



*Е.М.ГЕРШЕНЗОН  
Н.Н.МАЛОВ  
А.Н.МАНСУРОВ*

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ

# ФИЗИКА



ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

---

Е. М. ГЕРШЕНЗОН, Н. Н. МАЛОВ, А. Н. МАНСУРОВ

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

*Рекомендовано*

*Министерством образования Российской Федерации  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших педагогических учебных заведений,  
обучающихся по специальности «Физика»*

Москва  
  
АКАДЕМА  
2000

УДК 53(076.1)(075.8)

ББК 22.3я73

Г 37

***Федеральная целевая программа книгоиздания России***

**Рецензенты:**

зав. кафедрой физики, профессор МГОПУ *Л. Ф. Уткина*;

профессор кафедры физики МГОПУ *В. Ф. Банная*;

доктор педагогических наук, чл.-кор. РАО *Ю. И. Дик*

Рукопись предоставлена литературно-педагогическим агентством "Кафедра-М"

**Гершензон Е.М. и др.**

Г 37 Молекулярная физика: Учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / Е.М.Гершензон, Н.Н.Малов, А.Н.Мансуров. – М.: Издательский центр «Академия», 2000. – 272 с.

ISBN 5-7695-0323-8

Учебное пособие написано по программе курса общей физики для педагогических вузов. В нем рассмотрены следующие вопросы: предмет молекулярной физики, термодинамический и статистический подходы к изучению макроскопических систем, идеальный газ, явления переноса в газах, реальные газы и жидкости, твердые тела. Особое внимание уделяется объяснению физического смысла изучаемых явлений.

Книга предназначена для студентов физических факультетов педагогических университетов и институтов.

УДК 53(076.1)(075.8)

ББК 22.3я73

ISBN 5-7695-0323-8

© Гершензон Е.М., Малов Н.Н., Мансуров А.Н., 2000

© Издательский центр «Академия», 2000

## Предисловие

«Молекулярная физика» представляет собой заключительный раздел курса общей физики. В этом разделе рассматриваются свойства макроскопических систем, состоящих из огромного числа молекул или атомов. Завершающее положение раздела позволяет ориентироваться на читателя, уже освоившегося с представлениями о частицах, полях, волновых и квантовых явлениях, т.е. подготовленного к изучению статистических закономерностей, присущих этим системам.

Кроме того, при таком построении курса возможно больше внимания уделить вопросам современной физики.

В книге используются квантовые представления о дискретности энергетических уровней атомов и молекул, что существенно уточняет (и одновременно упрощает) описание и изучение макросистем. Особенности статистического и термодинамического подхода к изучению природы подробно демонстрируются на примере идеального газа. Кроме традиционных вопросов, связанных с физикой газов, жидкостей и твердых тел, в учебном пособии затронуты некоторые сравнительно новые проблемы: принципы работы лазеров, явление сверхпроводимости, зонная теория строения твердых тел, теплоемкость твердых тел при низких температурах и ряд других.

Существующие в настоящее время программы по общей физике для физических специальностей педагогических институтов (Примерные программы дисциплин предметной подготовки по специальности 01.04.00 Физика. – М., 1999 г.) предусматривают наряду с принятой в настоящем «Курсе общей физики» последовательностью изложения разделов и обычный, традиционный порядок рассмотрения материала, когда «Молекулярная физика» непосредственно следует за «Механикой». Поэтому перед авторами этого тома стояла нелегкая задача – сделать учебное пособие по молекулярной физике пригодным для студентов при любом порядке изложения общей физики.

Читатель, изучающий молекулярную физику вслед за механикой, должен будет (по крайней мере при первом чтении) опустить все гла-

вы и параграфы, отмеченные звездочкой (\*). К ним он вернется при изучении соответствующих вопросов оптики и атомной физики.

Во втором издании «Молекулярной физики» увеличен объем материала, связанного с экспериментальным обоснованием молекулярно-кинетической теории, более подробно рассмотрены термодинамический и статистический методы, учтены пожелания, высказанные читателями по тексту первого издания.

Авторы выражают благодарность всем читателям, предложившим свои пожелания об улучшении пособия.

## Введение

Законы движения макроскопических тел были установлены классической механикой. Но, как показывают опытные данные, физические свойства макроскопических тел характеризуются не только механическими величинами. Простейшие примеры: кусок льда под действием солнечного света изменяет свое физическое состояние, превращаясь в воду; резкое понижение давления над жидкостью может привести к тому, что, интенсивно испаряясь, она замерзнет и превратится в твердое тело. Феноменологическое изучение множества подобных явлений позволило объединить их по некоторым схожим признакам и привело к необходимости ввести для их описания физические величины, которые не применялись при изучении механического движения тел. Одной из таких величин является температура, характеризующая степень нагретости тела. Введение температуры позволило количественно описать многие явления с участием макроскопических тел, получившие название *тепловых*. Наука, изучающая тепловые процессы и свойства тел, получила название *термодинамики*. Исторически (и это вполне понятно) сложилось так, что термодинамика изучала тепловые свойства макроскопических тел, не рассматривая их внутреннего строения. В рамках термодинамики физическое состояние тела характеризуется рядом параметров, которые однозначно описывают его поведение. Число таких параметров зависит от сложности изучаемого тела и его взаимодействий с внешними телами. Так, поведение газов в комнате при нормальных условиях можно описать с помощью четырех параметров: температуры  $T$ , давления  $p$ , объема  $V$ , массы  $m$ .

В основе термодинамики как научного метода описания поведения макрообъектов лежат три принципа (три начала) термодинамики, сформулированные в XIX и XX вв.: они являются обобщениями громадного числа опытных фактов и позволяют при описании макропроцессов предсказывать ход их развития. Как показали исследования, выполненные значительно позже установления начал термодинамики и ведущиеся до настоящего времени, принципы термодинамики имеют глубокое обоснование – их следствия

совпадают со следствиями, полученными из фундаментальных законов механики, электродинамики и квантовой физики, примененных к системам из большого числа атомов и молекул.

Обладая общностью и универсальностью, термодинамический подход имеет вместе с тем большой недостаток. Все коэффициенты, входящие в уравнения состояния, или параметры, характеризующие то или иное тело при некоторых внешних условиях, определяются из эмпирических данных, их нельзя получить теоретически в рамках термодинамики. Поэтому термодинамика не вскрывает внутренних причин изучаемых явлений и процессов. В середине XIX и начале XX в. все более интенсивно начинает развиваться микроскопический подход к изучению поведения макрообъектов, основанный на *молекулярно-кинетическом* и *статистическом* методах описания. Статистический метод опирается на конкретную модель внутреннего строения вещества и ставит своей задачей вывести свойства сложных систем исходя из этой модели.

Следует отметить, что в предыдущих разделах курса мы уже использовали такой прием, например, в феноменологической электродинамике Максвелла свойства физических тел также описывались коэффициентами ( $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ), значения которых определялись из опыта. Так, плотность электрического тока  $\vec{j}$  у Максвелла определяется уравнением

$$\vec{j} = \gamma \vec{E},$$

где  $\vec{E}$  – напряженность электрического поля в проводнике.

Вопрос о механизме электропроводности и о вычислении проводимости  $\gamma$  выходит за рамки максвелловской электродинамики.

Развив определенные представления о строении проводника, мы смогли рассчитать удельную проводимость.

Оказалось, что

$$\gamma = ne\mu,$$

где  $n$  – концентрация электронов проводимости,  $e$  – заряд электрона,  $\mu$  – подвижность. В теории Друде (см. «Электродинамику», § 3.6), сделав некоторые предположения о движении электронов проводимости, мы смогли выразить  $\mu$  через характеристики движения электронов. То же имело место при объяснении явления дисперсии (см. «Оптику и атомную физику», § 6.1), при толковании явлений диа- и парамагнетизма (см. «Электродинамику», § 8.3

и 8.4). Таким образом, мы и раньше иногда пользовались методами статистической физики.

Если термодинамический метод обладает большей общностью, формальной простотой, то статистический метод позволяет вскрыть причины явлений, обосновать законы термодинамики, рассчитать некоторые коэффициенты и ответить на такие вопросы, даже постановка которых в рамках термодинамики не имеет смысла.

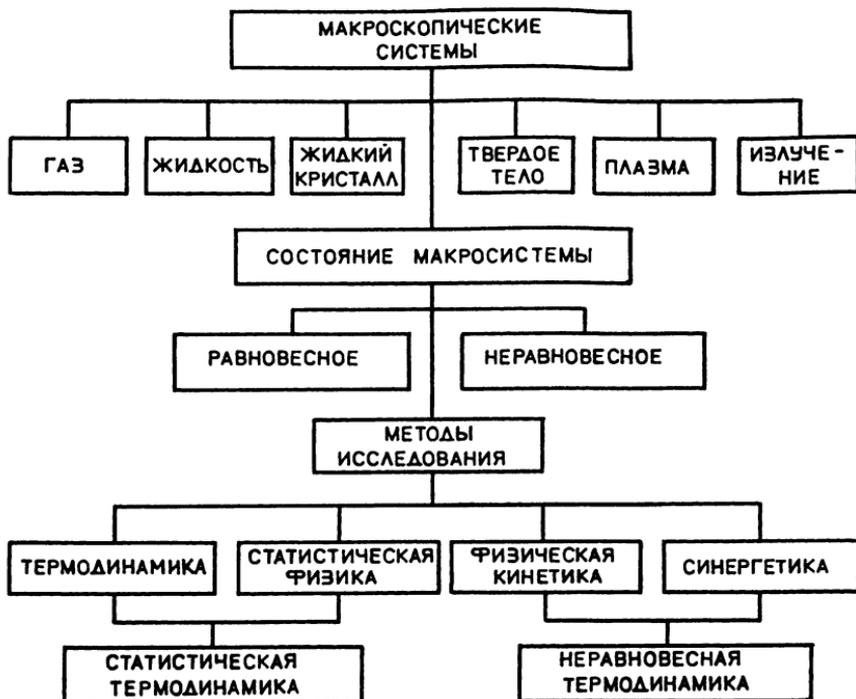
Проникновение статистических представлений в термодинамику привело к развитию статистической термодинамики, наиболее полно описывающей свойства макросистем.

Многочисленные состояния макросистем можно разделить на два класса: равновесные и неравновесные. *Равновесными* состояниями называют такие, при которых макроскопические величины, описывающие поведение изолированной системы, остаются неизменными во времени и одинаковыми во всех точках пространства, занимаемого системой. Равновесное состояние называют термодинамическим, или тепловым, равновесием. Макросистема в состоянии термодинамического равновесия называется термодинамической системой, а ее параметры – термодинамическими параметрами. Более подробно о свойствах равновесного состояния будет сказано далее. В *неравновесном* состоянии в макросистеме существуют градиенты давления, температуры, плотности, других макровеличин, что приводит к их изменению в пространстве и во времени. Если значения градиентов поддерживаются постоянными во времени, то макровеличины, будучи неоднородными, не изменяются во времени. Такое состояние называется *стационарным*.

При изучении равновесного состояния макросистем используются оба метода: термодинамический и статистический.

Неравновесные состояния изучаются физической кинетикой. Неравновесные состояния наиболее часто встречаются в природе, с теоретической точки зрения они представляют наибольшие трудности для изучения. К явлениям, связанным с неравновесными состояниями, относятся, например, явления переноса, неравновесного излучения, газодинамические явления. Как правило, системы в неравновесном состоянии, предоставленные сами себе, со временем переходят в равновесное состояние. Однако, как показывает эксперимент, в некоторых случаях макросистемы, обмениваясь веществом, энергией, информацией с окружающими телами, могут находиться в упорядоченном состоянии вдали от равновесия весьма длительное время. Поведение таких систем изучает сравнительно молодой раздел неравновесной термодинамики – синергетика (от лат. *synergie* – совместное действие).

Учитывая сказанное, содержание раздела «Молекулярная физика» условно можно представить в виде схемы:



## Глава 1

# ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА

### 1.1. Экспериментальное обоснование молекулярно-кинетической теории вещества

Исследования в области физики элементарных частиц в последние десятилетия позволили существенно обогатить наши представления о структуре материи. Согласно так называемой стандартной модели (см. «Оптику и атомную физику», гл. 13) все существующее в нашей Вселенной состоит из кварков и лептонов, взаимодействие между которыми передается с помощью частиц – переносчиков взаимодействия. Совокупность кварков и лептонов можно объединить в три группы частиц, называемые поколениями, каждое из которых содержит два кварка и два лептона. К первому поколению, например, относятся верхний и нижний кварки, электрон и электронное нейтрино. Судя по последним исследованиям, проведенным на стэнфордском ускорителе, других поколений кварков и лептонов в природе не существует.

Взаимодействие кварков и лептонов приводит к формированию устойчивых образований на разных уровнях организации материи. Определенные сочетания кварков образуют адроны, в частности нуклоны, которые объединяются в ядра; ядра с электронами входят в состав атомов; атомы образуют молекулы. Из атомов и молекул состоят вещества, число которых на Земле в настоящее время составляет свыше десяти миллионов. Вещества могут находиться в различном физическом состоянии, например газообразном, жидком, твердом, ионизованном.

Если число частиц в веществе достаточно велико, то для описания его физических свойств можно пренебречь, как оказывается, методы, имеющие общее значение, независимо от природы частиц вещества. Если закономерности поведения большого числа час-

тиц не зависят от их природы, то естественно ожидать возможности применения этих методов для описания не только вещества, но и полей, состоящих также из частиц.

Совокупность большого числа частиц будем называть *макроскопической системой*, или просто *макросистемой*. В состав макросистемы может входить как отдельное макроскопическое тело, так и совокупность тел в одинаковых или разных физических состояниях, поля различной природы или совокупность тел с полями. Все, что не относится к макросистеме, назовем *окружением*. Макросистема и окружение могут обмениваться между собой веществом и энергией. Если нет обмена веществом, то система называется *замкнутой*. Если нет обмена веществом и энергией, система называется *изолированной*.

Молекулярная физика изучает свойства макросистем, их взаимодействие с окружением, исходя из представлений об их внутренней структуре, в частности об атомно-молекулярном строении вещества.

Размеры атомов или молекул по сравнению с размерами макросистем очень малы. Размеры атомов изменяются от  $10^{-10}$  м (атом водорода) до  $10^{-8}$  м (атом урана), размеры молекул изменяются в более широких пределах:  $10^{-9} \dots 10^{-6}$  м. Массы атомов изменяются в пределах от  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг для атома водорода до  $3,95 \cdot 10^{-25}$  кг для атома урана; массы молекул – от  $3,3 \cdot 10^{-27}$  кг (молекула водорода) до  $1,67 \cdot 10^{-22}$  кг (массивные органические белковые молекулы).

