10.13)$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{К}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = 8.63 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эВ}}{\text{К}}.$$

Чтобы при такой замене постоянная k не появилась в термодинамических соотношениях, удобно использовать произвол в определении энтропии и одновременно с заменой энергетических единиц на кельвины произвести замену $S \Rightarrow \frac{S}{k}$. При этом по-новому определенная энтропия S имеет размерность k

$$S = k \ln \Delta\Omega. \quad (1.10.14)$$

В дальнейшем при рассмотрении термодинамических процессов, когда температура будет измеряться в градусах, обычно будем использовать определение энтропии в виде (1.10.14).

1.10.4. Методы измерения температур

При измерении температур пользуются эталонным телом малой массы, чтобы не повлиять на исследуемое тело. Эталонное тело — *термометр*. Температурную зависимость имеют разные характеристики тел, которые и используют при измерении температуры при определенной градуировке:

- а) тепловое расширение тел;
- б) изменение давления (при постоянном объеме);
- в) электрическое сопротивление металлов или полупроводников

и тому подобное. При построении термометра стараются рассматривать такую область температур, где имеется линейная зависимость измеряемой величины Z :

$$T = aZ, \quad (1.10.15)$$

где a — постоянная необходимой размерности. Если измеряем две разные температуры, измеренные одним и тем же термометром, то можно записать их отношение:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Z_1}{Z_2}.$$

Затем выбирают одну реперную точку, например, тройную точку, и фиксируют температуру в этом состоянии тела. В этой точке все термометры пусть дают одинаковую температуру — T_{mp} ($273.16^\circ K$). При других температурах показания термометров можно относить к температуре тройной точки:

$$\frac{T}{T_{mp}} = \frac{Z}{Z_{mp}}.$$

И тогда новая температура равна:

$$T = T_{mp} \frac{Z}{Z_{mp}} = 273.16 \frac{Z}{Z_{mp}} [^\circ K]. \quad (1.10.16)$$

Для термометра, в котором используется тепловое расширение ртути или спирта в стеклянной трубке, величина Z — высота столба жидкости (для газа с постоянным объемом $V = \text{const}$ имеем Z — давление и т. д.). Термометры, термопары — устройства, которые меняют электродвижущую силу (ЭДС), если 2 спая находятся при разных температурах (платино-иридиевые спай).

Существуют трудности при измерении очень низких температур и очень высоких T . Высокие температуры измеряют по интенсивности и спектру излучения тел. При измерении низких температур возникают другие проблемы: медленное установление равновесия, давление газа мало, сопротивление перестает зависеть от температуры. Часто при этом используют магнитную восприимчивость (определяют ее по изменению самоиндукции обмотки, намотанной на образец) и ее изменение при изменении температуры.

ГЛАВА 2 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

2.1. Вывод распределения Гиббса

2.1.1. Функция распределения Гиббса

Найдем функцию распределения по энергиям, которая была определена в главе 1 (п. 1.7):

$$\rho_E(E) = \rho(E) \frac{d\Gamma_E}{dE}. \quad (2.1.1)$$

Эта функция распределения по энергиям была введена для некоторого макроскопического равновесного тела (подсистемы), помещенного в окружающую среду (термостат) и составляющего с этой средой замкнутую систему. Взаимодействие такого тела с окружающей средой слабое и в полном балансе энергий им можно пренебречь. В этом случае тело и окружающую среду можно считать квазинезависимыми (квазизамкнутость, см. п. 1.5). Тогда полная энергия замкнутой системы равна:

$$E_0 = E + E' = \text{const}, \quad (2.1.2)$$

где E — энергия тела (подсистемы); E' — энергия среды (рис. 2.1.1). При этом рассматриваем размер подсистемы (тела) значительно меньше размера системы (среды), т. е.

$$E' \gg E.$$

Можно также говорить о числе частиц в полной системе N_0 и подсистеме N :

$$N_0 = N + N' \gg N. \quad (2.1.3)$$

Как было показано в п. 1.8 главы 1, в макроскопических телах флуктуации энергии в состоянии равновесия малы. Поэтому можно считать, что энергия среды E' есть среднее значение энергии $\langle E' \rangle$. Однако в дальнейшем знак усреднения $\langle E' \rangle$ писать больше не будем, подразумевая средние значения энергии для больших систем, находящихся в равновесии.

Отметим, что в общем случае для подсистемы ее энергию E в принципе мы не можем заменить на среднее значение энергии, так как в качестве подсистемы можно выбрать и одну молекулу, а поскольку это малая подсистема, то для нее флуктуации могут быть велики. Поэтому мы и будем искать вероятность подсистемы иметь энергию E , считая, что энергия среды в силу своего большого размера практически не отклоняется от своего среднего значения.

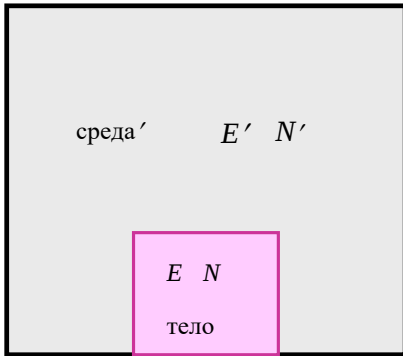


Рис. 2.1.1

Итак, будем определять вероятность $dP(E)$ такого состояния подсистемы, в котором тело находится в *состоянии с энергией от E до $E + dE$, а окружающая среда* — в равновесном макроскопическом состоянии со средней энергией E' . Это равновесное состояние среды характеризуется фазовым объемом $\Delta\Gamma_{E'}$. Напомним (рис. 2.1.2), что тогда можно записать соотношение нормировки в виде:

$$\rho(\langle E' \rangle) \frac{d\Gamma_{E'}}{dE'} \Delta E' = \rho(\langle E' \rangle) \Delta\Gamma_{E'} = 1, \quad (2.1.4)$$

при этом статистический вес состояния среды равен:

$$\Delta\Omega(E') = a\Delta\Gamma_{E'}. \quad (2.1.5)$$

Фазовый объем $\Delta\Gamma_{E'}$ пропорционален числу способов распределения энергии $E' = E_0 - E$ по окружающей среде. Так как тело и среда статистически квазинезависимы, то искомая вероятность $dP(E)$ пропорциональна произведению фазового объема состояния тела $d\Gamma_E$ и фазового объема

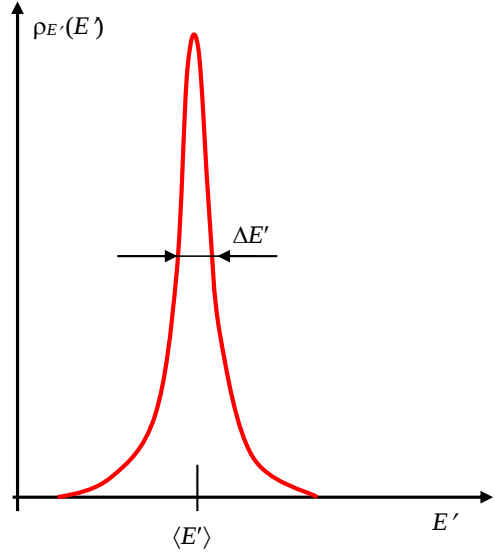


Рис. 2.1.2

макроскопического состояния окружающей среды $\Delta\Gamma_{E'}$:

$$dP(E) \sim \Delta\Gamma_E d\Gamma_E. \quad (2.1.6)$$

Согласно формулам п. 1.8 главы 1 фазовый объем макроскопического состояния среды можно выразить через энтропию окружающей среды:

$$S'(E') = \ln \Delta\Omega(E') = \ln a \Delta\Gamma_{E'}. \quad (2.1.7)$$

То есть имеем:

$$\begin{aligned} S'(E_0 - E) &= \ln a \Delta\Gamma_{E'}; \\ \Delta\Gamma_{E'} &= \frac{1}{a} \exp(S'(E_0 - E)). \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

Подставляя в вероятность, получаем:

$$dP(E) \sim \frac{1}{a} e^{S'(E_0 - E)} d\Gamma_E. \quad (2.1.9)$$

Учтем, что тело составляет малую часть всей системы, т. е. $E \ll E_0$. Разложим энтропию среды $S'(E_0 - E)$ в ряд в окрестности точки E_0 по степеням E :

$$S'(E_0 - E) = S'(E_0) - \left. \frac{dS'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)} \right|_{E=0} \cdot E + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 S'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)^2} \right|_{E=0} \cdot E^2 + \dots \quad (2.1.10)$$

Ограничимся первым порядком по энергии E в разложении (2.1.10). Вспомним определение температуры (1.10.5) из п. 1.10 предыдущей главы

$$\frac{dS'(E)}{dE} = \frac{1}{T},$$

и тогда получаем:

$$dP(E) = A \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E. \quad (2.1.11)$$

Здесь E — энергия изучаемого тела, зависящая от координат и скоростей составляющих его атомов или молекул. Постоянная A включает все постоянные, не зависящие от энергии подсистемы (в частности, множители a , $\exp(S'(E_0))$ и коэффициент пропорциональности). Постоянную A можно найти из нормировки:

$$\int_0^{E_0} dP(E) = 1. \quad (2.1.12)$$

Подставляя сюда (2.1.11), получаем для постоянной A :

$$A = \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E}. \quad (2.1.13)$$

Сравнивая выражение для вероятности макроскопического состояния тела с аналогичными выражениями п. 1.7¹ (1.7.16)–(1.7.22):

$$dP(E) = \rho_E(E) dE = \rho(E) \frac{d\Gamma_E}{dE} dE = \rho(E) d\Gamma_E,$$

получаем плотность вероятности — *функцию статистического распределения*:

$$\rho(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}}. \quad (2.1.14)$$

Это и есть *распределение Гиббса*. Формула (2.1.14) дает распределение вероятностей различных *микроскопических* состояний подсистемы, являющейся малой частью некоторой большой замкнутой системы. Это распределение, называемое иногда *микрораспределением*, было найдено Гиббсом в 1901 г.

2.1.2. Распределения по кинетическим и потенциальным энергиям

В классической физике полная энергия всегда может быть разделена на кинетическую K и потенциальную U энергии:

$$E = E_k + E_p = K + U, \quad (2.1.15)$$

¹ Напомним, что $\rho_E(E)$ есть плотность вероятности иметь энергию от E до $E+dE$, а $\rho(E)$ — плотность вероятности иметь энергию от E до $E+dE$, но в единице фазового объема $d\Gamma$.

где $K = K(v)$ — функция скоростей (или импульсов); $U = U(q)$ — функция координат. Энергия U , вообще говоря, состоит из потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой и из потенциальной энергии подсистемы во внешнем поле. При этом элемент фазового объема можно представить в виде произведения двух элементов:

$$d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q, \quad (2.1.16)$$

где $d\Gamma_K = d\Gamma_p$ — элемент фазового объема в пространстве импульсов (скоростей); $d\Gamma_U = d\Gamma_q$ — фазовый объем в пространстве координат. Тогда вероятность записывается

$$dP(E) = dP(K) \cdot dP(U). \quad (2.1.17)$$

Такое разбиение вероятности $dP(E)$ на два независимых сомножителя означает, что вероятность иметь определенные значения для кинетической энергии никак не влияет на вероятность иметь какие-то значения для потенциальной энергии. Поэтому вероятности $dP(K)$ и $dP(U)$ должны удовлетворять независимым условиям нормировки для определения постоянных коэффициентов a и b :

$$\begin{aligned} dP(K) &= a \exp\left(-\frac{K}{T}\right) d\Gamma_p; \\ dP(U) &= b \exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma_q. \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

Заметим, что такое разбиение распределения по полным энергиям на два независимых распределения по кинетическим и потенциальным энергиям возможно лишь в классической физике. При квантовом рассмотрении вероятности различных значений координат и импульсов оказываются связанными друг с другом за счет соотношения неопределенностей.

Если имеем физическую величину, зависящую от координат и импульсов $L = L(p, q)$, то можно определить среднее значение этой величины:

$$L = A \int L(p, q) \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma. \quad (2.1.19)$$

Конкретные вычисления средних физических величин, в частности, для идеального газа, будут проведены в последующих параграфах.

Примечание 1.

Джозайя Уиллард Гиббс, американский физик-теоретик, 1839–1903.

2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости

2.2.1. Функция распределения по скоростям

Разбиение вероятности dP на произведение вероятностей $dP_K dP_U$ позволяет найти распределение молекул газа по абсолютным значениям скоростей. Рассмотрим вероятность распределения по кинетическим энергиям dP_K отдельно.

Пусть система состоит из большого числа N невзаимодействующих молекул, т. е. рассматриваем идеальный газ. В качестве *квазизамкнутых подсистем рассмотрим отдельные молекулы*. Кинетическая энергия всей системы может быть представлена в виде суммы кинетических энергий каждой молекулы:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_i + \dots, \quad (2.2.1)$$

где $K_i = p_i^2/2m = \frac{1}{2}mv_i^2$ — кинетическая энергия молекулы. Соответствующий элемент фазового объема может быть записан:

$$d\Gamma_p = d\Gamma_{p_1} \cdot d\Gamma_{p_2} \cdot d\Gamma_{p_3} \cdot \dots \quad (2.2.2)$$

Тогда, поскольку все частицы системы одинаковы, а каждую из них можно рассматривать как квазинезависимую подсистему, то вероятность того, что система имеет кинетическую энергию K в выделенном элементе фазового объема $d\Gamma_p$, можно записать в виде произведения (см. (2.1.18)):

$$dP_K = a \cdot e^{-\frac{\sum K_i}{T}} d\Gamma_p = a \prod_i \left[e^{-\frac{K_i}{T}} d\Gamma_{p_i} \right] = a \left[e^{-\frac{K_1}{T}} d\Gamma_{p_1} \right]^N = (dP_{K_1})^N. \quad (2.2.3)$$

Здесь величина dP_{K_1} пропорциональна распределению вероятностей по абсолютным значениям скоростей каждой отдельной молекулы:

$$dP_{K_1} = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) d\Gamma_{p_1}; \quad (2.2.4)$$

$$A^N = a.$$

Здесь элемент объема $d\Gamma_{p_1}$ есть элемент объема пространства импульсов или скоростей одной молекулы, поэтому его можно представить в виде: $d\Gamma_{p_1} = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z}$ или $d\Gamma_{p_1} = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z}$. Итак, функция распределения вероятностей по кинетическим энергиям для одной молекулы, т. е. распределение вероятностей различных *микроскопических состояний*, имеет вид:

$$\rho(K_1) = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right). \quad (2.2.5)$$

Вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$, обладая при этом определенными проекциями импульсов в пределах объема малого «параллелепипеда» $p_x \div p_x + dp_x$, $p_y \div p_y + dp_y$, $p_z \div p_z + dp_z$, равна:

$$dP_{p_x, p_y, p_z} = A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z. \quad (2.2.6)$$

Аналогично, вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$, обладая при этом определенными проекциями скоростей (в пределах $v_x \div v_x + dv_x$, $v_y \div v_y + dv_y$, $v_z \div v_z + dv_z$), равна:

$$dP_{v_x, v_y, v_z} = A_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.2.7)$$

Соответствующие постоянные A_p и A_v находятся из условия нормировки.

Чтобы найти вероятность того, что молекула имеет кинетическую энергию в диапазоне от K_1 до $K_1 + dK_1$ при *всех возможных импульсах* (или скоростях), необходимо просуммировать по всем импульсам (скоростям), соответствующим «шаровому слою» (см. п. 1.7 гл. 1). Фазовый объем, соответствующий кинетической энергии, лежащей в диапазоне от K_1 до $K_1 + dK_1$, определяется «шаровым слоем»:

$$d\Gamma_K = 4\pi p^2 dp \text{ или } d\Gamma_K = 4\pi v^2 dv. \quad (2.2.8)$$

Тогда вероятность иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$ при *всех возможных импульсах* равна:

$$dP_K = A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) 4\pi p^2 dp. \quad (2.2.9)$$

Иногда удобнее записать эту вероятность через скорости:

$$dP_K = A_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv. \quad (2.2.10)$$

Напомним (из п. 1.10 гл. 1), что температура здесь измеряется в энергетических единицах: $T = kT_k$. Постоянные A в (2.2.9)–(2.2.10) найдем из нормировки вероятности на единицу, в частности, для последнего выражения взяв интеграл по всем возможным скоростям от 0 до ∞ :

$$\int dP_K = 4\pi A_v \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^2 dv = 1. \quad (2.2.11)$$

Этот интеграл представляет собой известный табличный интеграл — интеграл Пуассона (см. Прил. 1 в конце этого параграфа):

$$\int_0^\infty \exp(-\beta x^2) x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}. \quad (2.2.12)$$

Пользуясь результатом вычисления этого интеграла (2.2.12) и значением $\beta = m/2T$, получаем для коэффициента A_v следующее значение:

$$A_v = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2}. \quad (2.2.13)$$

Окончательно для вероятности получаем:

$$dP(v) = dP_{v \div v+dv} = \left(\frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 dv. \quad (2.2.14)$$

Или записывают иначе:

$$dP(v) = f(v)dv. \quad (2.2.15)$$

Здесь $f(v)$ — функция распределения Максвелла по абсолютным значениям скоростей молекул. Джеймс Максвелл получил это распределение в 1859 г.:

$$f(v) \equiv \left(\frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2. \quad (2.2.16)$$

Это выражение дает плотность вероятности того, что скорость молекулы лежит в диапазоне от v до $v + dv$, т. е. в «шаровом слое» в пространстве скоростей.

Примечание 1.

Джеймс Клерк Максвелл, великий английский физик, 1831–1879.

2.2.2. Свойства распределения Максвелла

1. Функция распределения по абсолютным значениям скоростей, или плотность вероятности $f(v) = dP(v)/dv$, имеет максимум при некоторой скорости v молекул. Действительно, построим график плотности вероятности (рис. 2.2.1) как функции модуля скорости:

$$\rho(v) \equiv f(v) = \frac{dP(v)}{dv} = \frac{dN_v}{Nd v} = \left(\frac{m}{2\pi k T_k} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2. \quad (2.2.17)$$

Здесь N — полное число частиц в системе, а dN_v — число частиц в малом интервале скоростей $v \div v + dv$:

$$dN_v = N f(v) dv.$$

Вначале при малых скоростях плотность вероятности растет пропорционально v^2 из-за увеличения фазового объема (шарового слоя), но далее с ростом скорости v функция резко убывает из-за экспоненциального множителя.

2. Найдем наиболее вероятную скорость $v_{вер}$, т. е. скорость, при которой имеется максимум функции $f(v)$. Так как зависимость плотности вероятности от скорости имеет вид $f(v) \sim v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right)$, то приравниваем к нулю производную от этой величины:

$$\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2T}} \right)' = 0 = 2ve^{-\frac{mv^2}{2T}} - \frac{m}{T} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}}.$$

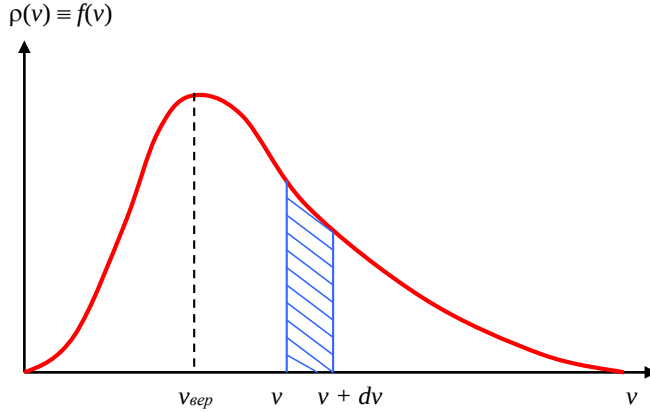


Рис. 2.2.1

Два решения с $v = 0$ и $v = \infty$ относятся к минимумам в функции распределения. Максимум функции распределения $f(v)$ получается при третьем решении — при скорости, которая и называется *наиболее вероятной скоростью* $v_{\text{вер}}$:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2T}{m}} = \sqrt{\frac{2kT_k}{m}}. \quad (2.2.18)$$

3. Полная площадь под кривой $f(v)$ (рис. 2.2.1) равна 1, поскольку она равна нормировочному интегралу. Интерпретация участка заштрихованной области под кривой на рисунке 2.2.1 такова: площадь заштрихованной области равна вероятности того, что скорость молекулы находится в диапазоне от v до $v + dv$. Для вероятности получить скорость молекул в конечном интервале скоростей ($v_1 \div v_2$) необходимо вычислить интеграл:

$$\Delta P_{v_1 \div v_2} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv. \quad (2.2.19)$$

Этот интеграл при произвольных значениях v_1 и v_2 в общем виде в элементарных функциях не берется, но определяется численно.

4. Распределение плотности вероятностей зависит от температуры. На рисунке 2.2.2 представлено несколько кривых $f(v)$ при разных температурах. С ростом температуры диапазон возможных скоростей все расширяется, а наиболее вероятная скорость сдвигается в область больших скоростей ($v_{\text{вер}} \sim \sqrt{T}$), при этом наиболее вероятной скоростью обладают все меньшее число молекул (максимум функции распределения с ростом T уменьшается).

Однако в силу условия нормировки площадь под каждым графиком по-прежнему равна единице.

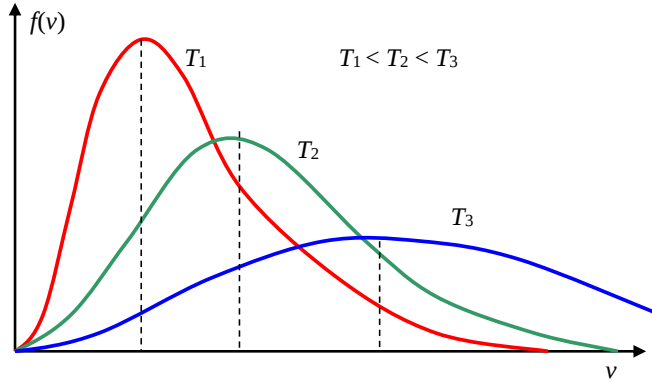


Рис. 2.2.2

2.2.3. Характерные средние скорости

1. *Средняя скорость.* По определению среднего значения случайной величины имеем:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v p(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv. \quad (2.2.20)$$

Произведем в интеграле замену переменных:

$$y \equiv \frac{mv^2}{2T} \text{ и } v dv = \frac{T}{m} dy. \quad (2.2.21)$$

Тогда получаем следующий интеграл:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{2T}{m} y \exp(-y) \frac{T}{m} dy = 4\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \int_0^{\infty} e^{-y} y dy. \quad (2.2.22)$$

Интеграл, входящий в (2.2.22), проинтегрируем по частям по известной формуле: $\int U dV = UV - \int V dU$.

Обозначая: $U = y$, $dV = e^{-y} dy$, и далее $dU = dy$, $V = -e^{-y}$, имеем:

$$\int_0^{\infty} e^{-y} y dy = -ye^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy = -e^{-y} \Big|_0^{\infty} = 1.$$

Откуда получаем, что средняя скорость молекул равна:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}}. \quad (2.2.23)$$

2. *Средняя квадратичная скорость.* Снова по определению среднего значения пишем:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 p(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv. \quad (2.2.24)$$

Интеграл в (2.2.24) может быть представлен как результат дифференцирования по параметру β от интеграла Пуассона и сосчитан в приложении 1 (см. далее (2.2.34)):

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{d^2}{d\beta^2} \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}.$$

В нашем случае имеем: $\beta = m/2T = m/2kT_k$. Откуда получаем среднее значение квадрата скорости:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2T}{m} \right)^{5/2} = \frac{3T}{m}. \quad (2.2.25)$$

И средняя квадратичная скорость равна:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3T}{m}} = \sqrt{\frac{3kT_k}{m}}. \quad (2.2.26)$$

Зная среднюю квадратичную скорость, можно получить *среднюю кинетическую энергию*, приходящуюся на одну молекулу:

$$\langle K \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} T = \frac{3}{2} kT_k. \quad (2.2.27)$$

На графике (рис. 2.2.3) для функции распределения $\rho(v)$ показано примерное расположение всех характерных скоростей, которые удовлетворяют следующим неравенствам:

$$v_{\text{вер}} < v_{\text{ср}} < v_{\text{ср.кв.}}$$

Как видно из графика для функции распределения по абсолютным значениям скорости (рис. 2.2.1–2.2.3), ширина максимума функции распределения $\rho(v)$ довольно

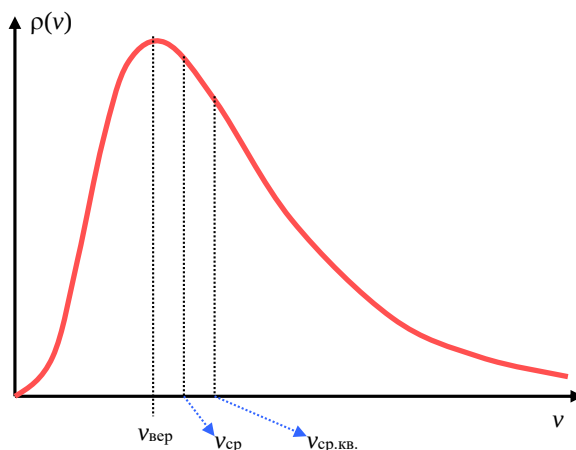


Рис. 2.2.3

но велика. Это отражает большой разброс в абсолютных значениях скоростей молекулы, т. е. большие флуктуации скорости (и соответственно, энергии) одной молекулы. Одна (!) молекула — подсистема, которая содержит малое число частиц, поэтому флуктуации в такой подсистеме велики.

Рассмотрим подсистему с N частицами, тогда полная кинетическая энергия подсистемы K равна по (2.2.1):

$$K_c = K_1 + K_2 + K_3 + \dots = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} + \frac{mv_3^2}{2} + \dots \quad (2.2.28)$$

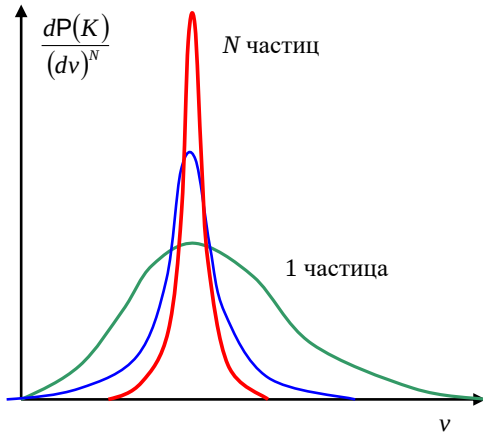


Рис. 2.2.4

Из этих N частиц доля молекул, имеющих скорости от v до $v + dv$, в силу независимости будет равна произведению (см. формулу (2.2.3)):

$$dP(K) = \left[\left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} 4\pi v^2 dv \right]^N. \quad (2.2.29)$$

Эта вероятность, как функция скорости v , имеет очень резкий максимум (рис. 2.2.4), при этом функция распределения по скоростям в системе равна:

$$\frac{dP(K)}{(dv)^N} = \rho_N(v). \quad (2.2.30)$$

При больших скоростях эта вероятность быстро спадает по экспоненте, степень которой усилена числом частиц N :

$$\sim \exp\left(-N \frac{mv^2}{2kT_k}\right),$$

а при малых ведет себя как $\sim v^{2N}$. Таким образом, в распределении получаем резкий максимум. Этот максимум происходит в окрестности наиболее вероятной и средней скорости. Полученный результат полностью согласуется с предыдущими рассуждениями. А именно, когда подсистема состоит из большого числа частиц (степеней свободы), то распределение имеет максимум при средних значениях своей случайной величины, и она практически все время находится в состоянии со своими средними значениями энергии (скорости).

Еще лучше можно понять это распределение, если выразить фазовый объем через энергию каждой частицы, а именно:

$$4\pi v_i^2 dv_i = \frac{4\pi}{m^3} p_i^2 dp_i = \frac{4\pi m^{3/2}}{m^3} \sqrt{2E_i} dE_i = \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i. \quad (2.2.31)$$

Тогда вероятность того, что в системе из N частиц вероятность обнаружить частицу с кинетической энергией в диапазоне от K_i до $K_i + dK_i$, равна:

$$dP(K) = \prod_i \left[\left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{K_i}{T}} \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \right] = e^{-\sum_i \frac{K_i}{T}} \prod_i \left[\frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \sqrt{K_i} dK_i \right]. \quad (2.2.32)$$

Далее в силу равноправности и одинаковости подсистем — частиц — для вероятности имеем:

$$dP(K) = \left[\frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{K}{T}\right) \sqrt{2K} dK \right]^N. \quad (2.2.33)$$

Эта вероятность имеет очень резкий максимум как функция кинетической энергии K в окрестности ее среднего значения.

Приложение 1.

Интеграл Пуассона

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (2.2.34)$$

Этот интеграл легко вычислить, используя геометрическую интерпретацию, а именно исходя из интегрирования по плоскости. Рассмотрим плоскость x и y и запишем, что квадрат расстояния до точки на плоскости равен $\rho^2 = x^2 + y^2$. Тогда можно сосчитать квадрат нашего интеграла, представив его как интеграл по плоскости. В самом деле, записываем:

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta y^2] dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta(x^2 + y^2)] dx dy = \\ &= \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\phi = \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] 2\pi \rho d\rho = \frac{\pi}{\beta} \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] d(\beta \rho^2) = \frac{\pi}{\beta}. \end{aligned}$$

Здесь мы от интегрирования по координатам (x, y) перешли к интегрированию по полярным координатам (ρ, ϕ) . Откуда получаем:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}; \\ \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

Интегралы с добавлением четных степеней аргумента x под интегралом получаются дифференцированием по параметру β . Так, имеем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\int_0^{\infty} \frac{d}{d\beta} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}.$$

Аналогично имеем далее:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}}. \quad (2.2.36)$$

Интегралы с нечетными степенями x вычисляются по частям. При этом получаем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2\beta^{n+1}}. \quad (2.2.37)$$

2.3. Распределение Максвелла по проекциям скорости

2.3.1. Распределение по проекциям скорости

Обычно, когда проводится экспериментальная проверка распределения Максвелла по скоростям, то регистрируются молекулы, летящие в одну сто-

рону. Чтобы получить число молекул, летящих в одну сторону с определенной скоростью, необходимо знать составляющую скорости молекул вдоль определенной оси, например, вдоль оси x — проекцию скорости v_x .

Воспользуемся снова микрораспределением молекул по энергиям, а именно тем, что вероятность молекулы иметь определенную энергию в малом элементе фазового объема равна произведению распределения Гиббса на соответствующий фазовый объем:

$$\rho(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}}, \quad dP(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}} d\Gamma_E. \quad (2.3.1)$$

Подставляя кинетическую энергию одной молекулы $E = K = \frac{1}{2}mv^2$, как и в предыдущем параграфе, рассмотрим фазовый объем, соответствующий элементу объема в пространстве скоростей: $d\Gamma_E = d\Gamma_v = dv_x dv_y dv_z$. Тогда получаем распределение Максвелла, дающее вероятность того, что молекула име-

ет скорость в следующем малом диапазоне скоростей $\left\{ \begin{array}{l} v_x \div v_x + dv_x \\ v_y \div v_y + dv_y \\ v_z \div v_z + dv_z \end{array} \right\}$:

$$dP(K) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}} dv_x dv_y dv_z. \quad (2.3.2)$$

В силу независимости движения молекулы по координатным осям, вероятность (2.3.2) можно представить в виде произведения вероятностей: $dP(K) = dP(v_x) dP(v_y) dP(v_z)$, где каждый из сомножителей представляет собой распределение Максвелла (1859) для проекций скорости молекул. Так, вероятность того, что молекула имеет x -ю проекцию скорости в пределах $v_x \div v_x + dv_x$, имеет вид:

$$dP(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x. \quad (2.3.3)$$

Или иначе, распределение Максвелла по x -й проекции скорости (плотность вероятности) записывается:

$$\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} = \frac{dP(v_x)}{dv_x}. \quad (2.3.4)$$

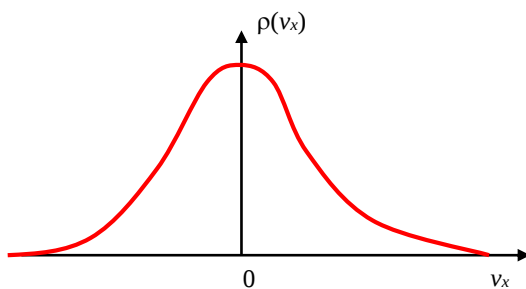


Рис. 2.3.1

Функция распределения по проекции скорости изображена на рисунке 2.3.1. Легко увидеть, что распределение (2.3.4) симметрично относительно начала координат и имеет максимум при проекции скорости $v_x = 0$. Положительные и отрицательные значения v_x имеют одинаковую вероятность, поэтому

наиболее вероятная проекция и средняя проекция скорости равны нулю $\langle v_x \rangle = 0$.

Этот, на первый взгляд, неожиданный результат, что наиболее вероятная проекция скорости равна нулю, можно пояснить на простых картинках фазового объема. При этом нетрудно выявить различие в распределениях по абсолютным значениям скорости и по проекциям. Как это следует из микро-распределения Гиббса:

$$\rho(E) = \rho(K) = Ae^{-\frac{mv^2}{2T}},$$

плотность числа точек, соответствующих скоростям частиц системы, наибольшая в центре системы координат скоростей, а затем падает экспоненциально, как это примерно показано на рисунках 2.3.2 и 2.3.3.

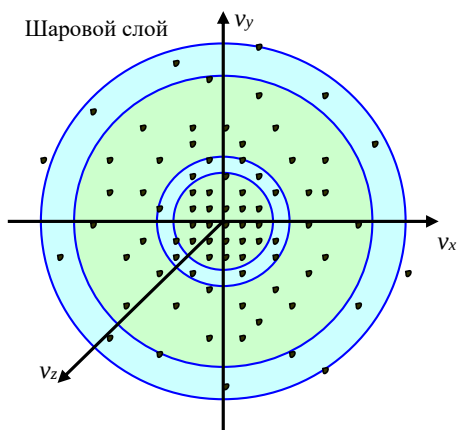


Рис. 2.3.2

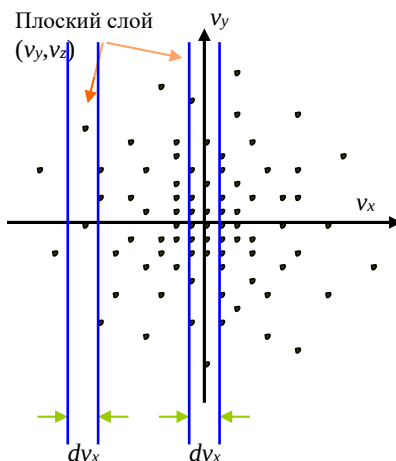


Рис. 2.3.3

Для абсолютных значений скорости (рис. 2.3.2) для разных v имеем различный фазовый объем, который растет с увеличением абсолютного значения скорости пропорционально $\sim 4\pi v^2 dv$ (объем «шарового слоя»). Однако плотность точек падает. Поэтому при малых скоростях функция распределения, пропорциональная числу точек, попадающих в объем, растет из-за увеличения фазового объема, достигает максимального значения и затем убывает из-за быстрого падения плотности частиц с ростом скорости (хотя фазовый объем по-прежнему растет пропорционально квадрату скорости).

Если рассматривать фазовый объем в распределении по проекциям скорости (рис. 2.3.3, справа), то этот фазовый объем представляет собой плоский слой толщины dv_x , и он постоянен для всех значений v_x . Меняя v_x , нетрудно убедиться, что плотность вероятности больше в том слое, который захватывает область с большей плотностью частиц, т. е. для тех значений проекции скорости, при которых плоскость толщины dv_x проходит через центр пространства скоростей.

Распределение по проекциям скорости зависит от температуры. Качественная зависимость распределения по проекциям скорости в зависимости от температуры, которая показана на рисунке 2.3.4 для двух разных температур, не меняется. Максимум функции распределения по-прежнему соответствует нулевой проекции скорости и равен

$$\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} = \left(\frac{m}{2\pi k T_k}\right)^{1/2}.$$

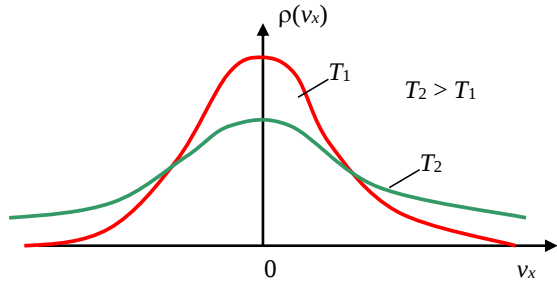


Рис. 2.3.4

Чем выше температура ($T_2 > T_1$), тем более пологой становится кривая. Легко видеть, что площадь под кривой равна 1 (единице), т. е. выполняется условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{m/2T}} = 1. \quad (2.3.5)$$

Для системы частиц из N молекул вероятность того, что молекула обладает кинетической энергией $K = \frac{1}{2}mv^2$ в определенном элементе объема фазового пространства, равна:

$$dP_k = \left[\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z \right]^N. \quad (2.3.6)$$

Это распределение справедливо для любой системы с произвольным взаимодействием между молекулами, подчиняющейся законам классической физики.

2.3.2. Средняя кинетическая энергия на одну степень свободы

Вычислим среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы. Для этого рассмотрим одноатомный газ и считаем $\langle E_x \rangle$ — долю кинетической энергии, относящуюся к движению молекулы по оси x . Полная кинетическая энергия может быть записана в виде следующей суммы:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = E_x + E_y + E_z. \quad (2.3.7)$$

(Внимание, не путать! E_x, E_y, E_z — не проекции энергии на координатные оси, а доли кинетической энергии, отвечающие за движение молекулы по этим осям.)

По определению среднего значения случайной величины можем записать выражение для среднего значения доли энергии $\langle E_x \rangle$:

$$\langle E_x \rangle = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) v_x^2 dv_x. \quad (2.3.8)$$

Так как знаем значение табличного интеграла (см. Прил. 1 к п. 2.2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\frac{d}{d\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2},$$

то получаем для средней энергии следующее выражение:

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{m}{2T} \right)^{3/2} = \frac{1}{2} T = \frac{1}{2} kT_k. \quad (2.3.9)$$

Итак, кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна «половинке» kT_k , причем

$$\langle E_x \rangle = \langle E_y \rangle = \langle E_z \rangle = \frac{1}{2} kT_k. \quad (2.3.10)$$

Тогда среднее значение полной кинетической энергии одноатомной молекулы равно

$$\langle E \rangle = \langle E_x \rangle + \langle E_y \rangle + \langle E_z \rangle = \frac{3}{2} kT_k, \quad (2.3.11)$$

что естественно совпадает с (2.2.27).

2.3.3. Число ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени

Молекулы находятся в непрерывном движении и естественно ударяются о поверхности, ограничивающие их движение. Определим частоту этих соударений молекул о поверхность. Нахождение числа ударов в единицу времени на единицу поверхности v есть не что иное, как определение плотности потока частиц (см. разд. «Классическая механика» п. 1.15).

Сосчитаем число молекул, летящих по оси x , как количество молекул, находящихся в цилиндрическом объеме высоты $v_x \Delta t$ и площадью основания S , изображенном на рисунке 2.3.5. При этом можно не обращать внимания на проекции по другим осям, поскольку число молекул, выходящих за

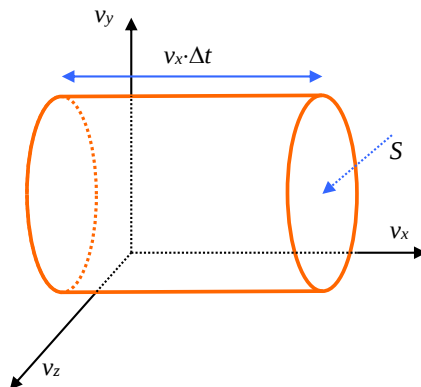


Рис. 2.3.5

боковые стенки цилиндра, равно числу молекул, входящих в объем, в силу равновесного состояния газа.

Пусть концентрация частиц равна n . Тогда в единице объема число молекул, обладающих проекцией скорости от v_x до $v_x + dv_x$, равно:

$$dn(v_x) = n \cdot dP(v_x). \quad (2.3.12)$$

Число молекул с этими проекциями, содержащихся в объеме цилиндра, равно:

$$dN(v_x) = Sv_x \Delta t \cdot dn(v_x). \quad (2.3.13)$$

Все эти молекулы за время Δt пересекут площадку S . Поэтому число молекул с проекциями от v_x до $v_x + dv_x$, проходящих за единицу времени через единицу площадки, записывается:

$$dv = \frac{dN}{S \Delta t} = n \cdot v_x \cdot dP(v_x). \quad (2.3.14)$$

Физическое содержание (2.3.14) состоит в том, что число соударений частиц о единицу площадки в единицу времени, имеющих проекцию скорости v_x , равно плотности потока таких частиц, умноженную на вероятность молекул иметь проекцию v_x . Полное число соударяющихся молекул (с любыми скоростями по оси x) записывается через интеграл:

$$\begin{aligned} v &= n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \cdot \int_0^\infty v_x \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \cdot \frac{T}{m} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) \cdot d\left(\frac{mv_x^2}{2T}\right) = n \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}. \end{aligned}$$

Вспоминая выражение для средней скорости молекул (2.2.21), получаем окончательно *число ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени*:

$$v = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (2.3.15)$$

Эту же формулу легко получить, исходя из распределения Максвелла по абсолютным значениям скорости, если интегрировать по всем возможным углам падения молекул на данную площадку.

2.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

2.4.1. Опыты Штерна

Первым экспериментальным подтверждением распределения Максвелла по скоростям были опыты Оуэна Ричардсона (1921), который изучал явление термоэлектронной эмиссии с поверхности металла. В состоянии равновесия над поверхностью нагретого металла образуется электронный газ, в котором электроны при высокой температуре T имеют максвелловское распределение

по скоростям, а при малых плотностях или концентрации электронный газ подобен классическому газу.

Отто Штерн (1920) качественно подтвердил распределение Максвелла, определив разброс молекул газа по скоростям при помощи вращающегося цилиндра (рис. 2.4.1). Платиновая нить А, покрытая серебром, располагалась вдоль цилиндра, способного вращаться вокруг собственной оси. Через нить пропусклся ток, нить нагревалась, и серебро испарялось (температура плавления $\approx 961.9^\circ\text{C}$). Пространство внутри цилиндра откачивалось до вакуума $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст., и атомы серебра, проходя через узкую диафрагму В, осаждались на внутренней поверхности цилиндра, стенки которого охлаждались для более быстрого осаждения серебра. Когда цилиндр неподвижен, то на внутренней стенке цилиндра получали резкое изображение щели В в точке С. Когда система вращалась (вся система вместе: цилиндр, экран и нить), тогда наблюдалось смещенное и размазанное изображение щели, например, в точке D. Тогда расстояние между изображениями С и D — S определяется как:

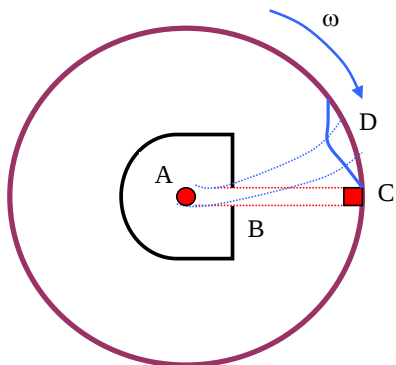


Рис. 2.4.1

$$S = \omega R \tau, \quad (2.4.1)$$

где ω — угловая скорость вращения цилиндра; R — его радиус; τ — время прохождения атомами серебра расстояния L от точки В до поверхности цилиндра: $\tau = L/v$. Тогда некоторую среднюю скорость молекул можно найти исходя из соотношения:

$$v = \frac{\omega RL}{S}. \quad (2.4.2)$$

Однако разброс скоростей атомов серебра был велик, поэтому речь шла только о некоторой средней скорости. Штерн получил скорости молекул $v \sim 560 \div 640$ м/с при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$, что оказалось близким к значениям наиболее вероятной и средней квадратичной скоростям. Таким образом, результаты опытов Штерна находились в качественном согласии с выводами теории Максвелла.

2.4.2. Усовершенствованные опыты Штерна

Джон Эдридж (1927) и Бертольд Ламмерт (1926–1929) ввели селекторы скоростей, работающие на принципе зубчатого колеса (как в опытах Физо со светом). Идея опыта схематически изображена на рисунке 2.4.2. Пучок молекул из печи А коллимировался на щелях и попадал на вращающиеся зубчатые диски D_1 и D_2 . Прорезы у зубчатых дисков смещены на угол α . Когда

зубчатые диски покоятся (не вращаются), то атомы не проходят к регистрирующей пластинке Р (не осаждаются), поскольку щель одного диска попадает на «зуб» второго. Когда диски вращаются, то проходят атомы определенных скоростей, т. е. только те, которые пролетят расстояние между дисками за время их поворота на угол α . По количеству атомов, осажденных на пластине Р, можно судить о распределении молекул по проекции скорости вдоль направления пучка. Недостатком этого метода является то, что на пластинку приходят атомы с другими относительно небольшими скоростями, когда поворот происходит на большие углы.

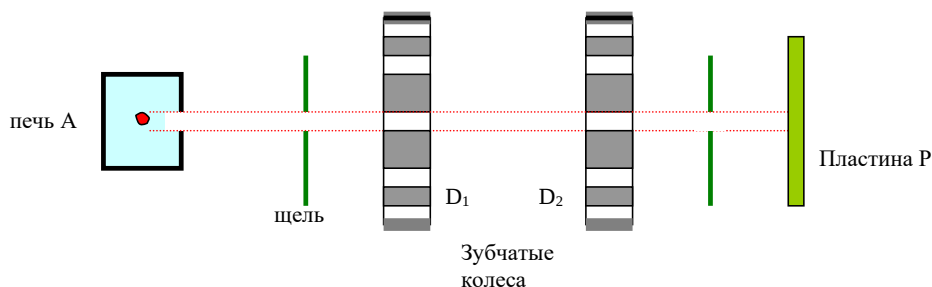


Рис. 2.4.2

Цартман (1931) попытался избежать этого эффекта и усовершенствовал опыты (рис. 2.4.3) по измерению распределения молекул по скоростям. Из печи коллимированный пучок атомов попадал на вращающийся цилиндр с отверстием. При попадании пучка в отверстие молекулы осаждались на внутренней стенке цилиндра. При этом у точки А собирались атомы или молекулы с очень большими скоростями, а к точке В — более медленные молекулы. Если диаметр цилиндра равен d , то расстояние от точки А на стенку цилиндра, куда осаждаются молекулы, равно:

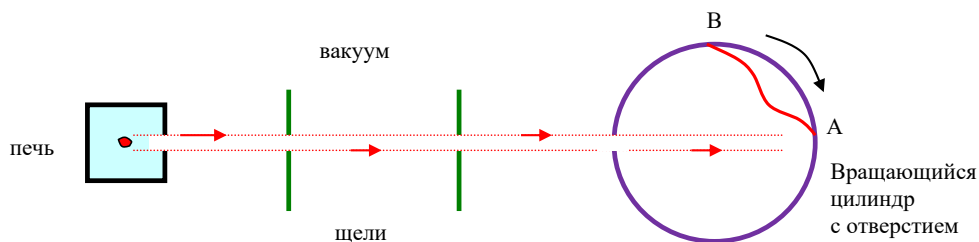


Рис. 2.4.3

$$x = \frac{1}{2} \omega d \cdot t = \frac{1}{2} \omega d \cdot \frac{d}{v}, \quad (2.4.3)$$

где v — скорость молекул, а ω — угловая скорость вращения цилиндра. По числу осажденных молекул (по почернению пластины) можно судить о распределении молекул по скоростям.

Несколько иначе был организован эксперимент по определению распределения по скоростям для атомов цезия, выполненный в 1947 г. немецким физиком-экспериментатором Иммануэлем Эстерманом совместно с О. Симпсоном и О. Штерном. Пучок атомов цезия вылетал через отверстие в печи с некоторой скоростью v и под действием силы тяжести начинал двигаться по параболе. Атомы, прошедшие через узкую щель в диафрагме, улавливались детектором, который можно было располагать на различных высотах h . Перемещая датчик и регистрируя количество атомов цезия, попадающих в детектор за единицу времени, можно было построить зависимость интенсивности пучка от величины h . Последующий пересчет, с учетом известной зависимости высоты h от скорости атома v , давал распределение по скоростям атомов цезия.

В результате проведения всех экспериментов были получены результаты в согласии с максвелловским распределением молекул по скоростям.

Примечание 1.

Оуэн Вильямс Ричардсон, английский физик, 1879–1959, Нобелевская премия 1928 г. за определение законов термоэлектронной эмиссии.

Отто Штерн, немецкий физик, 1888–1969, Нобелевская премия 1943 г. за развитие молекулярно-лучевого метода и открытие магнитного момента протона.

Джон Эдридж, американский физик-экспериментатор.

Бертольд Ламмерт, немецкий физик-экспериментатор.

Иммануэль Эстерман, немецкий физик-экспериментатор, 1900–1973.

2.5. Распределение Больцмана

2.5.1. Распределение Максвелла — Больцмана

В п. 2.1 настоящей главы отмечалось, что для классической подсистемы полная энергия равна сумме кинетической и потенциальной (см. (2.1.15)–(2.1.17)): $E = K + U$. И поскольку кинетическая энергия является функцией скоростей, а потенциальная энергия — функцией координат, то вероятность иметь для подсистемы полную энергию E равна произведению вероятностей:

$$dP(E) = dP(K)dP(U). \quad (2.5.1)$$

Если в качестве подсистемы выбираем одну частицу, то для одной частицы имеем следующее распределение по энергиям:

$$dP(E) = A \exp \left\{ -\frac{\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z)}{T} \right\} dp_x dp_y dp_z dx dy dz. \quad (2.5.2)$$

Формула (2.5.2) определяет вероятность иметь определенные кинетическую и потенциальную энергии частицы одновременно и носит название: *распределение Максвелла — Больцмана*.

2.5.2. Распределение Больцмана

В классической физике в силу независимости событий вероятность иметь для молекул определенные значения кинетической и потенциальной энергий определяется произведением этих вероятностей (2.5.1). Такое разделение позволяет отдельно рассматривать распределение частиц по импульсам, что рассматривалось в предыдущих параграфах, и по координатам. Итак, распределение частиц по объему во внешнем потенциальном поле $U(x, y, z)$ записывается:

$$dP(U) = B e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} dx dy dz. \quad (2.5.3)$$

Это соотношение дает вероятность того, что частица обладает потенциальной энергией $U(x, y, z)$ и находится в элементе объема $dV = dx dy dz$ вблизи точки с координатами (x, y, z) . Так как вероятность можно определить через отношение числа частиц, которые попадают в этот объем к полному числу частиц

$$dP(U) = dP(x, y, z) = \frac{dN}{N},$$

то число молекул в объеме dV определяется формулой:

$$dN_{x,y,z} = N \cdot B \exp\left\{-\frac{U(x,y,z)}{T}\right\} dx dy dz. \quad (2.5.4)$$

Смысл множителя $N \cdot B$ легко понять, если рассматривать число частиц в единице объема, т. е. плотность (концентрацию) числа частиц:

$$\frac{dN_{x,y,z}}{dx dy dz} = n(x, y, z) = N \cdot B e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}}. \quad (2.5.5)$$

Тогда из (2.5.5) видно, что произведение NB равно плотности числа частиц в той области пространства, где потенциальная энергия равна нулю $U = 0$. Обозначим эту плотность через n_0 :

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}}. \quad (2.5.6)$$

Эта формула носит название *распределения Больцмана*, она определяет концентрацию числа частиц в различных областях пространства, характеризующихся своим значением потенциальной энергии.

Примечание 1.

Если отсчет по энергии идет от пространственной точки, где $U = U_0$, тогда распределение Больцмана имеет вид:

$$n(x, y, z) = n_0 \exp\left\{-(U(x, y, z) - U_0)/T\right\}. \quad (2.5.7)$$

Примечание 2.

Людвиг Больцман, австрийский физик-теоретик, 1844–1906.

2.5.3. Примеры применения распределения Больцмана

1. *Распределение частиц в сосуде по высоте в однородном поле тяжести* (рис. 2.5.1). Будем считать, что ускорение свободного падения у поверхности Земли постоянно: $g = \text{const}$, а температура не меняется по высоте: $T = \text{const}$.

Напомним, для Земли однородное поле тяжести получаем для небольших высот h относительно поверхности Земли, когда $h \ll R_3$ (R_3 — радиус Земли). Тогда потенциальную энергию молекулы в гравитационном поле Земли раскладываем в ряд по степеням отношения h/R_3 :

$$U(r) = -\gamma \frac{Mm}{r} = -\gamma \frac{Mm}{R_3 + h} \approx -\gamma \frac{Mm}{R_3} + \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h = U(0) + \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h;$$

$$U(h) - U(0) = \gamma \frac{Mm}{R_3^2} h = mgh. \quad (2.5.8)$$

Здесь M — масса Земли, а m — масса молекулы, γ — гравитационная постоянная. Тогда подставляя в (2.5.7), получаем известную *формулу Больцмана*, определяющую зависимость концентрации молекул от высоты:

$$n(h) = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{T}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} = n(0) \exp\left\{-\frac{\mu gh}{RT_k}\right\}. \quad (2.5.9)$$

Здесь $n(0)$ — концентрация молекул у поверхности Земли (или дна сосуда), μ — молярная масса газа ($\mu = mN_A$), R — универсальная газовая постоянная, которая определяется через постоянную Больцмана и число Авогадро: $R = kN_A$.

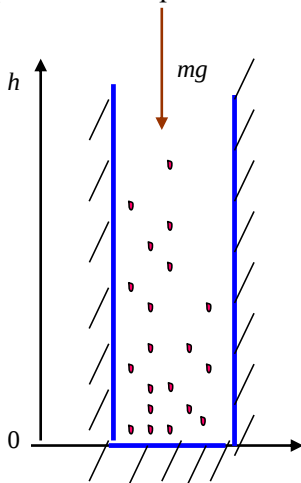


Рис. 2.5.1

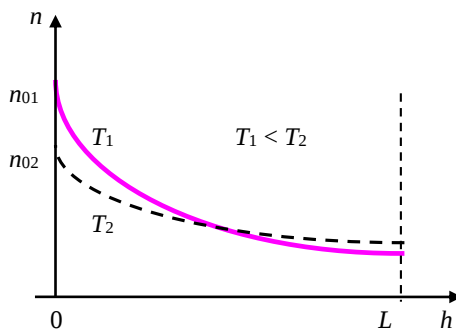


Рис. 2.5.2

Итак, концентрация частиц убывает с высотой h (рис. 2.5.2), причем концентрация более тяжелых частиц убывает с высотой быстрее. Последнее обстоятельство объясняет появление подъемной силы — сила Архимеда — для более легких объектов относительно воздуха (воздушные шары, аэростаты, дирижабли).

Воспользовавшись известной формулой, связывающей концентрацию и давление для идеального газа:

$$P = nkT,$$

получаем *барометрическую формулу Больцмана*, определяющую зависимость давления от высоты в однородном поле тяжести:

$$P = P_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\}, \quad (2.5.10)$$

где P_0 — давление у дна сосуда.

Для сосудов конечного объема распределение молекул по высоте сосуда становится более равномерным для более высоких температур (рис. 2.5.2). При этом полное число частиц в сосуде N постоянно и определяется выражением:

$$\Delta S \int_0^L n_0 \exp\left\{-\frac{mgh}{kT_k}\right\} dh = N. \quad (2.5.11)$$

Здесь ΔS — площадь сечения сосуда, а L — его полная высота.

2. *Распределение молекул в атмосфере планет.* Потенциальная энергия молекул в гравитационном поле планеты равна:

$$U(h) = -\gamma \frac{Mm}{R_n + h},$$

где M и R_n — масса и радиус планеты, соответственно. В равновесном состоянии, когда температура $T = \text{const}$, получаем следующее распределение концентрации молекул:

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{1}{T} \left(-\gamma \frac{Mm}{R_n + h} + \gamma \frac{Mm}{R_n}\right)\right\}. \quad (2.5.12)$$

Однако прямое применение этой формулы для рассмотрения распределения атмосферы в гравитационном поле планет противоречиво. Если бы это распределение было справедливо на всех расстояниях от планеты, то на больших расстояниях от поверхности планет, т. е. при $h \rightarrow \infty$, мы бы получили следующее выражение для концентрации молекул:

$$n(\infty) = n_0 \exp\left\{-\gamma \frac{Mm}{R_n}\right\}. \quad (2.5.13)$$

Таким образом, для равновесного состояния газа в гравитационном поле получаем *конечное значение* концентрации молекул на бесконечности. Однако в действительности такое невозможно, так как объем вокруг планеты бесконечен и, следовательно, число частиц должно быть тоже равно бесконечности. Поскольку общее число молекул в атмосфере планет ограничено, то равновесие может быть лишь при $n(\infty) = 0$, что не получается из формул (2.5.12)–(2.5.13), или как следует из (2.5.13) при $n_0 = 0$. Последнее соотноше-

ние означает отсутствие атмосферы у планеты. Таким образом, из (2.5.13) получаем, что у планеты не может быть атмосферы, находящейся в равновесии.

Получаем важный вывод: *невозможность существования равновесного состояния* планетной атмосферы. Это связано с тем, что разность потенциальной энергии молекулы в поле тяготения планеты на поверхности и на бесконечности остается конечной.

3. *Распределение частиц во вращающемся сосуде.* Имеем сосуд длины L , который вращается с угловой скоростью ω вокруг одного из его оснований (рис. 2.5.3). Сила инерции, действующая на молекулу массы m , находящуюся на расстоянии r от основания (оси вращения), определяется

$$F = m\omega^2 r,$$

а потенциальная энергия молекулы (центробежная энергия) равна

$$U(r) = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}.$$

Тогда распределение частиц как функция расстояния от оси вращения имеет вид:

$$n(r) = n_0 \exp\left\{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT_k}\right\}. \quad (2.5.14)$$

Таким образом, из (2.5.14) получаем, что концентрация молекул растет с радиусом r и достигает максимального значения у противоположного основания, т. е. на расстоянии L (рис. 2.5.3) от оси вращения.

Ясно также, что чем выше температура, тем распределение молекул становится более равномерным по длине сосуда. Концентрация молекул у оси вращения n_0 (при $r \sim 0$) также зависит от температуры, как показано на рисунке 2.5.3, так как полное число частиц в сосуде неизменно.

Следует отметить, что распределение зависит от массы молекул. Это обстоятельство широко используется в центрифугах для разделения газов и жидкостей по массам молекул.

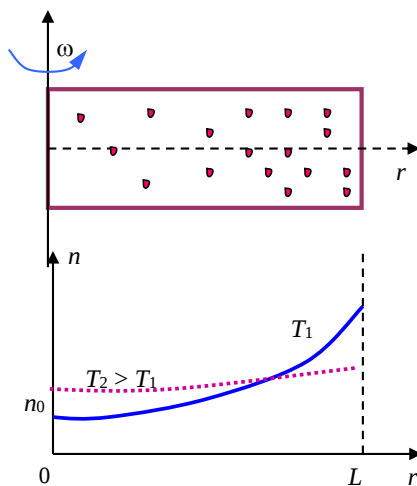


Рис. 2.5.3

2.5.4. Средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы

Распределение Максвелла — Больцмана позволяет получить среднюю энергию, приходящуюся на колебательную степень свободы. В этом пункте мы подтвердим теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы, а с другой стороны, получим в дальнейшем теплоемкость твердых тел при высоких температурах T , при которых применимо классическое описание.

Равновесное состояние кристалла — периодическое расположение атомов в пространстве. Однако атомы не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Пусть колебания совершаются вдоль оси Ox , тогда энергия такого осциллятора равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2}, \quad (2.5.15)$$

где m — масса атома; κ — упругая постоянная. Статистическое описание атомов с энергией E можно вести с помощью распределения Максвелла — Больцмана, которое для одного одномерного осциллятора имеет вид:

$$dP = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx. \quad (2.5.16)$$

Здесь A — нормировочная постоянная, она состоит из произведения двух постоянных: $A = A_1 A_2$, которые равны, соответственно:

$$A_1 = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}, \quad A_2 = \left(\frac{\kappa}{2\pi T}\right)^{1/2}. \quad (2.5.17)$$

Найдем среднюю энергию тела, испытывающего колебания вдоль оси x , по стандартным формулам:

$$\begin{aligned} \langle E_x \rangle &= A_1 A_2 \int \left(\frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \right) \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2 + \kappa x^2}{2T}\right) dv_x dx = \\ &= A_1 A_2 \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx + A_1 A_2 \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx. \end{aligned}$$

Второй интеграл по координате x в первом слагаемом — по сути нормировочный интеграл и равен $(A_2)^{-1}$. То же относится к первому интегралу (по проекции скорости v_x) во втором слагаемом, который в силу нормировки равен $(A_1)^{-1}$.

Другие интегралы вычисляются по известным формулам из Приложения 1 п. 2.2. Они равны:

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2T}\right) dv_x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{m}\right)^{3/2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2T}\right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{\kappa}\right)^{3/2}. \quad (2.5.18)$$

Далее, подставляя все это в выражение для средней энергии, получаем:

$$\langle E_x \rangle = \frac{m}{2} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{m} \right)^{3/2} + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{\kappa}{2\pi T} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2T}{\kappa} \right)^{3/2} = \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}T = T = kT_k. \quad (2.5.19)$$

Итак, на 1 колебательную степень свободы приходится энергия, равная $\langle E_x \rangle = T = kT_k$. Из расчета видно, что $T/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $T/2$ — из-за усреднения потенциальной энергии колебательного движения. Напомним, что при рассмотрении колебаний мы также получали, что полная энергия осциллятора состояла из суммы средних значений кинетической и потенциальной энергий.

В этом пункте мы окончательно доказали теорему *о равномерном распределении энергии по степеням свободы*. Согласно этой теореме на каждую колебательную степень свободы приходится энергия, равная T . Ранее в п. 2.3 показали, что на поступательную (или вращательную) кинетическую энергию приходилась энергия, равная $T/2$.

ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИКА

3.1. Давление. Термодинамическое тождество

3.1.1. Связь давления и внутренней энергии

Как было установлено в главе 1, состояние равновесия макротела не зависит от начального микроскопического распределения координат и скоростей составляющих тело частиц. Поэтому равновесное состояние тела описывается небольшим числом параметров: средней энергией тела $\langle E \rangle$, энтропией тела $S(\langle E \rangle)$. Эти параметры являются функциями состояния тела, не зависящими от того, каким путем пришло тело в данное равновесное состояние. В равновесии энтропия принимает максимальное значение. Далее в п. 1.10 мы рассмотрели тепловой контакт тел и определили понятие температуры. При этом показали, что при постоянстве объемов в состоянии теплового равновесия температура для контактирующих тел одинакова.

В этом параграфе также рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух подсистем объемами V_1 и V_2 , находящихся в состоянии теплового равновесия. Однако при этом будем допускать, что между подсистемами возможно чисто *механическое взаимодействие*, которое приводит к изменению объемов, — например, пусть объем V_1 растет, а V_2 падает. Считаем также, что объем всей замкнутой системы постоянен:

$$V = V_1 + V_2 = \text{const.}$$

Пусть между двумя подсистемами, условно тело и среда, теплообмена нет, при этом энтропии подсистем S_1 и S_2 постоянны. Внутренняя энергия подсистемы E_1 аддитивная величина, она зависит от объема V_1 . Поскольку энтропия $S = S(E, V)$ является функцией внутренней энергии и объема, можно выразить внутреннюю энергию первой подсистемы через S и V :

$$E_1 = E(S_1, V_1). \quad (3.1.1)$$

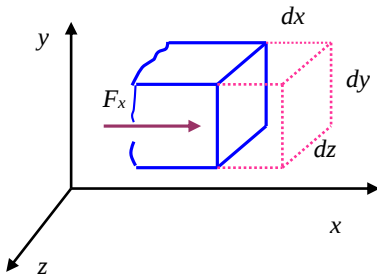


Рис. 3.1.1

Итак, если нет теплообмена, то энтропия постоянна $S_1 = \text{const}$ и всякое изменение объема V_1 сопровождается изменением энергии E_1 .

Чтобы описать механическое взаимодействие объема V_1 с окружающей средой, построим на границе подсистемы площадку размером $dydz$, перпендикулярную оси x (рис. 3.1.1). Пусть изнутри объема V_1 на эту площадку действует сила F_x . Под действием этой силы тело (газ) совершает работу при перемещении этой площадки на расстояние dx :

$$dA_{\text{cas}} = F_x dx. \quad (3.1.2)$$

Или можно считать, что над телом совершается работа $dA = -F_x dx$.

Работа тела приводит к уменьшению внутренней энергии тела на величину:

$$-dE = F_x dx. \quad (3.1.3)$$

Выразим проекцию силы на x -ю ось:

$$F_x = -\frac{dE}{dx}. \quad (3.1.4)$$

Запишем эту проекцию иначе, учитывая, что теплообмена нет и энтропия постоянна ($S = \text{const}$), а элемент объема равен $dV = dx dy dz$:

$$F_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s \frac{dV}{dx} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s \frac{dx \cdot dy \cdot dz}{dx} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s dy \cdot dz. \quad (3.1.5)$$

Аналогично можно написать для всех остальных площадок, перпендикулярных к осям x , y , z . И как итог этого рассмотрения имеем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} F_x &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s dy dz; \\ F_y &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s dx dz; \\ F_z &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s dx dy. \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

Система уравнений (3.1.6) представляет собой математическую запись закона Паскаля, а именно: средняя сила, действующая на элементарную площадку в жидкости (газе, твердого тела), пропорциональна ее площади и направлена по нормали к ней.

Сила, действующая на единицу поверхности и перпендикулярная ей, определяет скалярную величину — давление:

$$p = \frac{F_x}{dy dz} = \frac{F_y}{dx dz} = \frac{F_z}{dx dy}. \quad (3.1.7)$$

Примечание 1.

В этой главе и ниже давление обозначаем строчной буквой p .

Поскольку давление малого объема во все стороны одинаково, вектор силы можно получить из соотношения:

$$d\vec{F} = p \cdot d\vec{s}, \quad (3.1.8)$$

где $d\vec{s}$ — вектор элемента площадки.

Итак, давление тела (газа) определяется как частная производная от энергии тела по объему при постоянной энтропии S :

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s. \quad (3.1.9)$$

3.1.2. Термодинамическое тождество

Полное изменение внутренней энергии $E = E(S, V)$ как функции энтропии и объема — есть полный дифференциал:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV. \quad (3.1.10)$$

Здесь мы воспользовались определением температуры (см. п. 1.10) $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$ и определением давления (3.1.9). Окончательно записываем равенство

$$dE = TdS - pdV, \quad (3.1.11)$$

которое носит название *термодинамического тождества* или *термодинамического соотношения Гиббса*.

Термодинамическое тождество часто переписывают, выразив энтропию, в следующем виде:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV. \quad (3.1.12)$$

Поскольку энтропия — функция внутренней энергии и объема, то, как и ранее (см. (1.8.18) и (1.8.19) в п. 1.8), можно записать полный дифференциал энтропии:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV. \quad (3.1.13)$$

Сравнивая (3.1.12) и (3.1.13), имеем два соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V; \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E. \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

Первое выражение в (3.1.14) было получено ранее в п. 1.10 и послужило определением температуры. Второе соотношение является новым для нас, оно получается из определения давления (3.1.9) и термодинамического тождества.

3.1.3. Условие механического равновесия

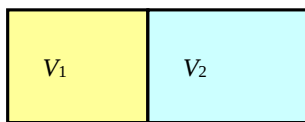


Рис. 3.1.2

Вернемся к рассмотрению двух тел (тело и среда, рис. 3.1.2), введенных в начале параграфа. Эти тела составляют замкнутую систему, следовательно, в состоянии равновесия можно записать:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = \text{const}; \\ V &= V_1 + V_2 = \text{const}; \\ S &= S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E_2). \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

В равновесии энтропия состояния должна быть максимальна по отношению к изменению объемов подсистем. При постоянных энергиях подсистем E_1 и E_2 , энтропия является фактически функцией только одной переменной, например, объема V_1 , поскольку из (3.1.15) имеем $V_1 = V - V_2$. Итак, пользуемся максимумом энтропии в равновесном состоянии:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \cdot \frac{dV_2}{dV_1}. \quad (3.1.16)$$

Поскольку из второго уравнения (3.1.15) можно записать, что $dV_1 = -dV_2$, то получаем следующее равенство:

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}. \quad (3.1.17)$$

Используя второе соотношение из (3.1.14), получаем еще одно условие, выполняющееся в равновесном состоянии

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (3.1.18)$$

Пусть эти тела находятся в тепловом равновесии, то есть их температуры равны: $T_1 = T_2$. Тогда получаем *условие механического равновесия*:

$$p_1 = p_2. \quad (3.1.19)$$

Физический смысл этого равенства состоит в том, что для двух находящихся в равновесии тел силы, с которыми эти тела действуют друг на друга, должны быть равны по величине и противоположны по направлению. Равенство давлений приводит к равенству сил.

1. Если давление положительно $p > 0$, то и $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$, т. е. при увеличении объема энтропия растет.

2. Если давление отрицательно $p < 0$, то $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E < 0$. И тогда возрастанию энтропии соответствует самопроизвольное уменьшение объема, т. е. сжатие тела (например, отрыв тела от стенок сосуда или образование полостей).

3.1.4. Измерение давления

Сильно разреженный газ приближается по свойствам к идеальному газу, поскольку молекулы находятся на относительно больших расстояниях друг от друга и в состоянии равновесия можно пренебречь взаимодействием между молекулами. Молекулы сталкиваются только со стенками сосуда. Поэтому в этом случае рассматривается давление газа на стенку сосуда.

В неидеальном газе (или в жидкости) потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия не мала, и между макрочастями системы существует упругое взаимодействие. Роль «стенки» играет другая часть газа (или жидкости) — граница. Давление в этом случае рассматривается как *внутрен-*

ний параметр (или иначе, функция состояния), характеризующий упругое взаимодействие частей газа.

С микроскопической точки зрения давление в газе определяется энергией (импульсом) молекул и числом столкновений с выделенной площадкой. Эта величина флуктуирует во времени. Однако усредненное воздействие за время, значительно большее, чем время между двумя столкновениями, и есть давление.

Размерность давления определяется отношением силы к площади или энергией, деленной на объем:

$$[p] = \frac{[F]}{[L^2]} = \frac{[E]}{[V]}. \quad (3.1.20)$$

Рассмотрим единицы измерения давления.

В системе СГС:

$$[p_{\text{СГС}}] = 1 \text{ Дн/см}^2.$$

Часто используют более крупную единицу при измерении давления

$$1 \text{ бар} = 10^6 \text{ Дн/см}^2.$$

Нормальная атмосфера определяется как давление столба ртути высотой $h = 760 \text{ мм} = 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар}$.

В системе СИ:

Давление измеряется в паскалях:

$$[p_{\text{СИ}}] = 1 \text{ Па (Паскаль)} = 1 \text{ Н/м}^2.$$

Связь между единицами давления в СГС и СИ:

$$1 \text{ Па} = 10 \text{ Дн/см}^2.$$

Для измерения давления (подробнее см. учебник А. Н. Матвеева, стр. 92–93) служат приборы — *манометры*. Простейший из них — ртутный манометр — изображен на рисунке 3.1.3. Один конец изогнутой трубки запаян, и когда ртуть отделяется от этого конца под действием силы тяжести, то появляется вакуумное пространство (парами

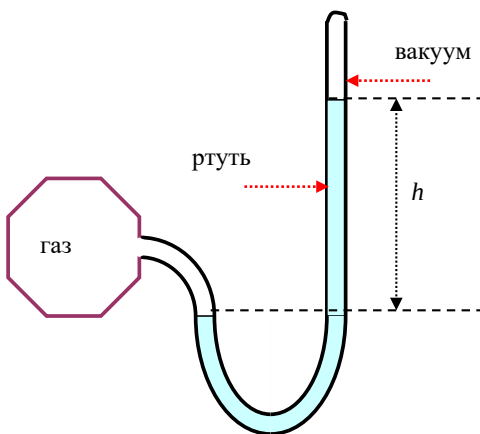


Рис. 3.1.3

ртути можно пренебречь), где давление равно нулю. Давление измеряемого газа (тела) измеряется по разности ртутных уровней (высоты ртутного столба), обращенных к газу и к запаянному концу:

$$p = \rho gh,$$

где ρ — плотность ртути, а h — высота ртутного столба.

Для измерения атмосферного давления служат *барометры*. Простейший барометр изображен на рисунке 3.1.4. Это барометр Торричелли (1643) — трубка с ртутью и одним запаянным концом опрокинута открытым концом в сосуд с ртутью. Пространство в верхней части трубки содержит только пары ртути, давлением которых при обычной температуре можно пренебречь. Опять по высоте столба ртути определяем атмосферное давление:

$$p_{\text{атм}} = \frac{mg}{s} = \rho gh.$$

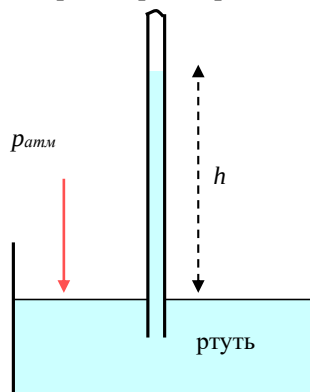


Рис. 3.1.4

Трудности возникают при измерении больших и малых давлений газа. При больших давлениях для его измерения используются поршневые манометры. Наибольшие сложности приходится преодолевать при измерении малых давлений ($p \sim 10^{-10} \div 10^{-11}$ мм рт. ст.). Прямыми методами такие давления измерить невозможно. Используют вторичные манометры — ионизационные и термоэлектрические. Иногда используют такой прием: сжимают исследуемый газ до состояния, когда можно измерить давление, а затем, зная условия сжатия, можно вычислить малое исходное давление.

Примечание 1.

Блез Паскаль, французский математик и физик, 1623–1662.

Эванджелиста Торричелли, итальянский физик и математик, 1608–1647.

3.2. Работа и количество тепла. Простейшие процессы

3.2.1. Работа внешних сил и работа тела

Запишем работу dA' , совершаемую над телом (газом) внешней силой $-F_x$, действующей вдоль оси x (минус означает, что внешняя сила направлена против внутренних сил давления газа), через давление тела $p = -(\partial E / \partial V)_S$. Исходя из рассмотрения в предыдущем параграфе, имеем:

$$F_x = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dydz = p dydz. \quad (3.2.1)$$

Тогда элементарная работа внешних сил над газом определяется:

$$dA' = (-F_x) dx = -p dx dy dz = -p dV. \quad (3.2.2)$$

Если работа, совершаемая внешними силами над телом (газом) dA' , больше нуля:

$$dA' = -p dV > 0,$$

тогда объем уменьшается $dV < 0$.

Если работа внешних сил меньше нуля:

$$dA' = -pdV < 0,$$

то газ расширяется $dV > 0$.

Элементарная работа газа (тела) определяется с противоположным знаком по сравнению с (3.2.2):

$$dA = pdV. \quad (3.2.3)$$

Конечная работа при расширении газа от объема V_1 до объема V_2 записывается через интеграл:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (3.2.3a)$$

Чтобы вычислить работу газа, надо знать зависимость давления от объема газа $p = p(V)$. Для любого тела (неидеального газа) в равновесном состоянии имеем в принципе некоторую связь между параметрами системы $p = p(V, T)$, и это уравнение описывает *равновесное состояние*. Для идеального газа уравнение состояния записывается в достаточно простой форме, однако для сложных систем, таких как реальный газ, это уравнение не всегда удается записать в явном виде.

3.2.2. Идеальный газ

Рассмотрим работу идеального газа при совершении различных простейших процессов. Для идеального газа, для которого можно пренебречь взаимодействием частиц газа, эмпирически было получено следующее уравнение состояния

$$pV = NT = NkT_k, \quad (3.2.4)$$

где T — температура в энергетической шкале; T_k — температура в кельвинах; N — полное число молекул. Для одного моля газа имеем:

$$Nk = N_A k = R,$$

где k — постоянная Больцмана ($k = 1.3807 \cdot 10^{-16}$ Эрг/К = $1.3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), а $R = 8.314$ Дж/К·моль — газовая постоянная. Тогда уравнение состояния (3.2.4) принимает вид:

$$pV = RT_k. \quad (3.2.5)$$

Для нескольких молей — ν молей газа — получаем:

$$pV = \nu RT_k. \quad (3.2.6)$$

Уравнение состояния идеального газа (3.2.4)–(3.2.6) было установлено экспериментально на основании ряда работ по газовым законам: Бойля и Мариотта в XVII в., Гей-Люссака и Шарля в XIX в. В современном виде уравнение состояния идеального газа было получено Клапейроном в 1834 г.

и обобщено Менделеевым в 1874 г. Поэтому уравнение (3.2.6) иногда называют *уравнением Менделеева — Клапейрона*.

Итак, считаем работу, совершаемую идеальным газом, в различных простейших процессах.

Изотермический процесс: процесс, при котором температура остается неизменной $T = \text{const}$. Графики изотермического процесса изображены на рисунке 3.2.1. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется уравнением (3.2.3а):

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT_k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_k \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.2.7)$$

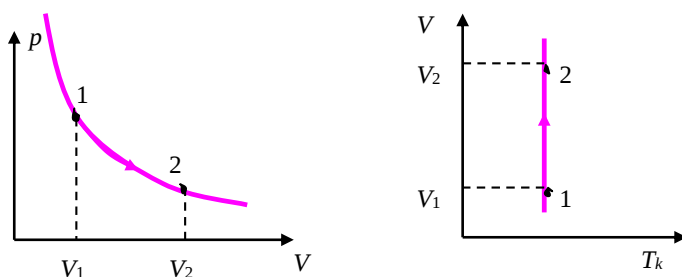


Рис. 3.2.1

Здесь мы воспользовались уравнением состояния идеального газа (3.2.6), из которого выразили давление как функцию объема при изотермическом процессе. Работа газа равна площади под кривой изотермы на графике $p(V)$ рисунка 3.2.1 от точки 1 до точки 2.

Изобарический процесс: процесс, при котором давление в газе остается неизменным $p = \text{const}$. Графики изобарического процесса при расширении изображены на рисунке 3.2.2. Работа ν молей газа по расширению от объема V_1 до объема V_2 определяется очевидным соотношением (как площадь под графиком $p = p(V)$ между объемами):

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \quad (3.2.7a)$$

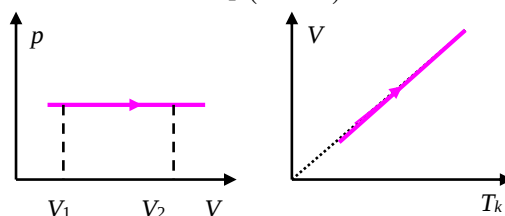


Рис. 3.2.2

Изохорический процесс (или **изохорный процесс**): процесс, при котором объем газа остается неизменным $V = \text{const}$. Графически этот процесс изображен в шкале температуры и давления на рисунке 3.2.3. Поскольку изменение объема равно нулю $dV = 0$, то и работа газа в изохорическом процессе равна 0: $A = 0$.