Органы чувств человека не позволяют ему различать размеры, форму, энергию или импульсы отдельных молекул. Однако ряд экспериментов косвенно, а в отдельных случаях прямо позволяет это сделать.

К прямым методам наблюдения молекул относятся методы современной микроскопии. Так как размеры молекул меньше

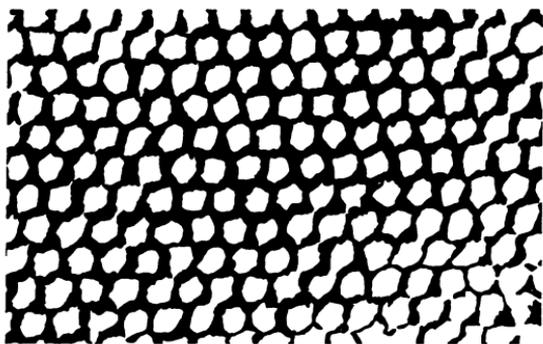


Рис. 1.1

длины волны видимого света, то при помощи оптических микроскопов невозможно рассматривать отдельные молекулы. Увидеть изображения крупных молекул позволяют электронные микроскопы.

На рис. 1.1 дана фотография металлического образца, полученная с помощью электронного

микроскопа при увеличении в 26 миллионов раз, на которой отчетливо видны отдельные атомы металла.

Внутреннюю структуру металлов, определяемую взаимодействием ионов в узлах кристаллической решетки и электронов, находящихся между ними, можно наблюдать с помощью ионного проектора. Схема, поясняющая принцип действия этого прибора, дана на рис. 1.2. В сильном электрическом поле вблизи поверхности анода, имеющего форму иглы, образуются ионы газа, заполняющего колбу. Конец иглы имеет столь незначительные размеры, что на его поверхности размещаются лишь десятки атомов. Достигая люминесцирующей поверхности экрана, ионы формируют изображение, связанное с кристаллической структурой материала анода. Для получения более качественных изображений иглу охлаждают жидким водородом.

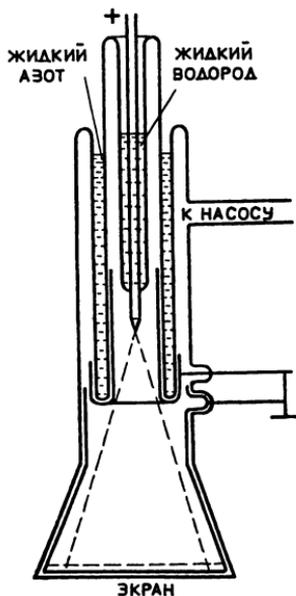


Рис. 1.2

На рис. 1.3 приведена фотография изображения, полученного в ионном проекторе с платиновым анодом.

Интересные возможности в исследовании строения вещества появились с созданием в 80-х годах нашего столетия туннельного микроскопа, принцип действия которого основан на квантовомеханическом туннельном эффекте. Схема прибора приведена на рис. 1.4.

Основная деталь прибора – тонкая металлическая игла-зонд с диаметром острия несколько нанометров, перемещающаяся с помощью координатного механизма вдоль поверхности исследуемого образца на расстоянии нескольких нанометров от нее. Между зондом и образцом создается разность потенциалов. Оказывается, что ток в цепи зонда при этом определяется туннельным эффектом и пропорционален электронной плотности на поверхности образца. Сканируя зондом поверхность образца и из-



Рис. 1.3

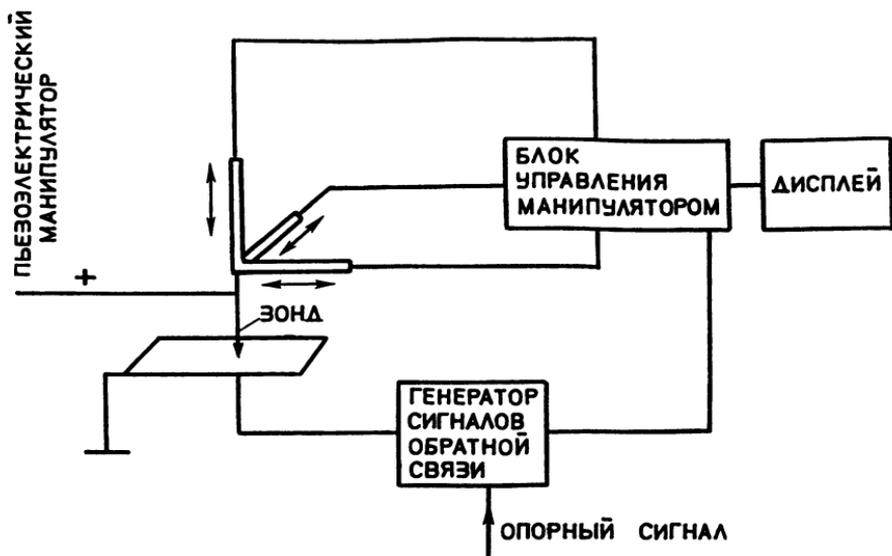


Рис. 1.4

меряя силу тока в цепи зонда, можно получить картину распределения электронной плотности на поверхности образца, связанную с его внутренней структурой. Обработка информации с использованием компьютера позволяет получить изображение поверхности образца, на котором отчетливо видна его атомная структура. На рис. 1.5 показано изображение поверхности полупроводникового образца из арсенида галлия, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа, где отчетливо видны ионы исследуемого вещества.

Методы голографической микроскопии, в основе которых лежит голографический принцип восстановления изображений (см. «Оптику и атомную физику», гл. 3), позволили также получить изображения как отдельных молекул, так и атомов вещества.

Большую роль в исследовании внутренней структуры вещества сыграл рентгеноструктурный анализ, основанный на явлении дифракции рентгеновских волн, проходящих через вещество. Так как расстояние между атомами в твердых телах сравнимо с длиной волны рентгеновского излучения, то рентгеновские волны, проходя через исследуемые образцы, испытывают дифракцию. Направления на максимумы дифракционной картины определяются формулой Вульфа–Брэгга (см. «Оптику и атомную физику», § 3.7). Измеряя в эксперименте углы, под которыми наблюдаются дифракционные максимумы, по известной длине волны рентгеновского излучения

можно рассчитать расстояния между отдельными плоскостями кристаллической решетки вещества или установить внутреннюю структуру отдельных молекул.

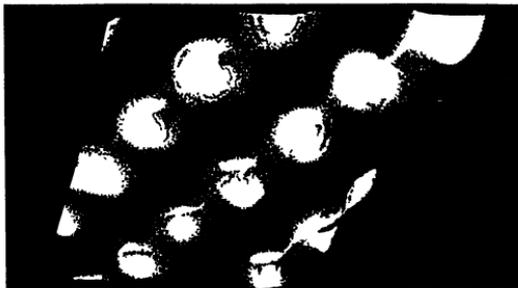


Рис. 1.5

Кроме прямых экспериментов, позволяющих наблюдать молекулы, существует множество косвенных, устанавливающих характер их поведения в веществе.

Таковы эксперименты по наблюдению броуновского движения, давления газа на стенки сосуда, диффузии газов и жидкостей, вязкого трения и т.д. Эти явления могут быть непротиворечиво объяснены, если считать, что все вещества состоят из атомов или молекул, находящихся в состоянии непрерывного беспорядочного движения.

Изучение упругих механических свойств веществ позволяет сделать вывод о существовании между атомами и молекулами сил взаимодействия – притяжения и отталкивания.

Силы взаимодействия между молекулами имеют электромагнитное происхождение. Силы притяжения изменяются с расстоянием между центрами молекул как  $r^{-n}$ , где  $n \approx 7$ . Силы отталкивания убывают с увеличением расстояния между центрами молекул по закону  $r^{-m}$ , где  $m \geq 9$ , т.е. значительно быстрее, чем силы притяжения. Силы отталкивания преобладают на расстояниях, меньших  $10^{-9} \dots 10^{-10}$  м, а притяжения – на расстояниях, больших  $10^{-10} \dots 10^{-9}$  м.

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними приведена на рис. 1.6. Потенциальная энергия двух бесконечно удаленных молекул принята равной нулю. Величина  $E_{p0}$ , характеризующая энергию взаимодействия при равенстве сил притяжения и отталкивания, имеет значение порядка  $0,1 \dots 0,01$  эВ. Взаимодействие между молеку-

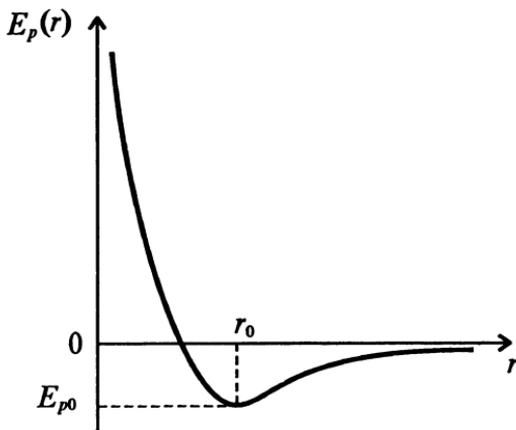


Рис. 1.6

**Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик (1837–1923)**, нидерландский физик. В 1873 г. вывел уравнение состояния идеального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса). Впервые рассмотрел проблему межмолекулярных взаимодействий. Объяснил природу критических явлений. В 1910 г. за работы в области молекулярной физики удостоен Нобелевской премии.



лами часто называют ван-дер-ваальсовым, по имени Я. Д. Ван-дер-Ваальса, изучавшего его. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия на один-два порядка меньше энергии химического взаимодействия. В отличие от сил химической связи силы Ван-дер-Ваальса не обладают свойством насыщения (химические силы, подобно ядерным, действуют только между несколькими атомами).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что все вещества состоят из атомов и молекул, взаимодействующих друг с другом и находящихся в состоянии непрерывного движения.

## **1.2. Макросистема, ее параметры и состояния. Функции и уравнения состояния**

Изучая макросистемы, мы замечаем существенное отличие в их поведении от поведения механических, электромагнитных или квантовомеханических систем. Последние относятся к системам, поведение которых описывается динамическими законами. Для механических тел это второй закон Ньютона, для электромагнитных систем – уравнения Максвелла, для квантовомеханических частиц – уравнение Шредингера. Зная начальные условия, например координаты и скорости частиц, входящих в механическую систему, можно определить, исходя из законов Ньютона, координаты и скорости этих частиц в любой момент времени. Аналогичные результаты, проявляющиеся в однозначной зависимости величин, описывающих систему, от начальных условий, характерны для электромагнитных и квантовомеханических объектов. Для макросистем это не так. Состояние макросистемы в некоторый момент времени в процессе эволюции системы не зависит от начальных условий. Опыт показывает, что макросистема, предоставленная самой себе, при некоторых условиях переходит в состояние, характе-

ризуемое однородными и стационарными характеристиками. Это состояние, как уже говорилось выше, называется равновесным. Возникает задача описания поведения макросистем и выбора параметров, определяющих состояние макросистемы. Макроскопическими параметрами назовем физические макроскопические величины, характеризующие свойства макросистемы. Макроскопические параметры условно делятся на внешние и внутренние. Внешними параметрами называются такие, значения которых определяются телами, не входящими в изучаемую макросистему, или окружением.

Внутренними параметрами называются такие, значения которых определяются свойствами, движением и расположением микрочастиц, входящих в макросистему.

В разных условиях одни и те же физические величины могут иметь значения или внутренних, или внешних параметров. Так, например, для газа, помещенного в сосуд с неподвижными стенками, его объем является внешним параметром, а давление газа на стенки сосуда – внутренним параметром, так как определяется движением молекул газа. Для того же газа в цилиндре с подвижным поршнем давление будет внешним параметром, так как оно определяется силой, действующей извне на поршень, а объем газа – внутренним параметром.

Исходя из представлений молекулярно-кинетической теории вещества, можно ввести ряд внутренних параметров, характерных для описания свойств макросистем. К числу таких параметров относится *внутренняя энергия макросистемы  $E$* . По определению, внутренней энергией называется сумма кинетической энергии беспорядочно движущихся частиц, входящих в макросистему, и потенциальной энергии их взаимодействия.

Как известно, та или иная величина, вводимая для описания объекта, имеет физический смысл только при указании способа ее измерения. Измерить значение внутренней энергии, определяя значения кинетической и потенциальной энергий отдельных молекул, невозможно. Экспериментальному определению поддаются лишь изменения внутренней энергии, происходящие при взаимодействиях макросистемы с окружением.

Другой характерной величиной, относящейся к внутренним параметрам макросистемы, является *температура*. Понятие температуры основано на обобщении множества наблюдений и экспериментов, связанных с тепловыми свойствами тел.

Так, было замечено, что при соприкосновении двух тел, горячего и холодного (причем о степени нагретости мы говорим в обычном смысле), взаимодействующие тела постепенно приходят в равновесное состояние, называемое *тепловым равновесием*. В процессе такого взаимодействия энергия от горячего тела пере-

дается холодному. По достижении равновесного состояния направленная передача энергии прекращается. На основании этого экспериментального факта вводится понятие температуры – внутреннего параметра, характеризующего состояние термодинамического равновесия в макроскопической системе.

По определению, температура двух тел, образующих замкнутую макроскопическую систему, считается одинаковой, если при неизменных внешних параметрах между ними не происходит передачи энергии.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории температура определяется энергией беспорядочного движения молекул в термодинамической системе, в простейшем случае одноатомного газа – средней кинетической энергией его молекул. Из-за беспорядочного движения молекул их скорости непрерывно изменяются как по модулю, так и по направлению. Меняется при этом и значение кинетической энергии молекул. Для количественного описания такого беспорядочного движения вводят среднюю кинетическую энергию молекулы. При равновесии средние кинетические энергии молекул становятся равными друг другу. Это обстоятельство позволяет связать температуру как величину, характеризующую термодинамическое равновесие в макросистеме, со средней кинетической энергией молекул этой системы. Как будет показано далее, средняя кинетическая энергия молекул оказывается пропорциональной температуре  $T$ .

Измерение температуры производится на основании правила, также являющегося обобщением многочисленных опытных фактов. Именно: если тело  $A$  находится в тепловом равновесии с телом  $B$ , а тело  $B$  – в тепловом равновесии с телом  $C$ , то тело  $A$  также находится в тепловом равновесии с телом  $C$ . Это положение иногда называют **нулевым принципом термодинамики**. Благодаря его справедливости можно, приняв некоторое тело за эталон, выполнять температурные измерения, приводя его в тепловое взаимодействие с исследуемыми телами.

Создание объективных методов измерения температуры стало возможным лишь после изучения физических свойств тел, зависящих от температуры, например: длины, объема, термо-ЭДС и др. Приборы для измерения температуры называют *термометрами*.