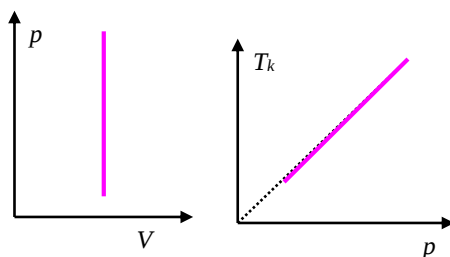


Рис. 3.2.3

Политропический процесс определяется уравнением

$$pV^n = \text{const}, \quad (3.2.8)$$

где n — постоянная, называемая *показателем политропы*. Когда процесс происходит без теплообмена с окружающей средой — такой процесс называется *адиабатическим*. Адиабатический процесс является частным случаем политропического процесса, при котором $n = \gamma$, где γ — показатель адиабаты (подробнее о политропическом и адиабатическом процессах см. далее в п. 3.3).

Пусть для определенности постоянная в правой части уравнения политропического процесса (3.2.8) равна B , тогда работа при увеличении объема от V_1 до объема V_2 записывается:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = B \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = B \left. \frac{V^{-n+1}}{-n+1} \right|_{V_1}^{V_2} = \frac{BV_2^{-n+1} - BV_1^{-n+1}}{1-n} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n}. \quad (3.2.9)$$

Как видно из (3.2.9), в зависимости от величины показателя политропы n работа газа при расширении может быть как положительной, так и отрицательной.

3.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики

Если тело испытывает теплообмен и механическое взаимодействие с окружающей средой, то изменение внутренней энергии dE определяется двумя причинами:

- 1) работой внешних сил dA' , или работой, совершенной самим телом dA ;
- 2) теплообменом, т. е. обменом той частью энергии, которая исторически называется *количеством теплоты* dQ .

$$dE = dQ + dA' = dQ - dA. \quad (3.2.10)$$

Как и всякая энергия, внутренняя энергия определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Однако реальный смысл имеют не сами энергии, а их разности в различных состояниях, которые не зависят от выбора произвольной постоянной.

Запишем факт изменения внутренней энергии dE и воспользуемся термодинамическим тождеством (3.1.11). Тогда из сравнения получаем, что полученное количество теплоты выражается через изменение энтропии:

$$\left. \begin{aligned} dE &= dQ + dA' = dQ - dA \\ dE &= TdS - pdV \end{aligned} \right\} \Rightarrow dQ = TdS. \quad (3.2.11)$$

Существенно, что количество тепла dQ зависит от того, каким способом это тепло подводится к телу, например, при постоянном давлении p или при постоянном объеме V . Иначе говоря, количество тепла, как и работа, *не является функцией состояния* тела и зависит от способа перехода тела из одного состояния в другое.

Так, совершая круговой процесс (1–2–1 на рис. 3.2.4), получаем, что изменение внутренней энергии равно $\Delta E = 0$, поскольку внутренняя энергия есть функция состояния. Однако вследствие соотношения

$$\Delta E = 0 = Q - A$$

можно получить работу и количество тепла, отличные от нуля. Иначе говоря, возможно превращение работы в тепло (что очевидно) и тепла в работу при совершении кругового процесса. Но количество тепла и работа зависят от способа перехода. В частности, на рисунке 3.2.4 изображен круговой процесс, совершая который по направлению указанных стрелок, получаем положительную работу, совершенную телом. Полученная работа равна площади кругового процесса на диаграмме $p = p(V)$.

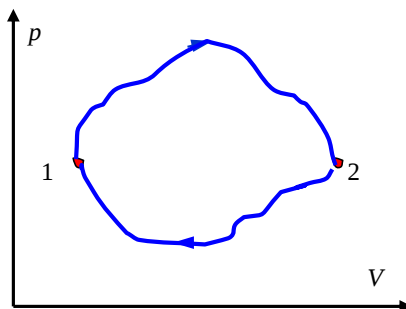


Рис. 3.2.4

Единицы теплоты — те же, что для энергии и работы, а именно: в системе СГС — *Эрг*, в системе СИ — *Дж*. Существует внесистемная единица теплоты — *калория*, определяемая как количество тепла, необходимое для нагревания 1 г воды на один градус шкалы Кельвина 1 К:

$$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}.$$

В курсе механики получали, что при работе диссипативных сил (неконсервативных) механическая энергия убывает и при этом всегда выделяется тепло. В термодинамике вместо механической энергии вводят понятие внутренней энергии тела, в которое помимо механического перемещения вклю-

чают беспорядочное тепловое движение частиц тела. Таким образом, в равенстве (3.2.10)

$$dE = dQ + dA' \quad (3.2.12)$$

выражается закон *сохранения энергии*, который носит название *первого начала термодинамики*.

Для системы, не взаимодействующей с окружающей средой, имеем: переданное тепло $dQ = 0$, работа внешних сил $dA' = 0$ и, следовательно, $dE = 0$, т. е. внутренняя энергия сохраняется $E = \text{const}$.

Первое начало термодинамики — закон *сохранения энергии в термодинамике* — был открыт в экспериментальных работах Майера, Гельмгольца, Джоуля. Они использовали идею об эквивалентности тепла и механической работы и определили механический эквивалент теплоты.

Опыт Джоуля. В теплоизолированном сосуде находилась жидкость, над которой проводилась механическая работа при постоянном давлении (рис. 3.2.5). Работа совершалась вертушкой, которая могла вращаться с различными скоростями. Измерялась температура жидкости, чтобы определить изменение внутренней энергии:

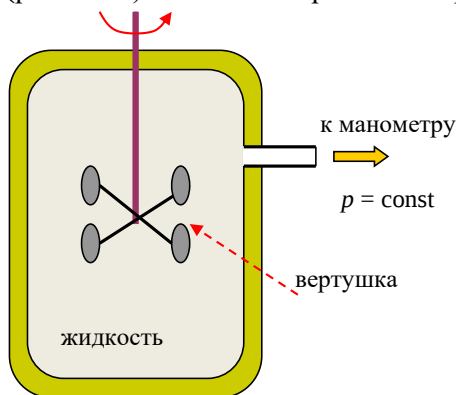


Рис. 3.2.5

$$dQ = 0, dE = dA'.$$

Опыты Джоуля показали, что механическая работа, которую нужно совершить, чтобы нагреть систему от T_1 до T_2 , не зависит от способа, которым система переводится из одного состояния в другое. Различные условия проведения опыта влияют лишь на скорость процесса и его ход. Было установлено, что для сообщения тепла в 1 кал необходимо совершить работу, равную 4.184 Дж. Таким образом, Джоуль установил *механический эквивалент тепла*.

Джоуль установил *механический эквивалент тепла*.

Первое начало как закон сохранения энергии накладывает определенные ограничения на протекающие термодинамические процессы. Так, из первого начала следует, что если теплоизолированное тело ($dQ = 0$) участвует в круговом процессе ($dE = 0$), то в этом процессе и работа $dA = 0$. Или иначе: *в отсутствие взаимодействия с окружающими телами нельзя провести процесс, единственным результатом которого было бы получение работы. Невозможно построить вечный двигатель первого рода.*

Итак, первое начало термодинамики можно записать

$$dQ = TdS = dE + pdV. \quad (3.2.13)$$

Это уравнение является одним из основных соотношений равновесной термодинамики.

Однако первое начало термодинамики не дает никаких указаний относительно направления, в котором могут происходить процессы в природе. Так, например, не говорит, в каком направлении происходит передача тепла (внутренней энергии) при контакте двух тел: тепло переходит от более нагретого к менее нагретому телу или наоборот. О направлении процессов при взаимодействии двух тел говорит *второе начало термодинамики*. Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала термодинамики. Приведем формулировку Клаузиуса: «Теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу более нагретому». Здесь под словом «самопроизвольно» подразумевается, что никаких изменений во всех остальных телах произойти не должно. Это полностью согласуется с результатами п. 1.9 (см. (1.9.4)), в котором уже упоминалось второе начало термодинамики и его связь с законом возрастания энтропии для замкнутых систем $dS/dt \geq 0$. Закон возрастания энтропии (1.9.4) устанавливает определенное направление течения процессов в природе.

3.2.4. Термодинамический смысл энтропии. Неравенство Клаузиуса

Перепишем выражение (3.2.11) и поясним его смысл:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.2.14)$$

Увеличение температуры от 1 (одного) кельвина до 2 кельвинов сильно активизирует тепловое беспорядочное движение молекул газа и увеличивает энтропию. Такое же увеличение температуры от 100 К до 101 К практически не влияет на тепловое движение молекул. Таким образом, *энтропия* показывает «ценность» полученного количества тепла с учетом температуры тела: $\frac{dQ}{T}$.

Существуют такие процессы, в которых изменение энтропии не связано с получением тепла — это *неравновесные необратимые процессы*. Например, химическая реакция или расширение газа в пустоту. При этом получаем:

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dQ < TdS. \quad (3.2.15)$$

Это важное неравенство поясним на примерах. Так, рассмотрим адиабатическое расширение газа в пустоту: в теплоизолированном сосуде в одной части сосуда находится газ, а в другой — пустота (рис. 3.2.6). Начальное и конечное состояния равновесны, но процесс распространения газа на весь сосуд является необратимым процессом. При этом имеем

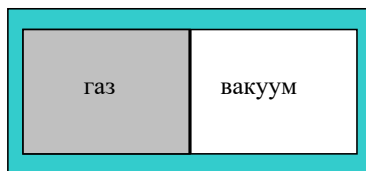


Рис. 3.2.6

$dQ = 0$ (адиабатический процесс) и $dA = 0$ (при расширении газа в вакуум не совершается работа) и, как следствие, $dE = 0$, т. е. внутренняя энергия не меняется

$$E_1 = E_2. \quad (3.2.16)$$

Из этого равенства для идеального газа следует, что температуры тоже равны:

$$T_1 = T_2.$$

Однако при этом энтропия изменилась:

$$S_1 < S_2. \quad (3.2.17)$$

Так как энтропия функция состояния, то ее изменение зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от способа перехода из начального состояния в конечное.

Чтобы найти, насколько изменилась энтропия при расширении газа в пустоту, нужно взять любой обратимый процесс, связывающий эти же начальное и конечное состояния и вычислить изменение в этом обратимом процессе. Так, в рассмотренном выше случае можно взять изотермическое расширение газа от V_1 до V_2 . Для такого процесса необходимо, чтобы окружающая среда поставляла в газ нужное количество тепла dQ для сохранения постоянной температуры T . Тогда получаем следующее изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (3.2.18)$$

Для изотермического процесса в идеальном газе имеем: внутренняя энергия не меняется $dE = 0$, а переданное тепло идет только на совершение работы на расширение газа $dQ = pdV$. Кроме того, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $\frac{p}{T_k} = \frac{\nu R}{V}$, получаем изменение энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{pdV}{T_k} = \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (3.2.19)$$

Возрастание энтропии связано с увеличением объема, занимаемого газом.

Полезно сравнить последний результат с адиабатическим процессом расширения газа от V_1 до V_2 . В адиабатическом процессе $dQ = 0$ и полное изменение энтропии также равно нулю $dS = \frac{dQ}{T} = 0$. Это можно понять, учитывая, что энтропия растет с увеличением объема, но падает с уменьшением температуры, так как газ совершает работу.

Итак, объединяя (3.2.14) и (3.2.17), получаем следующее важное соотношение:

$$dQ \leq TdS. \quad (3.2.20)$$

Равенство в этом уравнении относится к равновесным процессам, неравенство справедливо для любого необратимого процесса, в ходе которого тело не находится в равновесии.

Если мы совершаем круговой процесс и возвращаемся в то же самое состояние, то полное изменение энтропии равно 0 (поскольку энтропия — функция состояния). Тогда, исходя из (3.2.18), получаем для кругового процесса:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (3.2.21)$$

Это неравенство носит название *неравенства Клаузиуса*. Строгое неравенство справедливо, если в круговом цикле присутствуют необратимые процессы.

Примечание 1.

Роберт Бойль, английский химик и физик, 1627–1691.

Эдм Мариотт, французский физик, 1620–1684.

Жозеф Луи Гей-Люссак, французский физик и химик, 1778–1850.

Жак Александр Цезар Шарль, французский физик, 1746–1823.

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон, французский физик, 1799–1864.

Дмитрий Иванович Менделеев, русский ученый, 1834–1907.

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878.

Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц, немецкий физик-естествоиспытатель, 1821–1894.

Джеймс Прескотт Джоуль, английский физик, 1818–1889.

3.3. Теплоемкость

3.3.1. Теплоемкость газа в простейших процессах

Теплоемкость тела или системы определяется количеством тепла, необходимым для нагревания тела на 1 градус:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (3.3.1)$$

Примечание 1.

Внимание! В этом параграфе температура измеряется в градусах, т. е. $T = T_k$, а энтропия имеет размерность, как определено в параграфе 1.10 формулой (1.10.14): $S = k \ln \Delta\Omega$, если специально не оговаривается.

Удельная теплоемкость определяется как теплоемкость, отнесенная к единице массы тела (1 г или 1 кг). Если рассматриваем 1 моль вещества, то C — *молярная теплоемкость*. Теплоемкость не является функцией состоя-

ния, как и количество полученного тепла dQ , и зависит от вида происходящего процесса. Рассмотрим ниже простейшие процессы и теплоемкости в них.

1. **Изохорический процесс** $V = \text{const}$. Объем не меняется, работа газа равна нулю:

$$V = \text{const}, dA = 0.$$

Тогда изменение внутренней энергии равно полученному теплу:

$$dQ = TdS = dE.$$

Поскольку внутренняя энергия есть функция состояния, то в этом процессе теплота тоже есть функция состояния. По определению (3.3.1) имеем для теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v. \quad (3.3.2)$$

Так как при нагревании тела его энергия и энтропия растут, то C_v — положительная величина.

Примечание 2.

Популярная в прошлом идея о «теплороде» возникла из смешения понятий Q и E , т. е. из идеи, что тело обладает теплом. Опыты ранее проводились при постоянном объеме $V = \text{const}$, работа тела (или над телом) не учитывалась, и внутренняя энергия совпадала с теплотой. Отсюда произошло и название «количество тепла», «теплоемкость» и т. д.

Рассмотрим идеальный одноатомный газ, для которого внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий каждой из молекул E_i :

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}. \quad (3.3.3)$$

Согласно закону о равнораспределении энергии по степеням свободы, на одну степень приходится энергия, равная $kT_k/2$ ($= kT/2$). Тогда средняя энергия 1 моля идеального одноатомного газа, атомы которого имеют только 3 степени свободы, равна:

$$E = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT. \quad (3.3.4)$$

Соответственно, по определению (3.3.1) *теплоемкость* 1 моля идеального одноатомного газа при постоянном объеме равна:

$$C_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}. \quad (3.3.5)$$

При этом получаем формулу для определения внутренней энергии одного моля идеального газа:

$$E = C_v T + \text{const}. \quad (3.3.6)$$

В общем случае идеального газа, состоящего из различных по структуре молекул, молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V зависит от числа степеней свободы молекул, однако формула (3.3.6) для внутренней энергии идеального газа остается справедливой.

2. Изобарический процесс $p = \text{const}$. Теплоемкость при постоянном давлении получаем обычным путем из определения (3.3.1), пользуясь первым началом термодинамики:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE + pdV}{dT} \right)_p = \left(\frac{d(E + pV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dE}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} \right)_p = C_V + \left(\frac{d(pV)}{dT} \right)_p. \quad (3.3.7)$$

Для 1 моля идеального одноатомного газа имеем $E = \frac{3}{2}RT$ и $pV = RT$. Подставим последнее соотношение в (3.3.7) и, дифференцируя, получаем молярную теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R. \quad (3.3.8)$$

Вообще для любого идеального газа справедливо соотношение Ю. Р. Майера:

$$C_p - C_V = R. \quad (3.3.9)$$

Неравенство $C_p > C_V$ справедливо не только для идеального газа, оно выполняется и для других тел. Это проявление общего принципа Ле Шателье, которому подчиняются и тепловые, и все другие физические процессы.

Примечание 3.

Принцип Ле Шателье гласит: внешнее воздействие, выводящее тело из равновесного состояния, всегда стимулирует в этом теле процессы, стремящиеся ослабить результат этого внешнего воздействия.

Соотношение Майера (3.3.9) можно пояснить следующим образом. Если объем постоянен, то сообщенное тепло идет на повышение температуры на δT , при этом новое давление равно

$$p = \frac{R}{V}(T + \delta T).$$

Если дать газу возможность расширяться, то давление остается постоянным $p = \text{const}$, газ расширяется и охлаждается за счет совершения работы. То есть разогрев в этом случае меньше, чем разогрев при постоянном объеме: $(\delta T)_p < (\delta T)_V$ при том же количестве переданного тепла. Поэтому для того, чтобы разогрев в процессе при постоянном давлении был таким же, как при постоянном объеме, необходимо добавить больше тепла.

3. Изотермический процесс $T = \text{const}$. Температура и внутренняя энергия не меняются

$$T = \text{const}, \quad dE = 0$$

и, следовательно, $dQ = dA$. Итак, сколько ни передавай тепла телу, его температура остается неизменной $dT = 0$, и поэтому теплоемкость тела в изотермическом процессе равна бесконечности $C_T = \infty$.

3.3.2. Политропические процессы

Процессы с постоянной теплоемкостью $C = \text{const}$ называются *политропическими процессами*. В предыдущем параграфе при рассмотрении работы газа мы уже записывали уравнение политропического процесса в виде (3.2.8) без его вывода. Теперь получим это уравнение, исходя из определения политропического процесса и первого начала термодинамики. Для одного моля газа имеем:

$$dQ = CdT = pdV + dE = pdV + C_v dT = RTdV/V + C_v dT. \quad (3.3.10)$$

Откуда получаем:

$$\frac{dT}{T} = \frac{R}{C - C_v} \frac{dV}{V}. \quad (3.3.11)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.3.11), получаем уравнение политропического процесса в переменных T и V :

$$TV^{\frac{R}{C - C_v}} = \text{const}. \quad (3.3.12)$$

Введем обозначение — *показатель политропы* n :

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}, \quad (3.3.13)$$

тогда уравнение политропического процесса записывается:

$$\begin{aligned} pV^n &= \text{const}; \\ TV^{n-1} &= \text{const}. \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Отметим, в частности, что все элементарные процессы (изобарический, изохорический и изотермический) являются политропическими и их уравнения получаются из общего уравнения (3.3.14) при соответствующем значении показателя политропы n .

Адиабатический процесс также относится к политропическим процессам. Для него теплопередача отсутствует: $dQ = CdT = 0$, т. е. теплоемкость адиабатического процесса равна нулю $C = 0$. Тогда уравнение адиабатического процесса имеет вид:

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{const}; \\ TV^{\gamma-1} &= \text{const}, \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

где введен *показатель адиабаты* γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (3.3.16)$$

Для одноатомного газа получаем $\gamma = 5/3$ (см. (3.3.5) и (3.3.8)).

Способность газа нагреваться при адиабатическом сжатии и охлаждаться при адиабатическом расширении используется для многих практических целей. Приведем несколько примеров использования адиабатического процесса.

1. При производстве сухого льда: баллон со сжатым до 40 атмосфер углекислым газом открывают, при этом температура падает до -80°C и часть газа кристаллизуется и превращается в «сухой» лед (снег).

2. В двигателях внутреннего сгорания: при резком адиабатическом сжатии воздуха температура поднимается до 500°C и происходит самовоспламенение топлива.

Примечание 4.

Можно рассмотреть коэффициент сжимаемости при адиабатическом ($p \sim V^{-\gamma}$) и изотермическом ($p \sim V^{-1}$) процессах. Коэффициент сжимаемости определяется как $\kappa = -1/V(dV/dp)_T$, при этом $\kappa > 0$, так как $dV/dp < 0$. Имеем соотношение: $\kappa_{изот} > \kappa_{адиаб}$, которое верно также не только для идеальных газов (принцип Ле Шателье).

3.3.3. Теплоемкость и степени свободы. Зависимость теплоемкости от температуры

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы — это закон классической термодинамики. Мы фактически доказали этот закон, когда рассматривали средние энергии, приходящиеся на поступательные, вращательные и колебательные степени свободы.

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из молекул различной структуры. Будем считать молярную теплоемкость газа таких молекул при постоянном объеме, учитывая, что внутренняя энергия, входящая в (3.3.2), зависит от числа степеней свободы.

1. Одноатомный газ: атом рассматривается как точечная частица, которая имеет три поступательные степени свободы (рис. 3.3.1). При этом молярная теплоемкость при постоянном объеме равна согласно (3.3.5):

$$C_V = \frac{3}{2}R. \quad (3.3.17)$$

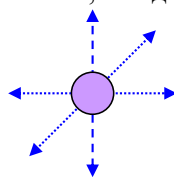


Рис. 3.3.1

2. Двухатомные молекулы с жесткой связью между двумя атомами имеют 3 поступательных степени свободы и 2 вращательных степени (рис. 3.3.2). Всего для таких молекул имеем $3 + 2 = 5$ степеней свободы. Жесткая связь между атомами означает, что расстояние между атомами не меняется и, следовательно, колебательная степень свободы исключается из возбуждения

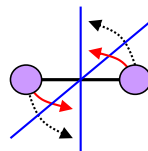


Рис. 3.3.2

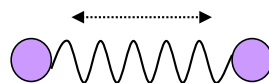


Рис. 3.3.3

(«вымораживается»). Тогда для молярной теплоемкости при постоянном объеме имеем

$$C_v = \frac{5}{2}R. \quad (3.3.18)$$

3. Двухатомные молекулы с нежесткой связью между молекулами. Для таких молекул имеем 3 поступательные степени свободы + 2 вращательные степени свободы + 1 колебательная степень свободы (рис. 3.3.3). На колебательную степень свободы, как было получено в п. 2.5, приходится две половинки $kT/2$, т. е. kT . Тогда теплоемкость C_v такой молекулы определяется выражением

$$C_v = \frac{7}{2}R. \quad (3.3.19)$$

4. Рассмотрим многоатомную молекулу. Введем некоторое число i следующим образом:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}, \quad (3.3.20)$$

где $i_{\text{пост}}$, $i_{\text{вращ}}$, $i_{\text{колеб}}$ — числа соответствующих степеней свободы. Тогда, исходя из равнораспределения энергии по степеням свободы, получаем для внутренней энергии одного моля и теплоемкости, соответственно, следующие формулы:

$$\begin{aligned} E &= N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT; \\ C_v &= \frac{i}{2} R, \quad C_p = \frac{i+2}{2} R. \end{aligned} \quad (3.3.21)$$

Во всех рассмотренных случаях теплоемкость при постоянном объеме постоянна и не зависит от температуры. Эти простые формулы хорошо описывают теплоемкости многих газов (1-атомных и многих 2-атомных) при комнатной температуре. Однако для 3-атомных газов наблюдаются чаще отклонения от эксперимента уже при комнатных температурах. Эксперимент показал, что теплоемкость C_v не постоянна, а существенно зависит от температуры.

Рассмотрим качественно экспериментальную зависимость теплоемкости C_v от температуры. Для 2-атомной молекулы (типа молекулы водорода H_2) закон о классическом распределении энергии по степеням свободы дает

$$C_v = \frac{7}{2}R = \text{const},$$

в то же время эксперимент показывает зависимость теплоемкости от температуры, как примерно показано на рисунке 3.3.4. Такая зависимость теплоемкости от температуры показывает, что классический закон равнораспределения энергии по степеням свободы не всегда справедлив или справедлив не при всех температурах. Понимание такой «ступенчатой» зависимости было достигнуто в квантовой физике, где учитывается, что энергия молекул принимает дискретные значения.

Поясним это. Пусть расстояние между двумя уровнями энергии равно $\Delta E = E_2 - E_1$. Тогда если внутренняя энергия теплового движения такая, что $kT_k \ll \Delta E$, то этой тепловой энергии не хватает, чтобы возбудить уровень энергии E_2 и «включить» соответствующую степень свободы. Расстояние между уровнями $\Delta E = E_2 - E_1$ различно для разных степеней свободы. Поэтому при расчете теплоемкости надо учитывать степени свободы, связанные только с уровнем энергии E_1 и доступными для данной температуры возбуждениями. Уровень E_2 при $kT_k \ll \Delta E$ в теплоемкости не проявляется.

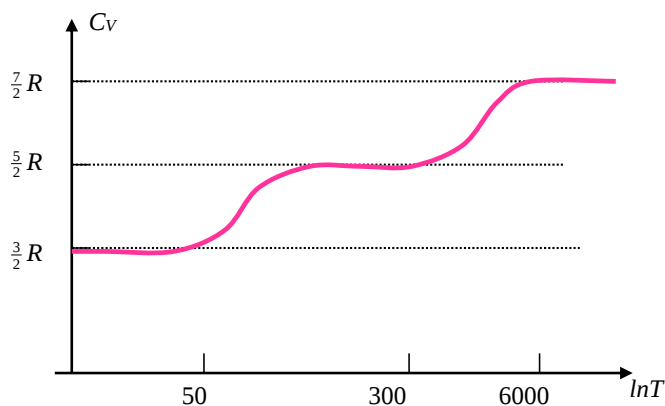


Рис. 3.3.4

Для типичной 2-атомной молекулы получаются следующие температуры для последовательного и полного включения различных степеней свободы.

Для поступательного движения $\Delta E_{\text{пост}} \leq 50 \text{ K}$.

Для вращательного движения $\Delta E_{\text{вращ}} \leq 300 \text{ K}$.

Для колебательного движения $\Delta E_{\text{колеб}} \leq 6000 \text{ K}$.

С ростом температуры происходит включение степеней свободы. Только при достаточно высоких температурах $kT_k > \Delta E_{\text{кол}}$, когда «включаются» все степени свободы, газ ведет себя в соответствии с классическим законом равнораспределения энергии по всем степеням свободы.

3.3.4. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга и Пти

Распределение Максвелла — Больцмана позволяет получить теплоемкость твердых тел при высоких температурах T , при которых применимо классическое описание. Равновесное состояние кристалла — периодическое расположение атомов в пространстве. Однако атомы твердого тела не находятся в покое, они совершают малые тепловые колебания относительно положений равновесия. Это движение и составляет внутреннюю энергию тела. Пусть колебания совершаются вдоль оси Ox , тогда соответствующая энергия такого осциллятора равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2}, \quad (3.3.22)$$

где m — масса атома, κ — упругая постоянная. В п. 2.5 главы 2 было показано, что на 1 колебательную степень свободы приходится энергия kT (напомним, что здесь температура T в кельвинах). Из расчета видно, что $kT/2$ возникла из-за усреднения кинетической энергии колебательного движения, а $kT/2$ — из-за потенциальной энергии колебательного движения.

Если учесть, что атомы в кристаллической решетке колеблются в пространстве по 3 осям OX , OY , OZ (модель для колеблющегося атома показана на рис. 3.3.5), то средняя энергия одного атома будет равна $\langle E \rangle = 3kT$, а средняя энергия тела, состоящего из N атомов, равна:

$$\langle E \rangle = 3NkT. \quad (3.3.22a)$$

Если рассматривать 1 моль твердого тела, то число частиц в моле равно числу Авогадро, т. е. $N = N_A$, тогда имеем:

$$\langle E \rangle = 3N_A kT = 3RT. \quad (3.3.23)$$

Эта энергия играет роль внутренней энергии в термодинамике, поэтому молярная теплоемкость при постоянном объеме твердого тела:

$$C_v = \left(\frac{d\langle E \rangle}{dT} \right)_v = 3R. \quad (3.3.24)$$

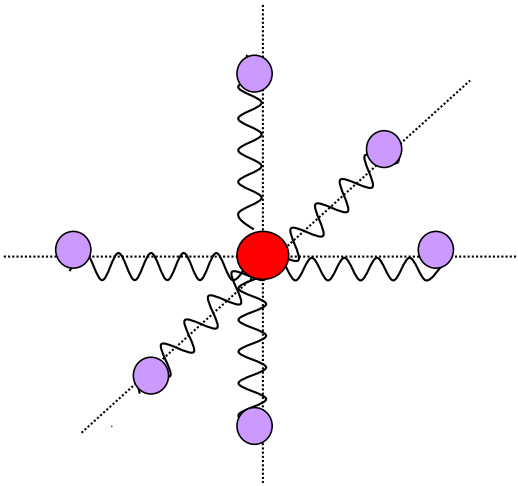


Рис. 3.3.5

Это закон Дюлонга и Пти: при высоких температурах молярная теплоемкость всех твердых тел не зависит от температуры и равна постоянному значению:

$$C_v = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}. \quad (3.3.25)$$

Этот закон справедлив для всех твердых тел при достаточно высоких температурах. При низких температурах наблюдается отклонение теплоемкости твердых тел от закона Дюлонга и Пти, что связано с квантовыми свойствами поведения молекул в твердом теле. Вообще при стремлении температуры к абсолютному нулю $T \rightarrow 0$ теплоемкости всех тел также стремятся к нулю (см. подробнее п. 3.4). В действительности, теплоемкость (3.3.25) должна рассматриваться как предел, к которому стремится теплоемкость твердых тел с ростом температуры. Он достигается при обычных температурах для большинства элементов, в том числе металлов, и многих простых соединений. Для ряда твердых тел, состоящих из сложных соединений, этот предел не достигается, так как ранее при достижении определенной температуры наступает плавление или разложение вещества.

Примечание 5.

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814–1878.

Пьер Луи Дюлонг, французский физик и химик, 1785–1838.

Алексис Терез Пти, французский физик, 1791–1820.

3.4. Энтропия идеального газа. Теорема Нернста

3.4.1. Энтропия идеального газа

Для равновесных процессов в идеальном газе можно получить изменение энтропии в этих процессах, пользуясь термодинамическим определением энтропии (3.2.14):

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (3.4.1)$$

Для этого запишем первое начало термодинамики $dQ = dE + pdV$ и разделим его на температуру T . Тогда по определению энтропии получаем:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T}. \quad (3.4.2)$$

Для одного моля идеального газа получали формулу для внутренней энергии (3.3.6), тогда для ν молей внутренняя энергия равна:

$$E = \nu C_V T + \text{const}. \quad (3.4.3)$$

Подставляя (3.4.3) и давление p из уравнения состояния идеального газа $pV = \nu RT$, получаем изменение энтропии для идеального газа:

$$dS = \frac{\nu C_V dT}{T} + \frac{\nu R dV}{V}. \quad (3.4.4)$$

Окончательно получаем выражение для энтропии идеального газа, которая определяется с точностью до постоянной:

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const}. \quad (3.4.5)$$

Или можно записать изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta S = \nu C_V \ln T_2 / T_1 + \nu R \ln V_2 / V_1. \quad (3.4.6)$$

Для политропического процесса теплоемкость постоянна $C = \text{const}$, поэтому можно использовать термодинамическое определение (3.4.1)

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T}$$

и получить выражение для изменения энтропии:

$$\Delta S = C \ln T_2 / T_1. \quad (3.4.7)$$

3.4.2. Теорема Нернста. Энтропия при низких температурах

Вернемся к термодинамическому определению энтропии (3.4.1):

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T}.$$

Если тело охлаждается, то $dT < 0$ и $dQ < 0$. При этом изменение энтропии также меньше нуля $dS < 0$, так как теплоемкость и температура всегда больше нуля $C > 0$, $T > 0$. Таким образом, при охлаждении тела энтропия убывает, а при нагревании растет, что, очевидно, согласуется с изменением статистического веса.

Найдем приращение энтропии при изменении температуры от T_1 до T_2 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}. \quad (3.4.8)$$

В классической физике теплоемкость (при постоянном объеме) постоянна, тогда имеем:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.4.9)$$

При этом, если тело охлаждается $T_2 \rightarrow 0$, то изменение энтропии $\Delta S \rightarrow -\infty$, что не имеет физического смысла. Энтропия может уменьшаться, но не может быть отрицательной по своему определению. Тогда возникает вопрос: что неверно в рассуждении выше и что необходимо сделать, чтобы исправить ситуацию?

Нернст в 1906 г. предположил, что при низких температурах теплоемкость сильно зависит от температуры T , причем достаточно быстро уменьшается с уменьшением температуры. Тогда теплоемкость является функцией температуры и не может быть вынесена из-под интеграла.

Нернст выдвинул постулат — *теорема Нернста* или *третье начало термодинамики*: при абсолютном нуле температуры энтропия принимает постоянное значение S_0 , не зависящее ни от агрегатного состояния вещества, ни от параметров p , V и T , характеризующих состояние вещества.

Эту величину S_0 можно положить равной 0. При этом все физические величины, выражающиеся через производные от энтропии, также равны 0, а именно равны нулю теплоемкости C_p , C_v , сжимаемость и другие характеристики вещества.

Другая формулировка теоремы Нернста: изменение энтропии ΔS при любых обратимых процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (3.4.10)$$

Теорема Нернста получила обоснование в квантовой физике. Из неравенства

$$T = \frac{dE}{dS} > 0$$

следует, что внутренняя энергия является монотонно возрастающей функцией температуры. При $T \rightarrow 0$ тело имеет свою наименьшую энергию. В квантовой механике доказывается, что низшее энергетическое состояние системы является *единственным* квантовым состоянием тела, реализующимся *одним-единственным способом*. Его статистический вес равен единице: $\Delta\Omega=1$, и отсюда сразу следует

$$S_0 = \ln \Delta\Omega = \ln 1 = 0. \quad (3.4.11)$$

Вывод об обращении в нуль теплоемкостей C_p и C_v при $T \rightarrow 0$ также был подтвержден квантовой теорией теплоемкостей. Эта теория была развита Дебаем и Эйнштейном. Дебаевский закон зависимости теплоемкости от температуры при малых T имеет вид:

$$C \sim (kT)^3. \quad (3.4.12)$$

Теория Дебая справедлива при достаточно низких температурах (рис. 3.4.1). Далее при более высоких температурах имеется промежуточная зависимость теплоемкости от температуры с дальнейшим выходом на закон Дюлонга и Пти.

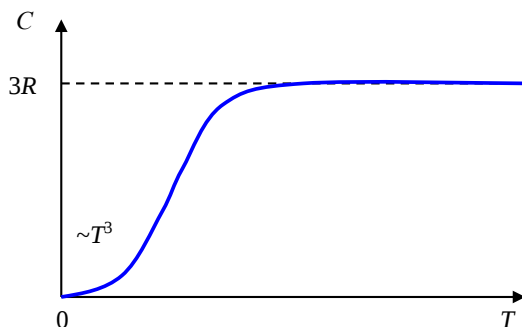


Рис. 3.4.1

Для металлов при достаточно больших температурах теплоемкость становится немного выше значения $3R$, что связано с вкладом свободных электронов в теплоемкость тела.

Вообще в теплоемкость металлов вносят вклад две подсистемы: кристаллическая решетка и электронный газ. Для электронного газа при низких температурах в металлах теплоемкость определяется соотношением: $C \sim T$. Теплоемкость стремится к нулю при малых температурах, удовлетворяя теореме Нернста, и линейно возрастает с температурой. Поскольку теплоемкость кристаллической решетки при низких температурах пропорциональна кубу температуры (закон Дебая (3.4.12)), то существует область низких температур, при которых теплоемкость электронов больше, чем теплоемкость решетки. Однако при более высоких температурах, чем *температура Дебая*, вклад электронной подсистемы в общую теплоемкость твердого тела не превышает нескольких процентов. Температура Дебая — температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твердом теле. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведет к увеличению амплитуд уже существующих, т. е. средняя энергия колебаний с ростом температуры растет согласно (3.3.23).

Малые значения энтропии при $T \rightarrow 0$ означают, что при таких температурах, т. е. вблизи абсолютного нуля $T \approx 0$, тела обладают такой малой степе-

нию беспорядка, что в них начинают проявляться квантовые явления в макроскопических масштабах.

Яркий пример проявления квантового поведения — *сверхпроводимость*, экспериментально открытая Камерлинг-Оннесом в 1911 г. Другой пример — *сверхтекучесть* (П. Л. Капица, 1941). Сверхтекучесть — это явление, при котором жидкий Не при температуре $T < 2.19^\circ\text{K}$ почти полностью теряет вязкость и проникает через микроскопические щели размером $\sim 10^{-6}$ см.

Примечание 1.

Вальтер Фридрих Герман Нернст, немецкий физик, 1864–1941.

Петер Йозеф Вильгельм Дебай, немецко-американский физик и химик, 1884–1966, Нобелевская премия 1936 г. по химии.

Гейке Камерлинг-Оннес, нидерландский физик, 1853–1926, Нобелевская премия 1913 г. за обнаружение сверхпроводимости.

Петр Леонидович Капица, советский физик, 1894–1986, окончил Политехнический институт в 1918 г., работал на кафедре экспериментальной физики Политехнического института в 1918–1921 гг., Нобелевская премия 1978 г. за фундаментальные исследования в области физики низких температур.

3.5. Циклы. Тепловые машины

3.5.1. Циклические процессы

Циклическим или круговым называется процесс, совершаемый системой, начало и конец которого совпадают. Иначе говоря, система совершает процессы, в результате которых она возвращается в свое первоначальное исходное состояние. Пример такого процесса в переменных (p, V) , состоящего из двух частей 1–2 и 2–1, изображен на рисунке 3.5.1, где стрелками показано направление обхода общего контура. Цикл может состоять из большего числа отдельных частей, относящихся к различным определенным процессам в газе, и может быть также пройден и в обратную сторону.

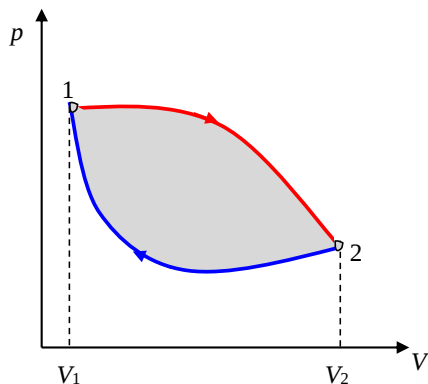


Рис. 3.5.1

Работа газа, совершаемая при изменении объема от V_1 до V_2 , определяется площадью под кривой 1–2:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (3.5.1)$$

Эта работа положительная, если идем по стрелке на участке 1–2 рисунка 3.5.1 в сторону увеличения объема. Работа при переходе от точки 2 до точки 1 отрицательна и записывается аналогично:

$$A_{21} = \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV. \quad (3.5.2)$$

Полная работа, совершаемая в циклическом процессе 1–2–1 при прохождении контура по часовой стрелке, равна площади внутри замкнутой кривой, изображающей круговой цикл:

$$A = A_{12} + A_{21}. \quad (3.5.3)$$

Воспользуемся первым началом термодинамики (3.2.13) и пройдем по всему замкнутому циклу 1–2–1, то есть рассмотрим следующие интегралы по контуру:

$$\oint_{1-2-1} dQ = \oint_{1-2-1} dU + A. \quad (3.5.4)$$

Интеграл по замкнутому контуру от внутренней энергии равен нулю, поскольку внутренняя энергия — функция состояния (полный дифференциал):

$$\oint_{1-2-1} dU = U_1 - U_1 = 0. \quad (3.5.5)$$

Тогда получаем, что вся работа, совершенная за цикл, получается за счет количества теплоты, которое поступило в систему:

$$\oint_{1-2-1} dQ = \oint_{1-2-1} p dV = A. \quad (3.5.6)$$

Таким образом, можно преобразовать количество теплоты, проходящее через систему, в работу этой системы: при обходе цикла по часовой стрелке в систему поступает большее количество теплоты, чем отдается, поэтому система совершает положительную работу.