Для создания термометра необходимо выбрать тело (так называемое *термометрическое тело*), один из параметров которого (*термометрическая величина*) является однозначной функцией температуры. Если эту зависимость между температурой и термометрической величиной принять прямо пропорциональной, то коэффициент пропорциональности можно определить по значению этой величины в двух физических выделенных состояниях термометрического тела (*реперных точках*).

Так, в жидкостных термометрах, получивших широкое распространение уже в конце XVII в., в качестве термометрического тела берется ртуть или спирт. В качестве реперных точек выбираются, например, значения температур, соответствующие состояниям замерзания и кипения воды.

Для задания температурной шкалы поступают следующим образом: отмечают высоту столба жидкости в капилляре при двух реперных точках (при двух температурах) и полученную разность высот делят на определенное число равных частей. Так, шкала Цельсия содержит 100 равных промежутков (градусов) между точкой, соответствующей температуре плавления льда или замерзания воды ( $0^{\circ}\text{C}$ ), и температурой кипения воды ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Далее шкала экстраполируется в область более высоких и более низких температур.

При описании свойств термодинамических систем температура рассматривается как одна из независимых величин. Совокупность всех независимых внешних и внутренних параметров характеризует состояние макросистемы. Так, например, для газа к числу независимых параметров можно отнести объем (внешний параметр), массу (внутренний параметр). Такие величины, как внутренняя энергия, давление, являясь внутренними параметрами, будут однозначно зависеть от температуры, массы и объема газа, т.е. определяться состоянием системы. Внутренние параметры, зависящие от состояния системы, называются *функциями состояния*. Если система замкнутая, то ее масса является постоянной величиной. Состояние замкнутой системы определяется внешними параметрами и температурой. Связь между внутренними параметрами и параметрами, определяющими состояние системы, называется *уравнением состояния*. Уравнение состояния не относится к динамическим закономерностям, по его виду нельзя предсказать поведение системы во времени. Уравнение состояния опреде-



**Цельсий Андерс (1701–1744)**, шведский астроном и физик. В 1742 г. предложил стоградусную шкалу температур, в которой за нуль градусов принял температуру кипения воды при нормальном давлении, а за сто градусов – температуру таяния льда. Современная шкала Цельсия введена несколько позже.

ляет связь внутреннего параметра с внешними параметрами и температурой в равновесном состоянии.

Если параметры системы меняются во времени, то и состояния системы последовательно сменяют друг друга. В этом случае говорят о процессе, происходящем с системой.

Процесс перехода макросистемы из неравновесного состояния в равновесное называется *процессом релаксации*. Характерное время перехода из неравновесного состояния в равновесное называется *временем релаксации  $\tau$* .

Если процесс в системе происходит медленно, квазистатически, так что скорость изменения ее параметров значительно меньше скорости их изменения при релаксации, то каждое состояние можно считать равновесным. Процесс в этом случае называется *равновесным*.

Если, наоборот, скорость изменения параметров сравнима или больше скорости их изменения при релаксации, то процесс называется *неравновесным*.

Классификацию процессов можно проводить по другому признаку. Процесс называется *обратимым*, если обратный ему процесс можно осуществить без каких-либо изменений в окружении. Процесс называется *необратимым*, если обратный ему процесс можно осуществить только изменяя окружение. В соответствии с определением всякий квазистатический процесс является обратимым. В реальных системах все процессы протекают с конечной скоростью и являются необратимыми. Важным признаком обратимых процессов является их обратимость во времени. Необратимые процессы идут во времени только в одном направлении.

В задачи научного метода описания макросистем входит выявление внутренних параметров как функций состояния, связей между макропараметрами и свойствами микрочастиц, входящих в состав макросистем; изучение макропроцессов и возможных состояний в макросистемах и их описание с помощью уравнений состояния. Первые экспериментальные данные о поведении макросистем были получены для разреженных газов в виде так называемых *газовых законов*.

### 1.3. Газовые законы

В 1662 г. Р.Бойль (1627–1691) и в 1667 г. Э.Мариотт (1620–1684) установили, что давление  $p$  определенной массы газа при постоянной температуре обратно пропорционально его объему  $V$ . Математически закон Бойля–Мариотта можно записать следующим образом:

$$pV = \text{const} \quad (1.1)$$

при постоянных массе и температуре газа.

Позже были установлены еще два закона, характеризующие изменения давления и объема определенной массы газа как функции температуры:

$$p = p_0[1 + \alpha(t - t_0)] \quad (\text{закон Шарля}) \quad (1.2)$$

и

$$V = V_0[1 + \beta(t - t_0)] \quad (\text{закон Гей-Люссака}). \quad (1.3)$$

Здесь  $t$  – температура по шкале Цельсия;  $p_0$  и  $V_0$  – давление и объем при  $t = t_0$ ;  $\alpha$  и  $\beta$  – температурные коэффициенты давления и объемного расширения соответственно.

Эти законы выполняются в довольно широком интервале изменений состояния, но нарушаются при больших давлениях и низких температурах.

Экспериментальное исследование свойств разреженных газов (Бойль, Мариотт, Гей-Люссак, Шарль) выявило возможность применения газов в качестве термометрических тел.

Из закона Бойля-Мариотта следует, что для всех разреженных газов

$$\alpha = \beta.$$

Как установлено экспериментом,

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15^\circ\text{C}}. \quad (1.4)$$

Поэтому можно ввести температурную шкалу, например, отношением:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \alpha t; \quad t_0 = 0^\circ\text{C}$$

при постоянстве объема газа.

Закон Шарля можно переписать в таком виде:

$$p = p_0 \frac{273,15^\circ\text{C} + t}{273,15^\circ\text{C}}$$

и ввести абсолютную температуру, связанную с температурой по шкале Цельсия соотношением:

$$T = 273,15^\circ\text{C} + t.$$



Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799–1864), французский физик и инженер. Физические исследования проводил в области термодинамики, исследовал пластичность и условия равновесия твердых тел. Вывел уравнение состояния идеального газа и уравнение, устанавливающее связь между температурой плавления и кипения вещества и давлением. Предложил и разработал метод индикаторных диаграмм.

Тогда

$$p = p_0 \frac{T}{T_0}.$$

Абсолютная температура выражается в кельвинах (К). 1 К по размеру равен 1°C (1 К = 1°C). Нуль шкалы абсолютной температуры составляет  $-273,15^\circ\text{C}$ .

Абсолютный нуль – наименьшая температура, недостижимая никакими процессами. Высокие температуры (до  $10^6$  К) получают при некоторых типах газовых разрядов. В термоядерных реакциях достигаются температуры порядка  $10^8$  К. Внутри «молодых» нейтронных звезд температура еще на три порядка выше.

Графики законов (1.1, 1.2, 1.3) изображены на рисунках 1.7, 1.8 и 1.9.

Комбинируя выражения газовых законов, можно получить уравнение, связывающее давление  $p$ , объем  $V$  и абсолютную температуру  $T$  для разреженных газов. Его называют **уравнением состояния**, или **уравнением Клапейрона**:

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (1.6)$$

при  $m = \text{const}$ .

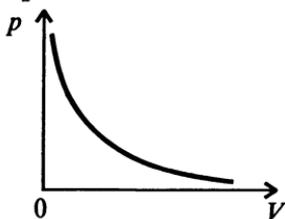


Рис. 1.7

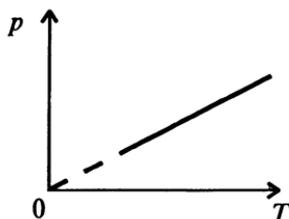


Рис. 1.8

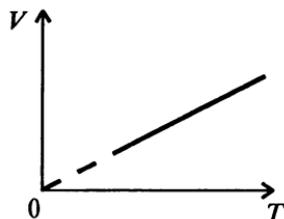


Рис. 1.9

Постоянная в этом уравнении определяется экспериментально. Для 1 моль газа она оказалась равной:

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (1.7)$$

Эту величину называют *молярной газовой постоянной*.

Напомним, что в молях в СИ выражают количество вещества. Один моль – это количество вещества, в котором содержится столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в углероде массой 0,012 кг.

Отсюда следует, что в одном моле любого вещества содержится одно и то же число атомов или молекул. Это число называется *постоянной Авогадро* (обозначается  $N_A$ ).

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Из уравнения Клапейрона следует, что объем моля для всех газов один и тот же и равен (в одинаковых условиях):

$$V_m = \frac{RT}{p}.$$

Беря нормальные условия ( $p = 1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ), получаем молярный объем:

$$V_m = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Кроме того, очевидно, что концентрация молекул

$$n = \frac{N}{V}$$

всех газов при одинаковых условиях одна и та же. В частности, при нормальных условиях она равна:

$$n_0 = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

Для произвольной массы газа  $m$  постоянная в уравнении (1.6) равна газовой постоянной  $R$ , умноженной на число молей газа  $\nu$ :

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT, \quad (1.8)$$

где  $M$  – молярная масса вещества.

Уравнение (1.8) было получено Д.И. Менделеевым и называется **уравнением Клапейрона–Менделеева**.

Уравнение (1.8), полученное в результате анализа и обобщения опытных данных, является типичным термодинамическим урав-

**Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907)**, русский химик, физик, общественный деятель. В 1869 г. открыл фундаментальный закон природы – периодический закон химических элементов, создал периодическую таблицу химических элементов. Предсказал существование критической температуры. Нашел общее уравнение состояния идеального газа. Известен работами в области метрологии, выдвинул идею подземной газификации угля.



нением: оно связывает макроскопические параметры системы (газа), не объясняя причин такой связи, но и не требуя никаких представлений о внутреннем строении системы. Уравнение относится к равновесным состояниям газа, когда его параметры во всем объеме и все время одни и те же.

Практически реализовать такие условия очень трудно. Поэтому уравнение Клапейрона–Менделеева описывает свойства некоторой модели газа, являющейся предельным случаем для реальных газов. Газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона–Менделеева во всем диапазоне изменения температуры и давления, называется *идеальным*. Таким образом, идеальный газ можно считать моделью, применяемой для описания реальных газов. Метод моделирования широко применяется в физике.

## 1.4. Теплота и работа. Теплоемкость

О свойствах макросистемы можно судить по характеру ее обмена энергией с окружением. В процессе такого обмена могут изменяться все параметры макросистемы, например для газа: масса, температура, объем и давление. Сначала рассмотрим случай, при котором обмен частицами между макросистемой и окружением не происходит, т.е. масса системы остается в процессе взаимодействия постоянной.

В зависимости от формы передачи энергии взаимодействия делятся на тепловые и адиабатические. *Тепловым взаимодействием* называют такое взаимодействие, при котором обмен энергией между системой и окружением осуществляется благодаря теплопередаче без совершения макроскопической работы. Механизмами теплопередачи могут быть теплопроводность, излучение, конвекция.

*Адиабатическим взаимодействием* называют обмен энергией между системой и окружением благодаря совершению макроскопической работы. Макроскопическая работа совершается при из-

менении внешних параметров, характеризующих состояние системы, например объема, и не связана с явлениями теплопередачи.

Физическая величина, равная энергии, которой системы обмениваются при тепловом взаимодействии, называется *количеством теплоты*  $dQ$ .

Количество теплоты, передаваемое системе, считается положительным:  $dQ > 0$ , передаваемое окружению, – отрицательным:  $dQ < 0$ .

Физическая величина, равная энергии, которой макросистемы обмениваются при адиабатическом взаимодействии, называется *работой*  $dA$ . Работа считается положительной, если она совершается системой:  $dA > 0$ , и отрицательной, если совершается окружением над системой:  $dA < 0$ .

По определению, количество теплоты и работа характеризуют процесс взаимодействия между системами, и поэтому они могут характеризовать не состояние систем, а лишь его изменение. В общем случае изменение внутренней энергии  $dE$  может происходить за счет передачи количества теплоты  $dQ$  и совершения работы  $dA$ . По закону сохранения энергии должно выполняться равенство

$$dE = dQ - dA, \text{ или } dQ = dE + dA. \quad (1.9)$$

Выразим величину  $dA$  для газа. Допустим, что макросистема представляет собой 1 моль разреженного газа в цилиндре под поршнем, способным перемещаться без трения. На поршень действует внешняя сила  $\vec{F}_1$ , по модулю равная  $pS$  ( $S$  – площадь поршня). Эта сила уравнивает силу давления газа  $\vec{F}$  ( $\vec{F}_1 = -\vec{F}$ ).

Если температура газа возросла на  $dT$ , то увеличилось и давление газа (на  $dp$ ); поршень пришел в движение, пусть он поднялся на высоту  $dh$ . Тогда работа, совершенная газом, составит:

$$dA = (p + dp)Sdh = pdV + dpdV.$$

Второе слагаемое – величина второго порядка малости, и ее можно не принимать во внимание.

Итак

$$dQ = dE + pdV. \quad (1.10)$$

Температура системы в процессе обмена энергией  $dQ$  с другими телами может измениться на величину  $dT$ , зависящую от физических свойств системы и от характера процесса взаимодействия. Отношение  $dQ$  к  $dT$  для тела массой  $m$  при некоторых условиях

теплообмена принято называть *теплоемкостью* тела (при этих условиях)  $C$ , т.е.

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1.11)$$

Если во взаимодействии участвует тело единичной массы, то говорят об *удельной теплоемкости*  $c$ , если 1 моль вещества – о *молярной теплоемкости* тела  $C_m$ . Мы будем пользоваться почти исключительно молярной теплоемкостью, поэтому индекс « $m$ » писать не будем.

Если в процессе теплообмена объем тела не изменяется, то говорят о теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ , при неизменном давлении – о теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ .

Из соотношения (1.9) следует, что  $C_V = \frac{dE}{dT}$ , поэтому  $dE = C_V dT$  при  $V = \text{const}$ .

Для разреженных газов из уравнения (1.8) имеем:

$$pdV = RdT - Vdp.$$

Поэтому в общем случае

$$C = C_V + R - V \frac{dp}{dT}.$$

Если давление не меняется (но тогда меняется объем, так как нельзя изменять один параметр, не воздействуя на все другие или часть их), то молярная теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = C_V + R. \quad (1.12)$$

Соотношение (1.12) называется **законом Майера**.

Рассмотрим несколько примеров взаимодействия между реальными физическими системами.

1. Пусть газ находится в цилиндрическом сосуде с поршнем под действием силы  $\vec{F}$  (рис. 1.10) в равновесном состоянии. Стенки сосуда и поршня будем считать адиабатическими, т.е. не проводящими теплоту. Если теперь увеличить силу, приложенную к поршню, то равновесие нарушится, поршень начнет двигаться. Непосредственно под поршнем давление сразу увеличится, и слой газа, прилегающего к нему, нагреется, так как при отражении молекул от движущегося поршня их импульс несколько увеличится. Состояние станет неравновесным. Если изменение давления очень ма-

ло, то постепенно давление и температура будут выравниваться, движение поршня замедлится. Из начального состояния ( $p_1, V_1, T_1$ ) газ постепенно придет в другое равновесное состояние ( $p, V, T$ ), так как энергия, соответствующая работе сжатия, перейдет в энергию беспорядочного движения молекул.

Если изменять силу чрезвычайно медленно (теоретически – бесконечно медленно), то нарушения равновесия будут очень малы и смогут успевать выравниваться. Тогда с достаточной степенью точности можно считать, что газ проходит через непрерывный ряд равновесных состояний, что, конечно, облегчает анализ процесса.

2. Рассмотрим систему (газ или жидкость), которая может обмениваться энергией с другой системой при помощи механизма, изображенного на рисунке 1.11. Нить, которая выходит из сосуда с адиабатическими стенками, тоже будем считать не проводящей теплоту.

За счет уменьшения потенциальной энергии опускающейся гири приходит в движение вертушка, приводящая в движение слои воды. Из-за внутреннего трения вода постепенно нагревается. Вертушка, соединенная с каким-либо механизмом, может при этом совершать внешнюю работу.

В этом примере за счет изменения потенциальной энергии опускающегося груза совершается механическая работа (вертушкой) и одновременно происходит теплообмен между вертушкой и водой.

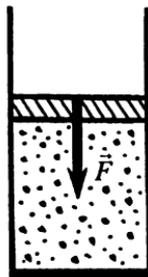


Рис. 1.10

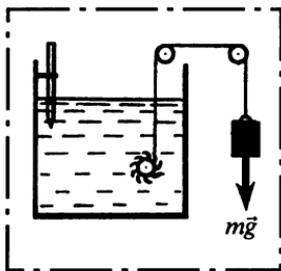


Рис. 1.11

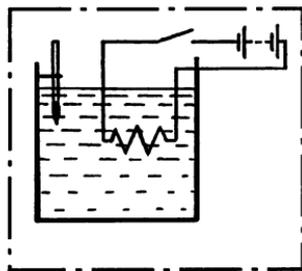


Рис. 1.12

3. Рассмотрим участок цепи, представляющий собой проводник с током, заключенный в адиабатическую оболочку (рис. 1.12). Теплопередачей по самому проводнику пренебрежем. Тогда энер-

гия проводника будет изменяться за счет работы электрических сил. Взаимодействие между системами здесь происходит за счет совершения работы по упорядоченному перемещению зарядов электрическим полем.

В то же время жидкость, окружающая проводник, будет нагреваться за счет теплообмена.

4. Если два сосуда с газами, имеющими разные температуры  $T_1$  и  $T_2$ , привести в тепловой контакт, то они будут обмениваться энергией, пока их температуры не сравняются.

5. Земля каждую секунду получает от Солнца энергию в виде излучения в количестве  $1,73 \cdot 10^{17}$  Дж. Эта энергия – основной источник всех процессов, происходящих на Земле, включая жизнь. Так как получение этой энергии не связано с совершением макроскопической работы, мы ее относим тоже к теплоте.

## 1.5. Измерение температуры

Измерить температуру какого-нибудь тела – значит сравнить ее с температурой эталона. Естественно за эталон выбрать идеальный газ, так как температура такого газа в соответствии с его уравнением состояния легко определяется через макропараметры, такие, как объем или давление. Причем если одна из этих величин фиксируется, то другая для данной массы газа изменяется линейно с изменением температуры  $T$ . Для того чтобы температуры двух тел, исследуемого и эталонного, стали равными, необходимо привести их в тепловое равновесие.

До тех пор, пока не была ясна связь температуры со средней кинетической энергией поступательного движения молекул идеального газа, шкала температур выбиралась с определенной степенью произвола. Отсюда – исторически сложившееся обилие температурных шкал (Цельсия, Реомюра, Фаренгейта), часть которых теперь уже не применяется.

Понимание температуры как меры энергии беспорядочного движения молекул позволило ввести абсолютную температуру  $T$  и соответственно шкалу абсолютной температуры. Как отмечалось ранее, за единицу температуры в такой шкале принят кельвин (К), который совпадает с градусом Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ). Нуль абсолютной температуры соответствует  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .

Создание хороших термометров и измерение температуры, особенно в широком диапазоне ее изменения, – задачи не простые.

Эталоном современной термометрии является *газовый* термометр постоянного объема. Устройство газового термометра показано на рисунке 1.13. Термометрическим телом, т.е. телом, характеристики которого зависят от температуры, здесь служит газ,

заклученный в сосуде 1. В этот сосуд газ (обычно это гелий или азот) поступает через краны  $K_1$  и  $K_2$ , капилляр  $K$  и отсекается от резервуара, откуда поступает, ртутным затвором. Ртутный затвор представляет собой открытый сосуд 2 со ртутью, который гибким шлангом сообщается с трубками, снабженными кранами  $K_1$  и  $K_2$ . Когда сосуд 2 опущен достаточно низко, то при открытых кранах  $K_1$  и  $K_2$  газ может поступать в сосуд 1. После заполнения его необходимым количеством газа кран  $K_2$  закрывают, а сосуд 2 поднимают; ртуть заполняет трубки с кранами и отсекает газ в сосуде 1 от резервуара, после чего кран  $K_1$  тоже закрывают.

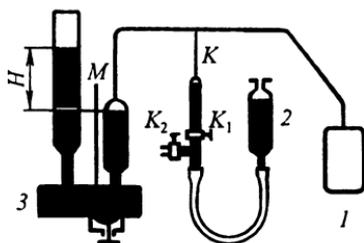


Рис. 1.13

Измерение температуры производится косвенно по изменению давления газа в сосуде 1 при постоянном объеме. Как видно из рисунка, сосуд 1 капилляром  $K$  соединяется с ртутным манометром  $M$ . Постоянство объема газа обеспечивается постоянным уровнем ртути в правом колене манометра, что достигается подачей ртути из сосуда 3. Давление регистрируется по разности уровней ртути в левом и правом коленах манометра. Температуру в кельвинах находят по формуле

$$T = 273,15 \frac{p}{p_0}$$

(здесь  $p_0$  – давление газа при 273,15 К,  $p$  – давление, измеренное в эксперименте). С помощью газовых термометров температуру измеряют в широком интервале от 4 до 1000 К. Газовые термометры используются обычно как первичные приборы, по которым градуируют вторичные термометры, применяемые непосредственно в экспериментах. Из вторичных термометров наибольшее распространение получили жидкостные термометры, термометры сопротивления и термоэлементы.

В жидкостных термометрах термометрическим телом, как правило, является ртуть или этиловый спирт. Ртутный термометр представляет собой сферический или цилиндрический стеклянный резервуар, к которому припаян тонкий капилляр из стекла того же сорта. Отсчет температуры производится по шкале, прикрепленной к капилляру (рис. 1.14). Обычно жидкостные термометры применяются в диапазоне

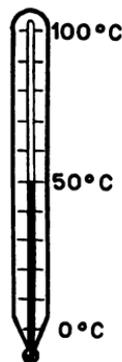


Рис. 1.14

температур от 125 до 900 К. Нижняя граница измеряемых температур определяется свойствами жидкости, верхняя – свойствами стекла капилляра.

В термометрах *сопротивления* термометрическим телом является металл или полупроводник, сопротивление которого изменяется с температурой. Изменение сопротивления с температурой измеряют при помощи мостовых схем (рис. 1.15). Термометры сопротивления из металлов применяются в интервале температур от 70 до 1300 К, из полупроводников (термисторы) – в интервале от 150 до 400 К, а углеродистые – до температур жидкого гелия.

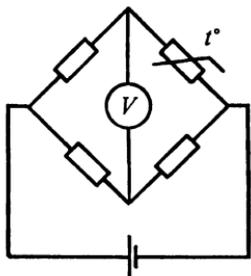


Рис. 1.15

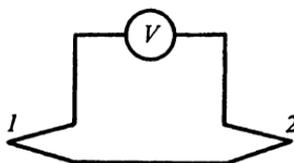


Рис. 1.16

Широкое распространение в температурных измерениях получили термометры на основе *термопар*. Термометрическим телом здесь служат два спая разнородных металлов. Если два проводника соединить по схеме рисунка 1.16, то вольтметр в цепи будет регистрировать напряжение, значение которого пропорционально разности температур спаев 1 и 2. Если температуру одного из спаев поддерживать постоянной, то показания вольтметра будут зависеть только от температуры второго спаев. Такие термометры особенно удобно применять в области высоких температур порядка 700 ... 2300 К.

## Глава 2

# ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

### 2.1. Молекулярно-кинетическая модель идеального газа

Молекулярно-кинетические представления о внутреннем строении вещества позволяют изучать характерные свойства макросистемы с помощью таких моделей, которые успешно объясняют многие физические явления и эксперименты. Рассмотрим на примере разреженных газов один из методов описания макросистем.

Согласно молекулярно-кинетической теории газ состоит из громадного числа молекул ( $\approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ), находящихся в состоянии непрерывного движения и взаимодействующих между собой. Эксперимент показывает, что газ, первоначально занимавший часть объема какого-либо сосуда, предоставленный самому себе, со временем занимает весь этот объем. Средняя плотность молекул по всему объему устанавливается одинаковой, давление на стенки сосуда также выравнивается. Температура газа одинакова при этом во всех точках пространства, занимаемого газом, и не меняется во времени. По определению, данному ранее, такое состояние газа является равновесным. Механизмом, приводящим газ в состояние равновесия, является взаимодействие молекул в моменты столкновений, при которых они обмениваются импульсами и энергиями. В остальные моменты времени молекулы столь далеко находятся друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь и считать потенциальную энергию взаимодействия намного меньше средней кинетической энергии молекул. Предположим также, что размеры молекул малы по сравнению со средним расстоянием между ними и что при их столкновениях они ведут себя как бесструктурные частицы, т.е. их можно считать материальными точками. Газ, молекулы которого удовлетворяют вышеуказанным свойствам, называют *идеальным газом*. Понятие «идеальный газ» часто применяют в широком смысле, понимая под ним любую макросистему, для микрочастиц которой справедливы энергетические соотношения разреженного газа. При та-

ком употреблении понятие «идеальный газ» может описывать свойства совокупности частиц различной природы: фотонов, электронов, фононов и т.д.<sup>1</sup>

Из сказанного ясно, что внутренняя энергия идеального газа есть сумма кинетических энергий всех молекул.

Для изучения свойств идеального газа в состоянии равновесия требуется найти подходящий способ математического описания такой системы. Из-за огромного числа частиц описание идеального газа методом динамических уравнений встречает большие трудности. Во-первых, представляется нереальным решение системы из  $10^{25}$  дифференциальных уравнений, описывающих движение каждой частицы микросистемы. Во-вторых, задание начальных условий для  $10^{25}$  уравнений есть также невыполнимая задача, от решения которой приходится отказаться. Причем высказанные соображения остаются справедливыми как в классическом, так и в квантовомеханическом приближениях описания движения отдельных молекул.

Интересно, что выход из создавшейся ситуации связан как раз с наличием в макросистеме огромного числа молекул, совместное движение которых приводит к статистическим закономерностям, характеризующим свойства макросистемы в равновесных условиях. Основой статистического метода описания служит теория вероятности, фундаментальными понятиями которой являются случайные события, случайная величина, среднее значение случайной величины, функция распределения, дисперсия и другие.

Так, например, случайным событием при описании идеального газа является нахождение одной из молекул в элементарном объеме  $dV$ , случайными величинами: значение скорости молекулы в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ , значение проекции скорости на ось  $Ox$  в диапазоне от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ , число молекул в объеме  $dV$  и другие. Далее мы подробно рассмотрим методы вычисления вероятности различных событий и их применение. Сейчас же из тривиальных соображений, связанных с равенством средних значений энергий каждой из молекул и равноправности отдельных направлений в пространстве, выведем уравнение состояния идеального газа, используя модельные представления молекулярно-кинетической теории.

## **2.2. Уравнение состояния идеального газа. Внутренняя энергия идеального газа**

Молекулы идеального газа, заключенного в сосуде объемом  $V$ , взаимодействуя со стенками, передают им импульс. Изменение

---

<sup>1</sup> В дальнейшем мы будем применять это понятие как в узком, так и в широком смысле, что будет ясно из контекста

импульса тела за единицу времени определяет силу, действующую на это тело. Выделим на стенке элемент малой площади  $dS$ . На эту площадку за время  $dt$  попадает какое-то число частиц, имеющих всевозможные скорости. Поэтому сила давления на такую площадку будет меняться во времени очень быстро и совершенно беспорядочно. Броуновское движение (см. § 2.9) есть как раз проявление такого изменения силы давления на различные участки поверхности малой частицы, помещенной в газ. Но для большой площадки эти изменения делаются незаметными – сила давления усредняется и оказывается постоянной.

Так как реальные манометры не могут зафиксировать очень быстрые изменения давления, то они регистрируют как раз среднее давление, характеризующее состояние идеального газа наряду с температурой, плотностью и объемом.

Рассмотрим вывод уравнения состояния на примере идеального газа. Для определенности будем считать, что 1 моль идеального газа находится в сосуде, имеющем форму куба с ребром  $a$ . Определим давление на одну из граней куба, например перпендикулярную оси  $OX$  (рис. 2.1). Каждая молекула, упруго ударяясь о стенку куба, передает ей импульс, проекция которого на ось  $OX$  равна  $2mv_x$ . Время между двумя последовательными соударениями

равно:  $t = \frac{2a}{v_x}$ . За единицу времени молекула  $\frac{v_x}{2a}$  раз ударяется в правую стенку куба. Суммарный импульс, переданный стенке за единицу времени одной молекулой, будет равен  $\frac{m}{a}v_x^2$ .

Средний импульс, который и определяет силу давления на стенку, будет определяться средним значением  $\overline{v_x^2}$ , т.е. будет равен

$$\frac{m}{a}\overline{v_x^2}.$$

Для каждой молекулы справедливо выражение для квадрата мгновенной скорости:

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2.$$

Из-за равноправности всех направлений (в равновесном состоянии)

$\overline{v_{ix}^2} = \overline{v_{iy}^2} = \overline{v_{iz}^2} = \frac{1}{3}\overline{v_i^2}$ , поэтому для сред-

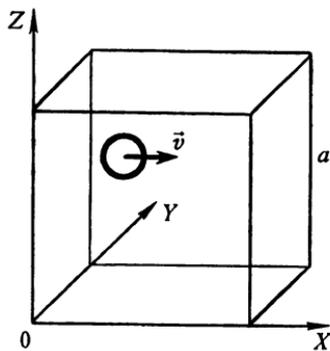


Рис. 2.1

него импульса получим выражение  $\frac{mv_i^2}{3a}$ .