Если осуществлять цикл против часовой стрелки, то работа отрицательная. В этом случае система не совершает сама работу, а работа совершается над системой. Система преобразует эту работу в теплоту, передаваемую более нагретому телу.

3.5.2. Принципиальная схема тепловой машины

Термодинамика возникла как наука, исследующая принципиальные возможности получения полезной механической работы за счет внутренней энергии тела. Устройства, предназначенные для получения работы за счет тепловой энергии, называются *тепловыми машинами*.

До появления закона о возрастании энтропии была надежда изобрести машину, которая бы отбирала тепловую энергию от окружающей среды и всю ее превращала в работу. Эта идея о создании такой машины равносильна осуществлению *вечного двигателя второго рода* — осуществлению процесса прямого превращения тепла в работу. Такой процесс был бы аналогичен процессу передачи тепла от холодного тела к горячему без затрат внешней работы. Первое начало, отражающее закон сохранения энергии, не ограничивает процессы, выражающие перевод тепла в работу и обратно. Однако с микроскопической (статистической) точки зрения перенос тепла от холодного тела к более горячему сопровождается уменьшением энтропии, так как уменьшается молекулярный беспорядок. Это означает, что система самопроизвольно перешла бы из более вероятного состояния в менее вероятное. Такие процессы за-

прещены вторым началом термодинамики. На основании закона о возрастании энтропии тепло всегда переходит от более горячего тела к холодному. Запрет на превращение тепла в работу, налагаемый вторым началом и законом возрастания энтропии, относится к замкнутой системе, состоящей из находящихся в непрерывном контакте тел с различной температурой.

Вопрос о создании эффективной тепловой машины впервые решил французский ученый Н. Л. С. Карно. В работе «Рассуждение о движущей силе огня», опубликованной в 1824 г., он проанализировал работу идеальной тепловой машины (цикл Карно) и определил коэффициент ее полезного действия. Карно доказал, что даже в идеальных условиях не может быть такой периодически действующей машины, которая, получая теплоту от нагревателя (более горячего тела), полностью превращала бы ее в механическую работу. Обязательным условием в данном случае является передача части этой теплоты холодильнику (более холодному телу).

Итак, Карно разработал принципиальную схему тепловой машины и получил максимально возможный коэффициент полезного действия. Идея состояла в том, чтобы между горячим и холодным телом поместить разъединяющее их *третье тело*. Тогда за счет компенсирующих процессов в этом третьем теле можно осуществить и превращение тепла в работу, и перенос тепла от холодного к горячему.

Рассмотрим кратко принципиальную схему тепловой машины, которая изображена на рисунке 3.5.2. Пусть имеется горячее тело — *нагреватель*, а также холодное тело — *холодильник*, и третье тело — *рабочее тело*. Температура нагревателя больше температуры холодильника $T_1 > T_2$. В рабочем теле за счет процессов, происходящих в нем, часть тепла Q_1 , взятого у нагревателя, превращается в работу A , а остаток Q_2 отдается холодильнику. При этом получаемая работа равна:

$$A = Q_1 - Q_2. \quad (3.5.7)$$

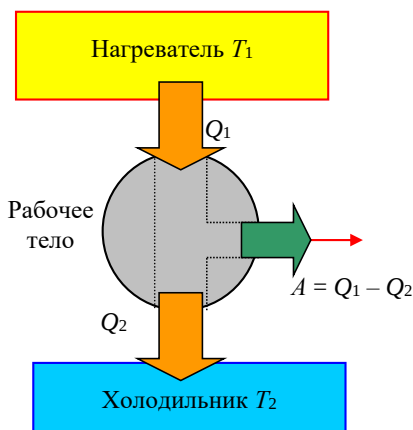


Рис. 3.5.2

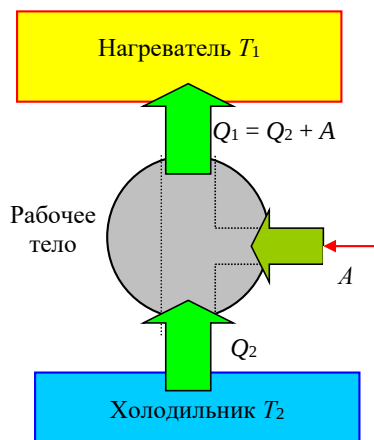


Рис. 3.5.3

Примерно в той же схеме можно рассмотреть *холодильную машину*, предназначенную для охлаждения тела (принципиальная схема холодильника). Здесь процессы (рис. 3.5.3) идут в обратном порядке: за счет совершения работы A некоторое количество тепла Q_2 отнимается у холодильника и передается нагревателю вместе с работой:

$$Q_1 = Q_2 + A. \quad (3.5.8)$$

Основной вопрос при создании тепловой машины: какие процессы лучше выбрать для получения максимальной работы в тепловой машине? Рассмотрим переход тела из одного состояния в другое для обратимого и необратимого процессов. Для обратимого процесса имеем:

$$dQ = TdS = dE + dA_{обp}. \quad (3.5.9)$$

Для необратимого процесса имеем:

$$dQ_n = dE + dA_n. \quad (3.5.10)$$

Вычитая из первого уравнения (3.5.9) второе (3.5.10) и учитывая неравенство Р. Клаузиуса $dQ \leq TdS$, получаем следующее:

$$TdS - dQ_n = dA_{обp} - dA_n \geq 0. \quad (3.5.11)$$

Итак, $dA_{обp} \geq dA_n$, максимальная работа получается при обратимом переходе рабочего тела из одного равновесного состояния в другое.

Чтобы в работе тепловой машины природа вспомогательного рабочего тела не была существенна, она должна выполнять *круговой процесс*, в результате которого тело переходит в начальное состояние. При этом внутренняя энергия не изменяется. Это и есть *цикл*.

Обычно в качестве рабочего тела рассматривают идеальный газ, помещенный в цилиндрический сосуд с поршнем.

3.5.3. Цикл Карно

Рассмотрим в качестве рабочего тела идеальный газ, помещенный в цилиндрический сосуд с поршнем. Очень важным с точки зрения определения наших возможностей по превращению тепла в механическую работу является *цикл Карно*, состоящий из 2 адиабат и 2 изотерм. Этот цикл определяет предел наших возможностей в эффективности получения работы.

Итак, рассмотрим 4 процесса-этапа цикла Карно (рис. 3.5.4).

1. На первом фрагменте рисунка 3.5.4 показано изотермическое расширение газа (рабочего тела), которое происходит от объема V_1 до объема V_2 при контакте с нагревателем при температуре T_1 . При этом газ получает энергию от нагревателя dQ_1 и превращает ее в работу dA :

$$dQ_1 = dE_1 = T_1 dS = dA. \quad (3.5.12)$$

2. На втором этапе рабочее тело теплоизолируется (второй фрагмент на рис. 3.5.4) и происходит его расширение по адиабате ($dQ = 0$) от объема V_2 до

объема V_3 . В процессе расширения газ тратит свою внутреннюю энергию на работу по расширению, при этом его температура падает $T_1 \rightarrow T_2$.

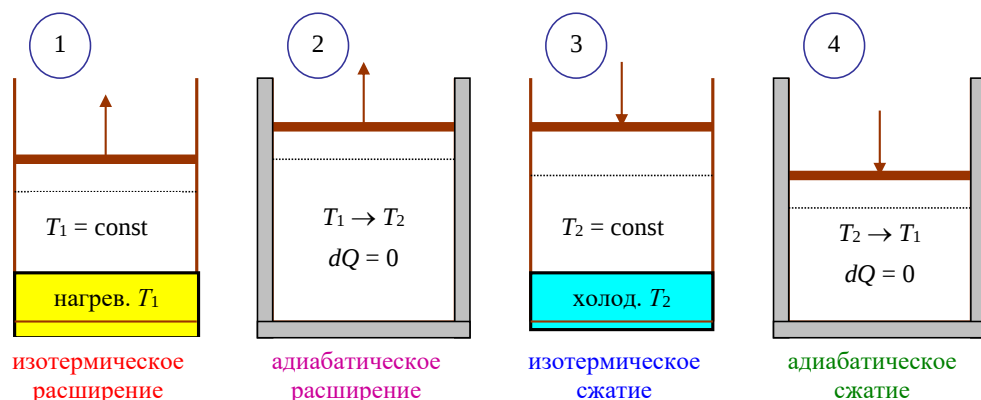


Рис. 3.5.4

3. На третьем этапе рабочее тело приводится в контакт с холодильником при температуре T_2 . Происходит изотермическое сжатие от объема V_3 до объема V_4 . Чтобы газ при этом не нагревался, лишнюю энергию (тепло) он отдает холодильнику:

$$-dE_2 = -dQ_2 = -T_2 dS. \quad (3.5.13)$$

4. На четвертом этапе рабочее тело снова теплоизолируют, происходит адиабатическое сжатие от объема V_4 до начального объема V_1 , при этом за счет работы, совершаемой поршнем, газ нагревается до начальной температуры $T_2 \rightarrow T_1$.

Итак, совершается круговой процесс — цикл Карно, при котором изменения внутренней энергии и энтропии равны нулю: $\Delta E = 0$, $\Delta S = 0$ и это позволяет рабочее тело вообще не рассматривать, поскольку за полный цикл с ним ничего не произошло. Нас интересует полученная работа при данных параметрах нагревателя и холодильника, а также *коэффициент полезного действия* (кпд), который определяется как отношение полученной работы к полученному от нагревателя (затраченному) теплу ΔQ_1 :

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_1}. \quad (3.5.14)$$

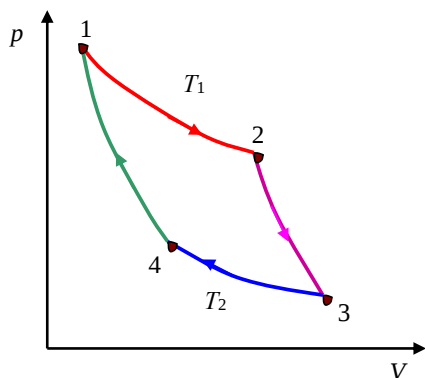


Рис. 3.5.5

В координатах p и V цикл Карно изображен на рисунке 3.5.5, где каждый этап приведен в соответствие (и по цвету) с этапами на рисунке 3.5.4. Можно вычислить работу и переданное (отданное) тепло на каждом этапе и затем определить кпд. На изотермическом участке 1–2 рабочее тело получает тепло:

$$\Delta Q_1 = \int_1^2 p dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (3.5.15)$$

На участке 3–4 рабочее тело отдает тепло

$$\Delta Q_2 = \int_3^4 p dV = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0. \quad (3.5.16)$$

На участках 2–3 и 4–1 тепло не принимается и не отдается. Однако с помощью этих участков — адиабат, — можно получить связь между промежуточными объемами:

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1}; \\ T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1}. \end{aligned} \quad (3.5.17)$$

Из этих соотношений (3.5.17) нетрудно получить соотношение для объемов:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (3.5.18)$$

В итоге, пользуясь (3.5.15)–(3.5.16) и (3.5.18), получаем коэффициент полезного действия — *кпд цикла Карно*:

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.5.19)$$

Видно, что коэффициент полезного действия цикла Карно определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 , и не зависит от свойств рабочего тела.

Приведем также другой вывод кпд цикла Карно. Часто для вычисления получаемой работы в цикле Карно удобнее пользоваться изображением цикла в координатах температуры T и энтропии S , где он представляет собой прямоугольник (рис. 3.5.6).

Итак, по соотношениям (3.5.12) и (3.5.13) полученное тепло от нагревателя (изотермический процесс расширения на участке 1–2 рис. 3.5.5) равно:

$$\Delta E_1 = \Delta Q_1 = T_1 \Delta S_1 = T_1 (S_2 - S_1).$$

Тепло, отданное холодильнику (участок 3–4 на рис. 3.5.6), соответственно равно:

$$\Delta E_2 = \Delta Q_2 = T_2 \Delta S_2 = T_2 (S_1 - S_2).$$

На участках 2–3 и 4–1 тепло не принимается и не отдается. Так как процессы обратимые, то суммарная энтропия нагревателя и холодильника постоянна:

$$S_1 + S_2 = \text{const} \quad \text{и} \quad \Delta S_1 = -\Delta S_2,$$

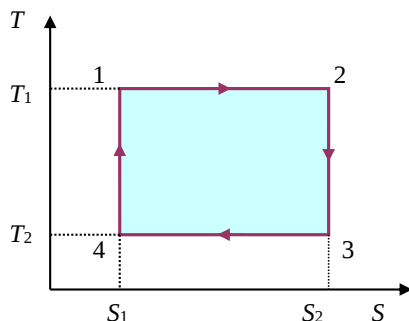


Рис. 3.5.6

что, вообще говоря, видно непосредственно из графика цикла Карно на рисунке 3.5.6. Производимая газом (рабочим телом) работа определяется балансом теплоты:

$$A = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = T_1 \Delta S_1 + T_2 \Delta S_2 = (T_1 - T_2) \frac{\Delta Q_1}{T_1}. \quad (3.5.20)$$

Откуда получаем *кпд цикла Карно*:

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_1} = \frac{A}{\Delta E_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.5.21)$$

Отметим важность цикла Карно. Согласно *теореме Карно* *кпд этого цикла — есть максимально возможный коэффициент полезного действия среди всех круговых циклов с данными нагревателем и холодильником*. Он определяется только их температурами. Циклом Карно часто пользуются в термодинамике для выводов многих соотношений и теорем.

Примечание 1.

Никола Леонард Сади Карно, французский физик и инженер, 1796–1832.

3.6. Термодинамическое равновесие и термодинамические функции

В этом параграфе рассматриваются функции состояний системы — *термодинамические функции*, минимальные значения которых определяют равновесные состояния системы. Всякая неравновесная замкнутая система стремится к состоянию равновесия, поскольку последнее является наиболее вероятным состоянием. Переходы от неравновесных состояний к равновесным могут проходить при сохранении определенных параметров системы (температуры, энтропии, объема, давления).

3.6.1. Внутренняя энергия

В замкнутой системе, в которой отсутствует тепловое и механическое взаимодействие с окружающими телами и средой, все протекающие процессы регулируются внутренней энергией системы: $E = E(S, V)$. Полное изменение внутренней энергии, как мы рассматривали ранее в п. 3.1, равно:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV, \quad (3.6.1)$$

где частные производные от внутренней энергии связаны с параметрами системы (см. например, формулы (3.1.10)):

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (3.6.2)$$

Для неравновесных (необратимых) процессов, происходящих в подсистеме в замкнутой системе и ведущих к равновесию, выполняется неравенство Клаузиуса (см. (3.2.13)):

$$dQ \leq T dS. \quad (3.6.3)$$

Оно означает, что в неравновесной замкнутой системе идут такие процессы, для которых с течением времени t выполняется соотношение:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} \geq 0, \quad (3.6.4)$$

где dS/dt и dQ/dt — производные по времени t . Воспользуемся первым началом термодинамики

$$dQ = dE + dA = dE + pdV$$

и подставим это выражение в (3.6.4). Тогда имеем:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0. \quad (3.6.5)$$

Если в необратимых процессах энтропия и объем сохраняются во времени, т. е. $S = \text{const}$, $V = \text{const}$, то из выражения (3.6.5) следует неравенство: $dE/dt \leq 0$. Иначе говоря, при постоянных значениях S и V в системе могут идти самопроизвольные процессы только с уменьшением внутренней энергии тела E . Равновесное состояние тела достигается при минимальном значении внутренней энергии:

$$E(S, V) = \min \quad \text{при } S = \text{const}, V = \text{const}. \quad (3.6.6)$$

Итак, *критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и энтропией V и S — есть минимум внутренней энергии.*

3.6.2. Энтальпия

Если рассматривать другие термодинамические процессы, в которых постоянные не V и S , а другие параметры, то установление равновесия в теле будет определяться уже не внутренней энергией, а другими термодинамическими функциями. Все подобные термодинамические функции — *функции состояния*.

Рассмотрим изобарический процесс $p = \text{const}$, тогда первое начало термодинамики можно записать в виде:

$$dQ = dE + pdV = d(E + pV). \quad (3.6.7)$$

Введем *тепловую функцию* или *энтальпию*:

$$W \equiv E + pV. \quad (3.6.8)$$

Энтальпия W — такая функция состояния, приращение которой в квазистатическом процессе при постоянном давлении равно количеству тепла Q , полученному системой.

Рассмотрим другой, произвольный процесс. В произвольном процессе приращение энтальпии определяется дифференциалом от (3.6.8):

$$dW = dE + pdV + Vdp. \quad (3.6.9)$$

Выражая из основного термодинамического тождества изменение внутренней энергии

$$dE = TdS - pdV,$$

и подставляя его в (3.6.9), получаем, что малое изменение энтальпии определяется изменением энтропии dS при постоянном давлении и изменением давления dp при постоянной энтропии S :

$$dW = TdS + Vdp. \quad (3.6.10)$$

Иначе говоря, энтальпия является функцией энтропии S и давления p : $W = W(S, p)$. Тогда для приращения энтальпии имеем:

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S dp. \quad (3.6.11)$$

Сравнивая (3.6.10) и (3.6.11), получаем параметры системы, выраженные через частные производные от энтальпии:

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S. \quad (3.6.12)$$

В замкнутой неравновесной системе при постоянных значениях S и p самопроизвольно текут процессы, приближающие систему к равновесию. Для них имеется условие Клаузиуса $dQ \leq TdS$. Тогда, воспользовавшись (3.6.9), что $dE = dW - pdV - Vdp$, и неравенством (3.6.5)

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0,$$

получаем следующее неравенство:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dW}{dt} + V \frac{dp}{dt} \geq 0. \quad (3.6.13)$$

Если в необратимых процессах $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$, то приходим к условию, что $dW/dt \leq 0$. Таким образом, в неравновесной системе при постоянной энтропии S и постоянном давлении p протекают только процессы, сопровождающиеся уменьшением энтальпии W .

Равновесное состояние тела — это минимальное значение энтальпии при всех изменениях S и p :

$$W(S, p) = \min \quad \text{при } S = \text{const}, p = \text{const}. \quad (3.6.14)$$

Это критерий устойчивости для системы с постоянной энтропией S и постоянным давлением p .

3.6.3. Свободная энергия

Рассмотрим равновесный изотермический процесс ($T = \text{const}$). Работа над телом в этом случае равна

$$dA' = -dA = -pdV = dE - TdS = d(E - TS). \quad (3.6.15)$$

Величина, изменение которой при изотермическом процессе равно работе dA' , произведенной над телом, называется *свободной энергией*:

$$F = E - TS. \quad (3.6.16)$$

Или иначе: *свободная энергия* есть функция состояния системы, убыль которой в квазистатическом процессе при постоянной температуре T дает работу, произведенную системой.

Для любого другого квазистатического процесса приращения свободной энергии имеет вид

$$dF = dE - TdS - SdT. \quad (3.6.17)$$

Подставляя сюда внутреннюю энергию из термодинамического тождества $dE = TdS - pdV$, получаем, что малое изменение свободной энергии связано либо с малым изменением объема dV , либо с изменением температуры dT :

$$dF = -pdV - SdT. \quad (3.6.18)$$

Таким образом, свободная энергия есть функция объема и температуры: $F = F(V, T)$. Малое изменение и параметры p и S можно записать также через частные производные в виде:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT; \quad (3.6.19)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (3.6.20)$$

Для неравновесного процесса при постоянных значениях T и V , выражая приращение внутренней энергии из приращения свободной энергии $dE = dF + TdS + SdT$ и пользуясь неравенством Клаузиуса (3.6.4)

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - p \frac{dV}{dt} \geq 0,$$

получаем следующее неравенство, включающее свободную энергию:

$$\frac{dF}{dt} + S \frac{dT}{dt} + p \frac{dV}{dt} \leq 0. \quad (3.6.21)$$

Если в необратимых процессах $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, то имеем: $dF/dt \leq 0$. Это неравенство означает, что приближающие тело к равновесию необратимые процессы при постоянных температуре и объеме сопровождаются уменьшением свободной энергии.

В равновесии свободная энергия минимальна по отношению к любым изменениям T и V :

$$F(V, T) = \min \quad (3.6.22)$$

при $V = \text{const}, T = \text{const}.$

Это соотношение представляет собой *критерий устойчивости для системы с постоянным объемом V и температурой T* .

3.6.4. Термодинамический потенциал

Рассмотрим равновесный изобарический процесс $p = \text{const}$. Для него работа тела равна:

$$dA = pdV = d(pV). \quad (3.6.23)$$

В общем случае можно выразить $pdV = d(pV) - Vdp$ и подставить в свободную энергию (3.6.18):

$$dF = -SdT - d(pV) + Vdp$$

или иначе имеем:

$$d(F + pV) = -SdT + Vdp. \quad (3.6.24)$$

Введем новую функцию состояния — *термодинамический потенциал*:

$$G = F + pV, \quad (3.6.25)$$

которая определяет работу, совершаемую при постоянном давлении. Из (3.6.24) следует, что термодинамический потенциал — функция температуры и давления: $G = G(T, p)$, т. е. его приращение определяется:

$$dG = -SdT + Vdp; \\ dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT. \quad (3.6.26)$$

Откуда путем сравнения получаем следующие выражения для параметров системы:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (3.6.27)$$

Для неравновесного процесса с постоянным давлением p и постоянной температурой T , происходят такие изменения, при которых, исходя из неравенства (3.6.5), выполняется следующее соотношение:

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dE}{dt} - \frac{pdV}{dt} = \frac{d}{dt}(TS - E - pV) \geq 0.$$

Переписывая иначе, имеем:

$$\frac{d}{dt}(E + pV - TS) \leq 0. \quad (3.6.28)$$

Или, записывая через термодинамический потенциал, при постоянных значениях $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получаем: $dG/dt \leq 0$. Это неравенство означает, что приближающие тело к равновесию необратимые процессы при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ сопровождаются убыванием термодинамического потенциала G .

В равновесии термодинамический потенциал минимален по отношению к любым изменениям p и T :

$$G(p, T) = \min \quad (3.6.29)$$

при $p = \text{const}, T = \text{const}.$

Это соотношение представляет собой *критерий устойчивости* для системы с постоянным давлением p и температурой T .

3.6.5. Общие выводы и формулы

Широко известен принцип Ле Шателье — Брауна: устойчивость состояния обеспечивается тем, что при выводе системы из состояния равновесия в ней возникают факторы, стремящиеся вернуть ее в состояние равновесия. В термодинамике принцип Ле Шателье звучит следующим образом: если на систему, находящуюся в устойчивом термодинамическом равновесии, действуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями. Принцип Ле Шателье — Брауна не является столь всеобъемлющим, как второе начало термодинамики. В частности, он не позволяет высказывать никаких количественных заключений о поведении системы при выведении ее из положения равновесия. Однако неопределенность можно устранить и получить точные математические формулы, выражающие принцип Ле Шателье — Брауна, если к рассматриваемой проблеме привлечь критерии устойчивости термодинамического равновесия, рассмотренные выше в этом параграфе.

При рассмотрении разнообразных тепловых процессов в телах следует выбирать для каждого процесса свою термодинамическую функцию. Перечислим некоторые примеры применения термодинамических функций, которые более подробно рассмотрим в курсе ниже.

1. Теплосодержание при постоянном давлении $p = \text{const}$ определяется энтальпией W . Далее при рассмотрении неидеального газа мы воспользуемся энтальпией $W = W(S, p)$ при рассмотрении стационарного процесса Джоуля — Томсона.

2. При рассмотрении тепловых процессов в твердых телах (где можно считать, что $V = \text{const}$) удобно пользоваться свободной энергией $F = F(V, T)$.

3. В дальнейшем рассмотрим равновесие газовой и жидкой фаз, которое существует в соответствии с изотермами Ван-дер-Ваальса при постоянном давлении p и постоянной температуре T . Условие равновесия фаз записывается через термодинамический потенциал $G = G(T, p)$.

Итак, приведем основные результаты этого параграфа о термодинамических функциях и об устойчивости систем.

A. Состояние адиабатически изолированной системы устойчиво при максимальной энтропии системы.

Б. Состояние с постоянным объемом и постоянной энтропией устойчиво при минимуме внутренней энергии системы.

В. Состояние с постоянным давлением и постоянной энтропией устойчиво при минимуме энтальпии системы.

Г. Состояние с постоянным объемом и постоянной температурой устойчиво при минимуме свободной энергии системы.

Д. Состояние с постоянной температурой и постоянным давлением устойчиво при минимуме термодинамического потенциала системы.

В заключение этого параграфа приведем сводку основных формул.

$$\begin{aligned}
 S &= S(E, V), & dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV; \\
 E &= E(S, V), & dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV; \\
 W &= W(S, p) = E + pV, & dW &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S dp; \\
 F &= F(T, V) = E - TS, & dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV; \\
 G &= G(T, p) = F + pV, & dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp.
 \end{aligned} \tag{3.6.30}$$

Связь параметров состояния и частных производных:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V, & \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E; \\
 T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, & p &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S; \\
 T &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p, & V &= \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S; \\
 S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, & p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \\
 S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, & V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T.
 \end{aligned} \tag{3.6.31}$$

Уравнения (3.6.31) являются уравнениями состояния системы, которые записаны в различных термодинамических переменных.

Из этих уравнений можно получить и другие соотношения между функциями. В частности, используя (3.6.30) и (3.6.31), получаем уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\begin{aligned}
 E &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \\
 W &= G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.
 \end{aligned} \tag{3.6.32}$$

В зависимости от рассматриваемого процесса применяются те или иные соотношения для описания термодинамических свойств равновесных состояний. В дальнейшем мы рассмотрим ряд конкретных примеров их использования.

3.7. Связь распределения Гиббса со свободной энергией. Уравнение состояния

3.7.1. Свободная энергия и распределение Гиббса

Уравнения (3.6.31), полученные в предыдущем параграфе, являются уравнениями состояния системы, которые записаны через частные производные различных термодинамических функций. Нахождение *уравнений состояния равновесных тел*, то есть установление связи между параметрами P , V , T является важной задачей статистической термодинамики. Эти уравнения для определения равновесных параметров можно записать через любую из определенных выше термодинамических функций.

Например, запишем уравнение состояния через свободную энергию $F = F(T, V)$ (см. формулы (3.6.30) и (3.6.31)):

$$F = E - TS; \quad (3.7.1)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (3.7.2)$$

Здесь последние формулы (3.7.2) фактически определяют уравнения состояния через свободную энергию. Для того чтобы воспользоваться уравнениями (3.7.2), найдем связь между свободной энергией F и распределением Гиббса, которое дает вероятность, что система имеет энергию в интервале от E до $E + dE$.

Энтропия определяется (п. 1.8, формула (1.8.9)) соотношением:

$$S = \ln \Delta \Omega(E) = \ln \alpha + \ln \Delta \Gamma_E, \quad (3.7.3)$$

$\Delta \Gamma_E$ определяет область фазового пространства, где система со средней энергией $\langle E \rangle$ проводит подавляющую часть времени, а размерный коэффициент α в рамках классической физики остается неизвестным. Воспользуемся также нормировкой функции распределения (формулы (1.8.8)–(1.8.10)) и выразим разрешенную часть фазового пространства через функцию распределения:

$$\Delta \Gamma_E = 1/\rho(\langle E \rangle).$$

Тогда (3.7.3) запишем в виде:

$$S = \ln \alpha - \ln \rho(\langle E \rangle). \quad (3.7.4)$$

Теперь мы знаем, что функция распределения — это микрораспределение Гиббса $\rho(E) = A \exp(-E/T)$. Это соотношение справедливо для любой энергии, поэтому его можно также записать и для средней энергии:

$$\rho(\langle E \rangle) = A \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{T}\right).$$

Следовательно, логарифмируя, получаем:

$$\ln \rho(\langle E \rangle) = \ln A - \frac{\langle E \rangle}{T}.$$

Подставим последнее выражение в энтропию (3.7.4)

$$S = -\ln \frac{A}{\alpha} + \frac{\langle E \rangle}{T},$$

а затем выражаем логарифмический член:

$$\ln \frac{A}{\alpha} = \frac{\langle E \rangle - TS}{T}. \quad (3.7.5)$$

Здесь всюду средняя энергия — это внутренняя энергия тела, поэтому знак усреднения можно опустить и ввести свободную энергию (3.7.1). Тогда получаем следующее выражение для нормировочной константы A в распределении Гиббса:

$$A = \alpha \cdot e^{\frac{F}{T}}. \quad (3.7.6)$$

Таким образом, показано, что нормировочная константа A в распределении Гиббса связана со свободной энергией тела F . Подставляя (3.7.6) в распределение Гиббса, получаем микрораспределение в виде:

$$\rho(E) = \alpha \exp\left(\frac{F - E}{T}\right). \quad (3.7.7)$$

Поскольку $F = F(T, V)$ и не зависит от скоростей и координат, то условие нормировки запишется в виде:

$$\int \rho(E) d\Gamma = \alpha e^{\frac{F}{T}} \int e^{-\frac{E}{T}} d\Gamma = 1. \quad (3.7.8)$$

Или, логарифмируя (3.7.8), получаем:

$$F = -T \ln \left(\int e^{-\frac{E}{T}} \alpha d\Gamma \right). \quad (3.7.9)$$

Интеграл берется по всем координатам фазового пространства $d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q$. Этим соотношением устанавливается связь статистических характеристик тела с термодинамической величиной — свободной энергией F .

3.7.2. Уравнение состояния идеального газа

Полученное выражение (3.7.9) для свободной энергии удобно использовать для получения уравнения состояния идеального газа. Для определенности воспользуемся также одним из уравнений состояния (3.7.2), записанным в виде:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (3.7.10)$$

В идеальном газе нет потенциальной энергии взаимодействия между молекулами. Полная энергия идеального газа состоит из кинетических энергий теплового движения атомов или молекул системы $E = K$, которая не зависит от координат. Это существенно упрощает выражение для свободной энергии (3.7.9): интеграл по фазовому пространству $d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q$ разделяется на произведение двух интегралов по импульсам и координатам, причем в последний не входит экспоненциальный множитель:

$$F = -T \ln \left(\int e^{-\frac{K}{T}} \alpha d\Gamma_p \int d\Gamma_q \right). \quad (3.7.11)$$

Если газ состоит из N молекул, то интегрирование по пространственным переменным дает N объемов:

$$\int d\Gamma_q = \int d\Gamma_r = \left(\int_V dx dy dz \right)^N = \left(\int_V dV \right)^N = V^N. \quad (3.7.12)$$

Подставляя выражение (3.7.12) в F , получаем:

$$F = -T \ln \left[V^N \left(\int e^{-\frac{K}{T}} \alpha d\Gamma_p \right) \right] = -NT \ln V + f(T). \quad (3.7.13)$$

Здесь введенная функция

$$f(T) \equiv T \ln \left(\int \alpha \exp \left(-\frac{K}{T} \right) d\Gamma_p \right)$$

не зависит от объема (координат) тела, поэтому при дифференцировании по объему системы при постоянной температуре ее вклад равен нулю. Тогда при подстановке (3.7.13) в уравнение состояния (3.7.10) получаем:

$$p = TN \frac{1}{V} + 0 = NkT_k \frac{1}{V} = \nu N_A k \frac{T_k}{V} = \nu R \frac{T_k}{V}. \quad (3.7.14)$$

Здесь мы, как и ранее, воспользовались определением газовой постоянной $R = N_A k$ и ввели число молей системы $\nu = N/N_A$.

Таким образом, из статистических представлений получаем уравнение состояния идеального газа — уравнение Клапейрона:

$$pV = \nu RT_k. \quad (3.7.15)$$

Или, вводя концентрацию молекул системы $n = N/V$, другую известную формулу для состояния идеального газа:

$$p = nkT_k. \quad (3.7.16)$$

Итак, используя связь термодинамических функций со статистическим распределением Гиббса, можно получить уравнения состояния газа. Для идеального газа это можно сделать достаточно просто, как видно из предыдущего рассмотрения. Для взаимодействующего газа уравнение равновесного состояния получить весьма сложно.

Для идеального одноатомного газа уравнение состояния (3.7.16) можно записать через среднюю кинетическую энергию атома $\langle K \rangle = \frac{3}{2}kT_k$. Тогда получаем:

$$p = nkT_k = \frac{2}{3}n\langle K \rangle = \frac{2}{3}n\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle. \quad (3.7.17)$$

Это и есть *основное уравнение кинетической теории газов*.

Примечание 1.

Давление (3.7.16) также легко получить, используя формулу для определения числа столкновений о единицу поверхности в единицу времени $V = n\langle v \rangle/4$, где $\langle v \rangle = \sqrt{8kT_k/\pi m}$ — средняя скорость молекул. Тогда давление определяется как суммарный импульс ΔP , переданный единице площадки в единицу времени $p = \Delta P/\Delta t \Delta S = nkT_k$.

Примечание 2.

Зная свободную энергию, можно получить и другие термодинамические функции, например, термодинамический потенциал: $G = F + pV$, внутреннюю энергию $E = F + TS$, тепловую функцию $W = E + pV$.

ГЛАВА 4

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

4.1. Взаимодействие молекул газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса

4.1.1. Взаимодействие молекул

Законы идеальных газов являются приближенными законами. Отступления от них для реальных систем носят как количественный, так и качественный характер. Уравнение состояния идеального газа

$$pV = \nu RT$$

годится для описания реальных газовых систем лишь в узкой области температур и давлений: а именно при высоких температурах T , малых давлениях p и, следовательно, для систем с малыми плотностями. Вне этого интервала наблюдаются существенные отклонения от поведения, предсказываемого этим уравнением. Так, например, само произведение pV , стоящее в левой части уравнения состояния, становится зависящим от давления p .

Эксперимент показывает следующие отклонения от законов поведения идеальных газов. При низких давлениях сжать реальный газ легче, чем идеальный, а при высоких давлениях — реальный газ сжимается труднее идеального. Таким образом, опыт показывает, что между молекулами газа существуют силы притяжения и отталкивания. Их необходимо учитывать, чтобы описать поведение газа в более широком интервале. В частности, идеальный газ не превращается в жидкость или в твердое тело, а реальные газы испытывают такие превращения. Причина фазовых превращений — *взаимодействие между молекулами*.

В этой главе ограничимся рассмотрением систем (газов), состоящих из электрически нейтральных молекул или атомов. Однако и в этом случае в основе межмолекулярных взаимодействий лежат силы электромагнитной природы. Так, отрицательные заряды электронов, расположенные вокруг положительно заряженных ядер молекул или атомов, чаще всего не компенсируют полностью электрическое поле ядра. Такие молекулы, называемые *полярными*, имеют собственный дипольный момент и, соответственно, создают электрическое поле в окружающем пространстве. Электроны в *неполярных* молекулах в своем основном состоянии практически полностью компенсируют электрический заряд ядра, однако под действием даже слабого внешнего электрического поля смещаются относительно равновесного положения. Тем самым возникает наведенный дипольный момент и у таких молекул появляется свое наведенное электрическое поле. Эти собственные и наведенные электрические поля определяют характер взаимодействия между молекулами в веществе.

Возникающие при этом силы на малых расстояниях между соседними молекулами имеют характер отталкивания, а на больших — характер притяжения. Впервые взаимодействие между атомами и молекулами рассматривал и учитывал при определении уравнения состояния реального газа И. Ван-дер-Ваальс, поэтому межмолекулярное взаимодействие часто называют *взаимодействием Ван-дер-Ваальса*.

Притяжение между молекулами имеет ту же природу, что и притяжение двух электрических диполей. Диполь — это система, состоящая из двух зарядов, противоположных по знаку, но одинаковых по модулю, и находящихся на некотором расстоянии друг от друга (подробнее см. разд. «Электромагнетизм»). При этом потенциальная энергия этого притяжения достаточно быстро убывает с расстоянием r между молекулами

$$U(r) \sim -\frac{1}{r^6}.$$

Основные физические причины возникновения притяжения между молекулами состоят в следующем:

- 1) электрическая поляризация молекул и, как следствие, — образование дипольного момента у каждой молекулы (дисперсионные силы);
- 2) дипольно-ориентационные силы возникают для полярных молекул, которые изначально имеют дипольные моменты.

Отталкивание возникает за счет проникновения атомных или молекулярных электронных оболочек друг в друга и отталкивания зарядов одинакового знака. Отталкивающий потенциал очень резко увеличивается при уменьшении расстояния между центрами молекул.

Точно учесть межмолекулярное взаимодействие не представляется возможным. Даже приближенный учет этого взаимодействия, исходя из микроскопических представлений об атомной или молекулярной структуре, является собой достаточно сложную задачу. Поэтому на практике часто используются приближенные параметрические потенциалы для описания межмолекулярного взаимодействия. Параметры этого потенциала для различных молекул и атомов подбираются из наилучшего согласия вычислений и экспериментальных данных.

Успешным приближением для описания взаимодействия пары молекул, учитывающим и отталкивание, и притяжение одновременно, является *потенциал Ленарда — Джонса*:

$$U(r) = \frac{\alpha_1}{r^{12}} - \frac{\alpha_2}{r^6}, \quad (4.1.1)$$

где r — расстояние между центрами молекул, а α_1 и α_2 — постоянные величины (параметры), которые подбираются для каждой пары взаимодействующих молекул. На рисунке 4.1.1 показана примерная зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами. На малых

расстояниях получаем отталкивание между молекулами, на больших расстояниях — притяжение.

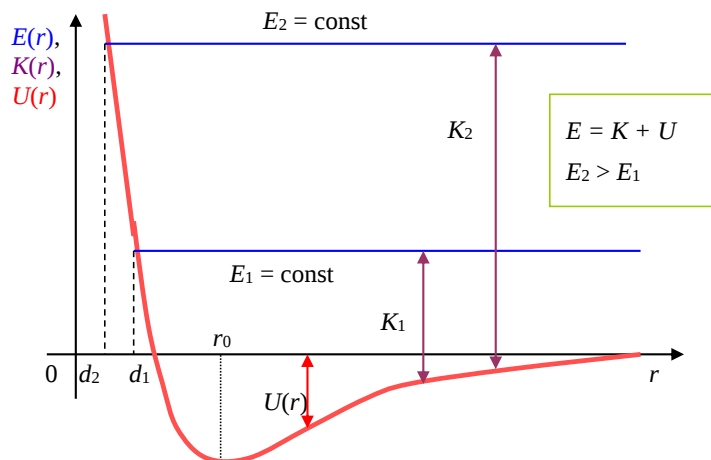


Рис. 4.1.1

Пусть одна молекула с полной энергией E налетает на другую неподвижную молекулу. Или, что то же самое, рассматриваем процесс столкновения 2 частиц как движение одной частицы приведенной массы в центральном поле (рис. 4.1.1). Энергия E сохраняется в процессе столкновения, меняются с расстоянием только отдельно кинетическая энергия K и потенциальная энергия взаимодействия U . При столкновении молекул они могут подойти друг к другу на расстояние d_1 или d_2 (рис. 4.1.1), в зависимости от энергии столкновения E . Минимальное сближение, определяемое классическими точками поворота d_1 или d_2 , где кинетическая энергия обращается в 0, носит название *эффективного диаметра молекулы*. Последний зависит от энергии сталкивающихся молекул E , или, что то же самое, от температуры, поскольку с ростом температуры T растет E и уменьшается эффективный диаметр, т. е. уменьшаются эффективные размеры атома или молекулы. Однако эта зависимость довольно слабая, если потенциальная энергия резко возрастает с уменьшением расстояния r .