Так как в сосуде находится  $N$  молекул и каждая из них ударяется в стенку, то сила, действующая на стенку (или импульс, полученный стенкой в единицу времени вследствие взаимодействия со всеми молекулами газа), равна:

$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{3a} = \frac{mv^2}{3a} N,$$

где  $\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$ ;  $\sqrt{\overline{v^2}} = v_{\text{ср. кв}}$  – называется *средней квадратичной скоростью* молекул газа.

Разделив  $F_x$  на площадь стенки  $a^2$ , получим выражение для давления:

$$p = N \frac{mv^2}{3V}$$

(здесь мы заменили  $a^3$  на  $V$  – объем куба).

Далее, так как

$$N \frac{mv^2}{2} = E$$

есть полная кинетическая энергия беспорядочного движения частиц газа, или его внутренняя энергия, то давление можно выразить через энергию:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}, \quad (2.2)$$

т.е. давление на стенку для идеального газа равно  $2/3$  от значения плотности внутренней энергии. Уравнение (2.2) иногда называют **основным уравнением кинетической теории идеального газа**.

Считая, что наша модель описывает разреженный газ, уравнением состояния которого является уравнение Клапейрона–Менделеева, можно выразить внутреннюю энергию как функцию температуры:

$$E = \frac{3}{2} RT. \quad (2.3)$$

**Больцман Людвиг (1844–1906)**, австрийский физик. Известен работами в области кинетической теории газов, термодинамики и теории излучения. Получил выражение для энтропии физической системы как функции вероятности ее состояния, доказал статистический характер второго начала термодинамики, сформулировал эргодическую гипотезу, вывел основное кинетическое уравнение газов на основе статистических представлений, получил закон распределения молекул по энергиям в равновесном состоянии, вывел закон теплового излучения о пропорциональности энергии излучения абсолютно черного тела четвертой степени его температуры.



Для средней энергии одной частицы  $\bar{\epsilon}$  находим:

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T. \quad (2.4)$$

Но  $N$  – число частиц в 1 моль (постоянная Авогадро):

$$N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (моль)}^{-1}.$$

Постоянная величина

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (2.5)$$

называется *постоянной Больцмана*; она определяет среднюю кинетическую энергию одной частицы как функции температуры:

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT. \quad (2.6)$$

Из уравнения (2.4) следует, что при абсолютном нуле скорость молекул должна обратиться в нуль. Но это утверждение ошибочно. Из соотношения неопределенностей (см. «Оптику и атомную физику», § 10.2) следует, что при стремлении скорости (и импульса  $p_x = mv_x$ ) к нулю неопределенность координаты  $x$  стремится к бесконечности, что физически неверно, так как эта неопределенность не превосходит размеров сосуда, содержащего газ. Следовательно, при приближении к абсолютному нулю модель идеального газа неприменима. Оказывается, что при  $T = 0$  все вещества переходят в твердое состояние, а их частицы совершают «нулевые колебания». По ряду причин абсолютный нуль принципиально недостижим. В настоящее время наименьшая достигнутая темпера-

тура близка к  $10^{-6}$  К. Замечательно, что средняя кинетическая энергия движения молекул не зависит от природы газа, а зависит только от его температуры.

Выражение (2.2) для давления газа удобно представить в таком виде:

$$p = \frac{2 E}{3 V} = \frac{kNT}{V} = knT, \quad (2.7)$$

где  $n = N/V$  – концентрация частиц.

Из соотношения (2.7) сразу следует известный закон Дальтона: давление смеси газов равно сумме парциальных давлений его компонент:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n.$$

### **2.3. Распределение энергии хаотического движения молекул газа по степеням свободы в равновесном состоянии. Теплоемкость газов**

Молекулы идеального газа рассматриваются как точки, не взаимодействующие друг с другом, поэтому внутренняя энергия газа при их беспорядочном движении исчерпывается кинетической энергией. Средняя кинетическая энергия молекулы, как мы видели, равна  $3/2 kT$ .

Так как ни одна из поступательных степеней свободы не обладает какими-либо преимуществами перед другими, средняя энергия, приходящаяся на каждую поступательную степень свободы, равна  $1/2 kT$ .

Если рассматривать газ, в котором нельзя пренебрегать размерами молекул, то нужно считаться с тем, что момент инерции молекулы отличен от нуля, и при ее движении следует учитывать кинетическую энергию не только поступательного движения, но и вращательного. Максвелл принял, что среднее значение энергии, приходящейся на одну степень свободы вращательного движения, также равно  $1/2 kT$ . Более того, по Максвеллу, всякий раз, когда энергия характеризуется квадратичной функцией координаты или скорости молекулы, значение средней энергии равно  $1/2 kT$ . Поэтому если энергия, приходящаяся на одну степень свободы, определяется суммой кинетической и потенциальной энергий, вклад в среднюю энергию такой степени свободы равен  $kT$ .

Так, например, если молекула может совершать гармонические колебания, то на каждый тип возможных колебаний приходится средняя энергия, равная  $kT$ .

Таким образом, если молекула обладает поступательными степенями свободы, вращательными степенями свободы и колебательными степенями свободы, то средняя энергия молекул равна:

$$E = \frac{1}{2} kT(n_n + n_v + 2n_k), \quad (2,8)$$

где  $n_n$ ,  $n_v$  и  $n_k$  – число соответствующих степеней свободы.

Впоследствии выяснилось, что все сказанное о средней энергии, приходящейся на различные степени свободы, справедливо только для классического приближения, когда энергия молекулы меняется непрерывно. Принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы нарушается, если начинает проявляться квантовомеханическая природа микрообъектов (разумеется, Максвелл о ней ничего не знал). Это нарушение имеет место для вращательных и колебательных степеней свободы в случае достаточно высокой частоты колебаний (превышающей  $10^{13}$  ...  $10^{14}$  Гц), а также при движении микрочастиц в малом пространстве (например, внутри атома, между узлами кристаллической решетки твердого тела) и при очень низких температурах.

В классическом приближении, пользуясь теоремой о равномерном распределении энергии, легко найти теплоемкость идеального газа. В зависимости от условий, при которых газу передается количество теплоты  $dQ$ , его теплоемкость будет различной. Если изменение температуры, например нагревание, происходит при постоянном объеме, то подведенное количество теплоты в этом случае идет только на изменение внутренней энергии газа:

$$dQ = dE.$$

При этом молярная теплоемкость

$$C_V = N_A \frac{k}{2} (n_n + n_v + 2n_k) = \frac{R}{2} (n_n + n_v + 2n_k). \quad (2,9)$$

Если молекула обладает только тремя поступательными степенями свободы, то

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (2,10)$$

т.е. молярная теплоемкость одноатомного газа не зависит от температуры.

Для жесткой двухатомной молекулы, которую можно уподобить микроскопической гантели, следует учесть три вращатель-

Планк Макс (1858–1947), немецкий физик, основоположник квантовой теории поля. В 1900 г. ввел понятие о квантах поля электромагнитного излучения, вывел закон распределения энергии в спектре излучения абсолютно черного тела. Ввел фундаментальную физическую константу – постоянную Планка. За работы в области квантовой теории присуждена Нобелевская премия (1918 г.). Вывел уравнение релятивистской динамики, получил выражение для энергии и импульса электрона. Дал общий вывод законов химического равновесия в газах и разбавленных растворах.



ные степени свободы. На каждую из этих степеней (по классическим представлениям) должна приходиться энергия

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} kT,$$

здесь  $I$  – момент инерции относительно одной из главных осей,  $\omega$  – угловая скорость вращения.

Так как момент инерции относительно оси, проходящей вдоль оси гантели, очень мал (по сравнению с другими моментами), то угловая скорость вращения вокруг этой оси очень велика. Поэтому следует ожидать, что молярная теплоемкость двухатомного газа будет равна:

$$C_V = \frac{R}{2}(3 + 3) = 3R = 25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Однако опыт показал, что в определенном интервале температур эта теплоемкость составляет всего  $5/2R$ , т.е. степень свободы, соответствующая большей скорости вращения, не проявляется. При низких температурах молярная теплоемкость уменьшается до  $3/2R$ , а при высоких становится больше  $3R$ . Последнее обстоятельство можно приписать нестрогости нашего допущения о жесткости молекулы: вообще говоря, следует допустить возможность колебаний атомов вдоль оси молекулы, чему будет отвечать дополнительная степень свободы.

Многоатомные молекулы должны обладать тремя поступательными степенями свободы, тремя вращательными и несколькими (их число зависит от структуры молекулы) колебательными, так что молярная теплоемкость многоатомной молекулы должна быть больше  $3R$ .

Опыт показал, что молярная теплоемкость при высоких температурах превосходит  $3R$ , при некоторых средних близка к  $3R$ , при дальнейшем понижении температуры уменьшается до  $3/2R$ .

В этой зависимости теплоемкости от температуры проявляются квантовомеханические свойства молекул – энергия вращательного и колебательного движения у них меняется скачками на величину

$$\Delta E = h\nu,$$

где  $\nu$  – частота вращения (или колебания),  $h$  – постоянная Планка.

Так как получить такой прирост энергии молекула может лишь при соударении с другой, движущейся с большей поступательной скоростью, то при низких температурах колебания и вращения не происходят (соответствующие степени свободы «вымораживаются»). При более высокой температуре средняя энергия, приходящаяся на каждую из этих степеней, зависит от соотношения между  $h\nu$  и  $kT$ . Для колебательных степеней средняя энергия равна

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1} < kT$$

и достигает  $kT$  при больших температурах. Действительно, разлагая показательную функцию в ряд по степеням  $h\nu/kT$ , при  $h\nu \ll kT$  находим:

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT.$$

В табл. 2.1 приведены значения молярной теплоемкости  $C_V$  для некоторых газов при разных температурах.

Таблица 2.1

T, К	Газ					
	He	Ar	H <sub>2</sub>	CO	CHCl <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
C <sub>V</sub> , Дж/(моль·К)						
2300	12,6	12,4	27	–	–	–
1000	12,6	12,4	23	21,5	–	40,5
300	12,6	12,4	20	20,6	63	31,6
48	12,6	12,4	12,4	–	–	–

## 2.4. Основные сведения по теории вероятностей

При изучении физических свойств макросистем, состоящих из громадного числа частиц, невозможно следить за поведением каждой из них. И тем не менее можно получить ценные сведения о макросистеме, применяя методы статистической физики, основанные на теории вероятностей.

Для читателей, не знакомых с этой теорией, ниже приводятся основные сведения и формулы теории вероятностей, встречающиеся в тексте данной книги.

Вообразим идеально правильную игральную кость, на гранях которой написаны цифры 1, 2, ..., 6. Если при помощи какого-либо механизма бросать кость большое число раз, то можно убедиться, что любая из этих цифр появляется одинаково часто – в среднем один раз из шести. Это утверждение тем точнее, чем больше совершено бросаний. Заметим, что при бросании возможно только шесть взаимоисключающих друг друга событий – появление одной из шести цифр.

Таким образом, хотя результат каждого бросания непредсказуем, но при большом числе бросаний можно сделать вполне определенные заключения, а именно:

1. Из соображений симметрии ясно, что шансы выпадения любой цифры одинаковы – эти события равновероятны.

2. При очень большом числе бросаний ( $N$ ) число появлений любой цифры ( $N_1$ ) одинаково и равно  $1/6$  общего числа бросаний.

3. Вероятностью  $P$  некоторого события называют величину

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N}. \quad (2.11)$$

Можно утверждать, что такая же частота появления любой цифры сохранится и при дальнейших опытах.

4. Если бы оказалось, что, например, цифра 2 выпадает чаще других, мы приписали бы это неидеальности кости. Из механических соображений мы предсказали бы, что центр масс кости лежит ближе к грани, противоположной грани с цифрой 2 (а не совпадает с геометрическим центром куба). Изучение этой игральной кости подтвердило бы наше заключение.

Пусть многочисленные опыты с макросистемой (состояние ее перед каждым опытом восстанавливается), допускающие  $k$  разных взаимоисключающих результатов, показали следующее: результат 1 получился  $N_1$  раз, результат 2 наблюдался  $N_2$  раз, ..., результат  $k$  соответственно  $N_k$  раз. Общее число испытаний равно:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots + N_k.$$

Разделив обе части равенства на  $N$ , получим:

$$1 = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots + P_k, \quad (2.12)$$

где  $P_i$  – вероятность  $i$ -го результата.

Это соотношение выражает простую мысль: сумма всех вероятностей равна единице, т.е. осуществление какого-то результата при каждом испытании вполне достоверно.

Отсюда же следует, что вероятность сложного события, состоящего из двух взаимоисключающих друг друга событий, равна сумме вероятностей этих событий (теорема сложения вероятностей).

Например, вероятность выпадения любой из двух цифр при бросании кости равна  $1/3$ .

Сложнее обстоит дело при рассмотрении последовательных событий. Найдем, например, вероятность того, что при двукратном бросании кости выпадут последовательно цифры 2 и 3. Вероятность первого события равна  $1/6$ . Второе событие само по себе не зависит от первого, и его вероятность также есть  $1/6$ . Но так как должны произойти друг за другом именно эти события (а не другие возможные, например выпадение цифр 2 и 6), то вероятность осуществления интересующего нас события есть

$$P = P_1 P_2 = 1/36, \quad (2.13)$$

т.е. равна произведению вероятностей каждого из них. Заметим, что при двух последовательных бросаниях возможно всего 36 различных событий.

Выражения (2.12) и (2.13) легко обобщить на произвольное число последовательных событий.

Если некоторая случайная величина принимает дискретные значения  $x_n$  с вероятностью  $P_n$ , то ее среднее значение по определению равно:

$$\bar{x} = \sum_n P_n x_n. \quad (2.14)$$

Средние величины играют большую роль в молекулярной физике, так как именно они определяются во многих физических измерениях. Так обстоит дело при измерении давления, температуры, плотности и других величин.

Многие физические величины, например ряд внутренних параметров макросистем, являются функциями дискретных случайных величин  $f(x_n)$ . Их средние значения определяются выражением:

$$\overline{f(x_n)} = \sum_n f(x_n) P_n, \quad (2.15)$$

где  $P_n$  – вероятность того, что случайная величина  $x_n$  имеет  $n$ -е значение. Часто вероятность  $P_n$  как функцию  $n$  называют *распределением вероятностей*, или просто *распределением*.

Из выражения (2.15) следует важный результат: если  $f(x_n) = \varphi(x_n) + \psi(x_n)$ , то

$$\overline{\varphi(x_n) + \psi(x_n)} = \overline{\varphi(x_n)} + \overline{\psi(x_n)}, \quad (2.16)$$

т.е. среднее значение суммы функций равно сумме их средних значений.