4.1.2. Модель Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса для описания состояния реального газа является наиболее простым и удобным обобщением уравнения состояния идеального газа. Оно было получено опытным путем и отличается от уравнения состояния идеального газа поправками к давлению и объему газа. Эти поправки происходят от учета в рамках простейших модельных представлений отталкивания молекул на малых расстояниях и притяжения на больших. Качественно это уравнение можно получить путем замены реального взаимодействия между молекулами (см. штрихпунктирную кривую на рис. 4.1.2) упрощенным потенциалом (сплошная красная линия на рис. 4.1.2) в рамках следующих рассуждений.

1. Учет *отталкивание на малых расстояниях*. Пусть в простейшем случае имеем сферически симметричную молекулу диаметром d_0 . Отталкивание сводится к тому, что молекула не допускает проникновения другой молекулы в ее занимаемый объем диаметром $d = 2d_0$. Этот объем равен *эффективному объему молекулы*

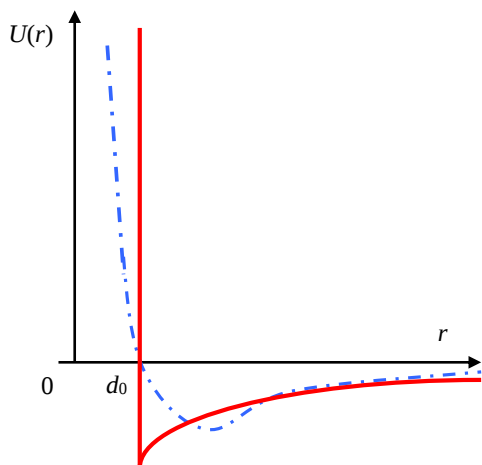


Рис. 4.1.2

$$b_0 = \frac{\pi(2d_0)^3}{6} = \frac{4}{3}\pi d_0^3,$$

приходящемуся на пару молекул (см. пунктирную сферу на рис. 4.1.3). Пусть имеем один моль газа, тогда объем, доступный для движения молекул газа, равен $(V - b)$, где b представляет собой суммарный (эффективный) недоступный объем молекул одного моля:

$$b = \frac{N_A}{2} b_0 = \frac{N_A}{2} \frac{\pi d^3}{6} = \frac{N_A}{2} \frac{\pi 8d_0^3}{6} = 4N_A V_0. \quad (4.1.2)$$

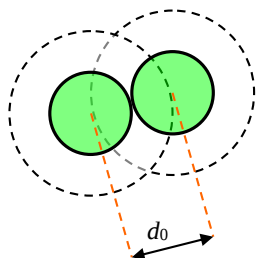


Рис. 4.1.3

Здесь $V_0 = 1/6 \cdot \pi d_0^3$ — объем одной молекулы, а коэффициент $1/2$ учитывает то, что объем b_0 приходится на пару молекул. Если заменить объем в уравнении состояния идеального газа на доступный для движения объем $(V - b)$, то получаем следующее уравнение:

$$p(V - b) = RT_k, \quad (4.1.3)$$

т. е. при увеличении давления p газ можно сжать лишь до минимального объема, равного b , дальше возникает сильнейшее отталкивание.

2. Учет *притяжение между молекулами*. Притяжение приводит к дополнительному давлению внутри газа. Рассмотрим это дополнительное давление через взаимодействие газа со стенкой сосуда.

Молекулы идеального газа, сталкиваясь со стенками сосуда, передают свой импульс и оказывают давление на стенку. При учете притяжения между молекулами на каждую подлетевшую к стенке молекулу действует некомпенсированная сила, «отталкивающая» ее от стенки обратно в объем — сила притяжения молекул объема. Это притяжение со стороны объема ослабляет силу удара молекул о стенку, при этом давление на стенку уменьшается на некоторую величину Δp . Эта величина пропорциональна, во-первых, числу молекул, ударяющихся о единичную площадку стенки сосуда, иначе пропорциональна концентрации $\Delta p \sim N/V = n_0$, и во-вторых, числу молекул, «оттягивающих»

другие подлетающие молекулы от стенки, то есть снова концентрации $\sim N/V = n_0$. Откуда получаем, что поправка к давлению пропорциональна квадрату концентрации молекул: $\Delta p \sim (N/V)^2$. Тогда для одного моля поправку к давлению можно записать в виде:

$$\Delta p = \frac{a}{V^2}, \quad (4.1.4)$$

где a — некоторая постоянная величина. Таким образом, вводится поправка к давлению, оказываемому на стенку, и уменьшающая его величину:

$$p = \frac{RT_k}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}. \quad (4.1.5)$$

Окончательно уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля записывается в виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT_k. \quad (4.1.6)$$

Заметим, что это не вывод уравнения Ван-дер-Ваальса, а просто рассуждения, поясняющие опытную формулу (4.1.6). Уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает термодинамические свойства неидеального газа в довольно широком интервале температур и давления.

Входящие в (4.1.6) константы a и b имеют свое значение для каждого газа и определяются из опыта для наилучшего согласия с ним. Константа (параметр) a характеризует взаимодействие между молекулами на больших расстояниях — *дальнодействие* сил притяжения, параметр b характеризует взаимодействие на малых расстояниях — *близкодействие* сил взаимодействия (отталкивание). При этом имеем следующую размерность этих констант:

$$[a] = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{(\text{Кмоль})^2}, \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{Кмоль}}. \quad (4.1.7)$$

Можно записать уравнение Ван-дер-Ваальса для ν молей газа путем замены $V_{\text{моль}} \Rightarrow V/\nu$ в уравнении (4.1.6):

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT_k. \quad (4.1.8)$$

Во всех рассуждениях мы ограничивались только парным взаимодействием молекул. Одновременное сближение 3-х, 4-х и более молекул маловероятно, что справедливо для газа малой плотности. В плотном газе тройными (и более) соударениями пренебрегать нельзя, и параметры a и b теряют свой простой физический смысл.

Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса из статистики, подобный выводу уравнения состояния идеального газа, достаточно сложен. Это связано с тем, что в явном виде нужно вычислять интеграл

$$\int \exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma,$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия всех молекул друг с другом, а $d\Gamma$ — многомерный фазовый объем. В то же время точная формульная запись энергии потенциального взаимодействия между молекулами не может быть представлена в аналитическом виде, при этом это взаимодействие является различным для разных молекул. Поэтому чаще используют модельные представления взаимодействия между молекулами (типа потенциала Ленарда-Джонса) и в рамках этих моделей проводят сложные расчеты на компьютерах. Поскольку такие расчеты весьма сложны, то они проведены только для некоторых неидеальных газов.

4.1.3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса складывается из внутренней энергии самих молекул, составляющих газ, а также из кинетической энергии движения молекул и потенциальной энергии взаимного притяжения.

Кинетическая энергия молекул определяется, как и для идеального газа, температурой и для одного моля газа равна $C_v T$. Потенциальная энергия молекул (см. модель межмолекулярного взаимодействия на рис. 4.1.2) — отрицательна. Эта энергия равна работе, которую нужно затратить против сил притяжения для удаления молекул на бесконечное расстояние, где взаимодействие между ними отсутствует. Давление за счет притяжения между молекулами газа в уравнении (4.1.6) равно $\Delta p = \frac{a}{V^2}$. Тогда потенциальная энергия взаимодействия одного моля газа определяется работой против сил притяжения:

$$U = \int_{\infty}^V \Delta p dV = \int_{\infty}^V \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}. \quad (4.1.9)$$

Откуда изменение полной внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса dE и ее величина равны, соответственно:

$$\begin{aligned} dE &= C_v dT + \frac{a}{V^2} dV; \\ E &= C_v T - \frac{a}{V}. \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

Последняя формула записана в случае пренебрежения зависимостью теплоемкости реального газа от температуры. Видно, что с увеличением объема ($V \rightarrow \infty$) внутренняя энергия реального газа совпадает с внутренней энергией идеального газа. При получении уравнения (4.1.10) предполагалось, что внутренняя энергия самой молекулы не меняется и ее можно не учитывать.

Примечание 1.

Иоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс, нидерландский физик, 1837–1923, Нобелевская премия в 1910 г. за работы, содержащие уравнения агрегатных состояний газов и жидкостей.

Джон Эдвард Ленард-Джонс, английский физик-теоретик, 1894–1954.

4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса

4.2.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Главное достоинство уравнения Ван-дер-Ваальса (4.1.6) и (4.1.8) состоит не только в том, что оно описывает газовую фазу вещества в более широкой области температур и давления, чем уравнение идеального газа, но и в том, что оно описывает картину превращения газа в жидкость или твердое тело. Для пояснения этого факта рассмотрим зависимость давления от объема при постоянной температуре (изотермы).

Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля (4.1.6)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_k$$

и запишем его по степеням объема, считая постоянной температуру $T (\equiv T_k)$:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0. \quad (4.2.1)$$

Получаем кубическое уравнение для определения зависимости $p = p(V)$ и при выбранном значении давления $p = \text{const}$ имеем в принципе три корня (три значения V) этого уравнения. При этом получаем 2 возможности:

- 1) либо все три корня вещественные;
- 2) либо один вещественный и два мнимых корня.

Графики зависимости давления от объема при разных, но постоянных температурах — *изотермы Ван-дер-Ваальса* — изображены на рисунке 4.2.1.

При температурах, ниже некоторого значения $T_{кр}$, в уравнении (4.2.1) имеется 3 вещественных корня. При этом изотерма имеет дополнительные максимум и минимум, в отличие от изотерм идеального газа. На рисунке 4.2.1 показаны две такие изотермы при температурах $T_1, T_2 < T_{кр}$. Отметим также, при $T < T_{кр}$ получаем некоторую колоколообразную область немонотонной зависимости давления от объема газа $p = p(V)$, изображенной на рисунке 4.2.1 пунктирной линией. Эта область сужается с ростом температуры T и при $T = T_{кр}$ исчезает. Изотермы при $T > T_{кр}$ превращаются в монотонно изменяющиеся кривые, близкие к изотермам идеального газа.

Итак, при $T = T_{кр}$ имеется точка перегиба, в которой все три решения для V сливаются в одно, т. е. получаем трехкратно вырожденный корень уравнения (4.2.1). Температура $T_{кр}$, при которой это происходит, называется *критической температурой*. Соответствующая этой температуре изотерма также называется *критической изотермой*.

Точке перегиба соответствуют критические давление $p_{кр}$ и объем $V_{кр}$. Итак, при $T < T_{кр}$ имеем немонотонную зависимость давления от объема, при $T > T_{кр}$ — монотонную.

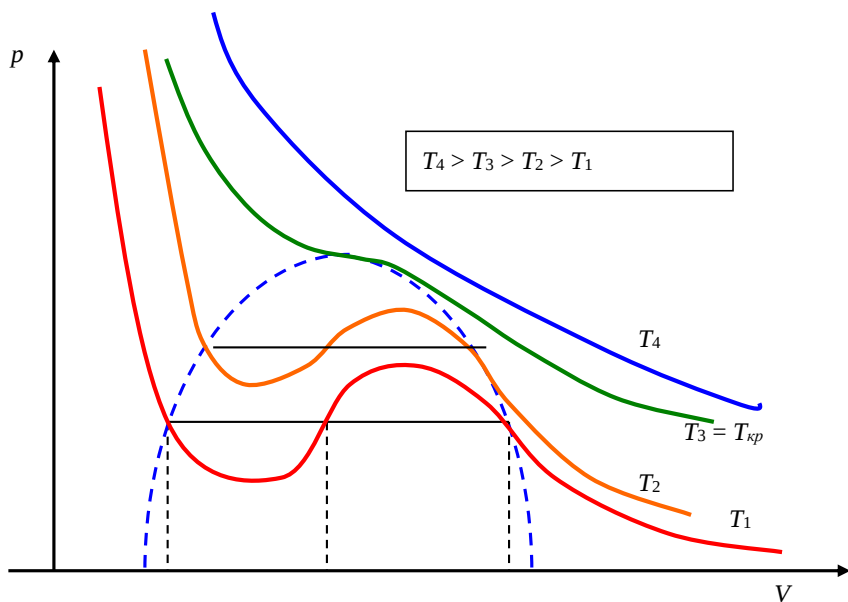


Рис. 4.2.1

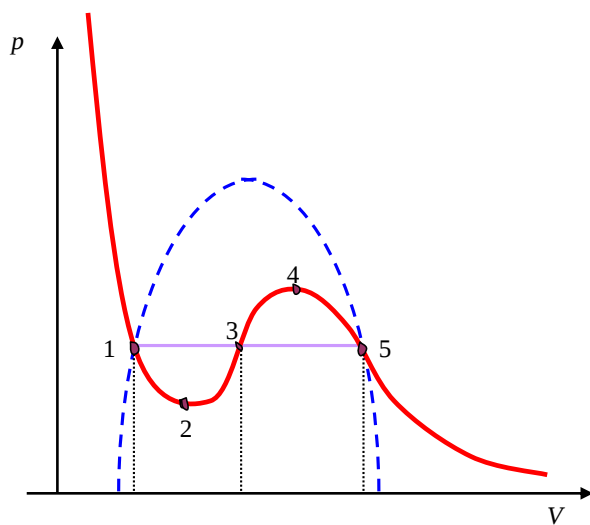


Рис. 4.2.2

Рассмотрим подробнее физический смысл различных участков изотермы при $T < T_{кр}$, изображенной на рисунке 4.2.2. Участки изотермы от малых объемов V до точки 1 на графике и от точки 5 в сторону больших объемов соответствуют обычным изотермам, когда при уменьшении объема давление газа растет согласно уравнению состояния идеального газа. И на участках 2–1 и 5–4 при уменьшении объема давление также растет:

$$\left(\frac{dp}{dV} \right)_T < 0.$$

Однако на участке 2–4 при уменьшении объема давление падает:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T > 0.$$

Очевидно, что этот участок 2–4 описывает неустойчивое состояние, при котором система начинает самопроизвольно сжиматься. Обычно на опыте эти участки не реализуются, поскольку система переходит в устойчивое состояние, и при рассмотрении практических изотерм они должны быть выброшены.

Физический смысл всего немонотонного участка 5–1 состоит в том, что эта область описывает *фазовый переход — превращение пара в жидкость*. Опыт показывает, что эта колоколообразная область делит изотерму на 2 части, которые соответствуют разным агрегатным состояниям вещества: справа от области 5–1 имеем газ, а слева от нее — жидкость. Такие изотермы были получены и изучались голландцем Ван Марумом в XVIII в. на аммиаке, который и обнаружил отклонения поведения изотерм от закона Бойля — Мариотта $pV = \text{const}$.

Систематические исследования изотерм проводил Т. Эндрюс на углекислом газе CO_2 . Он обнаружил двухфазное состояние «газ + жидкость» и постоянное давление в этой области. Реальная изотерма, которая получалась на эксперименте, изображена на рисунке 4.2.3, где плоский участок дает равновесие двух фаз: газа и жидкости и соответствует области 5–1 на рисунке 4.2.2.

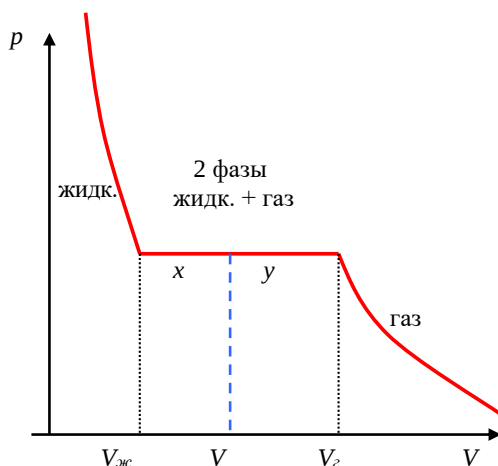


Рис. 4.2.3

Определение фазы вещества: физически однородные части вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой по границе раздела, называют *фазами вещества*.

Итак, изотерма имеет плоский участок, на котором осуществляется превращение одной фазы в другую. То есть с сокращением объема газ переходит в жидкость при постоянном давлении. Причем газ и жидкость все время находятся в равновесии, т. е. при данном объеме мы имеем постоянное количество *насыщенного пара* над постоянным количеством жидкости. С молекулярной точки зрения — это динамическое равновесие: молекулы непрерывно переходят из одной фазы в другую. В крайней левой точке плоского участка мы получаем, что весь газ перешел в жидкость, т. е. получаем объем жидкости ($V_{жс}$). Напротив, в правой точке этого участка мы получаем только объем газа ($V_{гс}$, рис. 4.2.3).

Можно получить отношение масс жидкости $m_{жс}$ и пара m_z при произвольном объеме на двухфазном участке. Запишем очевидное равенство:

$$\frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_z} + \frac{m_z}{m_{жс} + m_z} = 1. \quad (4.2.2)$$

На рисунке 4.2.3 выберем объем V в промежуточной точке на плоском участке и обозначим длины отрезков плоского участка (плечи) через x и y . Пусть $V_{жс}$ и V_z — объемы жидкости и газа в крайних точках плоского участка, как показано на рисунке 4.2.3, соответственно. Тогда из рисунка видно, что промежуточный объем V смеси складывается из промежуточных объемов жидкости и газа:

$$V = \frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_z} V_{жс} + \frac{m_z}{m_{жс} + m_z} V_z. \quad (4.2.3)$$

Преобразуем (4.2.3) и найдем отношение масс жидкости и газа:

$$m_z V + m_{жс} V = m_{жс} V_{жс} + m_z V_z.$$

Получаем окончательно

$$\frac{m_{жс}}{m_z} = \frac{V_z - V}{V - V_{жс}} = \frac{y}{x}. \quad (4.2.4)$$

Отношение масс жидкости и газа равно отношению соответствующих отрезков — плеч на плоском участке. Таким образом, по экспериментально измеренной изотерме можно установить, какие доли вещества находятся в жидком и газообразном состояниях для каждой точки горизонтального двухфазного участка. Соотношение (4.2.4) оказывается верным для любых двухфазных участков.

Отметим, однако, что участки 1–2 и 5–4 изотерм Ван-дер-Ваальса на рисунке 4.2.2, описывающие неустойчивые состояния, при соблюдении определенных условий могут проявляться на эксперименте. В частности, участок 1–2 соответствует «перегретой» жидкости, когда процесс образования пара должен происходить, но из-за отсутствия центров парообразования он еще не начинается при дальнейшем расширении. При уменьшении объема пара проявление участка 5–4 также возможно на эксперименте. При этом появляется состояние так называемого «перенасыщенного» пара, когда при сжатии нет центров конденсации пара.

Состояния «перенасыщенного» пара и «перегретой» жидкости часто используются для детектирования высокоэнергичных микрочастиц, ионизирующих пар или жидкость.

4.2.2. Критическое состояние

В результате рассмотрения изотерм Ван-дер-Ваальса получаем следующую картину. При температуре $T > T_{кр}$ имеем монотонную зависимость давления от объема системы, определяющую поведение одной однородной фазы — газа. Эти изотермы аналогичны изотермам идеального газа. При $T < T_{кр}$, из уравнения Ван-дер-Ваальса получаем изотермы состояний, изменя-

ющиеся с объемом немонотонно и описывающие изменение и превращение двух фаз вещества. При больших объемах получаем газовое состояние, при малых — жидкость, а в промежуточной (колоколообразной) области — равновесные состояния двух этих фаз, разделенные хорошо определенной границей. При температуре $T = T_{кр}$ получаем монотонно изменяющуюся изотерму с перегибом в одной точке, описывающую однородное состояние, в котором исчезает различие двух фаз.

Рассмотрим более подробно критическую изотерму и ее точку перегиба, где все три решения сливаются в одно (уравнение (4.2.1) имеет одинаковые корни). Найдем параметры — критическую температуру $T_{кр}$, критические давление $p_{кр}$ и объем $V_{кр}$ — соответствующие этой точке перегиба. Уравнение Ван-дер-Ваальса в критической точке можно записать в виде:

$$(V - V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0. \quad (4.2.5)$$

С другой стороны, из (4.2.1) имеем:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + a\frac{V}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \quad (4.2.6)$$

Тогда из сравнения уравнений (4.2.5) и (4.2.6) получаем систему уравнений для определения критических параметров:

$$\begin{cases} 3V_{кр} = b + R\frac{T_{кр}}{p_{кр}} \\ 3V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}} \\ V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}} \end{cases} \quad (4.2.7)$$

Решая систему (4.2.7), получаем критические параметры системы:

$$V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}. \quad (4.2.8)$$

Таким образом, критические параметры выражаются через константы реального газа, которые характеризуют взаимодействие между молекулами рассматриваемого газа.

Вводя температуру, давление и объем, измеряемые в критических единицах:

$$T' = \frac{T}{T_{кр}}, \quad p' = \frac{p}{p_{кр}}, \quad V' = \frac{V}{V_{кр}}, \quad (4.2.9)$$

можно записать *приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса*

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T'. \quad (4.2.10)$$

В этих переменных уравнение Ван-дер-Ваальса выглядит одинаковым для всех газов и не зависит от констант, описывающих взаимодействие между его молекулами.

Примечание 1.

Мартин Ван Марум, нидерландский физик, 1750–1837.

Роберт Бойль, английский физик, 1627–1691.

Эдм Мариотт, французский физик, 1620–1684.

Томас Эндрюс, ирландский физико-химик, 1813–1885.

4.3. Эффект Джоуля — Томсона

4.3.1. Процесс Джоуля — Томсона

Внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема (см. в п. 4.1 пункт (4.1.3)), который газ занимает. Меняя в теплоизолированном сосуде объем газа, можно менять его температуру. Рассмотрим дросселирование, или пропускание, газа через пробку или пористую перегородку. Этот процесс заключается в медленном протекании газа через пористую перегородку под действием постоянного перепада давлений без теплового обмена. Стационарное течение газа через такую перегородку носит название *процесса Джоуля — Томсона* (1852–1862), а изменение температуры газа при таком протекании — *эффектом Джоуля — Томсона*. Процесс дросселирования имеет большой практический интерес, в частности, для сжижения газов.

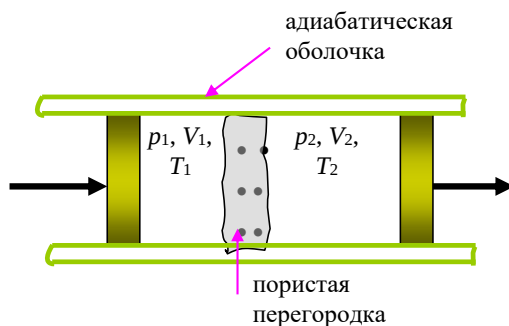


Рис. 4.3.1

Итак, газ продавливается через пористую перегородку из области с высоким давлением p_1 в область с низким давлением p_2 (часто $p_1 \gg p_2$, рис. 4.3.1). При этом обычно объем второй части, находящейся за пористой перегородкой, значительно больше объема в области высокого давления: $V_2 \gg V_1$.

При адиабатическом процессе дросселирование дает неравенство температур газа в этих объемах $T_1 \neq T_2$. При комнатной температуре ($T_K \sim 300^\circ\text{K}$) практически для всех газов, кроме водорода H_2 и гелия He , эксперимент обнаруживает охлаждение газа при прохождении через пористую перегородку: $T_1 > T_2$. Физическая причина изменения температуры — «трение» газа в дросселе, иначе говоря, наличие взаимодействия между молекулами. Газ, проходя через дроссель, совершает работу против сил взаимного притяжения и уменьшает свою кинетическую энергию. Следовательно, изменение температуры справедливо только для реальных газов, молекулы которого взаимодействуют между собой.

Итак, на входе и выходе получаем разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$, при этом говорят, что если изменение температуры:

$\Delta T < 0$ — то имеем *положительный* эффект Джоуля — Томсона,

$\Delta T > 0$ — то имеем *отрицательный* эффект Джоуля — Томсона.

4.3.2. Адиабатическое расширение реального газа

Рассмотрим сначала адиабатическое расширение реального газа без всякой перегородки от объема V_1 до объема V_2 , т. е. при условии $dQ = 0$. Ограничимся случаем, когда $V_2 \gg V_1$, т. е. расширение происходит практически в вакуум. Работа газа при расширении равна нулю 0, поскольку мы просто убираем перегородку или создаем отверстие. Следовательно, внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса, определяемая формулой (4.1.10), остается неизменной:

$$E_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1} = E_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2}. \quad (4.3.1)$$

Откуда получаем следующее изменение температуры газа:

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (4.3.2)$$

Из (4.3.2) видно, что если $V_2 \gg V_1$, то температура уменьшается $\Delta T < 0$. Газ охлаждается за счет перераспределения его внутренней энергии между кинетической и потенциальной энергиями. Часть кинетической энергии тратится на преодоление сил притяжения между молекулами.

Рассмотрим теперь протекание газа через пористую перегородку под давлением. Пусть для простоты поршень прошел весь объем до конца (это вовсе не обязательное условие, можно рассматривать проталкивание газа по кусочкам объема). Тогда имеем работу внешних сил — работу компрессора над газом — равной:

$$A_1 = p_1 V_1. \quad (4.3.3)$$

Работа также совершается самим газом при расширении газа в правой части до объема V_2 при давлении p_2 . Эта работа, в свою очередь, равна:

$$A_2 = p_2 V_2. \quad (4.3.4)$$

Тепло извне не поступает, тогда вся работа газа определяется разностью внутренних энергий до проталкивания газа и после:

$$A = E_1 - E_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1. \quad (4.3.5)$$

Переписывая последнее равенство, перенося характеристики газа, относящиеся к одному объему в одну сторону уравнения (4.3.5), можно убедиться, что мы имеем дело с ранее рассмотренной функцией состояния — энтальпией $W_1 = E_1 + p_1 V_1$ (см. п. 3.6.2. в п. 3.6). Таким образом, при адиабатическом процессе проталкивания газа через пористую перегородку энтальпия не меняется, т. е. имеем дело с *изоэнтальпийным* процессом:

$$W_1 = E_1 + p_1 V_1 = W_2 = E_2 + p_2 V_2. \quad (4.3.6)$$

Итак, процесс продавливания газа через пористую перегородку есть *изоэнтальпийный процесс*

$$W_1 = W_2 = \text{const.}$$

Воспользуемся этим в дальнейшем рассмотрении эффекта.

4.3.3. Интегральный эффект Джоуля — Томсона

Рассмотрим интегральный эффект Джоуля — Томсона в наиболее простом случае:

а) когда в первой камере давление p_1 велико, газ рассмотрим, как газ Ван-дер-Ваальса;

б) во второй камере p_2 мало, и в ней можно рассматривать газ как идеальный.

Тогда давление в первой камере, следуя уравнению Ван-дер-Ваальса, равно:

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}. \quad (4.3.7)$$

Напомним, что параметр b представляет собой суммарный (эффективный) недоступный объем молекул одного моля. Умножив последнее уравнение на объем, представим (4.3.7) в виде:

$$p_1 V_1 = RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}. \quad (4.3.8)$$

Запишем внутреннюю энергию газа в первой камере:

$$E_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1}. \quad (4.3.9)$$

Во второй камере с учетом условия $V_2 \gg V_1$ имеем соответственно:

$$E_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \approx C_v T_2. \quad (4.3.10)$$

Тогда произведение давления газа на его объем для второй камеры — выражение, аналогичное (4.3.8), запишется в виде:

$$p_2 V_2 = RT_2 + RT_2 \frac{b}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2} \approx RT_2. \quad (4.3.11)$$

Здесь мы опять воспользовались условием, что $V_2 \gg V_1$, это означает, что мы пренебрегаем неидеальностью газа в правой (второй) камере на рисунке 4.3.1. Тогда из постоянства энтальпии $W_1 = W_2 = \text{const}$ в этом процессе последовательно получаем следующие равенства:

$$\begin{aligned} E_1 + p_1 V_1 &= E_2 + p_2 V_2; \\ C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} &= (C_v + R) T_2; \\ (C_v + R)(T_2 - T_1) &= RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}. \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

Окончательно для разности температур газа в первой и второй камерах получаем следующее уравнение:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_v + R} \left[RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right]. \quad (4.3.13)$$

Так как $C_v + R > 0$, то знак ΔT зависит от знака выражения в квадратных скобках (4.3.13). Если это выражение меньше нуля, то имеем $\Delta T < 0$ — положительный эффект Джоуля — Томсона. Когда выражение в квадратных скобках больше нуля, то $\Delta T > 0$ — отрицательный эффект Джоуля — Томсона.

Изменение знака эффекта Джоуля — Томсона происходит при температуре, когда выражение в квадратных скобках (4.3.13) обращается в 0:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_i} \right). \quad (4.3.14)$$

Зависимость температуры T_i от объема V_i в первой камере изображена на рисунке 4.3.2. Вдоль этой кривой $T = T(V_i)$ эффект отсутствует. При обычных условиях объем в первой камере значительно больше объема, занимаемого молекулами при плотной упаковке, т. е. $V_i \gg b$, тогда изменение знака эффекта Джоуля — Томсона происходит при температуре, называемой *температурой инверсии*:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (4.3.15)$$

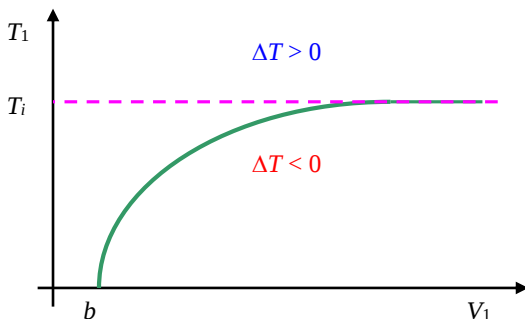


Рис. 4.3.2

Подставив параметры конкретного газа, можно получить температуру инверсии для каждого газа. И если эффект Джоуля — Томсона происходит при температурах выше температуры инверсии, то имеем возрастание температуры при протекании газа через пористую перегородку: $\Delta T > 0$. Наоборот, при температурах ниже T_i получаем $\Delta T < 0$.

Температура инверсии связана с критической температурой:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_{кр} = 6.75 \cdot T_{кр}, \quad (4.3.16)$$

где $T_{кр}$ определяется из (4.2.8).

Для большинства газов температура инверсии $T_i > 300^\circ\text{K}$, поэтому для них получаем положительный эффект Джоуля — Томсона. Например, для кислородосодержащих газов имеем:

$$T_i(\text{O}_2) = 1063^\circ\text{K};$$

$$T_i(\text{CO}_2) = 2073^\circ\text{K}.$$

Для легких газов водорода H_2 и гелия He — $T_i < 300^\circ\text{K}$, и для них получаем отрицательный эффект Джоуля — Томсона. Их температуры инверсии равны:

$$T_i(\text{He}) = 50^\circ\text{K};$$

$$T_i(\text{H}_2) = 200^\circ\text{K}.$$

Можно построить зависимость изменения температуры как функцию начальной температуры $\Delta T = \Delta T(T_1)$ из соотношения (4.3.13) при постоянном объеме V_1 . Эта зависимость изображена на рисунке 4.3.3.

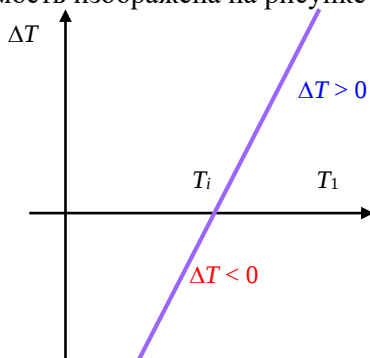


Рис. 4.3.3

4.3.4. Дифференциальный эффект Джоуля — Томсона

Рассмотрим малую разность давлений: $\Delta p = p_1 - p_2$. Пусть соответствующая разность температур ΔT измеряется, а течение газа через пробку считаем установившимся (стационарным). Задача состоит в том, что, зная Δp , найти ΔT . Так как имеем теплоизолированный процесс $\Delta Q = 0$, то изменение энтальпии равно нулю $\Delta W = 0$, и поскольку рассматриваем малые изменения давления и температуры, то можно записать (см. формулы (3.6.8)–(3.6.12) п. 3.6 гл. 3):

$$\Delta W = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T \Delta p = 0. \quad (4.3.17)$$

Рассмотрим частные производные. Первая частная производная есть не что иное как теплоемкость при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial(E + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E + p \partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_p. \quad (4.3.18)$$

Для вычисления второй частной производной воспользуемся формулой (3.6.10), а именно $dW = TdS + Vdp$:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{T \partial S + V \partial p}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V. \quad (4.3.19)$$

Подставляя в (4.3.17), получаем:

$$C_p \Delta T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \Delta p + V \Delta p = 0.$$

Преобразуем последнее уравнение так, чтобы вошли обычные параметры в окончательную формулу для дифференциального эффекта Джоуля — Томсона. Вспоминая формулы (3.6.27) из п. 3.6 главы 3 для термодинамического потенциала $G = G(T, p)$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

можно получить следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.3.20)$$

Тогда, подставляя в (4.3.19), получаем:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.3.21)$$

Итак, дифференциальный эффект Джоуля — Томсона описывается следующим соотношением:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_w = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}. \quad (4.3.22)$$

Зная уравнение состояния газа, можно узнать, в какую сторону изменятся температура при изохорическом процессе.

Если рассматриваем идеальный газ, то для него можно воспользоваться уравнением состояния Менделеева — Клапейрона $pV = RT$ и получить необходимую производную:

$$V = \frac{RT}{p}, \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V. \quad (4.3.23)$$

Подставляя эту производную в (4.3.22), имеем $\Delta T = 0$. То есть для идеального газа эффект Джоуля — Томсона не имеет места.

Подставляя в (4.3.22) производную от объема по температуре для газа Ван-дер-Ваальса, получаем изменение температуры, отличное от нуля. Для газа Ван-дер-Ваальса удобнее немного преобразовать формулу (4.3.22), поскольку оно является уравнением третьей степени относительно V . Запишем следующее тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right. \quad (4.3.24)$$

Тогда вместо (4.3.22) имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V + V(\partial p/\partial V)_T}{C_p(\partial p/\partial V)_T}.$$

Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, считаем производные $(\partial p/\partial T)_V$ и $(\partial p/\partial V)_T$ и подставим в предыдущее уравнение:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_w = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_p(\partial p/\partial V)_T}. \quad (4.3.25)$$

Чтобы получить изменение температуры в интегральном эффекте Джоуля — Томсона, необходимо сосчитать следующий интеграл:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_W dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} dp. \quad (4.3.26)$$

Если во всем диапазоне давлений дифференциальный эффект Джоуля — Томсона положителен, то интегральный эффект также будет положительным, т. е. газ будет охлаждаться.

Используя выражение (4.3.25) для реального газа Ван-дер-Ваальса для интегрального эффекта Джоуля — Томсона, т. е. подставляя его в (4.3.26), можно получить формулу (4.3.13), рассмотренную выше.

Примечание 1.

Джеймс Прескотт Джоуль (1818–1889) — английский физик (любитель), владелец пивоваренной фабрики. Установил: 1) закон сохранения энергии и механический эквивалент теплоты и 2) закон Джоуля при прохождении постоянного тока через сопротивление.

Уильям Томсон (лорд Кельвин) (1824–1907) — английский физик. Большие достижения в термодинамике и электромагнетизме.

4.4. Получение низких температур и сжижение газов

В этом параграфе кратко рассмотрим условия и способы сжижения газов (подробнее о получении низких температур в книгах, в частности, в курсе физики Д. В. Сивухин, том 2 п. 105).

Сжижение газов достигается при температуре ниже $T_{кр}$ при сжатии газа. Однако существует много газов, у которых критическая температура меньше комнатной. Следовательно, эти газы нельзя перевести в жидкое состояние путем сжатия при комнатной температуре. К таким газам, например, относятся: O_2 , H_2 , N_2 , He . В таблице ниже представлены характерные температуры для этих газов: T_i — температура инверсии (если T_i больше комнатной, то наблюдается положительный эффект Джоуля — Томсона), $T_{кр}$ — температура, при которой исчезает различие между жидкостью и газом, и температура кипения жидкости T при нормальном давлении.

Для сжижения таких газов необходимо получить сначала низкие температуры, ниже $T_{кр}$, а потом при необходимости применить сжатие.

Газ	T_i (K)	$T_{кр}$ (K)	T (кипения при 1 атм) (K)
кислород O_2	1063	154.4	90.1
азот N_2	~850	126.1	77.32
водород H_2	200	33.3	20.4
гелий He	50	5.3	4.21

Существует 3 основных метода получения низких температур:

1) испарение жидкостей (холодильные машины, в том числе домашние холодильники);

2) эффект Джоуля — Томсона при температуре меньше T_i (п. 4.3.2);

3) обратимое адиабатическое расширение газов с совершением внешней работы (п. 4.3.3).

Для получения низких температур и непрерывного сжижения газов созданы специальные циклы, которые используют комбинированные методы.

Машина Карла Линде использовала эффект Джоуля — Томсона. Пористую перегородку заменяли узким отверстием (дросселирование). В общих чертах схема действия машины Линде состоит в следующем. Сжатый компрессором газ охлаждается проточной водой, проходит через дроссельный клапан, при этом охлаждается за счет эффекта Джоуля — Томсона и поступает в противоточный теплообменник, охлаждая при этом новый сжатый газ, который поступает в дроссель и т. д.

Детандеры (см. схему на рис. 4.4.1 и также подобные схемы в учебниках) — это машины, которые используют адиабатическое расширение для совершения работы и охлаждения, а также эффект Джоуля — Томсона. Однако в детандерах существует проблема смазки, обычная смазка при низких температурах неэффективна.

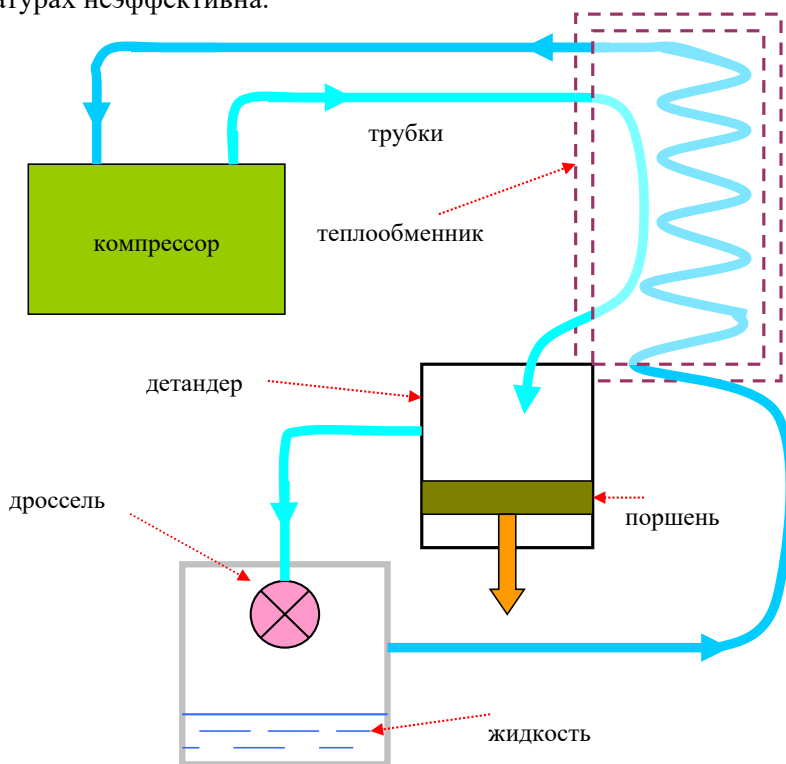


Рис. 4.4.1

Метод Клода (французский инженер) (см. схемы в учебниках). Клод использовал для смазки прокладки из сухой кожи. П. Л. Капица (1934) внес существенный вклад в решение этой проблемы: он использовал воздушный зазор вместо смазки трущихся поверхностей, а вместо поршня детандера использовал турбину. Отсюда название таких машин — *турбодетандеры*.

Циклы, описанные выше, предназначены для непрерывного сжижения газов. Более простые способы получения сжиженных газов — однократное адиабатическое расширение сжатого газа. Сжатый газ подвергался сначала предельно возможному предварительному охлаждению, а затем адиабатически расширялся. Р. П. Пикте первым получил жидкий азот таким методом, затем одновременно с Кальете получил жидкий кислород в 1877 г.

Однако способ однократного адиабатического расширения не всегда сопровождается успехом. Так, Л. П. Кальете в 1877 г. пытался получить сжижение воздуха, а смог наблюдать только кратковременное появление тумана, состоящего из мельчайших капелек жидкости. Имея в распоряжении сжиженный газ, можно добиться дальнейшего понижения температуры, заставляя жидкость кипеть под пониженным давлением. Этим воспользовались польские ученые С. Врублевский и К. Ольшевский, впервые получившие жидкий кислород. В 1895 г. Ольшевский первым сконденсировал жидкий аргон, сумел получить также жидкий азот и водород, однако не смог сохранить последний в сжиженном состоянии.

Жидкий водород был впервые получен в 1898 г. Дж. Дьюаром непрерывным способом в Лондонском Королевском институте. Им был использован эффект Джоуля — Томсона. Сжатый до высокого давления водород предварительно охлаждался ниже температуры инверсии в змеевике, погруженном в жидкий воздух, кипящий под пониженным давлением, а затем подвергался дросселированию.

Жидкий гелий был получен в 1908 г. Г. Камерлингом-Оннесом с сотрудниками в Лейденском университете. И только в 1932 г. Ф. Симон получил жидкий гелий однократным адиабатическим расширением. Температура кипения обычного гелия (^4He) при нормальном давлении равна 4,2 К. Заставляя ^4He кипеть под пониженным давлением, можно достигнуть температуры 0,7–1 К. Для получения температур ниже 1 К употребляют ванны с жидким ^3He , который имеет более низкую температуру кипения (3,2 К). Откачивая ванну с жидким ^3He , удастся понизить температуру до 0,3 К. При определенных условиях жидкий гелий представляет собой квантовую жидкость, т. е. жидкость, в макроскопическом объеме которой проявляются квантовые свойства составляющих ее атомов. Из-за квантовых эффектов (молекулы испытывают нулевые колебания), при нормальном давлении гелий не затвердевает даже при абсолютном нуле. Твердый гелий в α -фазе удастся получить лишь при давлении выше 25 атмосфер.

Абсолютный нуль по шкале Кельвина (0 К) соответствует $-273,15^\circ$ по шкале Цельсия или $-459,67^\circ$ по шкале Фаренгейта. Сверхнизкие рекордные температуры получаются при адиабатическом размагничивании парамагнит-

ных солей. В настоящее время рекордное значение низкой температуры достигает $\sim 10^{-60} K$.

Самая низкая температура, $2 \cdot 10^{-9} K$ (двухбиллионная часть градуса) выше абсолютного нуля, была достигнута в двухступенчатом криостате ядерного размагничивания в Лаборатории низких температур Хельсинкского технологического университета (Финляндия), группой ученых под руководством профессора Олли Лоунасмаа, о чем было объявлено в октябре 1989 г. Он также экспериментально обнаружил, что гелий-3 может становиться сверхтекучим.

Примечание 1.

Карл Пауль Готфрид фон Линде, немецкий инженер, 1842–1934.

Петр Леонидович Капица, советский физик, 1894–1986, окончил Политехнический институт в 1918 г., работал на кафедре экспериментальной физики Политехнического института в 1918–1921 гг., Нобелевская премия 1978 г. за фундаментальные исследования в области физики низких температур.

Рауль-Пьер Пикте, швейцарский физик, 1846–1929.

Луи-Поль Кальете, французский физик, 1832–1913.

Сигизмунд Флорентий Врублевский, польский физик и химик, 1845–1888.

Кароль Станислав Ольшевский, польский физик и химик, 1846–1915.

Джеймс Дьюар, шотландский физик и химик, 1842–1923.

Гейке Камерлинг-Оннес, нидерландский физик, 1853–1926, Нобелевская премия 1913 г. за обнаружение сверхпроводимости.

Франц Ойген Симон, немецкий и британский физик-экспериментатор, 1893–1956, крупный специалист в области физики низких температур.

Олли Виктор Лоунасмаа, финский физик, 1930–2002.

4.5. Условия равновесия фаз

4.5.1. Условие равновесия 2 фаз

Для однородных тел, состоящих из одной фазы, ранее в главах 1 и 3 мы рассматривали условия теплового и механического равновесия в замкнутой системе. Механическое равновесие приводило к равенству давлений, а тепловое — к равенству температур. Рассмотрим условия равновесных состояний при наличии двух и более фаз. Оказывается, что помимо равенства давлений и температур для равновесия необходимы условия, определяющие количественное соотношение между массами вещества в этих фазах.

Неоднородные равновесные состояния вещества, в частности, жидкость и газ, находящиеся в равновесии, мы уже встречали, когда рассматривали изотермы Ван-дер-Ваальса. Горизонтальный участок изотермы Ван-дер-Ваальса при постоянных T и p описывает одновременное существование газа и жидкости, причем соотношение масс жидкости и газа определяется отношением соответствующих отрезков — плеч на плоском участке (см. п. 4.2, формула (4.2.4)). Если к такой системе подвести некоторое количество тепла, то часть жидкости перейдет в газ — изменяются массы жидкости и газа. Сле-

довательно, постоянство температуры T и давления p не означает, что система ГАЗ + ЖИДКОСТЬ находится в равновесии. Полное равновесное состояние достигается тогда, когда остаются постоянными также и массы соприкасающихся фаз. Очевидно, что помимо постоянства T и p , должно быть еще одно дополнительное — третье условие равновесия.

Ранее в п. 3.6 (гл. 3) выяснили, что равновесному состоянию молекулярных систем соответствует минимальное значение одной из термодинамических функций. Поскольку в рассматриваемом случае постоянными являются температура T и давление p , то следует воспользоваться термодинамическим потенциалом G (см. формулы (3.6.25)–(3.6.26)), который зависит именно от этих параметров:

$$G = G(T, p) = F + pV = E - TS + pV; \quad (4.5.1)$$

$$dG = -SdT + Vdp;$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT.$$

Если температуру и давление поддерживать постоянными, то при любых других изменениях в системе термодинамический потенциал может только убывать, и в равновесии он принимает минимальное значение.

Пусть имеем систему, состоящую из двух фаз, которые могут превращаться друг в друга. Одна фаза имеет массу m_1 , другая — m_2 . При этом, поскольку сумма масс остается постоянной:

$$m = m_1 + m_2 = \text{const}, \quad (4.5.2)$$

то термодинамический потенциал G фактически является функцией только одной массы, например, m_1 :

$$G(m_1, m_2) = G(m_1). \quad (4.5.3)$$

Как и все термодинамические функции, термодинамический потенциал есть аддитивная величина, поэтому для всей системы он равен сумме термодинамических потенциалов двух этих фаз:

$$G = G_1(m_1) + G_2(m_2). \quad (4.5.4)$$

Введем *удельные термодинамические потенциалы* каждой из фаз:

$$\mu_1 = \frac{G_1}{m_1}, \quad \mu_2 = \frac{G_2}{m_2}. \quad (4.5.5)$$

Тогда формулу (4.5.4) можно переписать следующим образом:

$$G(m_1) = m_1 \mu_1 + (m - m_1) \mu_2. \quad (4.5.6)$$

На примере перемещения вдоль изотерм Ван-дер-Ваальса в двухфазной (горизонтальной) области происходит фазовое превращение, т. е. переход одной фазы в другую, но при этом давление и температура остаются постоянными:

$$T_1 = T_2 = T = \text{const} \quad \text{и} \quad p_1 = p_2 = p = \text{const}.$$

При таких фазовых превращениях удельные термодинамические потенциалы μ_1 и μ_2 не будут меняться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Из этого следует, что при этих условиях термодинамический потенциал в равновесном состоянии двух фаз принимает минимальное значение. Здесь требование минимума термодинамического потенциала означает требование минимума G относительно массы m_1 . Поэтому из (4.5.6) получаем:

$$\frac{dG}{dm_1} = \mu_1 - \mu_2 = 0. \quad (4.5.7)$$

Таким образом, получаем третье условие равновесия 2 фаз — *равенство удельных термодинамических потенциалов* этих фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (4.5.8)$$

С микроскопической точки зрения это равновесие не статическое, а динамическое, поскольку происходит непрерывное превращение фазы 1 в фазу 2 и обратно, но в целом при данных p и T массы каждой из фаз остаются постоянными: $m_1 = \text{const}$ и $m_2 = \text{const}$.

Условие равновесия (4.5.8) можно рассматривать как уравнение, связывающее давление p и температуру T , т. е. при данной температуре T можно определить давление p . Можно сказать, что фазовый переход имеет место при строго определенной зависимости

$$p = p(T).$$

Эта примерная зависимость изображена на рисунке 4.5.1 — кривая DCK . Все точки этой кривой, которая называется *кривой равновесия*, соответствуют равновесию 2 фаз.

Проведем изотерму $T = \text{const}$, которая на рисунке 4.5.1 представлена вертикальной пунктирной линией 1–2. При данной температуре T точки выше кривой DCK соответствуют одной устойчивой фазе (например, жидкость), ниже кривой DCK — другой фазе (газ). В точке C происходит фазовый переход. В нашем примере переход жидкость — газ (система Г + Ж), точка C — это *точка кипения*, а кривая DCK — *кривая испарения*, если мы движемся на графике сверху вниз, уменьшая давление.

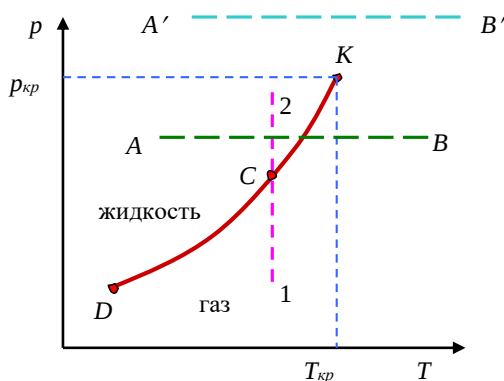


Рис. 4.5.1

Если мы идем по изотерме вверх, увеличивая давление, то точку C называют иногда *точкой конденсации*. При этом можно отметить три основных этапа. При переходе от точки 1 к точке C увеличиваем давление

и сжимаем газ, далее в точке C при постоянном давлении продолжаем сжимать газ до тех пор, пока весь газ не перейдет в жидкое состояние, и затем движемся от точки C к точке 2 , увеличивая давление на жидкое состояние.

Пересечем кривую испарения на рисунке 4.5.1 прямой горизонтальной линией AB — изобарой. Точка A находится в области жидкого состояния, а точка B в области газового состояния, т. е. с ростом температуры прямая AB дает также переход от жидкого состояния к газу, но по изобаре. Опять здесь можно выделить три этапа. При переходе от точки A к кривой DCK температура жидкости увеличивается за счет переданного тепла. Затем, находясь в точке пересечения с кривой DCK , переданное тепло затрачивается на испарение жидкости, при этом температура не меняется, и система остается в этой точке до момента полного испарения. Далее при движении к точке B газовая фаза увеличивает свою температуру при дальнейшем сообщении тепла.

В критической точке изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 4.2.1 п. 4.2), где исчезает различие между газом и жидкостью при $p_{кр}$ и $T_{кр}$, заканчивается кривая DCK — она не продолжается выше точки K . Поэтому, когда изобара находится выше критической точки K , как, например, прямая — изобара $A'B'$ на рисунке 4.5.1, то движение вдоль этой прямой не сопровождается переходом жидкость — газ. Более того, можно перейти из точки B в точку A без фазового перехода, если выбрать путь выше критической точки и обойти ее сверху. При этом вещество всегда будет однофазным и однородным, и его свойства будут меняться непрерывно. Таким образом, различие между газом и жидкостью чисто количественное и связано с разной степенью взаимодействия между атомами или молекулами.

4.5.2. Тройная точка

Соотношение равенства удельных термодинамических потенциалов (4.5.8)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T),$$

определяющее условие равновесия 2 фаз, относится к любым двум фазам и описывает кривые различных фазовых превращений: *испарение* — *конденсация*, *плавление* — *отвердевание* (кристаллизация), *сублимация* — *возгонка*. Это все — *фазовые переходы 1-го рода*. Они сопровождаются *теплотой фазового перехода*, или иначе, скрытой теплотой. Скрытая теплота — теплота, сообщаемая или выделяемая при переходе (превращении) единицы массы вещества из одного агрегатного состояния в другое.

До сих пор мы рассматривали равновесие 2 фаз. Из опыта мы знаем, что практически для каждого вещества имеются 3 агрегатных состояния: газ, жидкость и твердое тело. Однако часто существуют различные состояния в рамках одного агрегатного состояния. Так, например, для некоторых твердых тел существуют разные кристаллические модификации, т. е. появляются дополнительные фазы тел. Это явление называется *полиморфизмом*. Возни-

кает вопрос: могут ли находиться в равновесии более 2 фаз одновременно? Например, 3 фазы в равновесии?

Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть равенство удельных термодинамических потенциалов для трех фаз. Вводя следующие обозначения: 1 — газ (или пар), 2 — жидкость, 3 — твердое тело, в равновесии для трех фаз можно записать следующие уравнения:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T); \quad (4.5.9)$$

$$\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T); \quad (4.5.10)$$

$$\mu_1(p, T) = \mu_3(p, T). \quad (4.5.11)$$

Эти три уравнения не независимы. Каждое из них является следствием двух остальных. Пример графической записи всех трех уравнений для воды представлен на рисунке 4.5.2. Уравнение (4.5.9) определяет кривую *испарения* (1) — равновесие между жидкой и газовой фазами. Уравнение (4.5.10) определяет кривую *плавления* (2) — равновесие между жидкой и твердой фазами вещества. И наконец, уравнение (4.5.11) дает кривую *возгонки* (3) — равновесие между газовой фазой и твердым состоянием. Кривая (1) пересекается с кривой (2) в одной точке (например, пусть в точке *A* на рис. 4.5.2), которую назовем *тройной точкой*. Тройной точкой ее называют, поскольку кривая возгонки (3) также должна проходить через эту точку согласно уравнениям (4.5.9)–(4.5.11).

Отметим еще раз, что диаграмма состояний на рисунке 4.5.2 показана для воды. Специфика воды состоит в том, что температура плавления льда становится меньше с ростом давления. Этим объясняется наклон кривой равновесия (2). Для большинства веществ температура плавления растет с ростом давления.

Таким образом, три фазы могут находиться в равновесии друг с другом лишь в одной тройной точке, а именно при вполне определенных значениях температуры и давления. Эти кривые (1)–(3) разбивают пространство в плоскости (p, T) на 3 области — газ, жидкость, твердое тело.

Плоскость (p, T) с тремя и более кривыми равновесия называется *диаграммой состояния*.

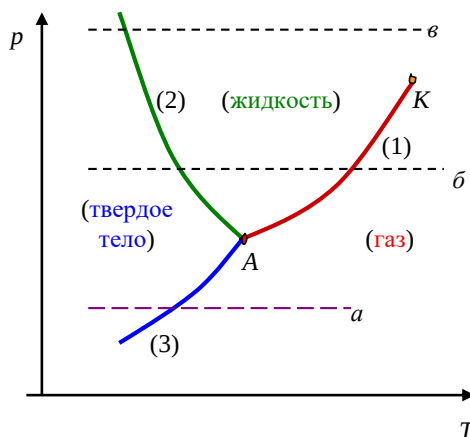


Рис. 4.5.2

Примеры изобарических процессов, сопровождающихся фазовыми превращениями, показаны на рисунке 4.5.2 пунктирными линиями. Так, переходу из твердого состояния в газообразное соответствует пунктирная прямая a , при пересечении пунктира с кривой (3) имеем процесс возгонки. Обратный процесс перехода из газового состояния в твердое тело называется *сублимацией*. Примеры явления возгонки и сублимации: а) твердый йод на воздухе, минуя жидкое состояние, испаряется; б) «сухой» лед превращается в газ, и обратный процесс — углекислый газ при дросселировании через узкое отверстие превращается в «сухой» лед.

Изобарический процесс выше тройной точки, но ниже критической, (пунктир b на рис. 4.5.2) с ростом температуры дает последовательное превращение фаз: твердое состояние — (плавление) — жидкое — (испарение) — газообразное. При понижении температуры и постоянном давлении можно пройти в обратном порядке.

Изобарический процесс выше критической температуры изображен пунктиром $в$. В этом случае с ростом температуры получаем превращение твердого тела в однородное состояние, в котором исчезло различие между жидкой и газообразной фазами.

Вообще для ряда соединений может существовать 3, 4 и более различных фаз, например, две-три фазы в твердом состоянии, несколько фаз в жидком состоянии. Для всех этих фаз имеются свои дополнительные кривые равновесия между двумя фазами. Возникает вопрос о возможности одновременного существования 4 фаз в равновесии. Однако подобный вариант практически никогда не осуществляется, так как для этого необходимо, чтобы 3 кривые $\mu(p, T)$ пересекались в одной точке. Вероятность такого пересечения практически равна нулю, поэтому с такими возможностями можно не считаться.

Итак, *максимальное число фаз, находящихся в равновесии друг с другом, не может превышать трех ни при каких давлениях и температурах*. Иногда это правило называют *правилом фаз Гиббса*.

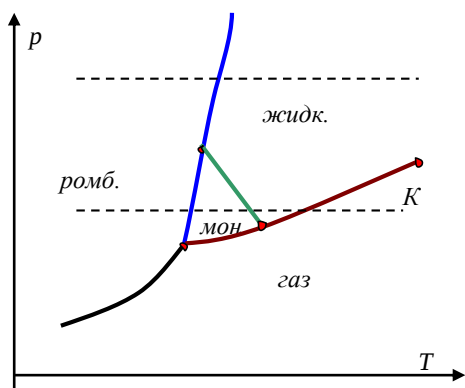


Рис. 4.5.3

С другой стороны, при наличии 4 фаз и более может существовать две и большее число тройных точек. На рисунке 4.5.3 показана примерная диаграмма состояния для серы, твердое состояние которой может находиться в 2 фазах: сера моноклинная и сера ромбическая. В этом случае имеется три тройные точки, дающих равновесие 3 различных фаз из имеющихся 4.

Важно в этом параграфе отметить следующее. Непрерывный пере-

ход ГАЗ ↔ ЖИДКОСТЬ может быть осуществлен при обходе критической точки. Это следствие того, что газ и жидкость изотропны, имеют примерно одинаковую симметрию внутреннего строения и отличаются друг от друга только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Поэтому с ростом температуры кривая равновесия газ — жидкость обрывается в некоторой точке K , называемой критической.

Другой характер имеет различие между кристаллической и жидкой, или газообразной, фазами или между различными кристаллическими фазами. Эти фазы отличаются друг от друга не только количественно, но и качественно, а именно симметрией внутреннего строения. Поэтому непрерывный переход, подобный переходу между жидкостью и газом, невозможен для анизотропных сред. Как следствие, кривые равновесия состояний с разными симметриями не могут обрываться в изолированной точке. Эти кривые должны заканчиваться в точке пересечения их с другой кривой равновесия, либо уходить на бесконечность.

4.6. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

4.6.1. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Условие равновесия 2 фаз определяется равенством удельных термодинамических потенциалов для этих фаз. Рассмотрим уравнение, выражающее равновесие 2 фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (4.6.1)$$

Для определенности рассмотрим процессы испарения и конденсации. Выражение (4.6.1) в принципе может быть разрешено относительно давления p , при этом получаем давление как функцию температуры $p = p(T)$, как это было рассмотрено в предыдущем параграфе. Найдем *наклон кривой испарения*, т. е. найдем производную $\frac{dp}{dT}$. При смещении вдоль кривой испарения имеем равенство приращения удельных термодинамических потенциалов, так как должно выполняться уравнение (4.6.1):

$$d\mu_1 = d\mu_2. \quad (4.6.2)$$

Приращение удельного термодинамического потенциала может быть записано согласно соотношению (3.6.26):

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp; \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT; \\ d\mu &= -sdT + vdp, \end{aligned} \quad (4.6.3)$$

где $s = S/m$ — *удельная энтропия*, а $v = V/m$ — *удельный объем*. Тогда получаем из (4.6.2):

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT;$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (4.6.4)$$

Здесь для определенности ввели обозначения: s_2, v_2 — удельные энтропия и удельный объем пара, соответственно, а s_1, v_1 — то же для жидкости.

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются изменениями энтропии, т. е. при таких превращениях поглощается или выделяется тепло. При равновесном процессе имеем, как и ранее

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Так, при переходе единицы массы из газовой фазы (состояние 2) в жидкую фазу (состояние 1) выделяется тепло, называемое иногда *скрытым теплом*:

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (4.6.5)$$

Соответственно, при переходе из жидкого состояния в газовое это же тепло поглощается. Фазовый переход происходит при постоянном давлении и постоянной температуре. В рамках рассматриваемого случая в уравнении (4.6.5) имеем q — *удельная теплота испарения* (парообразования). В общем случае фазового перехода q — *теплота фазового превращения*.

Итак, подставляя разность удельной энтропии из (4.6.5) в (4.6.4), получаем *уравнение Клапейрона — Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (4.6.6)$$

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса, определяющее наклон кривой $p(T)$ равновесия двух фаз, справедливо для всех фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса может быть также получено через цикл Карно, если его рассмотреть в двухфазной области, изображенной на рисунке 4.6.1 в координатах (p, V) . Пусть 2 изотермы отличаются на малое значение температуры ΔT , они соединены между собой 2 адиабатами. Проведем цикл Карно с этими близкими изотермами. На рисунке 4.6.1 стрелками показано направление рассматриваемых процессов. На верхнем участке цикла (изотерма с $T + \Delta T$ на рис. 4.6.1), где часть жидкости массы m переходит в пар, тепло принимается, и оно равно

$$Q_+ = qm. \quad (4.6.7)$$

Работа, совершенная веществом, определяется по площади под замкнутой кривой. Пренебрегая разностным вкладом в работу на адиабатических участках (или, что то же самое, вычисляя площадь параллелограмма на рис. 4.6.1), работа приближенно может быть вычислена только по участкам изотермического расширения и сжатия:

$$A = A_1 + A_2 = (V_2 - V_1)(p + \Delta p) + (V_1 - V_2)p = (V_2 - V_1)\Delta p. \quad (4.6.8)$$

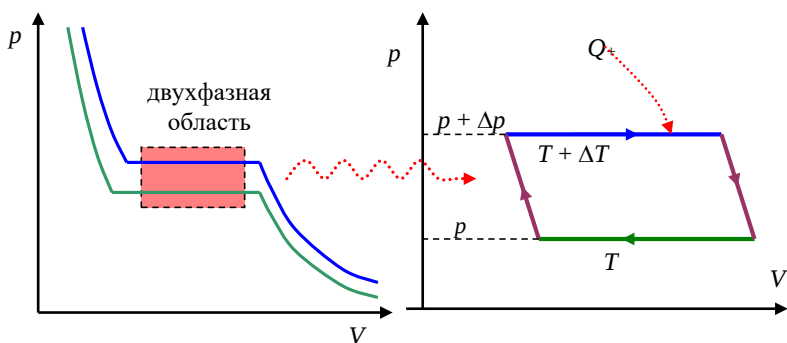


Рис. 4.6.1

Коэффициент полезного действия цикла Карно равен:

$$\eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p(V_2 - V_1)}{qm} = \frac{\Delta p(v_2 - v_1)}{q}. \quad (4.6.9)$$

Отсюда опять получаем уравнение Клапейрона — Клаузиуса (4.6.6).

Физическое содержание уравнения Клапейрона — Клаузиуса состоит в том, что оно определяет изменение температуры фазового перехода в зависимости от давления. При положительном знаке скрытой теплоты q (подогреваем), знак производной dp/dT определяется изменением удельных объемов $(v_2 - v_1)$.

Так, при испарении $(v_2 - v_1) > 0$, и отсюда давление повышается с ростом температуры или, что то же самое, температура испарения растет с повышением давления. Уменьшая давление, понижаем температуру кипения. Так, например, в горах, где давление меньше, чем у подножья, температура кипения воды ниже 100°C .

Подобная картина наблюдается и при плавлении, когда плотность жидкой фазы 2 меньше плотности твердой фазы 1, и тогда объем жидкого состояния больше объема твердой фазы $(v_2 - v_1) > 0$. При этом с увеличением давления температура плавления также растет. Такое происходит для большинства веществ.

Однако существует ряд веществ, у которых удельный объем в жидком состоянии меньше (плотность больше), чем в твердом состоянии. Наиболее распространенный пример — вода и лед. Лед занимает больший объем, и для перехода «лед → вода» получаем $(v_2 - v_1) < 0$. Это означает, что при повышении давления температура плавления льда уменьшается. Этим, например, объясняется скольжение железных полозьев (коньков) по льду: под давлением между полозьями и льдом появляется тонкая прослойка растаявшей воды, которая и обеспечивает скольжение.

4.6.2. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода

Изменения агрегатных состояний вещества, такие как кипение, плавление, возгонка и обратные им процессы, а также многие превращения одной кристаллической модификации в другую, являются *фазовыми переходами первого (1-го) рода*. Они сопровождаются теплотой фазового перехода, при этом удельные термодинамические потенциалы фаз остаются постоянными. Первые производные от удельного термодинамического потенциала $\mu(p, T)$, связанные с удельным объемом и удельной энтропией соотношениями

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \text{ и } s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, \quad (4.6.10)$$

меняются при таком переходе скачком. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса (4.6.6) описывает эти переходы. Скачкообразное изменение удельной энтропии означает, что фазовое превращение сопровождается выделением или поглощением тепла — теплотой фазового превращения q (4.6.5):

$$q = T(s_2 - s_1).$$

С микроскопической точки зрения при структурных фазовых переходах 1-го рода атомы вещества перемещаются на относительно большие расстояния — порядка размеров постоянной решетки. При этом изменение симметрии решетки происходит скачком.

Однако в природе существуют и *другие фазовые переходы*, при которых остается непрерывным не только удельный термодинамический потенциал $\mu(p, T)$, но и его первые производные (4.6.10). Откуда следует, что удельный объем $v = V/m$ и удельная энтропия $s = S/m$ при таком фазовом превращении не изменяются. Эти переходы не требуют скрытой теплоты фазового перехода. Зато другие физические параметры, такие как удельная теплоемкость, упругие постоянные, коэффициент теплового расширения и другие, являющиеся вторыми производными от термодинамических функций, меняются вблизи точки перехода скачком.

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial q}{T \partial T} \right)_p = - \frac{c_p}{T}. \quad (4.6.11)$$

Здесь мы воспользовались выражением для удельной энтропии $ds = dq/T$ и определением удельной теплоемкости $c_p = dq/dT$. Далее получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \right) &= \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p; \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \end{aligned} \quad (4.6.12)$$

Коэффициенты теплового расширения и изотермического коэффициента сжатия вещества определяются соответственно через соотношения (4.6.12):

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{и} \quad \gamma = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (4.6.13)$$

Чтобы такой фазовый переход произошел, достаточно малых флуктуаций плотности вещества, которые всегда имеют место. Такие фазовые переходы называют *фазовыми переходами второго (2-го) рода*.

С микроскопической точки зрения в фазовых переходах второго рода перемещение атомов происходит незначительное, не требующее больших затрат энергии. Однако обычно такие перемещения меняют *симметрию кристалла*, и в этом состоит суть этих переходов.

В качестве примера фазовых переходов второго рода можно привести превращение железа, никеля, кобальта и различных магнитных сплавов из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Такие переходы происходят при нагревании материала до определенной температуры, называемой точкой Кюри. Аналогичные фазовые превращения происходят при нагревании и охлаждении сегнетовой соли и ряда других сегнетоэлектриков, у которых меняются диэлектрические свойства вещества. К фазовым превращениям второго рода при уменьшении температуры относятся переходы металлов и сплавов в сверхпроводящее состояние, а также явление сверхтекучести в жидком гелии.

Свойства вещества в точке фазового перехода второго рода нельзя описать средними значениями физических величин, как это обычно делается в статистическом рассмотрении. В точке перехода крайне велики флуктуации этих физических величин. Физика фазовых переходов второго рода была прояснена в работах Л. Д. Ландау и позже К. Г. Вильсона. Вильсон понял, что флуктуации вблизи точки фазового перехода не полностью беспорядочны. Он установил, что они взаимодействуют друг с другом, если только имеют близкие размеры, в то время как флуктуации сильно различающихся масштабов не влияют друг на друга. Это устанавливает «иерархию» взаимодействия флуктуаций: самые крупные флуктуации взаимодействуют с самыми маленькими не непосредственно, а через последовательность флуктуаций всех промежуточных размеров. При этом предполагается, что характер взаимодействия на больших масштабах подобен характеру взаимодействия на малых масштабах.

Такой характер взаимодействия флуктуаций приводит к универсальной зависимости, например, теплоемкости от температуры вблизи точки фазового перехода второго рода. Теплоемкость определяется множителем

$$C_p \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (4.6.14)$$

где степень α одинакова для всех кристаллов. В точке перехода теплоемкость имеет острый максимум. Похожими свойствами обладают вещества в критическом состоянии, поэтому все явления такого рода принято называть *критическими*.

Несколько слов о фазовых превращениях второго рода в гелии. Жидкий гелий (^4He) — *бозе-жидкость*, т. е. жидкость, частицы которой являются *бозонами*. Бозоны — это частицы с нулевым или целым спином, которые при абсолютном нуле температуры занимают низшее энергетическое состояние, так называемое состояние бозе-конденсата. Выше температуры 2,17 К гелий ^4He ведет себя как обычная криожидкость, т. е. кипит, выделяя пузырьки газа. При достижении температуры 2,17 К (при давлении паров 0,005 МПа — так называемая λ -точка) жидкий ^4He претерпевает фазовый переход второго рода, сопровождающийся резким изменением ряда свойств: теплоемкости, вязкости, плотности и других. При температуре ниже температуры перехода He I переходит в He II , и эти две фазы с сильно различающимися свойствами сосуществуют одновременно. Состояние жидкости в фазе гелия-II в некоторой степени аналогично состоянию бозе-конденсата. Эта фаза не обладает вязкостью и из-за этого обладает свойством *сверхтекучести*.

Фазовый переход в гелии хорошо заметен, он проявляется в том, что кипение прекращается, жидкость становится совершенно прозрачной. Испарение гелия продолжается, но оно идет исключительно с поверхности. Различие в поведении объясняется необычайно высокой теплопроводностью сверхтекучей фазы (во много миллионов раз выше, чем у He I). При этом вязкость нормальной фазы остается практически неизменной, что следует из измерений вязкости методом колеблющегося диска.

Жидкий гелий-3 (^3He) — это *ферми-жидкость*, т. е. жидкость, частицы которой являются *фермионами*. Фермионы — частицы с полуцелым спином, они являются «индивидуалистами», на каждом энергетическом уровне может находиться только одна частица, и при абсолютном нуле занимают низшие энергетические уровни вплоть до уровня Ферми. В таких системах сверхтекучесть может осуществляться при определенных условиях, когда между фермионами имеются силы притяжения, которые приводят к образованию связанных состояний пар фермионов — так называемых *куперовских пар*. Силы притяжения между квазичастицами в ^3He очень малы, лишь при температурах порядка нескольких милликельвинов в ^3He создаются условия для образования куперовских пар квазичастиц и возникновения сверхтекучести в так называемой фазе А. Переход нормальной ферми-жидкости в фазу А представляет собой фазовый переход II рода (теплота фазового перехода равна нулю). В фазе А образовавшиеся куперовские пары обладают спином 1 и отличным от нуля моментом импульса. В ней могут возникать области с общими для всех пар направлениями спинов и моментов импульса. Поэтому фаза А является анизотропной жидкостью.

Примечание 1.

Лев Давидович Ландау, советский физик-теоретик, 1908–1968, Нобелевская премия 1962 г. за исследования по теории конденсированных сред и особенно жидкого гелия.

Кеннес Геддес Вильсон, американский физик-теоретик, 1936–2013, Нобелевская премия 1982 г. за теорию критических явлений в связи с фазовыми переходами.

ГЛАВА 5

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Наука, изучающая процессы при нарушенном равновесии, называется *физической кинетикой*. Эта наука изучает необратимые процессы.

Сущность процессов переноса: *стремление системы достигнуть равновесного состояния*. Характеристика скорости процессов переноса — *время релаксации* — это время, в течение которого система достигает равновесного состояния. Это время может быть различно относительно разных параметров или характеристик, по которым система отклоняется от состояния равновесия. Так, время, за которое система, неравновесная по энергиям частиц или скоростям, возвращается к распределению Максвелла, называется *временем термализации*.

В этой главе явления переноса будем рассматривать только при малых отклонениях от равновесного состояния. При этом рассмотрим следующие явления, связанные с переносом различных характеристик системы:

а) *внутреннее трение или вязкость* — это явление обусловлено переносом импульса;

б) *теплопроводность* — перенос кинетической энергии (тепла);

в) *диффузия* — перенос массы (концентрации).

Прежде чем рассматривать эти явления, необходимо обсудить сведения о молекулах, которые ответственны за перенос этих характеристик.

5.1. Длина свободного пробега

5.1.1. Поперечное сечение

Молекулы в газе непрерывно сталкиваются, в результате чего они изменяют направление движения. Столкновения могут приводить и к другим последствиям, например, к ионизации, реакциям, возбуждению и девозбуждению молекул и т. д.

Вероятность столкновения с определенным конечным результатом описывается с помощью понятия *поперечного сечения* σ (см. также разд. «Механика» п. 1.15). Будем считать падающую частицу точечной, а частицу мишени, имеющей такие размеры, что максимальная площадь, перпендикулярная направлению падающей частицы, равна σ . Это воображаемая площадь, а не геометрическая. Она подбирается такой, чтобы вероятность получения рассматриваемого конечного результата столкновения была равна вероятности того, что падающая частица, двигаясь прямолинейно и без взаимодействия, попадет в область площади σ .

Ранее в курсе классической механики (гл. 1, формула (1.15.6)) мы вводили понятие эффективного дифференциального сечения как отношение числа частиц dN , рассеянных в углы от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$, к плотности потока падающих частиц nv :

$$d\sigma = \frac{dN}{nv}, \quad (5.1.1)$$

где n — концентрация падающих частиц, а v — их скорость. В частности, для дифференциального сечения рассеяния на твердом шаре в курсе механики получали следующую формулу для дифференциального сечения:

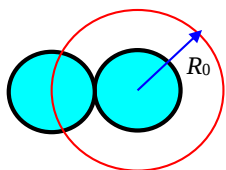


Рис. 5.1.1

$$d\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2} \sin \vartheta d\vartheta, \quad (5.1.2)$$

а полное сечение рассеяния, т. е. сечение «выбывания» частицы из начального пучка, равнялось:

$$\sigma = \pi R_0^2, \quad (5.1.3)$$

где R_0 — радиус твердого шара. В нашем случае R_0 — радиус сферической воображаемой области, куда не проникает точечная частица (рис. 5.1.1).

В реальном процессе столкновения молекулы также имеют размеры, определяемые некоторым радиусом. Этот радиус можно определить из зависимости потенциальной энергии взаимодействия между парой молекул, представленной на рисунке 5.1.2. Введем понятие эффективного диаметра, определяемого радиусом эффективного твердого шара $R_{\text{эф}} = d_{\text{мол}}$, на котором

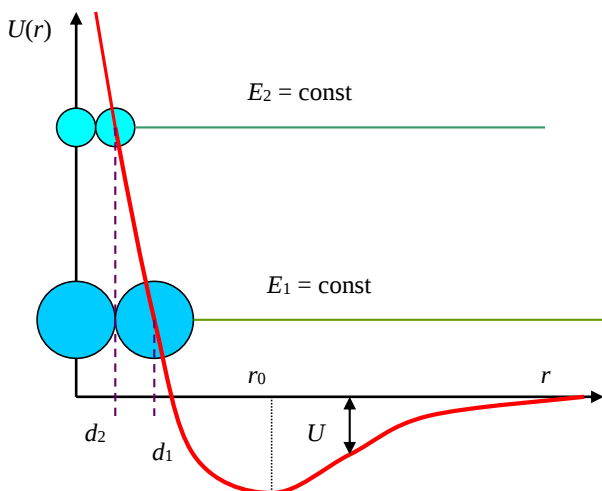


Рис. 5.1.2

рассеивается молекула, принятая за точку. Как видно из рисунка 5.1.2, эффективный диаметр d падает с ростом температуры, но это изменение вообще незначительно из-за быстрого роста потенциала на малых расстояниях. Поэтому можно записать эффективное сечение рассеяния молекул аналогично случаю с твердыми шарами

$$\sigma = \pi d^2. \quad (5.1.4)$$

Но молекула налетает не на одну молекулу, а на много других молекул системы, и это необходимо учитывать. Пусть концентрация молекул мишени равна n_0 , тогда на длине пути dx с поперечным сечением S содержится $n_0 S dx$ молекул. И сумма их поперечных сечений равна:

$$dS = \sigma n_0 S dx.$$

Откуда получаем вероятность того, что частица попадет в одну из молекул мишени, т. е. испытает рассеяние, равна:

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx. \quad (5.1.5)$$

Какой же средний путь пробегает каждая молекула в газе, от одного столкновения до следующего? Для этого определим длину свободного пробега молекулы.

5.1.2. Распределение по длинам свободного пробега

Длина свободного пробега l — это путь, который проходит молекула за время между двумя последующими столкновениями. Длина свободного пробега — это случайная величина. Как и для всякой случайной величины, можно рассмотреть вероятность того, что молекула пролетит свободно без столкновения определенное расстояние, т. е. получить распределение вероятности (плотность вероятности). Иначе, найдем распределение по длинам свободного пробега и, зная его, определим среднюю длину свободного пробега молекулы.

Для начала проведем сравнительно простое рассуждение, исходя из формулы (5.1.5). Сечение σ и концентрация частиц n_0 не зависят от координаты x , поэтому вероятность столкновения растет пропорционально пройденному пути $\sim x$. Длина пути, при которой вероятность равна 1 (единице), и есть средняя длина свободного пробега

$$\sigma n_0 \langle l \rangle = 1. \quad (5.1.6)$$

Откуда имеем для средней длины свободного пробега соотношение:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0}. \quad (5.1.7)$$

Такая простая оценка дает правильное значение для длины свободного пробега.

Примечание 1.

Можно заметить, что рассуждение, представленное выше, аналогично рассмотрению приближенной нормировки распределения вероятности системы иметь энергию от E до

$$E + \Delta E: \rho(\langle E \rangle) \frac{d\Gamma_E}{dE} \Delta E \equiv \rho(\langle E \rangle) \cdot \Delta \Gamma_E \approx 1.$$

Однако физически правильное получить среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ через *распределение по длинам свободного пробега*.

Рассмотрим число частиц, которые столкнулись на расстоянии от l до $l + dl$. Пусть число частиц, которые пролетели расстояние l без столкновения, равно N , а число частиц, пролетевших расстояние $(l + dl)$, равно $(N - dN)$ (рис. 5.1.3). Относительное число убывших частиц из потока нерассеянных частиц равно:

$$\frac{dN}{N} = -\sigma n_0 dl = -\frac{dl}{\lambda}. \quad (5.1.8)$$

Минус стоит в формуле (5.1.8) из-за того, что число частиц из первичного пучка убывает с ростом l . Здесь мы также ввели длину

$$\lambda \equiv \frac{1}{\sigma n_0},$$

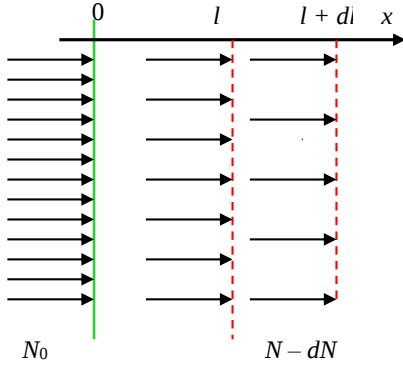


Рис. 5.1.3

смысл которой обсудим ниже.