В молекулярной физике нам придется встретиться с биномиальным распределением и распределением Пуассона, имеющими большое значение и в теории вероятностей.

Представим себе, что  $N$  молекул идеального газа находятся в равновесных условиях в объеме  $V$ . Определим вероятность того, что  $n$  молекул из  $N$  находятся в части объема  $\Delta V$ . При подсчете будем исходить из предположения о различимости молекул друг от друга, что позволяет каждой молекуле приписать свой номер. Из-за однородности условий вероятности  $p$  того, что любая молекула будет находиться в объеме  $\Delta V$ , очевидно равна

$$p = \frac{\Delta V}{V}.$$

Аналогично, вероятность  $q$  того, что молекула не будет находиться в выделенном объеме, равна

$$q = \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right).$$

Очевидно, что

$$p + q = 1,$$

т.е.  $p$  и  $q$  есть вероятности взаимоисключающих событий.

Событие, состоящее в том, что любые  $n$  молекул из  $N$  находятся в объеме  $\Delta V$ , является сложным. Оно реализуется при одновременном попадании произвольных  $n$  молекул в объем  $\Delta V$ . Оставшиеся  $(N - n)$  молекул попадают в объем  $(V - \Delta V)$ . Число таких событий при различных молекулах определяется числом сочетаний  $n$  из  $N$  и равно

$$C_n^N = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

С учетом закона для произведения вероятностей (2.13) интересующий нас закон распределения запишется в виде:

$$P_n = (\text{число способов выбора } n \text{ частиц из } N) \times \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n}, \quad (2.17)$$

или

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}.$$

Эта функция называется **биномиальным распределением** в связи с формулой разложения биннома:

$$(p+q)^N = \sum_{n=1}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (2.18)$$

Так как  $p + q = 1$ , то из формулы (2.18) следует, что

$$\sum_{n=1}^N P_n = 1.$$

Зная выражение для  $P_n$ , можно найти среднее значение числа молекул  $\bar{n}$  в объеме  $\Delta V$ . Оно определяется равенством

$$\bar{n} = Np = N \frac{\Delta V}{V}. \quad (2.19)$$

Если величина  $\Delta V$  намного меньше  $V$  и, следовательно,  $n \ll N$ , то комбинаторный множитель в выражении (2.17) можно приближенно представить в виде  $\frac{N^n}{n!}$ . Пренебрегая также величиной  $n$  по сравнению с  $N$  в показателе степени для  $q$ , выражение (2.17) можно записать в виде:

$$P_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{N\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^N,$$

или с учетом формулы (2.19):

$$P_n = \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N. \quad (2.20)$$

Так как  $N$  для макросистем велико, воспользуемся формулой для замечательного предела:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{N}\right)^N = e^{-x}. \quad (2.21)$$

Тогда для  $P_n$  получим выражение

$$P_n = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}. \quad (2.22)$$

Полученное распределение называется *распределением Пуассона*. Вид распределения Пуассона при  $\bar{n} = 50$  иллюстрирует рис. 2.2. Из рисунка видно, что распределение имеет острый максимум при  $n = \bar{n}$ .

Если состояние системы изменяется непрерывно, то говорить о вероятности состояния  $x$  не имеет смысла, так как число возможных состояний бесконечно велико. Но можно говорить о вероятности того, что система находится в состояниях, характеризующихся изменением случайной величины в интервале  $(x, x + dx)$ . Обозначим эту вероятность через  $d[P(x)]$ . Тогда  $d[P(x)] = f(x)dx$ , где  $f(x)$  называется *плотностью функции распределения вероятности* на рассматриваемом участке, или просто *функцией распределения*.

Аналогично, вероятность обнаружить частицу в элементе объема  $(x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz)$  равна:

$$d[P(x, y, z)] = f(x, y, z) dx dy dz, \quad (12.23)$$

а вероятность того, что частица находится в объеме  $V$ , есть

$$P(V) = \int f(x, y, z) dx dy dz \equiv 1, \quad (2.24)$$

что выражает так называемое *условие нормировки* для функции распределения.

Среднее значение непрерывно изменяющейся величины равно

$$\bar{x} = \int x f(x) dx. \quad (2.25)$$

Если рассматривается функция  $\varphi(x)$  случайной величины  $x$ , то ее среднее значение равно

$$\overline{\varphi(x)} = \int \varphi(x) f(x) dx.$$

Отклонение переменной  $x$  от ее среднего значения

$$\Delta x = x - \bar{x}$$

с равной вероятностью может быть положительным или отрицательным, поэтому

$$\overline{\Delta x} = 0$$

и не может характеризовать разброса значений  $x$ . Но квадрат этого отклонения всегда положителен и может дать сведения о разбросе величины  $x$ .

Среднее значение  $\overline{(\Delta x)^2}$  называется *дисперсией случайной величины*. Нетрудно найти, что  $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - (\bar{x})^2$ .

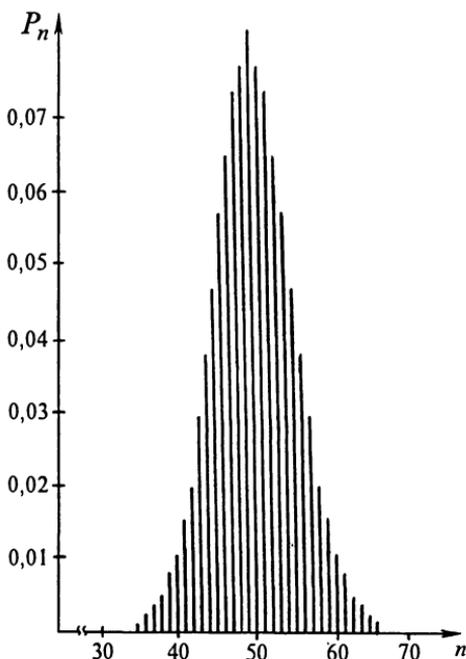


Рис. 2.2

Корень квадратный из дисперсии  $S = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$  называется *стандартным*, или *среднеквадратичным*, *отклонением* и применяется для количественного выражения флуктуаций физических параметров, характеризующих свойства макросистемы.

*Относительное стандартное отклонение*

$$\frac{S}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\overline{x^2} - (\bar{x})^2}}{\bar{x}}$$

применяется для описания относительных флуктуаций в макросистеме. Какие же состояния макросистем можно считать случайными? Как найти функцию плотности вероятности для физических величин, характеризующих макросистему? Как в макросистемах проявляются флуктуации случайных физических величин? Ответ на эти вопросы получим, рассмотрев поведение идеального газа.

## 2.5. Случайное и упорядоченное состояния идеального газа

Однородность и стационарность термодинамических величин столь же характеризуют признаки макросистем в равновесном состоянии, как и их релаксация к положению равновесия. Высокая устойчивость в поведении макросистем требует своего объяснения, так как с точки зрения законов механики ничто не мешает молекулам воздуха собраться, например, в одном из углов комнаты. Однако такое явление никогда не наблюдается. Для объяснения поведения макросистем в равновесном состоянии рассмотрим идеальный газ,  $N$  молекул которого двигаются в объеме  $V$ . Будем считать, что газ представляет собой изолированную систему. Каждая его молекула движется практически независимо от других и может с равной вероятностью находиться в любой части объема  $V$ . Если мысленно разделить объем на две равные части – правую и левую, – то можно утверждать, что молекула одинаково часто, или, что то же самое, с одинаковой вероятностью  $P = 0,5$ , может находиться слева или справа от перегородки. Такое утверждение априорно, так как проверить его непосредственным образом не представляется возможным. О его справедливости можно утверждать, только сравнивая выводы теории, построенной на этом предположении, с результатами экспериментов.

Можно предположить, что положение молекулы внутри объема относительно перегородки влияет на значение макропараметров. Действительно, от числа молекул, находящихся справа или слева от перегородки, будут, например, зависеть такие величины, как давление газа, его плотность в соответствующих элементах объема. Другими словами, макровеличины каким-то образом зависят от возможного расположения молекул внутри объема, в данном случае относительно перегородки, разделяющей объем на две равные части. Такие возможные расположения молекул, имеющие одинаковую вероятность, в дальнейшем будем называть *микросостояниями* систем и обозначать их число буквой  $\Phi$ . Соответственно для одной молекулы число возможных расположений относительно перегородки равно двум и, по определению, число микросостояний для такой системы тоже равно двум.

Определим число микросостояний для системы из двух молекул. Так как молекулы движутся независимо друг от друга, то положение одной никак не влияет на положение другой. Тогда с каждым микросостоянием одной молекулы следует сопоставить возможные расположения другой. Общее число микросостояний в такой системе  $\Phi = 2 \cdot 2 = 4$ .

Рисунок 2.3 иллюстрирует возможные расположения двух молекул. Отметим очень важное обстоятельство: мы считаем, что молекулы различимы (их можно перенумеровать, как это сделано на рис. 2.3), так что два микросостояния, когда в каждой половине сосуда имеется по одной молекуле, но они меняются местами, считаются различными. Именно это представление характерно для статистической классической физики.



Рис. 2.3

Из рис. 2.3 видно, что число микросостояний, соответствующих одинаковым значениям макровеличин, различно. Так, например, максимальному и минимальному давлению слева от перегородки соответствует одно микросостояние, а одинаковому давлению слева и справа от перегородки – два микросостояния.

Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что для  $N$  молекул идеального газа общее число микросостояний равно  $2^N$ .

При этом имеется только одно микросостояние, при котором все молекулы сосредоточены, например, слева от перегородки. Считая, что все микросостояния реализуются с одинаковой вероятностью, приходим к выводу, что вероятность такого события, или, что то же самое, относительная частота появления такого события, равна

$$P_N = \frac{1}{2^N}. \quad (2.26)$$

При  $N = 10^{25}$  эта вероятность практически равна нулю.

Как следует из биномиального распределения, вероятность того, что  $n$  каких-либо молекул будет находиться в левой части объема, равна

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{1}{2^N}. \quad (2.27)$$

Отсюда видно, что число микросостояний, соответствующих определенному числу молекул  $n$  слева от перегородки, определяется комбинаторным множителем, т. е.

$$\Phi_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (2.28)$$

Величина  $\Phi_n$  как функция  $n$  имеет максимум при значении  $n = N/2$ , тем более узкий, чем больше  $N$ .

Состояние макросистемы, или просто макросостояние, осуществляемое относительно малым числом микросостояний, называется *упорядоченным*. Макросостояние, осуществляемое большим числом микросостояний, называется *беспорядочным*, или *случайным*.

При равенстве числа частиц слева и справа от перегородки давление газа и другие макровеличины будут одинаковыми в разных частях объема, что характерно для равновесного состояния.

Таким образом, с точки зрения молекулярно-кинетических представлений и статистической теории, равновесное состояние макросистемы представляет собой состояние, осуществляемое наибольшим числом равновероятных микросостояний, т. е. случайное состояние.

Проведенные рассуждения оставляют неудовлетворенность из-за условности в определении числа возможных микросостояний для молекулы идеального газа. Так как деление объема, занимаемого газом, на отдельные части физически ничем не обусловлено, неясно, как осуществлять подсчет действительного числа микросостояний в системе. Решение этой задачи можно получить с большей наглядностью при использовании квантовомеханических представлений о движении молекул в объеме  $V$ .

## 2.6. Число микросостояний как функция состояния макросистемы

Поведение атомов и молекул подчиняется законам квантовой механики. В частности, если молекула движется в ограниченном объеме пространства, то ее энергия и импульс могут принимать только некоторые, вполне определенные, значения, зависящие от размеров системы, в которой движется молекула, и от свойств самой молекулы.

При некоторых условиях разность между соседними допустимыми значениями энергии значительно меньше самих значений. Тогда можно считать, что энергия частиц может принимать практически непрерывные значения, что соответствует классическому приближению. Выясним, при каких обстоятельствах это возможно, например, для частицы, движущейся в одномерном «ящике» длиной  $L$ . Скорость  $v$  частиц, составляющих макросистемы, как правило, значительно меньше скорости света. Поэтому энергия  $\varepsilon$  и импульс  $p$  частицы связаны известным соотношением

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.29)$$

где  $m$  – масса покоя частицы.

Каждой микрочастице можно сопоставить волну де Бройля; связь между импульсом и длиной волны де Бройля  $\lambda$  задается соотношением

$$p = \frac{h}{\lambda},$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Частица может иметь только импульс, при котором на длине  $L$  укладывается целое число полуволн, т.е.  $L = n \frac{\lambda}{2}$ , где  $n = 1, 2, \dots$

Отсюда нетрудно получить выражение для  $p_n$  и  $\epsilon_n$ :

$$p_n = \frac{nh}{2L}, \quad (2.30)$$

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}. \quad (2.31)$$

Из соотношения (2.31) видно, что условие непрерывности энергии для частицы выполняется при больших  $n$ , т.е. когда длина волны де Бройля значительно меньше размеров «ящика». Если учесть, что в соответствии с квантовыми представлениями длина волны де Бройля определяет по порядку величины область локализации частицы в пространстве, то можно считать частицы в «ящике» при больших  $n$  отличными друг от друга.

Для частицы, движущейся в трехмерном объеме, соотношение между энергией и компонентами импульса  $p_x, p_y, p_z$  выглядит так:

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (2.32)$$

Для определенности будем считать, что движение происходит в объеме, имеющем форму куба с длиной ребра, равной  $L$ .

Как и в случае одномерного движения, каждая из проекций импульса частицы может принимать дискретные значения, пропорциональные  $\frac{h}{2L}$ :

$$p_x = n_1 \frac{h}{2L}; \quad p_y = n_2 \frac{h}{2L}; \quad p_z = n_3 \frac{h}{2L},$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – целые числа.

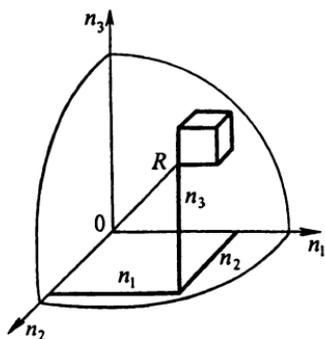


Рис. 2.4

Подставив эти значения в выражение (2.32), получим:

$$2m\varepsilon \left( \frac{2L}{h} \right)^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2. \quad (2.33)$$

Отсюда видно, что некоторому значению  $\varepsilon$  соответствует несколько комбинаций  $n_1, n_2, n_3$ . Будем считать, что тройка целых чисел  $(n_1, n_2, n_3)$  при некотором значении энергии  $\varepsilon$  определяет одно микросостояние частицы, обладающей этой энергией. Сколько же микросостояний  $d\Phi$  может иметь частица

в интервале энергий от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ ?