Интегрируем (5.1.8) с учетом того, что число падающих частиц при начальной координате $x = 0$ равно N_0 , и тогда получаем:

$$N = N_0 e^{-\frac{l}{\lambda}} = N_0 \exp(-n_0 \sigma l). \quad (5.1.9)$$

Этой формулой определяется число молекул, проходящих путь l без столкновений, т. е. вероятность пройти путь l без столкновений равна:

$$P(l) = \frac{N(l)}{N_0} = \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right). \quad (5.1.10)$$

Чтобы получить функцию распределения $\rho(l)$ (плотность вероятности), напишем вероятность того, что частица столкнется на участке от l до $l + dl$:

$$dP(l) = -\frac{dN}{N_0} = -\frac{d\left(N_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right)\right)}{N_0} = -\frac{N_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \cdot \left(-\frac{dl}{\lambda}\right)}{N_0} = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \cdot dl;$$

$$dP(l) = \rho(l) dl = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \cdot dl. \quad (5.1.11)$$

Итак, плотность вероятности, или функция распределения вероятности, по длинам свободного пробега равна:

$$\rho(l) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}}. \quad (5.1.12)$$

Нетрудно увидеть, что при таком определении $\rho(l)$ выполняется нормировка:

$$\int_0^{\infty} dP(l) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = 1. \quad (5.1.13)$$

Найдем среднюю длину свободного пробега. По определению средних значений имеем:

$$\langle l \rangle = \int_0^{\infty} l \cdot dP(l) = \lambda \int_0^{\infty} \left(\frac{l}{\lambda}\right) e^{-\frac{l}{\lambda}} d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = \lambda = \frac{1}{n_0 \sigma};$$

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{1}{\sigma n_0}. \quad (5.1.14)$$

Итак, получили то же значение, которое было найдено для средней длины свободного пробега $\langle l \rangle = \lambda$ исходя из простой оценки (5.1.7). Однако это выражение для длины свободного пробега справедливо в предположении, что все молекулы, за исключением рассматриваемой, были неподвижны и не двигались. Для более точного определения средней длины свободного пробега необходимо рассмотреть относительное движение молекул.

5.1.3. Учет движения молекул

Рассмотрим, как движется рассеиваемая молекула в среде в модели твердых сфер. Длину свободного пробега можно записать как отношение пути Δl , пройденного молекулой за время Δt к числу (частоте) столкновений Δv , испытанных данной молекулой на этом пути:

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{\Delta l}{\Delta v} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\Delta v}. \quad (5.1.15)$$

Здесь средняя скорость равна, как и ранее, $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}}$. Объем цилиндра (при его длине существенно большей диаметра $l \gg d$), внутри которого движется молекула и испытывает столкновения, равен:

$$\pi d^2 \langle v \rangle \Delta t.$$

Число столкновений равно числу молекул мишени, попавших в этот объем

$$\Delta v = n_0 \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t, \quad (5.1.16)$$

где n_0 — концентрация частиц, как и ранее.

Если бы все молекулы в объеме были неподвижны, как представлено на рисунке 5.1.4, то средняя скорость в (5.1.16) была бы средней скоростью налетающей частицы. Однако все молекулы движутся, поэтому средняя скорость $\langle v \rangle$ при вычислении частоты столкновений есть *средняя скорость молекул по отношению друг к другу*, т. е. относительная скорость $\langle v_{\text{отн}} \rangle$. По определению относительная скорость определяется:

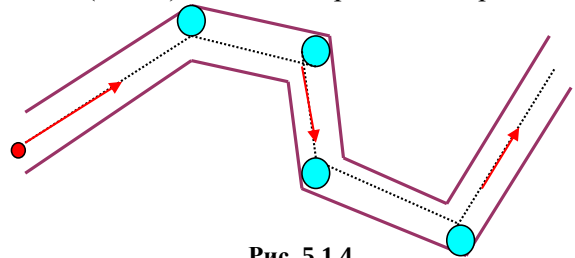


Рис. 5.1.4

$$\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1, \quad v_{\text{отн}} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \vartheta}, \quad (5.1.17)$$

где ϑ — угол между векторами скоростей. Чтобы получить среднее значение относительной скорости, можно воспользоваться распределением Максвелла по скоростям v_1 и v_2 и затем получить среднюю относительную скорость $\langle v_{\text{отн}} \rangle$.

Однако при этом получаем достаточно сложные вычисления, поэтому воспользуемся более простым приемом, менее строгим, но приводящим к правильному результату. Рассмотрим среднее значение квадрата относительной скорости:

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle, \quad (5.1.18)$$

где $\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 0$, а $\langle v^2 \rangle$ — квадрат средней квадратичной скорости. Воспользуемся пропорциональностью между средней квадратичной скоростью и средней скоростью:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \sim v_{\text{ср}} = \langle v \rangle,$$

т. е. среднее значение квадрата скорости пропорционально квадрату средней скорости. Предположим, что это справедливо и для соотношения (5.1.18), и тогда на основании этого запишем, что

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle. \quad (5.1.19)$$

Тогда число столкновений рассматриваемой молекулы с другими за время Δt равно:

$$\Delta v = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_0 \cdot \Delta t. \quad (5.1.20)$$

Подставляя (5.1.20) в (5.1.15), получаем поправленную формулу для определения средней длины свободного пробега λ :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0}. \quad (5.1.21)$$

Приведем некоторые выводы из полученной формулы для средней длины свободного пробега (5.1.21). При не слишком высоких давлениях и небольших температурах наблюдается хорошее согласие теории (идеальный газ, твердые сферы $\sigma = \pi d^2$) с экспериментом.

1. Если температура постоянна $T = \text{const}$, то длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению $\lambda \sim 1/p$, так как концентрация равна $n_0 = p/kT$.

2. При постоянной концентрации длина свободного пробега почти не зависит от температуры, за исключением слабой зависимости сечения σ от температуры (рис. 5.1.2).

3. Оценим, каков порядок длин свободного пробега. Сосчитаем среднюю длину свободного пробега молекулы λ в нормальных условиях. При давлении $p = 1 \text{ атм}$, температуре $t^\circ\text{C} = 0^\circ\text{C}$, 1 кмоль газа занимает объем $V_0 = 22.4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Откуда находим концентрацию молекул $n = N_A/22.4 = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Диаметр молекул $d \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тогда средняя длина свободного пробега равна:

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}.$$

Учитывая, что при этой температуре средняя скорость молекул $\langle v \rangle \sim 10^4$ см/с, получаем оценку для частоты столкновений между молекулами

$$\nu = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} \sim 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Из оценки видно, насколько мала длина свободного пробега и велика частота столкновений при нормальных условиях.

5.2. Общее уравнение переноса

5.2.1. Средняя длина свободного пробега в одном направлении

Для простоты в дальнейшем будем рассматривать задачи, в которых явления переноса происходят вдоль одного направления, т. е. ограничимся одномерным случаем. Пусть вдоль некоторого направления имеем неравновесное состояние, которое заключается в том, что имеем неравномерное распределение свойств или характеристик молекул газа. Под свойством молекулы G , которое обычно называют *качеством* молекулы, будем понимать такие характеристики как энергия, импульс, масса и другие.

Итак, рассмотрим перенос некоторого качества молекул G по оси x , вдоль которой имеется неравновесное состояние. То есть, считаем, что градиент этого качества по оси x отличен от нуля

$$\frac{\partial G}{\partial x} \neq 0.$$

Скорость переноса качества G связана со свободным пробегом молекул вдоль оси x . Длина пробега вдоль определенной оси может отличаться от длины свободного пробега λ , которая определялась безотносительно направления распространения молекул. Поэтому сначала рассмотрим подробнее распространение молекул вдоль одной оси.

Сосчитаем среднюю длину свободного пробега молекул в данном направлении, т. е. свободный пробег молекулы, например (что удобнее сделать в сферической системе координат), по оси z после последнего столкновения с другими молекулами (рис. 5.2.1).

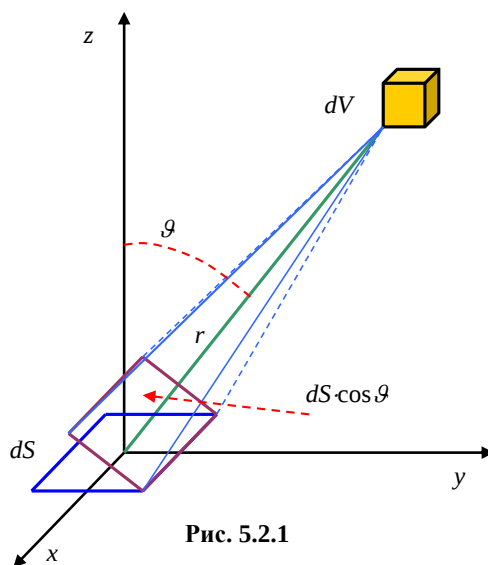


Рис. 5.2.1

Пусть в объеме dV находится

$$dN_0 = n_0 dV$$

молекул, столкнувшихся в этом объеме (рис. 5.2.1), где n_0 — концентрация молекул, столкнувшихся внутри dV . При этом доля этих столкнувшихся молекул, летящих к площадке dS , равна отношению телесного угла (в растворе которого и летят молекулы из точки, где находится элемент объема dV) к полному телесному углу:

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{dS \cdot \cos \vartheta}{4\pi r^2}.$$

Далее, доля молекул, долетевших до площадки dS без столкновения, согласно формуле (5.1.9), определяется множителем

$$\sim \exp(-r/\lambda).$$

Тогда полное число молекул, пересекших площадку dS и на пути из элемента объема dV , не испытавших ни одного столкновения, определяется:

$$dN = \frac{dS \cos \vartheta}{4\pi r^2} n_0 dV \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right). \quad (5.2.1)$$

Можно записать вероятность того, что молекула из объема $dV = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\phi$ долетает до площадки dS без столкновения, введя в (5.2.1) постоянную нормировки A :

$$\begin{aligned} dP &= A \frac{dS \cdot n_0}{4\pi r^2} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) r^2 dr \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\phi = \\ &= A \frac{dS \cdot n_0}{4\pi} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\phi. \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

Заметим, что это определение аналогично определению вероятности через отношение

$$dP = dN / N.$$

Тогда среднее расстояние по оси z от объема dV до площадки dS , где $z = r \cos \vartheta$, определяется стандартным образом (при этом делим на нормировочный интеграл):

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \frac{\int z dP}{\int dP} = \frac{A \frac{n_0 dS}{4\pi} \iiint \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) r dr \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\phi}{A \frac{n_0 dS}{4\pi} \iiint \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\phi} = \\ &= \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) r dr}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) dr} = \frac{2\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot \lambda^2}{2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \lambda} = \frac{2}{3} \lambda; \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

$$\langle z \rangle = \frac{2}{3} \lambda. \quad (5.2.4)$$

Итак, средний пролет молекул вдоль оси z после последнего столкновения перед пересечением площадки dS равен среднему свободному пробегу, а составляет $2/3$ от него.

5.2.2. Уравнение стационарных процессов переноса

Пусть величина G — то свойство, или качество молекулы, которое может переноситься молекулой из одной области в другую. К этим свойствам относятся следующие характеристики: масса, энергия, импульс, заряд и т. д. Предполагаем, что в равновесии G постоянно по объему, а при изменении равновесия (например, вдоль оси x) возникает градиент G : $\partial G / \partial x \neq 0$. При этом происходит перемещение этого качества G вдоль оси x вследствие движения молекул.

Итак, пусть имеем градиент качества $G(x)$ вдоль оси x . Рассмотрим перемещение этого качества через поперечную оси x единичную площадку в точке x за счет движения молекул. Среднее расстояние, пробегаемое молекулами вдоль оси x без столкновения, равно $2\lambda/3$. Обычно это расстояние мало по сравнению с реальными размерами сосуда, прибора и с характерными расстояниями x , на которых меняется функция $G(x)$. Поэтому функцию $G(x)$, рассматривая ее в точках, отстоящих от рассматриваемой точки на расстоянии $2\lambda/3$ (рис. 5.2.2), можно разложить в ряд:

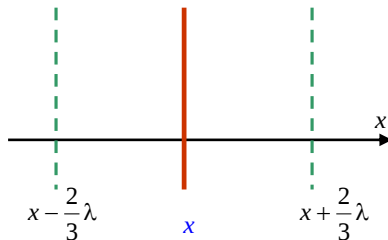


Рис. 5.2.2

$$G\left(x \pm \frac{2}{3}\lambda\right) = G(x) \pm \frac{2}{3}\lambda \frac{\partial G}{\partial x}. \quad (5.2.5)$$

Здесь мы ограничились первым порядком разложения в ряд Тейлора. Поток числа частиц в направлении оси x через единичную площадку равен числу «столкновений» молекул с площадкой единичной площади и перпендикулярной оси x в единицу времени, т. е. равен частоте столкновений молекул со стенкой, которую мы определяли в п. 2.3 (формула (2.3.15)):

$$v = \frac{1}{4}n_0 \langle v \rangle.$$

Именно этот поток пересекает площадку в точке x , и он направлен как с левой стороны к точке x , так и с правой. Следовательно, плотность потока переносимого качества G (например, энергии) равна потоку этой величины через единичную площадку:

а) в направлении отрицательных значений x :

$$j^- = -\frac{1}{4}n_0 \langle v \rangle \left[G(x) + \frac{2}{3}\lambda \frac{\partial G}{\partial x} \right]; \quad (5.2.6)$$

б) вдоль положительных значений x :

$$j^+ = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left[G(x) - \frac{2}{3} \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \right]. \quad (5.2.7)$$

Полная плотность потока есть сумма потоков слева и справа:

$$j_G = j^+ + j^-. \quad (5.2.8)$$

Итак, подставляя (5.2.6) и (5.2.7) в (5.2.8), получаем *основное уравнение стационарных процессов переноса*:

$$j_G = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial x}. \quad (5.2.9)$$

Плотность потока величины G пропорциональна концентрации частиц, средней скорости молекул, длине свободного пробега молекул и градиенту величины G . В дальнейшем это уравнение будем использовать в конкретных явлениях переноса, подставляя вместо G переносимое молекулами определенное свойство или качество.

5.3. Теплопроводность

5.3.1. Уравнение Фурье

Рассмотрим поток тепла Q , т. е. средней кинетической энергии молекул. Тогда в уравнении стационарных процессов переноса (5.2.9) j_G есть плотность потока тепла j_Q . В этом случае G — средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу. Она изменяется, если изменяется температура. При этом, если имеется градиент температуры, то осуществляется перенос энергии теплового движения — *теплопередача* (рис. 5.3.1). Из предыдущего рассмотрения знаем, что, исходя из теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы (здесь и далее температуру измеряем в градусах Кельвина $T_k = T$), эта энергия равна:

$$G = \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_v}{N_A} T, \quad (5.3.1)$$

где i — число степеней свободы, C_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме. Тогда получаем, что градиент G пропорционален градиенту температуры:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = \frac{C_v}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5.3.2)$$

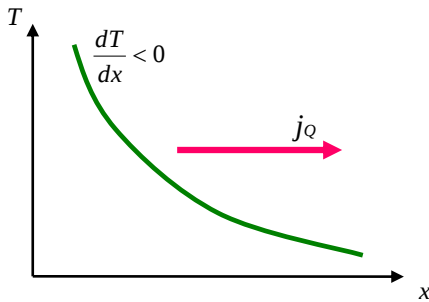


Рис. 5.3.1

Подставляя соответствующие величины в уравнение стационарных процессов переноса (5.2.9), получаем для плотности потока тепла следующее уравнение:

$$j_Q = -\frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{C_v}{N_A} \frac{\partial T}{\partial x} = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5.3.3)$$

Здесь введенный коэффициент χ называется *коэффициентом теплопроводности*:

$$\chi = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{C_v}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda c_v, \quad (5.3.4)$$

где плотность равна $\rho = m_0 n_0$, m_0 — масса одной молекулы, а $c_v = C_v / N_A m_0 = C_v / m$ — удельная теплоемкость. Итак, уравнение (5.3.3) носит название *уравнения Фурье*, оно описывает *стационарный процесс теплопроводности* и имеет вид:

$$j_Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5.3.5)$$

Плотность потока тепла пропорциональна градиенту температуры.

Рассмотрим некоторые следствия из уравнения Фурье (5.3.5).

1. Коэффициент теплопроводности не зависит от давления газа. Это справедливо до тех пор, пока газ достаточно плотный. Появление зависимости χ от давления говорит о появлении разреженного состояния газа — *вакуума*. Из рисунка 5.3.2, где показана примерная зависимость коэффициента теплопроводности от давления p , видно, когда при уменьшении давления можно ввести понятие вакуума. Это происходит примерно в тот момент, когда длина свободного пробега молекул λ становится сравнимой с размерами сосуда.

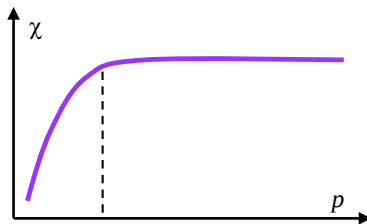


Рис. 5.3.2

2. Коэффициент теплопроводности зависит от температуры, в основном как $\chi \sim \sqrt{T}$. В самом деле, имеем

$$\chi = \frac{1}{3} n_0 \langle v \rangle \frac{C_v}{N_A} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{C_v}{N_A} \frac{\langle v \rangle}{\sigma}, \quad (5.3.6)$$

и вся основная зависимость от температуры T происходит от изменения средней скорости при изменении T , поскольку сечение σ слабо зависит от температуры.

3. Размерность коэффициента теплопроводности равна:

$$[\chi] = \frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К}} \text{ в системе СИ;}$$

$$[\chi] = \frac{\text{эрг}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}} \text{ в системе СГС.}$$

4. Полное переносимое тепло через поверхность S в единицу времени определяется интегралом по поверхности от плотности потока тепла:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \int_S j_Q dS. \quad (5.3.7)$$

Примечание 1.

Жан Батист Жозеф Фурье, французский математик и физик, 1768–1830.

5.3.2. Нестационарное уравнение теплопроводности

Если на границах объема газа, или тела температуры не поддерживать постоянными, то в результате переноса тепла температура выравнивается по их объему. Это означает, что со временем изменяется градиент температуры и плотность потока тепла: $j_Q = j_Q(x, t)$. Учтем изменение температуры некоторого локального объема вещества при переносе тепла, т. е. найдем *уравнение теплопроводности, зависящее от времени*.

Рассмотрим одномерную плотность потока тепла $j(x)$ через поперечное сечение цилиндра ΔS (рис. 5.3.3). Тогда количество тепла, поступающее за время dt и пересекающее координату x , равно:

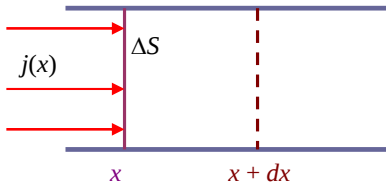


Рис. 5.3.3

$$dQ_+ = j(x)\Delta S dt.$$

Тепло, уходящее через поверхность ΔS в точке с координатой $x + dx$, определяется аналогично:

$$dQ_- = j(x + dx)\Delta S dt.$$

Тогда изменение количества тепла в малом объеме между этими координатами равно разности поступающего и уходящего тепла:

$$dQ = [j(x, t) - j(x + dx, t)]\Delta S dt.$$

Умножим и разделим последнее уравнение на dx и, введя частную производную по координате, получаем:

$$dQ = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} dx \Delta S dt = -\frac{\partial j}{\partial x} \Delta V dt. \quad (5.3.8)$$

С другой стороны, изменение количества тепла в малом объеме $\Delta V = \Delta S dx$ связано с изменением температуры этого объема:

$$dQ = \Delta m c_v dT = c_v \rho \Delta V dT, \quad (5.3.9)$$

где c_v — удельная теплоемкость, $\rho = \Delta m / \Delta V$ — плотность газа. Сравнивая (5.3.8) и (5.3.9), получаем:

$$c_v \rho dT = -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} dt. \quad (5.3.10)$$

И далее получаем следующее уравнение:

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (5.3.11)$$

Физический смысл уравнения (5.3.11) состоит в том, что скорость изменения температуры в единице объема вещества пропорциональна градиенту плотности потока тепла $j = j(x, t)$. Плотность потока, в свою очередь, определяется градиентом температуры и коэффициентом теплопроводности, т. е. описывается уравнением Фурье (5.3.5). Подставляя j из (5.3.5) в (5.3.11), получаем одномерное *нестационарное уравнение теплопроводности*:

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (5.3.12)$$

Решение этого уравнения определяет, как меняется распределение температуры со временем.

Рассмотрим частный случай, когда среда однородна и коэффициент теплопроводности χ не зависит от температуры (такое может быть, если процесс теплопередачи происходит не в газах), тогда нестационарное уравнение теплопроводности принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{c_v \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (5.3.13)$$

Здесь мы ввели коэффициент

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle,$$

физический смысл которого будет прояснен в дальнейшем как коэффициента диффузии (см. п. 5.5).

Для решения нестационарного уравнения теплопроводности (5.3.12) необходимо знать *начальные и граничные условия*.

Если известно, что существуют дополнительные (внешние) источники тепла (выделение энергии током, в результате распадов и т. д.), то их влияние можно учесть, если ввести мощность этих источников q . Тогда уравнение теплопроводности имеет вид:

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x} + q = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q. \quad (5.3.14)$$

Здесь q — *плотность мощности источника*, т. е. количество тепла, выделяемое в единице объема среды в единицу времени.

5.3.3. Распределение температуры между двумя концентрическими сферами

В качестве примера рассмотрим стационарное распределение температуры между двумя концентрическими сферами, поддерживаемыми при температурах T_1 и T_2 (рис. 5.3.4). В этом случае имеем стационарный процесс передачи тепла $\partial T / \partial t = 0$, т. е. распределение температуры постоянно во времени и полный поток тепла от внутренней сферы к внешней постоянен.

Поскольку поверхность, через которую идет поток тепла, является сферической поверхностью, то из (5.3.11) имеем

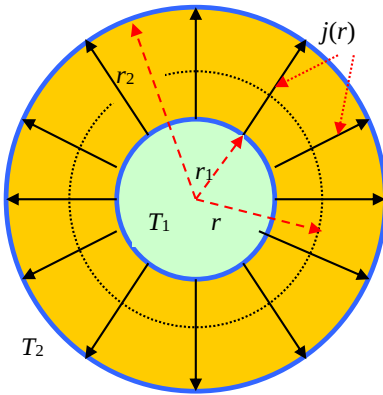


Рис. 5.3.4

$$\frac{\partial I_{сф}}{\partial r} = \frac{\partial(j \cdot 4\pi r^2)}{\partial r} = 0,$$

где $I_{сф}$ — полный поток тепла через сферическую поверхность. Таким образом, поток тепла через любую сферу промежуточного радиуса r между сферами постоянен:

$$j(r) \cdot 4\pi r^2 = \text{const}, \quad (5.3.15)$$

где j — плотность потока тепла, которая зависит от радиуса. Подставляя сюда плотность потока тепла из уравнения Фурье, имеем:

$$r^2 \chi \frac{\partial T}{\partial r} = r^2 \chi \frac{dT}{dr} = \text{const}. \quad (5.3.16)$$

Здесь постоянную величину 4π из (5.3.15) ввели в константу в правой части уравнения. Рассмотрим две возможности.

1. Если коэффициент теплопроводности χ постоянен, тогда имеем $dT = A \cdot dr/r^2$ и, интегрируя последнее уравнение, получаем:

$$T = A \frac{1}{r} + B. \quad (5.3.17)$$

Коэффициенты A и B находятся из граничных условий: так, при $r = r_1$ имеем $T = T_1$, а при $r = r_2$ имеем $T = T_2$. Учитывая эти граничные условия, получаем, что распределение температуры по радиусу между сферами имеет вид:

$$T = \frac{r_2 T_2 - r_1 T_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (T_1 - T_2)}{r_2 - r_1} \frac{1}{r}. \quad (5.3.18)$$

Это соотношение можно преобразовать к следующему виду:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right). \quad (5.3.19)$$

Отсюда легко построить распределение температуры по радиусу (рис. 5.3.5).

2. Если коэффициент теплопроводности зависит от температуры (или координаты) и эта функция известна $\chi = \chi(T)$, то вычисляем интеграл

$$\int \chi(T) dT = A \frac{1}{r} + B \quad (5.3.20)$$

и снова находим постоянные A и B из граничных условий.

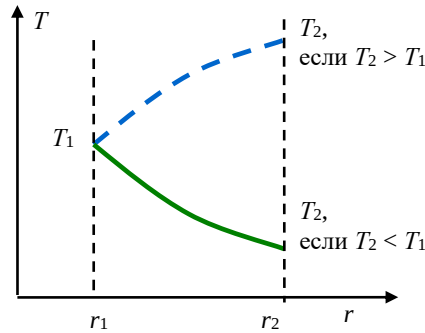


Рис. 5.3.5

5.4. Вязкость

Вязкость, или внутреннее трение, возникает при движении слоев газа и состоит в вовлечении в движение соседних слоев. Вязкость в газах обусловлена переносом импульса молекул поперек направленного движения слоев газа. Молекулы газа участвуют в двух движениях: направленного движения газа и хаотического движения молекул при данной температуре.

Пусть направленная скорость молекул газа $u = u(x)$, где x — координата, перпендикулярная к направлению скорости движения газа (см. пример на рис. 5.4.1). Передача импульса молекул p_u происходит за счет перехода молекул, в результате их хаотического движения, из одного слоя в соседний слой, распространяющийся с другой скоростью. Отсюда возникает внутреннее трение газовых слоев: быстрый слой тормозится, а медленный — ускоряется.

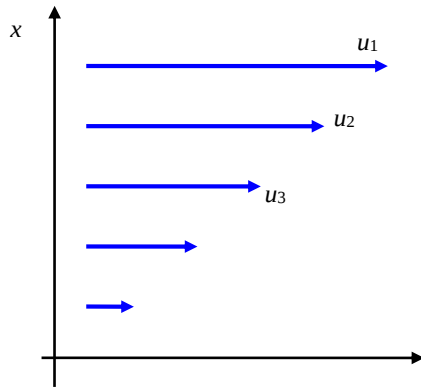


Рис. 5.4.1

Сила трения между слоями пропорциональна поперечному градиенту скорости и площади соприкасающейся поверхности S :

$$F = \frac{dp_u}{dt} = \eta \frac{du}{dx} S. \quad (5.4.1)$$

Здесь введен коэффициент η — *коэффициент вязкости*, du/dx — градиент скорости упорядоченного движения, S — площадь поверхности, вдоль которой происходит соприкосновение двух слоев газа.

Наша задача состоит в том, чтобы найти коэффициент вязкости η и связать его с параметрами газовой системы. Сила трения, отнесенная к площади

трущихся поверхностей газа, равна плотности потока импульса упорядоченного движения в перпендикулярном скорости направлении. Итак, пусть $G = mu(x)$ — импульс упорядоченного движения одной молекулы. Тогда, записывая производную:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = m \frac{\partial u(x)}{\partial x}, \quad (5.4.2)$$

подставим полученный градиент импульса упорядоченного движения в общее уравнение переноса (5.2.9). Таким образом, для плотности потока импульса вдоль оси x (т. е. поперек направленному движению, рис. 5.4.2) получаем обычное уравнение:

$$j_G = -\frac{1}{3}n_0\langle v \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial x} = -\frac{1}{3}n_0\langle v \rangle \lambda m \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (5.4.3)$$

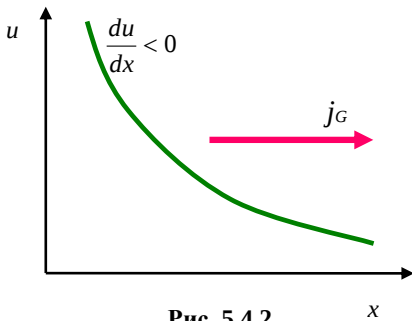


Рис. 5.4.2

Физически плотность потока импульса — это импульс, переданный единичной площадке в единицу времени, т. е. сила, отнесенная к единице площади:

в единицах системы СГС: Дн/см^2 ,

в единицах системы СИ: Н/м^2 .

Сравнивая (5.4.3) с силой трения, отнесенной к единице поверхности, из соотношения (5.4.1):

$$j_G = -\eta \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{F}{S} \quad (5.4.4)$$

получаем выражение для коэффициента вязкости η (Максвелл, 1860 г.):

$$\eta = \frac{1}{3}mn_0\langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3}\rho\langle v \rangle \lambda. \quad (5.4.5)$$

Итак, коэффициент вязкости выражается так же, как и коэффициент теплопроводности, через концентрацию молекул, их среднюю скорость и длину свободного пробега.

Рассмотрим основные следствия из полученных соотношений.

1. Размерность коэффициента вязкости в системе СИ:

$$[\eta] = 1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}.$$

В системе СГС (CGSE) коэффициент вязкости измеряется в Пуазах

$$1 \text{ Пз} = 1 \text{ Дн} \cdot \text{с/см}^2 = 1 \text{ г/см} \cdot \text{с}.$$

2. Преобразуем коэффициент вязкости, подставив выражение для средней длины пробега:

$$\eta = \frac{1}{3}mn_0\langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3}mn_0\langle v \rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{2}n_0\sigma} = \frac{m\langle v \rangle}{3\sqrt{2}\sigma}. \quad (5.4.6)$$

Из (5.4.6) видно, что коэффициент вязкости *не зависит от давления*. В самом деле, длина свободного пробега обратно пропорциональна p , а концентрация прямо пропорциональна давлению p . То есть коэффициент η не зависит от плотности, что справедливо для достаточно плотных газов и нарушается в разреженных газах. С другой стороны, если пренебречь зависимостью сечения от температуры (считая, что $\sigma = \text{const}$), то коэффициент вязкости пропорционален корню из температуры

$$\eta \sim \sqrt{T}$$

из-за зависимости средней скорости от температуры.

3. Типичные значения коэффициента динамической вязкости при температуре $t^\circ\text{C} = 20^\circ\text{C}$ и давлении $p = 1 \text{ атм}$ составляют величину $\sim 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Так, для некоторых газов имеем:

$$\eta(\text{He}) = 1.96 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$\eta(\text{воздух}) = 1.82 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$\eta(\text{O}_2) = 2.02 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

4. Связь между коэффициентами теплопроводности и вязкости получается из формул (5.3.4) и (5.4.5):

$$\frac{\chi}{\eta} = C_v. \quad (5.4.7)$$

То есть отношение коэффициентов теплопроводности и вязкости равно молярной теплоемкости газа. Эксперимент в основном подтвердил эту зависимость с точностью до численного множителя порядка единицы.

5.5. Диффузия

5.5.1. Самодиффузия

Если два различных газа разделены перегородкой, а затем перегородку убрать, то газы начнут перемешиваться (рис. 5.5.1). Такое взаимопроникновение одного газа в среду другого называется *взаимной* или *концентрационной диффузией газов*.

Однако если по обе стороны сосуда находится одинаковый газ, то диффузия тоже будет происходить, такой процесс называется *самодиффузией*. Макроскопическими измерениями самодиффузию наблюдать нельзя, так как из-за тождественности молекул она не может проявиться ни в каком макроскопическом явлении.



Рис. 5.5.1

Для наблюдения самодиффузии надо как-то «пометить» часть молекул газа, чтобы различать молекулы двух типов. На практике используют смесь изотопов, например, один из них радиоактивный, другой — стабильный.

Условно назовем их молекулы «1-го сорта» и «2-го сорта», тогда при открытии перегородки начнется выравнивание их концентраций.

Для количественного описания явления вводится понятие *диффузионного потока*, который определяется количеством молекул рассматриваемого типа, проходящих при диффузии через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту концентрации, в единицу времени. Таким образом, переносимым качеством является в этом случае концентрация рассматриваемого сорта молекул.

Пусть концентрация молекул 1-го сорта $n_1(x)$, и рассмотрим их поток в сторону молекул 2-го сорта. Величина G в уравнении (5.2.9) — это переносимое качество, отнесенное к одной молекуле. В данном случае это доля концентрации, так как G должна быть безразмерна, тогда для газа 1-го сорта имеем:

$$G = \frac{n_1}{n_0},$$

где n_0 — равновесная концентрация. Из общего уравнения переноса имеем:

$$j_{n_1} = -\frac{1}{3}n_0\langle v \rangle \lambda \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_1}{n_0} \right) = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}. \quad (5.5.1)$$

Итак, получаем *уравнение Фика*, описывающее стационарный процесс самодиффузии. Здесь мы ввели определение *коэффициента диффузии* D :

$$D = \frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda; \quad (5.5.2)$$

$$j_{n_1} = -D \frac{dn_1}{dx}.$$

Отметим, что этот же коэффициент уже появлялся в нестационарном уравнении теплопроводности (5.3.13).

Рассмотрим основные следствия из выражения для коэффициента диффузии (5.5.2).

1. Размерность коэффициента диффузии в системе СГС:

$$[D] = \frac{cm^2}{c}.$$

2. При постоянной температуре $T = \text{const}$ средняя скорость молекул также постоянна $\langle v \rangle = \text{const}$ и средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению $\lambda \sim 1/p$. Тогда получаем, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению

$$D \sim \frac{1}{p}.$$

3. При постоянном давлении $p = n_0 kT = \text{const}$ имеем среднюю длину свободного пробега, пропорциональную температуре

$$\lambda = 1/\sqrt{2}\sigma n_0 \sim T.$$

Поскольку средняя скорость $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, тогда получаем, что зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается соотношением

$$D \sim T^{3/2}.$$

4. При постоянном объеме $V = \text{const}$ концентрация молекул также постоянна $n_0 = \text{const}$ и тогда

$$D \sim \sqrt{T}.$$

Заметим, что последние две зависимости коэффициента диффузии от температуры справедливы в пренебрежении зависимостью эффективного сечения σ от температуры.

Примечание 1.

Адольф Ойген Фик — немецкий физик и физиолог, 1829–1901, установивший законы диффузии в 1855 г.

5.5.2. Взаимная диффузия

Взаимная диффузия появляется в газах, состоящих из различных молекул. Если имеем два различных газа, молекулы которых отличаются динамическими свойствами и характером взаимодействия, то теоретическое описание процесса диффузии этих газов значительно усложняется. Это, в первую очередь, связано в том, что длины свободного пробега для разных газов различны и зависят от соотношения концентраций газов.

Для определенности молекулы двух различных газов обозначим цифрами 1 и 2 (например, легкие и тяжелые молекулы), пусть их концентрации равны n_1 и n_2 , соответственно. Условие равновесия, т. е. постоянства давления и температуры по всему объему, имеет вид:

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &= \text{const}; \\ T &= \text{const}. \end{aligned} \tag{5.5.3}$$

Ясно, что общее уравнение переноса применимо для каждой из компонент газа, однако длина свободного пробега λ в этом случае должна быть вычислена с учетом столкновений с молекулами как одного сорта, так и другого. Поэтому можно записать уравнения для плотностей потоков двух газов одновременно:

$$\begin{aligned} j_{n_1} &= -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad j_{n_2} = -D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x}; \\ D_1 &= \frac{1}{3} \langle v_1 \rangle \lambda_1, \quad D_2 = \frac{1}{3} \langle v_2 \rangle \lambda_2. \end{aligned} \tag{5.5.4}$$

Очевидно, что в этом случае $j_{n_1} \neq j_{n_2}$ из-за того, что коэффициенты диффузии для двух газов отличаются друг от друга $D_1 \neq D_2$. Вследствие этого диффузионные потоки не компенсируют друг друга, и при этом нарушается постоянство давления по объему газа. Из-за этого в свою очередь (под влия-

нием разности давлений) наряду с диффузионными потоками возникает *гидродинамический поток*, т. е. происходит движение газа как целого для выравнивания давления.

Пусть v — гидродинамическая скорость потока газа как целого, тогда исходя из того, что давление должно быть постоянно $p = \text{const}$, имеем в равновесии, что сумма всех потоков равна нулю:

$$j_{n_1} + j_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0. \quad (5.5.5)$$

Отсюда, учитывая уравнения (5.5.3) и (5.5.4), при этом $dn_1 = -dn_2$, получаем гидродинамическую скорость перетекания газа как целого:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{n_1 + n_2}(j_{n_1} + j_{n_2}) = -\frac{1}{n_1 + n_2}\left(-D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x}\right) = \\ &= \frac{1}{n_1 + n_2}(D_1 - D_2) \frac{\partial n_1}{\partial x}. \end{aligned} \quad (5.5.6)$$

Поэтому полный поток первой компоненты j_1 равен сумме диффузионного и гидродинамического потоков:

$$j_1 = j_{n_1} + n_1 v = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad (5.5.7)$$

где введен коэффициент взаимной диффузии

$$D_{12} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}. \quad (5.5.8)$$

Полный поток второй компоненты j_2 равен соответственно:

$$j_2 = j_{n_2} + n_2 v = -D_{21} \frac{\partial n_2}{\partial x}. \quad (5.5.9)$$

Очевидно, что коэффициенты взаимной диффузии равны друг другу $D_{12} = D_{21}$. Таким образом, задача определения коэффициента взаимной диффузии сводится к вычислениям средних длин свободных пробегов молекул каждого из газов. Это достаточно громоздкие вычисления.

Задача о диффузии существенно упрощается, если концентрация одного из газов мала. Обычно такой газ называют *диффузантом*, например, газ 1. Газ 2, в рамках которого происходит диффузия газа малой концентрации, называют *матрицей*. Тогда приближенно можно записать

$$D_{12} \approx D_1, \quad j_1 \approx -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x}. \quad (5.5.10)$$

Приведем для примера некоторые данные для коэффициента диффузии при температуре $T = 300 \text{ K}$ и давлении $p = 760 \text{ мм ртутного столба}$. В таблице 5.1 приведены значения коэффициента диффузии для нескольких разных газов, как диффузантов, так и матрицы.

Таблица 5.1

Коэффициенты диффузии

Вещество — диффузонт	Матрица	Коэффициент диффузии D [см ² /с]
Br ₂	Ag	0.0861
NH ₃	воздух	0.198
O ₂	N ₂	0.203
Br ₂	H ₂	0.563
H ₂	N ₂	0.739

Из таблицы видно, что при уменьшении массы молекул диффузанта коэффициент диффузии растет (поскольку растет средняя скорость). С увеличением массы молекул матрицы коэффициент диффузии уменьшается.

Зависимость коэффициента диффузии D от вещества матрицы видна из таблицы 5.2.

Таблица 5.2

Матрица	Диффузонт	Водород	Воздух	Углекислый газ
Бензол	C ₆ H ₆	0.294	0.0751	0.0527
Этанол	C ₂ H ₅ OH	0.378	0.1016	0.0685

Из таблицы 5.2 видно, что коэффициент диффузии для данного диффузанта уменьшается с ростом массы молекул матрицы.

5.5.3. Уравнение диффузии, зависящее от времени

Если неравновесная система предоставлена самой себе, т. е. является замкнутой, то температура и концентрация со временем выравниваются и становятся постоянными. Время, в течение которого происходит достижение равновесия, называется *временем релаксации*. Для простоты рассмотрим снова процесс самодиффузии и получим нестационарное уравнение, описывающее процесс релаксации, как в случае с теплопроводностью.