Эта трудная на первый взгляд задача решается сравнительно просто. Действительно, выражение (2.33) представляет не что иное, как уравнение сферической поверхности радиусом  $R = \frac{2L}{h} \sqrt{2m\varepsilon}$  в системе координат  $n_1, n_2, n_3$ . Объем единичного кубика в таком пространстве соответствует одному микросостоянию частицы (рис.2.4). Объем шара радиусом  $R$  будет численно равен числу состояний  $\Phi$ , энергия которых лежит в интервале от 0 до  $\varepsilon$ .

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi \frac{8L^3}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2} = C\varepsilon^{3/2}. \quad (2.34)$$

Искомое число микросостояний в интервале энергий  $(\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon)$  будет равно  $d\Phi = \Omega d\varepsilon$ , где  $\Omega$  – плотность числа микросостояний в единичном интервале энергий для одной частицы.

Отсюда

$$\Omega = \frac{d\Phi}{d\varepsilon} = \frac{32m\pi L^3}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2}, \quad (2.35)$$

т.е. является возрастающей функцией энергии  $\varepsilon$ . В дальнейшем это обстоятельство поможет нам понять многие особенности поведения макросистем.

Число микросостояний для  $n$  молекул вследствие независимости состояний отдельных молекул определится выражением

$$\Phi = \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 \dots \Phi_n = C^n \varepsilon_1^{3/2} \varepsilon_2^{3/2} \dots \varepsilon_n^{3/2} = C^n \prod \varepsilon_i^{3/2}, \quad (2.36)$$

где  $\varepsilon_i$  – энергия  $i$ -й молекулы.

Если система изолирована, то  $\varepsilon_i$  не могут быть произвольными; энергия отдельных молекул может изменяться только так, что  $\sum \varepsilon_i$  есть постоянная величина. Число микросостояний будет максимально, когда энергии отдельных молекул будут равны друг другу. Покажем это, предположив, что система состоит всего лишь из двух молекул, энергии которых  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  изменяются так, что их сумма остается постоянной и равной  $E$  ( $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E$ ). Тогда в соответствии с выражением (2.36) число микросостояний  $\Phi_2$  при некотором значении энергии первой молекулы  $\varepsilon_1$  будет определяться выражением

$$\Phi_2 = C^2 \varepsilon_1^{3/2} (E - \varepsilon_1)^{3/2}.$$

Найдем выражение для производной  $\Phi_2$  по  $\varepsilon_1$ :

$$\frac{d\Phi_2}{d\varepsilon_1} = \frac{3}{2} C^2 \left[ \varepsilon_1^{1/2} (E - \varepsilon_1)^{3/2} - \varepsilon_1^{3/2} (E - \varepsilon_1)^{1/2} \right] \quad (2.37)$$

Приравнявая (2.37) к нулю, определим, при каком значении  $\varepsilon_1$  число  $\Phi_2$  достигает максимума. Очевидно, максимум будет при значении  $\varepsilon_1 = E/2$ .

Методом математической индукции можно доказать, что число микросостояний  $\Phi$  для системы из  $n$  молекул достигает максимального значения при  $\varepsilon_i = E/n$ , где  $E$  – энергия всей системы.

Таким образом, большую часть времени система, состоящая из многих молекул, проводит в состоянии, которое характеризуется равным распределением энергии по всем молекулам. Эта энергия равна средней энергии молекулы  $\bar{\varepsilon}$  в равновесном состоянии. Возможно, конечно, что все молекулы передадут свою энергию одной, но такая ситуация столь маловероятна, что практически не наблюдается.

Принимая, что в случайном состоянии все молекулы в среднем имеют одну и ту же энергию  $\bar{\varepsilon} = E/n$ , определим плотность числа доступных состояний макросистемы как функции  $\bar{\varepsilon}$ :

$$\Omega = \frac{d\Phi}{d\varepsilon} = C^n \frac{3}{2} \bar{\varepsilon}^{3n/2-1}. \quad (2.38)$$

Так как  $n \gg 1$ , то можно принять, что

$$\Omega = C_1 \bar{\varepsilon}^{3n/2}, \quad (2.39)$$

т.е. является функцией, резко возрастающей с увеличением  $n$  и  $\bar{\varepsilon}$ .

Конечно, мы рассмотрели пример наиболее простой макросистемы, где можно не считаться с взаимодействием микрочастиц друг с другом, т.е. системы, в которой частицы далеки друг от друга и движутся практически независимо.

Зная выражение для  $\Omega$ , можно выразить число микросостояний  $\Delta\Phi$  в интервале внутренней энергии макросистем от  $E$  до  $E + \Delta E$  следующим образом:

$$\Delta\Phi = \text{const } E^{3n/2} \Delta E, \quad (2.40)$$

где  $E = n\bar{\epsilon}$ .

Из выражений (2.36) и (2.40) видно, что число микросостояний является функцией числа частиц, объема и внутренней энергии системы. Характеризуя внутренние свойства системы, эта величина является, так же как и внутренняя энергия, функцией состояния системы.

## 2.7. Энтропия – количественная мера беспорядка в макросистеме

Анализ равновесного состояния макросистемы на основе принципа равной вероятности доступных микросостояний позволяет ввести еще одну функцию состояния системы – количественную меру беспорядка в системе. Мысленно представим газ в некотором объеме  $V$ , состоящий из двух макросистем  $A$  и  $B$ . Энергия газа  $E$  равна сумме энергий системы  $A$  и системы  $B$ , т.е.  $E = E_A + E_B$ .

Вероятность  $\Delta P$  того, что система находится в таком состоянии, при котором энергия системы  $A$  равна  $E_A$ , а энергия системы  $B$   $E_B = E - E_A$  в силу принципа равной вероятности микросостояний, очевидно, равна:

$$\Delta P = \text{const } \Delta\Phi_A \Delta\Phi_B, \quad (2.41)$$

где  $\Delta\Phi_A$  – число микросостояний для системы  $A$ ,  $\Delta\Phi_B$  – число микросостояний для системы  $B$ , константа определяется условием нормировки вероятности  $P$ .

Проанализируем зависимость  $\Delta P$  от энергии  $E_A$ . На графике, приведенном на рис. 2.5, показана зависимость  $\Delta\Phi_A$ ,  $\Delta\Phi_B$  и  $\Delta\Phi = \Delta\Phi_A \Delta\Phi_B$  от  $E_A$ .

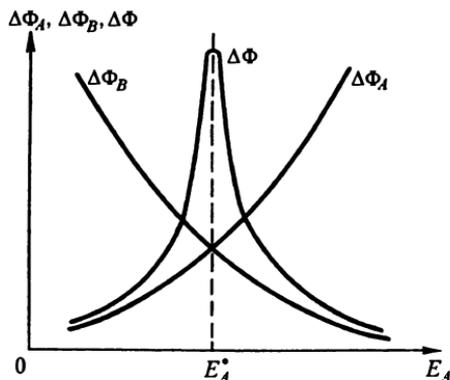


Рис. 2.5

Из рисунка видно, что число микросостояний для объединенной макросистемы достигает максимума при некотором значении  $E_A$ , равном  $E_A^*$ . Это состояние, очевидно, является равновесным. Условием максимума  $\Delta P$  как функции  $E_A$  является равенство нулю производной  $\Delta P$  по  $E_A$  при  $E_A = E_A^*$ .

Найдем эту производную:

$$\frac{d(\Delta P)}{dE_A} = \text{const} \left[ \frac{d(\Delta\Phi_A)}{dE_A} \Delta\Phi_B + \frac{d(\Delta\Phi_B)}{dE_A} \Delta\Phi_A \right]. \quad (2.42)$$

При  $E_A = E_A^*$  производная  $\frac{d(\Delta P)}{dE_A}$  равна нулю, т. е.

$$\left[ \frac{d(\Delta\Phi_A)}{dE_A} \Delta\Phi_B + \frac{d(\Delta\Phi_B)}{dE_A} \Delta\Phi_A \right]_{E_A=E_A^*} = 0. \quad (2.43)$$

Так как  $dE_A = -dE_B$ , выражение (2.43) можно переписать следующим образом:

$$\frac{d(\Delta\Phi_A)}{dE_A} \Delta\Phi_B = \frac{d(\Delta\Phi_B)}{dE_B} \Delta\Phi_A,$$

или после деления на  $\Delta\Phi$  левой и правой частей:

$$\frac{d(\Delta\Phi_A)}{dE_A} \frac{1}{\Delta\Phi_A} = \frac{d(\Delta\Phi_B)}{dE_B} \frac{1}{\Delta\Phi_B}. \quad (2.44)$$

Так как в полученном выражении и левая и правая части зависят только от свойств соответствующих подсистем, то, в силу произвольности выбора последних, величину  $\frac{d(\Delta\Phi)}{dE} \frac{1}{\Delta\Phi}$  можно считать постоянной для макросистемы, находящейся в равновесии. Если учесть, что величина  $\Delta\Phi$  зависит только от внутренней энергии газа, то как производная  $\frac{d(\Delta\Phi)}{dE} \frac{1}{\Delta\Phi}$ , равная, очевидно,  $\frac{d(\ln \Delta\Phi)}{dE}$ , так и сама функция под знаком производной ( $\ln \Delta\Phi$ ) являются функциями состояния системы. Для идеального газа

$\Delta\Phi = C_1 \left(\frac{E}{n}\right)^{3n/2} \Delta E$  [см. (2.40)] и, следовательно,  $\frac{d(\Delta\Phi)}{dE} \frac{1}{\Delta\Phi}$  равно  $\frac{1}{kT}$ . Тогда становится ясным, что при равновесии производная  $\frac{d(\ln \Delta\Phi)}{dE}$  равна  $\frac{1}{kT}$  и соответствует максимальному числу микросостояний в системе.

Величину, стоящую под знаком производной, естественно принять за меру беспорядка в макросистеме. Эта величина, умноженная на постоянную Больцмана, называется *энтропией*  $S$ . Таким образом,

$$S = k \ln(\Delta\Phi). \tag{2.45}$$

Отметим некоторые свойства энтропии.

1. Энтропия, введенная вышеописанным методом, определена с точностью до постоянной  $S_0$ .

2. Энтропия зависит только от числа микросостояний, доступных макросистеме при определенном значении внутренней энергии. Таким образом, энтропия является функцией состояния системы.

3. Энтропия – аддитивная величина. Энтропия сложной системы  $S$  равна сумме энтропий отдельных ее составляющих  $S_n$ :

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n. \tag{2.46}$$

4. Энтропия замкнутой системы максимальна для равновесного состояния этой системы.

## 2.8. Множитель Больцмана

В § 2.4 было введено понятие функции распределения вероятностей. Два важных распределения – биномиальное и пуассоновское – были уже рассмотрены.

Еще одним случаем, для которого нахождение функции распределения также не представляет большого труда, является тепловое равновесие (при температуре  $T$ ) малой системы с большой (термостатом). Задача в этом случае ставится следующим образом. Малая система вместе с термостатом образует замкнутую систему. Какова вероятность того, что малая система, находящаяся в равновесии с термостатом, имеет энергию  $\epsilon$ ? В зависимости от значения  $\epsilon$  вероятность  $P(\epsilon)$  нахождения малой системы в этом состоянии будет изменяться. Оказывается, что вид этой функции не зависит от природы малой или большой системы, а однозначно определяется

значением энергии малой системы и температурой термостата. Уже из качественных соображений ясно, что чем больше значение энергии состояния, в котором находится малая система, тем меньше вероятность нахождения системы в этом состоянии. Действительно, в силу замкнутости системы  $E = E_T + \epsilon$ , где  $E$  – энергия всей системы,  $E_T$  – энергия термостата. При увеличении энергии  $\epsilon$  малой системы энергия термостата должна уменьшаться, следовательно, должно уменьшаться и число доступных микросостояний термостата  $\Delta\Phi_T$ , которое определяет вероятность нахождения всей системы в состоянии, когда малая система имеет энергию  $\epsilon$ .

Мы видели, что вероятность системы иметь энергию в интервале  $(E; E + \Delta E)$  пропорциональна числу доступных микросостояний:

$$\Delta P = \text{const } \Delta\Phi, \quad (2.47)$$

где  $\Delta\Phi = \Delta\Phi_T \Delta\Phi_\epsilon$ .

С другой стороны, было показано, что энтропия рассматриваемого состояния

$$S(E) = k \ln \Delta\Phi.$$

Поэтому можно написать:

$$\Delta P = \text{const} \exp \left[ \frac{S(E)}{k} \right]. \quad (2.48)$$

Энтропия замкнутой системы  $S$  равна сумме энтропий термостата  $S_T$  и малой системы  $s$ :

$$S = S_T + s.$$

Разложим  $S_T(E - \epsilon)$  в ряд по малому параметру  $\epsilon$  (около значения  $E$ ):

$$S_T(E - \epsilon) = S_T(E) - \frac{\partial S_T}{\partial E} \epsilon \approx S_T(E) - \frac{\epsilon}{T}, \quad (2.49)$$

так как

$$\frac{\partial S_T}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (2.50)$$

Поэтому вероятность (2.48) записывается в виде:

$$\Delta P = \text{const} \exp \left[ -\frac{\epsilon}{kT} \right] \Delta\Phi_\epsilon.$$

Окончательно получаем:

$$\Delta P = \text{const } \Omega \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] \Delta\varepsilon. \quad (2.51)$$

Показательный множитель  $\exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right]$ , характеризующий зависимость функции распределения от энергии и температуры, называют *множителем Больцмана*.

Так как взаимодействие молекул идеального газа между собой характеризуется потенциальной энергией, много меньшей их средней кинетической энергии, то каждую молекулу можно считать малой изолированной системой.

Тогда вероятность того, что молекула идеального газа имеет энергию в интервале  $(\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon)$  при температуре  $T$ , есть

$$dP = \text{const} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right] \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (2.52)$$

так как  $\Omega \sim \varepsilon^{1/2}$  (см. уравнение 2.35).

## 2.9. Средние величины и флуктуации

При изучении макросистем экспериментатор измеряет, как правило, или среднее значение некоторой случайной величины, или среднеквадратичное отклонение от среднего. Мы уже убедились, что измеряя давление газа на стенки сосуда, мы имеем дело со средним давлением, так как манометр не в состоянии реагировать на очень быстрые изменения импульса, получаемого стенкой от отдельных молекул. Говоря о концентрации молекул газа в некоторой части объема, мы также говорим о среднем числе молекул в этом объеме; говоря о температуре, мы имеем в виду среднюю энергию молекул. С другой стороны, исследуя броуновское движение, дробовые или тепловые шумы в радиотехнических цепях, фотонные шумы в современных системах оптической связи, молекулярное рассеяние света, мы сталкиваемся с эффектами, проявление которых связано как раз с отклонением случайных величин от их среднего значения. В физике подобные нерегулярные случайные отклонения от среднего значения называются *флуктуациями* соответствующих физических величин.