Изменение количества частиц 1-го сорта в объеме $dV = dx \cdot \Delta S$ за время dt связано с потоками входящих и выходящих частиц и равно соответственно (рис. 5.5.2):

$$dN_1 = -[j_n(x + dx) - j_n(x)]\Delta S dt = -\frac{\partial j_n}{\partial x} dV dt. \quad (5.5.11)$$

Минус в формуле означает, что число частиц в объеме уменьшается. Тогда изменение плотности частиц со временем записывается:

$$\frac{dN_1}{dV dt} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right). \quad (5.5.12)$$

Итак, *уравнение диффузии, зависящее от времени*, имеет вид:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x};$$

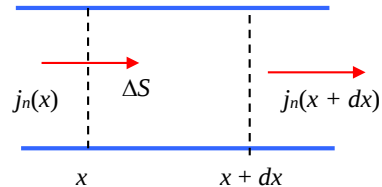


Рис. 5.5.2

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right). \quad (5.5.13)$$

Примечание 2.

В общем трехмерном случае уравнение нестационарной диффузии записывается в виде:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - \left(\frac{\partial j_{nx}}{\partial x} + \frac{\partial j_{ny}}{\partial y} + \frac{\partial j_{nz}}{\partial z} \right) \text{ или } \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_n.$$

Если коэффициент диффузии не зависит от координат (что верно для явления самодиффузии), то можно D вынести за рамки производной и получить следующее одномерное нестационарное уравнение самодиффузии:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}. \quad (5.5.14)$$

Если рассматривается взаимная диффузия, то пишем 2 уравнения с коэффициентами $D_{12} = D_{12}(x)$. При этом необходимо учитывать и гидродинамические потоки газов.

Фундаментальное решение уравнения (5.5.14) имеет вид:

$$n_1 = \frac{C}{\sqrt{t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right). \quad (5.5.15)$$

Это легко проверить, подставив это решение в уравнение (5.5.14). Коэффициент C находится из начальных условий. Зависимость от координаты x есть не что иное, как нормальное распределение Гаусса. В самом деле, вводя обозначения:

$$n_0 = \frac{C}{\sqrt{t}} \text{ и } \sigma = \sqrt{2Dt},$$

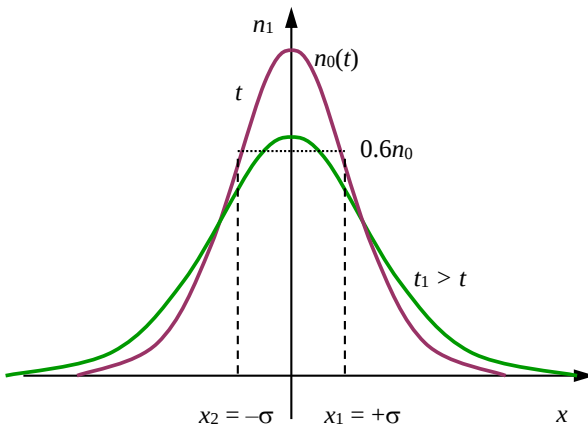


Рис. 5.5.3

получаем для концентрации следующее уравнение

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}. \quad (5.5.16)$$

Получаем «сгусток» концентрации, который со временем «растекается» по пространственной координате (рис. 5.5.3). Здесь σ представляет собой расстояние от центра сгустка до точки, в которой концентрация n_1 падает до значения $0.6n_0$ от своего максимального значения.

Средний путь, пробегаемой молекулой, растет со временем пропорционально корню из времени, при этом *длина диффузии* равна:

$$l_D = \sigma = \sqrt{2Dt}. \quad (5.5.17)$$

Рост происходит за счет хаотичности случайных блужданий молекул. В связи с этим скорость диффузии, которая определяется как изменение длины диффузии в единицу времени:

$$v_D = \frac{dl_D}{dt} \sim \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (5.5.18)$$

падает со временем.

5.5.4. Термическая диффузия

Если в объеме V находится смесь газов и в нем создать градиент температуры, то равномерное распределение газа по объему нарушается: обычно в более теплых областях объема увеличивается концентрация легкой компоненты смеси, а в более холодных — тяжелой. Это явление носит название *термической диффузии*.

Тогда при стационарном распределении температур возникает градиент концентраций. Он создает обычную диффузию, а стационарность процесса обмена молекулами обеспечивается термической диффузией. Эти два процесса идут в разные стороны.

Природа термической диффузии отличается от явлений переноса, которые обусловлены фактом столкновения молекул между собой. Термодиффузия обуславливается не самим фактом столкновения молекул, а зависимостью частоты столкновений между молекулами от их скорости.

Направление диффузионного потока существенно зависит от характера взаимодействия между молекулами. Если силы отталкивания между молекулами записать в виде пропорциональности $F \sim 1/r^m$, то расчет показывает, что при показателе степени $m = 5$ термодиффузия не проявляется. При показателе $m > 5$ горячие области обогащаются более легкими компонентами газа, а при $m < 5$ — наоборот.

На практике термическая диффузия в сочетании с тепловой конвекцией используется для разделения изотопов.

5.5.5. Диффузия в твердых телах

Явления переноса имеют место и в жидкостях, и даже в твердых телах, но механизм этих явлений отличается от механизма в газах. Так, в этом случае появляются новые особенности, влияющие на перенос:

- (1) не имеет смысла представление о длине свободного пробега и
- (2) силы взаимодействия очень велики и оказывают постоянное влияние на их движение.

В твердых телах рассматривают три основных механизма диффузии (и самодиффузии):

1. Переход на вакансию. Из своего узла атом переходит в вакантное состояние в соседнем узле. Для этого у атома в узле должна быть достаточно большая энергия колебаний, чтобы покинуть свой узел.

2. Переход атомов в междузлия, т. е. в пространство между узлами решетки.

3. Обмен атомами в соседних узлах решетки.

Для перехода атома из своего узла необходимо атому сообщить некоторую энергию, позволяющую ему покинуть свое место. То есть энергия атома должна быть выше потенциального барьера. Число атомов с такой энергией может быть оценено исходя из распределения Больцмана для концентрации:

$$n \sim \exp\left(-\frac{U_a}{T}\right), \quad (5.5.19)$$

где U_a имеет название *энергии активации* диффузии. Для твердых тел энергия активации $\sim 1 \text{ эВ}$. При этом процесс диффузии также можно описывать уравнениями (5.5.2) и (5.5.13), однако в этом случае коэффициент диффузии зависит от концентрации (5.5.19) и его величина крайне мала. С другой стороны, концентрация и сам коэффициент диффузии резко зависят от температуры.

Явление диффузии используется при создании новых и специальных материалов, в матрицу которых вводятся атомы диффузанта — процесс *дотирования*.

ГЛАВА 6

ЭЛЕМЕНТЫ МЕХАНИКИ ЖИДКОСТИ

6.1. Строение жидкостей

6.1.1. Структура жидкостей

Жидкое состояние сочетает в себе некоторые черты газового и твердого состояний, занимая промежуточное положение между ними. Можно провести сравнение между различными фазами и найти общие черты и различия. Так, между газами и жидкостями можно найти следующие общие черты:

- 1) газ и жидкость не имеют собственной формы (принимают форму сосуда);
- 2) текучие состояния у обеих фаз;
- 3) молекулы газа и жидкости перемещаются на большие расстояния (у этих фаз сравнимы скорости молекул и дальность диффузии);
- 4) обе фазы характеризуются изотропией.

Можно отметить общие черты между жидкостями и твердыми телами, которые не присущи газам. У обеих фаз:

- 1) имеется собственный объем;
- 2) наблюдается слабая сжимаемость;
- 3) имеется большая плотность вещества (относительно слабо меняется с давлением);
- 4) проявляется большое сопротивление сжатию и растяжению.

Все эти черты и свойства обусловлены внутренней структурой жидкости.

Так, для твердых кристаллов характерно упорядоченное расположение атомов или молекул. Этот порядок наблюдается на очень больших расстояниях по сравнению с расстоянием между соседними атомами, поэтому говорят, что для кристаллических тел имеет место *дальний порядок*. Для газовой фазы характерен полный хаос в отношении расположения молекул друг относительно друга. Для жидкостей расположение соседних молекул по отношению к рассматриваемой молекуле наблюдается некоторый порядок, который исчезает по мере удаления от рассматриваемой молекулы. Поэтому говорят, что в жидкостях имеет место *ближний порядок*.

Вообще такое разделение в ряде случаев является условным, поскольку из-за большого разнообразия веществ и промежуточных их форм иногда трудно классифицировать фазы по этим признакам. Так, существуют твердые тела, находящиеся в *аморфном состоянии*, для которых также имеет место только ближний порядок в расположении молекул. Они и по своим свой-

ствам близки к свойствам жидких состояний. Пример — стекло, смолы. С другой стороны, существуют *жидкие кристаллы*, молекулы которых имеют обычно удлинённую форму и выстраиваются в одном направлении, т. е. получаем ориентированную жидкость. Для них также характерен ближний порядок, касающийся расположения молекул, однако молекулярная ориентация сохраняется на достаточно больших расстояниях по сравнению с обычными жидкостями, поэтому они обладают анизотропными свойствами.

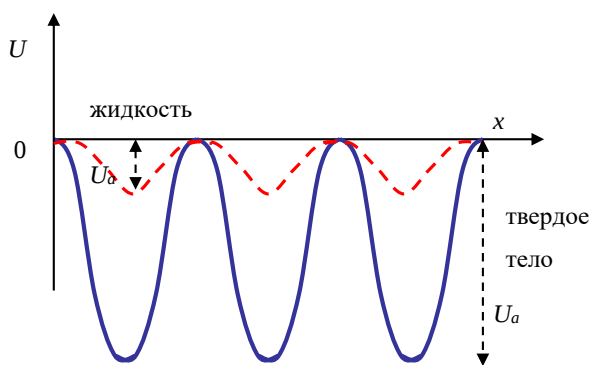


Рис. 6.1.1

ными жидкостями, поэтому они обладают анизотропными свойствами.

Причины отсутствия дальнего порядка у жидкостей состоит в том, что молекулы в жидкостях обладают меньшей энергией активации U_a . На рисунке 6.1.1 показана примерная зависимость потенциальной энергии молекул (атомов) в твердом теле и жидкостях. Энергия ак-

тивации может быть оценена как энергия, которую необходимо сообщить молекуле для ее «вылета» из своей потенциальной ямы.

Значительный вклад в развитие теории жидкого состояния внес Я. И. Френкель. Согласно его представлениям, каждая молекула в жидкости в течение определенного времени колеблется около своего положения равновесия, а затем совершает переход скачком в новое положение, отстоящее от предыдущего на расстоянии порядка размеров самих молекул. Меньшая энергия активации приводит к большей вероятности активации

$$P_a = C \exp\left(-\frac{U_a}{kT_k}\right). \quad (6.1.1)$$

С другой стороны, вероятность активации пропорциональна отношению частоты «перескоков» $\nu_{переск}$ к частоте колебаний молекулы $\nu_{колеб}$ около положения равновесия

$$P_a \sim \frac{\nu_{переск}}{\nu_{колеб}} \sim \frac{\tau_0}{\tau}, \quad (6.1.2)$$

где τ — время перескоков, τ_0 — период колебаний. Время τ фактически определяет время релаксации; при этом из (6.1.1) и (6.1.2) имеем

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT_k}\right) \gg \tau_0.$$

Длительность колебаний и пребывания молекулы в одном положении различна для разных веществ. Большое время релаксации приводит к боль-

шей вязкости η . С ростом температуры подвижность молекул резко возрастает, что приводит к уменьшению вязкости жидкостей.

С точки зрения потенциальной энергии молекулы, находящиеся внутри жидкости, обладают меньшей энергией по отношению к молекулам, находящимся вне или на поверхности жидкости.

Примечание 1.

Яков Ильич Френкель, советский физик-теоретик, 1894–1952; с 1921 г. работал в ФТИ им. А. Ф. Иоффе и преподавал в Политехническом институте, заведовал кафедрой теоретической физики.

6.1.2. Поверхностное натяжение

Каждая молекула испытывает притяжение со стороны всех соседних с ней молекул в пределах сферы молекулярного действия. Эта сфера обычно невелика, поскольку силы взаимодействия между молекулами быстро убывают с расстоянием. На молекулу, находящуюся внутри жидкости, действуют силы со стороны окружающих молекул внутри сферы молекулярного действия. Эти силы в большой мере скомпенсированы (рис. 6.1.2а) в силу изотропного распределения окружающих молекул. На молекулу, находящуюся на поверхности, со стороны других молекул действует суммарная сила, направленная от поверхности внутрь жидкости (рис. 6.1.2б).

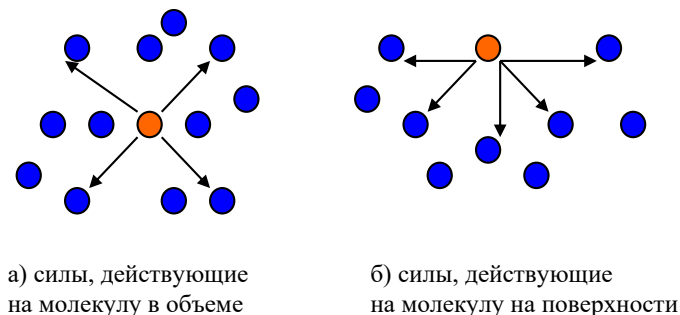


Рис. 6.1.2

С точки зрения энергии молекулы в поверхностном слое обладают дополнительной потенциальной энергией. Таким образом, поверхностный слой в целом обладает энергией, которая входит составной частью во внутреннюю энергию жидкости. Положение равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии. Из-за наличия поверхностной энергии жидкость стремится к сокращению своей поверхности.

Рассмотрим проволочную подвижную рамку, на которую натянута мыльная пленка. На подвижную сторону рамки подвешен уравнивающий груз, как это показано на рисунке 6.1.3. Сила натяжения пленки $\vec{F}$, действующая на подвижную сторону, пропорциональна ее длине: $F \sim l$. Однако

поскольку у мыльной пленки две поверхности, то условия равновесия можно записать:

$$mg = 2F = 2\alpha l. \quad (6.1.3)$$

Здесь мы ввели коэффициент поверхностного натяжения α

$$\alpha = \frac{F}{l}. \quad (6.1.4)$$

Коэффициент поверхностного натяжения — сила поверхностного натяжения, приходящаяся на единицу длины контура, охватывающего жидкость. Работа, совершаемая силами натяжения при перемещении рамки, равна:

$$dA = Fdx = \alpha l dx = \alpha dS. \quad (6.1.5)$$

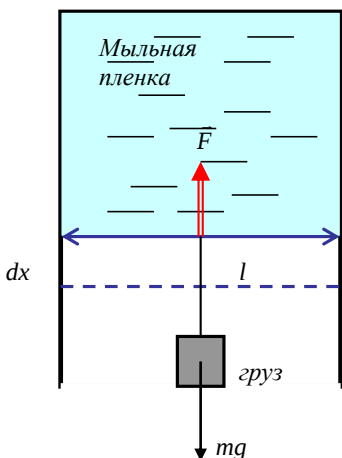


Рис. 6.1.3

Отсюда следует, что энергия растянутой поверхности пропорциональна площади. Напомним, что работа внешних сил при обратимом изотермическом процессе равна убыли свободной энергии F :

$$d'A = -\alpha dS = -dF. \quad (6.1.6)$$

6.1.3. Давление под изогнутой поверхностью

Вычислим добавочное давление для сферической поверхности жидкости — для сферической капли радиуса R (рис. 6.1.4). Мысленно разобьем шар на два произвольных полушария. Из-за поверхностного натяжения оба полушария притягиваются друг к другу с силой:

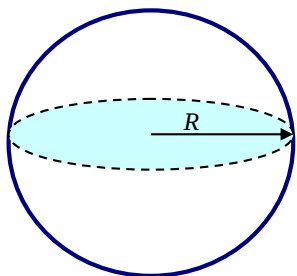


Рис. 6.1.4

$$F = \alpha l = 2\pi R\alpha. \quad (6.1.7)$$

Эта сила прижимает друг к другу оба полушария по поверхности $S = \pi R^2$ и, следовательно, обуславливает дополнительное давление:

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\pi R\alpha}{\pi R^2} = \frac{2\alpha}{R}. \quad (6.1.8)$$

Если имеем дело с произвольной поверхностью, тогда вводится средняя кривизна поверхности в данной точке:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (6.1.9)$$

где R_1 и R_2 — радиусы кривых пересечения, полученных при двух взаимно перпендикулярных нормальных сечениях поверхности. В геометрии доказывается, что H остается одной и той же величиной для любой пары таких взаимно перпендикулярных нормальных сечений. Тогда дополнительное давление, оказываемое изогнутой поверхностью, определяется формулой Лапласа:

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (6.1.10)$$

6.1.4. Смачиваемость. Капиллярные явления

При соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела необходимо учитывать силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела. При этом возможны два случая:

- 1) силы взаимодействия между молекулами жидкости больше, чем силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела;
- 2) силы взаимодействия между молекулами жидкости меньше, чем силы взаимодействия между молекулами жидкости и твердого тела.

Если граничат друг с другом сразу три вещества, то система принимает конфигурацию, соответствующую минимуму суммарной энергии. Так, равновесие жидкости и газа, расположенных на поверхности твердого тела, определяется равенством сил поверхностного натяжения, приложенных к каждому элементу контура-границы. На рисунке 6.1.5 для примера показана такая граница трех сред. Пусть эта граница рассматривается на элементе длины Δl , тогда условие равновесия записывается как равенство проекций сил поверхностного натяжения:

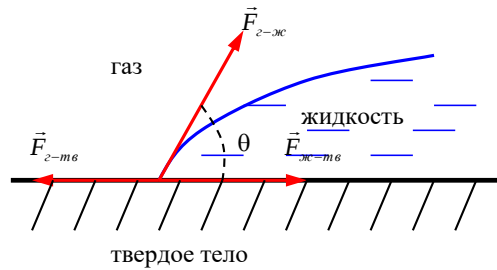


Рис. 6.1.5

$$\Delta l \cdot \alpha_{т-г} = \Delta l \cdot \alpha_{т-ж} + \Delta l \cdot \alpha_{ж-г} \cos \vartheta. \quad (6.1.11)$$

Здесь $\alpha_{т-г}$, $\alpha_{т-ж}$ и $\alpha_{ж-г}$ — коэффициенты поверхностного натяжения на границе: твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, жидкость — газ. Угол ϑ — угол между касательными к поверхности твердого тела и поверхности жидкости — *краевой угол*. Он определяется соотношением

$$\cos \vartheta = \frac{\alpha_{т-г} - \alpha_{т-ж}}{\alpha_{ж-г}}. \quad (6.1.12)$$

Краевой угол определяется только при условии, что

$$\frac{|\alpha_{т-г} - \alpha_{т-ж}|}{\alpha_{ж-г}} \leq 1. \quad (6.1.13)$$

Если это условие не выполняется, то нет равновесия на этой границе веществ.

Если $\alpha_{т-г} > \alpha_{т-ж} + \alpha_{ж-г}$, то жидкость неограниченно растекается по поверхности твердого тела. Это явление носит название *полного смачивания*. При полном смачивании краевой угол равен нулю.

При условии $\alpha_{\text{т-ж}} > \alpha_{\text{т-г}} + \alpha_{\text{ж-г}}$ имеется явление *полного несмачивания*. В этом случае поверхность, по которой жидкость граничит с твердым телом, стягивается в точку, при этом краевой угол равен π .

Существование краевого угла приводит к тому, что вблизи стенок сосуда наблюдается искривление поверхности жидкости. Рассматривая жидкость в узкой трубке — *капилляре* — имеем две основные возможности формы поверхности жидкости — *мениска*. Если жидкость смачивает стенки, то поверхность имеет вогнутую форму. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то поверхность жидкости имеет выпуклую форму.

Изменение высоты уровня жидкости в капиллярах носит название *капиллярных явлений*. Если капилляр поместить в широкий сосуд с жидкостью, то под искривленной поверхностью в капилляре давление будет отличаться от давления над плоской поверхностью в широком сосуде на величину Δp , определяемую формулой Лапласа. В результате при смачивании уровень жидкости в капилляре будет выше, чем в сосуде. При несмачивании этот уровень будет ниже уровня в сосуде. Между жидкостью в капилляре и широком сосуде устанавливается такая разность уровней h , чтобы гидростатическое давление уравновешивало капиллярное давление Δp :

$$\rho gh = \frac{2\alpha}{R}, \quad (6.1.14)$$

где ρ — плотность жидкости, R — радиус кривизны мениска, α — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ. Отсюда можно определить высоту подъема жидкости в капилляре.

6.2. Идеальная жидкость. Уравнения Эйлера и Бернулли

6.2.1. Уравнение движения жидкости

Раздел физики, изучающий движение жидкостей, называют *гидродинамикой*. В гидродинамике жидкость рассматривается как сплошная среда, т. е. используется макроскопический подход. Иначе говоря, рассматривается перемещение физически бесконечно малых элементов объема жидкости, содержащих большое число молекул.

В этом пункте рассмотрим течение идеальной жидкости, которая не-

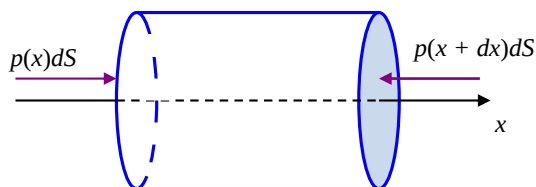


Рис. 6.2.1

сжимаема и в которой отсутствует внутреннее трение. Выделим бесконечно малый объем жидкости dV и его движение вдоль оси x . Пусть форма этого выделенного объема составляет цилиндр длины dx и с площадью основания dS (рис. 6.2.1). Результирующая сила, действующая вдоль оси x на выделенный объем $dV = dx dS$, равна:

и

$$dF_x = [p(x) - p(x + dx)]dS_x, \quad (6.2.1)$$

где $p(x)dS$ — сила, действующая на левое основание цилиндра, а $p(x + dx)dS$ — на правое. Разделив и умножив правую часть (6.2.1) на dx , получаем:

$$dF_x = \frac{[p(x) - p(x + dx)]dS_x dx}{dx} = -\frac{\partial p}{\partial x} dV. \quad (6.2.2)$$

Аналогичным путем можно получить и другие компоненты силы:

$$dF_y = -\frac{\partial p}{\partial y} dV; \quad dF_z = -\frac{\partial p}{\partial z} dV. \quad (6.2.3)$$

Полная сила получается векторным суммированием компонент силы:

$$d\vec{F} = dF_x \vec{e}_x + dF_y \vec{e}_y + dF_z \vec{e}_z = -\left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}\right) p \cdot dV = -\nabla p \cdot dV. \quad (6.2.4)$$

Итак, полная сила, действующая на элемент объема, определяется градиентом давления.

С другой стороны, по второму закону Ньютона имеем:

$$d\vec{F} = \Delta m \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho dV \frac{d\vec{v}}{dt}, \quad (6.2.5)$$

где ρ — плотность жидкости, $d\vec{v}/dt$ — ускорение объема dV . Откуда из (6.2.4) и (6.2.5) получаем уравнение движения для единицы объема идеальной жидкости:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla p. \quad (6.2.6)$$

Это уравнение движения идеальной жидкости называется *уравнением Эйлера*. Оно было получено Эйлером и является одним из основных уравнений гидродинамики. При рассмотрении конкретных задач к решению этого уравнения необходимо добавить граничные условия на стенках, ограничивающих жидкость. На неподвижных стенках обращается в нуль нормальная к поверхности стенки составляющая скорости жидкости $v_n = 0$.

Если жидкость находится в поле силы тяжести, то на единицу ее объема действует дополнительная сила тяжести ρg , где g — ускорение свободного падения. Тогда уравнение Эйлера принимает вид:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla p + \rho g. \quad (6.2.7)$$

Рассмотрим *стационарное*, или *установившееся* движение жидкости. Это означает, что в выбранной точке скорость постоянна во времени, однако в разных точках скорости движения жидкости могут быть разными. Если выберем одну точку пространства, то скорости всех частиц (молекул), проходящих через эту точку, одинаковы. В последующих точках скорости молекул

в общем случае другие, но опять одинаковые для всех проходящих частиц. Можно построить кривую, описывающую траекторию каждой частицы, в каждой точке которой касательная к ней определяет направление мгновенной скорости частиц. Такая кривая называется *линией тока*. В стационарном режиме линии тока не пересекаются, и их рисунок остается постоянным во времени.

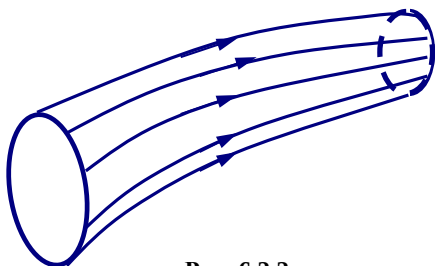


Рис. 6.2.2

Если выделить замкнутый контур и через каждую точку контура провести линию тока, то линии, проходящие через этот контур, образуют так называемую *трубку тока*. У этой трубки тока (рис. 6.2.2) есть боковая поверхность, образованная крайними линиями тока, и жидкость не может пересекать эту боковую поверхность. В силу закона сохра-

нения массы для стационарного течения потока несжимаемой жидкости через два любых сечения трубки S_1 и S_2 одинаковы:

$$\rho v_1 S_1 = \rho v_2 S_2.$$

Откуда получаем:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{S_2}{S_1}. \quad (6.2.8)$$

Итак, скорость жидкости больше в более узких сечениях трубки тока, где линии тока идут гуще.

6.2.2. Уравнение Бернулли

Рассмотрим стационарное течение идеальной жидкости в поле силы тяжести. Выделив в жидкости трубку тока и учитывая ее несжимаемость, можно записать для элемента объема ΔV_1 при его перемещении в другую область пространства:

$$\Delta V_1 = \Delta V_2;$$

$$S_1 \Delta x_1 = S_2 \Delta x_2. \quad (6.2.9)$$

Здесь S_1 и S_2 — сечения трубки тока в начальной и последующей областях, Δx_1 и Δx_2 — изменение продольной составляющей малых объемов. Выделенный элемент жидкости движется и, следовательно, обладает кинетической энергией. Изменение кинетической энергии всего выделенного объема при перемещении равно:

$$\frac{m}{2}(v_2^2 - v_1^2), \quad (6.2.10)$$

где v_1 и v_2 — скорости жидкости на концах выделенного объема.

При движении жидкости происходит изменение положения ее элементов объема по высоте. Изменение потенциальной энергии всего выделенного объема за счет изменения высоты равно

$$mg(h_2 - h_1), \quad (6.2.11)$$

где h_1 и h_2 — высоты, на которых располагаются объемы ΔV_1 и ΔV_2 над поверхностью земли.

Движение выделенного элемента объема происходит за счет давления на него со стороны жидкости. Работа, совершенная жидкостью над этим элементом, равна $p_1 S_1 \Delta x_1$. С другой стороны, выделенный объем давит на жидкость в другую сторону и работа, совершенная им, равна $p_2 S_2 \Delta x_2$. Полная работа, совершенная над выделенным объемом, равна:

$$(p_1 - p_2) \Delta V = (p_1 - p_2) \frac{m}{\rho}. \quad (6.2.12)$$

Эта работа равна изменению суммы кинетической и потенциальной энергии объема:

$$(p_1 - p_2) \frac{m}{\rho} = \frac{m}{2} (v_2^2 - v_1^2) + mg(h_2 - h_1). \quad (6.2.13)$$

Иначе это уравнение можно записать в виде:

$$p_1 + \rho \frac{v_1^2}{2} + \rho gh_1 = p_2 + \rho \frac{v_2^2}{2} + \rho gh_2. \quad (6.2.14)$$

Отсюда следует, что вдоль линии тока при стационарном течении сохраняется величина:

$$p + \rho \frac{v^2}{2} + \rho gh = \text{const}. \quad (6.2.15)$$

Получили *уравнение Бернулли* — фундаментальное уравнение механики жидкости, выражающее закон сохранения энергии. Его можно также вывести из уравнения Эйлера.

При течении по горизонтальной трубке переменного сечения имеем:

$$p + \rho \frac{v^2}{2} = \text{const}. \quad (6.2.16)$$

Согласно этой формуле, *давление жидкости тем меньше, чем больше ее скорость*. Скорость больше в трубке с более узким сечением. С точки зрения линий тока: при обтекании тела жидкостью (или потоком воздуха) действует подъемная сила в направлении области, где гуще линии тока жидкости.

Примечание 1.

Леонард Эйлер, швейцарский, немецкий и российский математик, механик и физик, 1707–1783, работал в Петербурге в 1727–1741 гг. и в 1766–1783 гг.; с 1766 г. академик Петербургской академии наук.

Даниил Бернулли, швейцарский математик и физик, 1700–1782, академик и иностранный почетный член (1733) Петербургской академии наук, работал в Петербурге в 1725–1733 гг.

6.3. Течение вязкой жидкости

6.3.1. Скорость движения вязкой жидкости в трубке

До сих пор полагали, что скорость движения одинакова на всем сечении трубки. В реальности из-за вязкости скорость течения жидкости различна

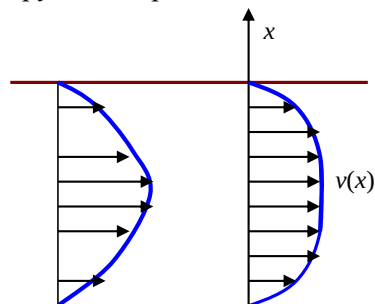


Рис. 6.3.1

у стенок и вдали от них. Если ввести поперечную (перпендикулярную к вектору скорости движения) координату x , то скорость жидкости есть функция этой координаты $v(x)$ (рис. 6.3.1). Эта зависимость определяется передачей импульса в поперечном направлении, или иначе, градиентом скорости, как и в случае вязкого газа (см. п. 5.4):

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}. \quad (6.3.1)$$

Сила взаимодействия соседних слоев, соприкасающихся по поверхности S , равна:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S, \quad (6.3.2)$$

где η — коэффициент вязкости. Как упоминалось в п. 5.4, коэффициент вязкости в системе СГС (CGSE) измеряется в Пуазах:

$$1 \text{ Пз} = 1 \text{ Дн} \cdot \text{с} / \text{см}^2 = 1 \text{ г} / \text{см} \cdot \text{с}.$$

Связь единиц СГС с единицами в системе СИ записывается

$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ Пз}.$$

Приведем типичные значения коэффициента вязкости для ряда веществ:

$$\text{Hg} \quad \eta = 0.0156 \cdot 10^{-2} \text{ Пз};$$

$$\text{Вода} \quad \eta = 0.010 \cdot 10^{-2} \text{ Пз};$$

$$\text{Воздух} \quad \eta = 0.00018 \cdot 10^{-2} \text{ Пз}.$$

Коэффициент вязкости η показывает, насколько быстро импульс передается из одного слоя в другой.

Иногда вводится кинематическая вязкость ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},$$

где ρ — плотность вещества. Размерность кинематической вязкости совпадает с размерностью коэффициента диффузии

$$[\nu] = \text{см}^2/\text{с}.$$

Фактически кинематическая вязкость ν — коэффициент диффузии для скорости.

Итак, сосчитаем скорости потока жидкости в зависимости от расстояния до стенок. Для этого рассмотрим круглую трубу, в которой распространяется жидкость. Выделим трубку тока на расстоянии r от центра оси симметрии и длиной l (рис. 6.3.2). Сила внутреннего трения, действующая на выделенный объем жидкости, равна:

$$2\pi r \cdot l \cdot j_p = -2\pi r l \cdot \eta \frac{dv}{dr}. \quad (6.3.3)$$

При стационарном течении эта сила компенсируется силой давления на концах выделенной трубки тока:

$$2\pi r l \cdot \eta \frac{dv}{dr} = -\pi r^2 \Delta p. \quad (6.3.4)$$

Полученное уравнение

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{r}{2\eta l} \Delta p$$

проинтегрируем, считая, что разность давлений постоянна:

$$dv = -\left(\frac{\Delta p}{2\eta l}\right) r dr.$$

Получаем зависимость скорости жидкости в зависимости от радиуса трубки тока

$$v(r) = -\frac{r^2 \Delta p}{4\eta l} + \text{const}. \quad (6.3.5)$$

Постоянную интегрирования определим исходя из условия, что в пристеночной области трубы (т. е. при $r = R$) жидкость не движется и ее скорость движения равна нулю:

$$v(r)|_{r=R} = 0. \quad (6.3.6)$$

Таким образом, получаем зависимость скорости течения жидкости в зависимости от радиуса r

$$v(r) = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2). \quad (6.3.7)$$

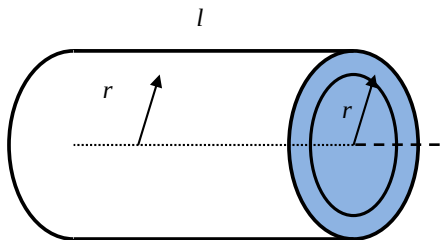


Рис. 6.3.2

Максимальная скорость течения жидкости вдоль оси трубы при $r = 0$:

$$v_{\max} = v_0 = \frac{\Delta p R^2}{4\eta l} = \frac{(p_2 - p_1)R^2}{4\eta l}.$$

Откуда, подставляя величину скорости вдоль оси трубы, имеем

$$v(r) = v_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right). \quad (6.3.8)$$

В результате мы получаем параболическую зависимость скорости жидкости от радиуса. Такая зависимость определяет *ламинарное течение* жидкости, когда слои, движущиеся со своей стационарной скоростью, не перемешиваются. Когда получаем сильное перемешивание слоев жидкости, что приводит к искажению стационарного распределения скорости, то имеем дело с *турбулентным течением* жидкости.

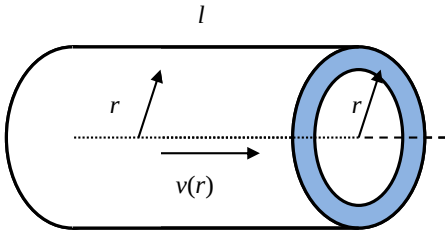


Рис. 6.3.3

Какое количество жидкости протекает за 1 с через поперечное сечение при ламинарном течении? Элементарный объем, проходящий за единицу

времени через малое сечение $dS = 2\pi r dr$ (кольцо, рис. 6.3.3), равен:

$$dV = v(r) dS = v(r) 2\pi r dr = v(r) \pi d(r^2) = \frac{\pi \Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2) d(r^2). \quad (6.3.9)$$

Интегрируя, получаем:

$$V(r) = \frac{\pi \Delta p}{4\eta l} \left(R^2 - \frac{r^2}{2}\right) r^2. \quad (6.3.10)$$

Полный поток жидкости через всю трубу определяется при $r = R$

$$V = \frac{\pi \Delta p R^4}{8\eta l}. \quad (6.3.11)$$

Масса протекающей жидкости определяется умножением на плотность жидкости ρ :

$$M = \rho V = \frac{\pi \rho \Delta p R^4}{8\eta l}. \quad (6.3.12)$$

Это формула Пуазейля.

6.3.2. Ламинарное и турбулентное течение. Силы сопротивления

Физические свойства жидкости определяются ее плотностью ρ и вязкостью η . Когда возникает *турбулентность*? Это зависит от основных характеристик и условий протекания жидкости. Например, когда скорость возрас-

тает или увеличиваются размеры труб и препятствий, то возникает турбулентное течение.

Перечислим основные параметры, которые определяют условия протекания жидкости.

1. Плотность ρ ($г/см^3$).
2. Вязкость η ($г/см \cdot с$).
3. Скорость течения v ($см/с$).
4. Размер R ($см$).

Здесь вводим один характерный размер трубы, т. е. предполагается, что длина и поперечный размер величины одного порядка $l \sim R$.

Из этих величин можно составить безразмерную комбинацию — *число Рейнольдса*:

$$Re = \frac{\rho v R}{\eta}. \quad (6.3.13)$$

Величина этого числа характеризует условия ламинарности и турбулентности течения жидкости. Физический смысл числа Рейнольдса — оно определяет соотношение сил вязкого трения и силы инерции жидкости. В самом деле, оценка силы вязкого трения (6.3.2) имеет вид при $l \sim R$:

$$F_{\text{вп}} = \eta \frac{dv}{dr} S \sim \eta \frac{v}{R} Rl \sim \eta v R. \quad (6.3.14)$$

Сила инерции может быть оценена следующим образом:

$$ma \sim \rho R^3 \frac{v}{t} \sim \rho R^3 \frac{v}{R/v} \approx \rho R^2 v^2. \quad (6.3.15)$$

Из (6.3.14) и (6.3.15) видно, что число Рейнольдса получается из отношения силы инерции к силе вязкого трения. Для малых значений числа Рейнольдса ($Re \sim 0.1 \div 10$) при движении жидкости важна ее вязкость, и тогда имеем ламинарное течение жидкости. Однако ламинарное течение сохраняется до чисел $Re < 1000$. При больших числах Рейнольдса $Re > 1000 \div 2000$ вязкость уменьшается (за исключением пограничного слоя), возникают вихри и отрыв жидкости от стенок и т. д. — турбулентное течение.

Метод размерности, с помощью которого было записано число Рейнольдса, можно применять при оценке сопротивления движущихся объектов внутри жидкости. В самом деле, размерность силы определяется в выражениях для силы трения и инерции (6.3.14) и (6.3.15). Поэтому сила сопротивления движущегося объекта внутри жидкости может быть записана:

$$F = \rho v^2 R^2 f(Re), \quad (6.3.16)$$

где R — характерный размер объекта, ρ — плотность жидкости, v — относительная скорость движения тела и жидкости, $f(Re)$ — какая-то функция от безразмерного параметра.

При малых скоростях тела сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости v , а функция $f(Re)$ равна:

$$f(Re) = \frac{\text{const}}{Re}. \quad (6.3.17)$$

В частности, для шара эта постоянная равна

$$\text{const} = 6\pi.$$

Отсюда получаем силу сопротивления шара радиуса R при его движении в жидкости со скоростью v :

$$F = 6\pi\eta Rv. \quad (6.3.18)$$

Это — *формула Стокса*. Коэффициент пропорциональности между скоростью и силой сопротивления

$$B = \frac{1}{6\pi\eta R}$$

называется подвижностью частицы. Таким образом, для шарообразной частицы подвижность по формуле Стокса обратно пропорциональна ее радиусу. В частности, это выражение для силы использовалось Р. Милликоном при определении заряда капелек масла в процессе их движения между пластинами воздушного конденсатора. Эти эксперименты позволили определить элементарный электрический заряд — заряд электрона.

Примечание 1.

Жан Луи Мари Пуазейль, французский физик, 1799–1869.

Осборн Рейнольдс, английский физик, 1842–1912.

Джордж Габриэль Стокс, английский физик и математик, 1819–1903.

Роберт Эндрюс Милликен, американский физик, 1868–1953, Нобелевская премия 1923 г. за работы в области элементарных зарядов и фотоэлектрического эффекта.

Вадим Константинович ИВАНОВ

ФИЗИКА.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Зав. редакцией физико-математической
литературы *О. Е. Гайнутдинова*
Ответственный редактор *Н. С. Захарова*
Корректор *Е. П. Филатова*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028 от 14.04.2016 г.,
выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр-кт Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,
достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр-кт Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru

www.lanbook.com пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 115432, Москва, пр-кт Андропова, д. 10
(БЦ Технопарк Плаза), этаж 6, оф. 6.006
тел.: (499) 350-62-10, (495) 252-79-20; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 06.12.24.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 16,25. Тираж 30 экз.

Заказ № 1359-24.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр-кт, д. 42, к. 5.