На примере идеального газа, находящегося в состоянии равновесия и занимающего объем  $V$  (число частиц в газе  $N$ ), рассмотрим флуктуации некоторых величин.

Как уже было выяснено, вероятность нахождения любой молекулы в объеме  $\Delta V$  есть

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

а вероятность нахождения в этом объеме  $n$  молекул определяется биномиальным распределением:

$$P_n = \frac{N!}{(N-n)!n!} P^n (1-P)^{N-n}.$$

Среднее число молекул в такой ячейке объема равно:

$$\bar{n} = NP = N \frac{\Delta V}{V}.$$

Можно показать, что стандартное отклонение

$$S = \sqrt{(\Delta n)^2} = \sqrt{NP(1-P)}.$$

Тогда относительное стандартное отклонение  $\beta$ , равное отношению стандартного отклонения к средней величине, определится соотношением

$$\beta = \frac{S}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{1-P}{PN}}. \quad (2.53)$$

При больших  $N$  (например,  $N = 10^{25}$ ),  $\beta$  исчезающе мало:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{N}} = 10^{-13}.$$

Ясно, что в таких системах при точности измерений физических величин в десятых или сотых долях процента отклонения этих величин от своих средних значений не будут заметны. Поэтому описание макросистем с помощью средних величин в пределах существующей погрешности достаточно точное.

Однако если определить  $\beta$  в весьма малом относительном объеме, например для  $\frac{\Delta V}{V} = 10^{-24}$ , то получилось бы  $\beta = 0,1$ , т. е. число, вполне доступное измерению.

Случайное отклонение от среднего в больших системах проявляется в наличии флуктуаций случайных величин, определяющих состояние этих систем, или в среднеквадратичном отклонении значений случайной величины от ее среднего значения.

Существуют физические явления, которые объясняются флуктуациями в системе. Например, броуновское движение мелких частиц в жидкости позволяет наблюдать флуктуации скорости молекулы; в явлениях молекулярного рассеяния света, дробовых и тепловых шумах проявляются флуктуации концентрации частиц. Рассмотрим более подробно проявление флуктуаций для случая броуновского движения.

В 1824 г. ботаник Броун обнаружил беспорядочное движение мелких частиц (цветочной пыльцы), взвешенных в воде. Размеры частиц были порядка 10 мкм, что позволило наблюдать их перемещение в оптический микроскоп. Под действием ударов молекул броуновская частица движется по некоторой случайной траектории. Вид этой траектории, зная координату и скорость броуновской частицы в некоторый момент времени, предсказать нельзя.

Ж. Перрен (1870 – 1942), проверявший на эмульсиях следствия из распределения Больцмана, решил, что броуновское движение (его можно было наблюдать и у частиц эмульсии) является следствием беспорядочного обмена импульсом, происходящего между частицей эмульсии и молекулами жидкости. Фиксируя положения частицы через равные промежутки времени и соединяя их прямыми линиями (конечно, эти линии не отражают истинной траектории частицы), Перрен получал сложные ломаные линии (рис. 2.6).

Среднее значение квадрата смещения или среднее значение квадрата проекций перемещения на любое направление, например на ось  $OX$ , не равно нулю, а определяется, как показал Эйнштейн, создавший теорию броуновского движения, флуктуациями проекций скорости молекул жидкости, окружающей броуновскую частицу. По Эйнштейну, средний квадрат смещения для одной из координатных осей равен:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{mv_x^2}{3\pi\eta a} \Delta t = \frac{kT}{3\pi\eta a} \Delta t$$

(здесь  $\eta$  – вязкость среды, где взвешена частица,  $a$  и  $\overline{v_x^2}$  – соответственно радиус и средний квадрат скорости частицы,  $m$  – ее масса,  $\Delta t$  – время, протекшее с начала наблюдений).

Так как подобное же выражение можно получить для двух других осей, причем в силу беспорядочности движения частицы

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(\Delta y)^2} = \overline{(\Delta z)^2} = \frac{1}{3} \overline{(\Delta r)^2}$$

( $\Delta r$  – смещение частицы), то окончательно имеем:

$$\overline{(\Delta r)^2} = \frac{kT}{\pi\eta a} \Delta t. \quad (2.54)$$

Экспериментальные исследования движения броуновской частицы позволили определить постоянную Больцмана или постоянную Авогадро, причем получились значения, близкие к уже известным значениям этих постоянных.

Флуктуации концентрации электронов в проводнике приводят к появлению на концах этого проводника случайной разности потенциалов; она существует благодаря случайному характеру теплового движения носителей заряда в проводнике. Если проводник, обладающий некоторым сопротивлением  $R$ , подключить через усилитель с полосой пропускания  $\Delta f$  к осциллографу, то на его экране мы увидим характерную шумовую «дорожку» (рис. 2.7), которая появляется из-за того, что на концах проводника существует случайная разность потенциалов  $\Delta U$ .

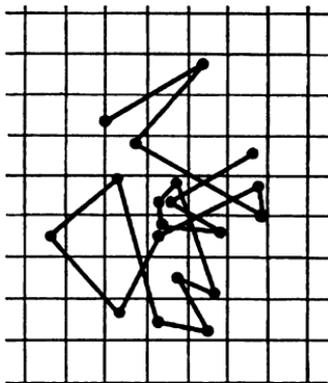


Рис. 2.6

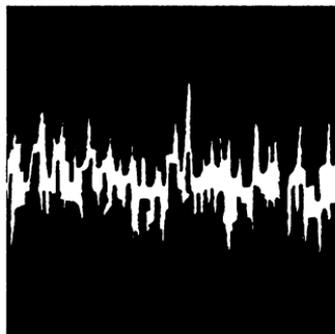


Рис. 2.7

Можно показать, что мощность этого случайного сигнала, отдаваемая в нагрузку, согласованную с сопротивлением в полосе частот  $\Delta f$ , равна:

$$\frac{(\Delta U)^2}{R} = 4kT\Delta f. \quad (2.55)$$

Это соотношение, полученное Найквистом, хорошо оправдывается для частот, не превышающих  $f = 10^{13}$  Гц. При более высо-

ких частотах начинают сказываться квантовые эффекты, и формула Найквиста, полученная из классических соображений, теряет силу.

Флуктуации концентрации числа электронов, вылетающих из катода электронной лампы, или флуктуации, происходящие в полупроводниковых транзисторах, приводят к шумам, которые, в отличие от тепловых, называются дробовыми. Мощность дробовых шумов  $P_{\text{ш}}$  определяется формулой Шоттки:

$$P_{\text{ш}} = eI_0\Delta fR, \quad (2.56)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $I_0$  – постоянная составляющая тока, текущего через прибор,  $\Delta f$  – диапазон частот, в котором наблюдаются шумы.

В радиотехнике шумы, как правило, являются вредным фактором, мешающим приему слабых сигналов. Из-за принципиальной неустранимости шумов разрабатываются всевозможные специальные способы оптимального приема.

Наконец, флуктуации плотности атмосферы на больших высотах приводят к ее оптической неоднородности, что проявляется в рэлеевском рассеянии солнечного света атмосферой. Таким образом, голубой цвет неба – прямое подтверждение флуктуаций плотности атмосферного воздуха.

## Глава 3

# ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

### 3.1. Распределение Максвелла

В состоянии беспорядка, присущего равновесному состоянию идеального газа, величины, характеризующие движение отдельных молекул, меняются случайным образом. Вычисление их средних значений или среднеквадратичных отклонений от среднего как величин, доступных физическим измерениям, возможно лишь при условии знания функции распределения. Одной из задач статистической физики является нахождение функций распределения для случайных величин, описывающих движение молекул.

В § 2.8 получено выражение для функции распределения энергии молекулы идеального газа, находящейся в равновесии с термостатом при температуре  $T$ . Если в макросистеме находится всего  $n$  молекул, то среднее число частиц  $dn$ , имеющих энергию от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ , будет определяться в соответствии с биномиальным распределением формулой  $dn = n dP$ , где  $dP$  – вероятность, устанавливаемая выражением

$$dP = \text{const} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \epsilon^{1/2} d\epsilon \equiv \frac{dn}{n}. \quad (3.1)$$

Следовательно, вероятность того, что одна молекула имеет энергию в интервале значений от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ , равна среднему относительному числу молекул с такой же энергией. Это утверждение позволяет говорить о распределении молекул по энергиям.

При помощи выражения (3.1) можно определить вероятность того, что молекула обладает импульсом  $p$ , значение которого лежит в интервале  $(p, p + dp)$ . Действительно, в классическом приближении

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}; \quad d\epsilon = \frac{p}{m} dp.$$

Поэтому вероятность (3.1) можно записать в виде:

$$dP = \text{const} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) p^2 dp. \quad (3.2)$$

Но эта вероятность определяет, в соответствии с вышесказанным, долю  $dn$  общего числа молекул  $n$ , обладающих импульсом в интервале  $(p, p + dp)$ :

$$dP = \frac{dn}{n} = \text{const} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) p^2 dp. \quad (3.3)$$

Выражая импульс через модуль скорости молекулы, получим функцию распределения для модулей скоростей молекул:

$$dP(v) = \text{const} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (3.4)$$

Постоянная в выражении (3.4) называется *нормировочным множителем*, так как определяется из условия нормировки функции распределения:

$$\int_0^{\infty} dP(v) \equiv 1$$

Значение этой величины определяется выражением

$$\text{const} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}. \quad (3.5)$$

Функция распределения для модуля скорости молекулы принимает вид:

$$dP(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (3.6)$$

Так как  $dP(v) = \frac{dn}{n}$ , где  $dn$  – число молекул в макросистеме, скорости которых имеют значения от  $v$  до  $v + dv$ , а  $n$  – общее число молекул в системе, то выражение (3.6) можно рассматривать

как закон распределения молекул идеального газа по скоростям. Это распределение называется **распределением Максвелла**. Для его анализа рассмотрим относительное число частиц, скорости которых заключены в единичном интервале изменения скорости вблизи значения  $v$ . Для упрощения математической записи распределения введем обозначение  $\frac{m}{2kT} = \alpha$ .

Тогда

$$\frac{dP(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha v^2) v^2. \quad (3.7)$$

Эта функция равна нулю при  $v = 0$  и стремится к нулю при  $v \rightarrow \infty$ . Она имеет максимум при условии  $\frac{d}{dv} [v^2 \exp(-\alpha v^2)] = 0$ , т.е.

при  $v = v_{н.в} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ .

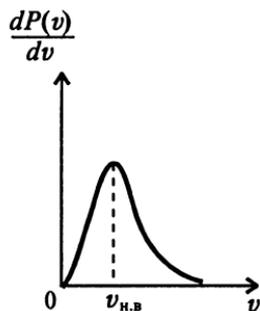


Рис. 3.1

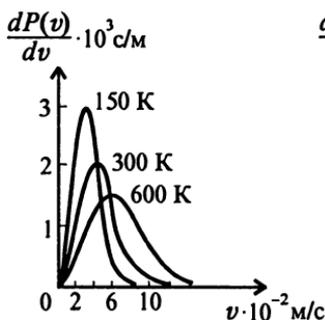


Рис. 3.2

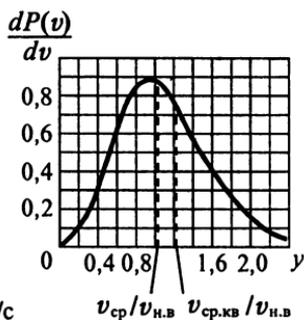


Рис. 3.3

Эта скорость называется *наиболее вероятной скоростью*. График функции распределения (3.7) приведен на рис. 3.1. Из графика видно, что скорости большинства молекул группируются вблизи значения наиболее вероятной скорости. Очевидно, что площадь, ограниченная кривой на графике и осью абсцисс, численно равна единице для любого значения  $\alpha$ .

*Среднюю скорость* молекулы определяют из выражения

$$v_{cp} = \bar{v} = \int_0^{\infty} v dP(v). \quad (3.8)$$

В результате интегрирования (3.8) по частям получим:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (3.9)$$

Часто применяется также *средняя квадратичная скорость*:

$$v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \left[ \int_0^{\infty} v^2 dP(v) \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (3.10)$$

Средняя квадратичная скорость определяет среднюю кинетическую энергию молекул идеального газа. Именно  $\bar{\epsilon} = \frac{mv^2}{2}$ , что совпадает с выражением для  $\bar{\epsilon}$ , полученным ранее.

На рис. 3.2 построены графики распределения Максвелла для азота при разных температурах. Площади под всеми кривыми одинаковы. По мере роста температуры графики распределения Максвелла становятся все более пологими, а значение максимума уменьшается.

Если ввести относительную скорость  $y$ , равную  $y = \frac{v}{v_{\text{н.в}}}$ , то выражение (3.7) приводится к виду:

$$\frac{dP(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} y^2 \exp(-y^2), \quad (3.11)$$

не зависящему ни от рода газа, ни от температуры. Вид этой универсальной функции распределения показан на рис. 3.3.

Для качественной характеристики распределения числа молекул по скоростям приведем следующие данные. В интервале скоростей  $0 < y < 0,2$  находятся 0,6% молекул; в интервале  $0,2 < y < 0,6$  – 12% молекул; в интервале  $0,6 < y < 1,0$  – 30% молекул. В интервале  $1,0 < y < 1,4$  находится 29% молекул, в интервале  $1,4 < y < 2,0$  доля молекул составляет 23%. При  $y > 2$  доля молекул составляет всего лишь 5,4%. Таким образом, подавляющее большинство молекул (94%) обладает скоростями, лежащими в интервале  $0,2 < y < 2,0$ . При больших  $y$  доля молекул исчезающе мала. Поэтому (хотя теория относительности запрещает скорости, превышающие скорость света) интегрирование уравнения в бесконечных пределах никакой ощутимой ошибки не создает.

Выражая скорость через проекции на оси координат, получим:

$$dP = \text{const}' \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z,$$

так как элементарный объем в сферической системе координат  $4\pi v^2 dv$  в декартовой системе координат заменяется на  $dv_x dv_y dv_z$ .

Из этого выражения видно, что его можно представить тремя сомножителями, каждый из которых зависит только от соответствующей проекции скорости. Это означает, что статистически функции распределения для  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  не зависят друг от друга, и случайные значения проекций скоростей молекул также статистически независимы. Каждый из сомножителей, например функция распределения для  $v_x$ , имеет вид

$$dP(v_x) = \text{const}'' \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (3.12)$$

Постоянную в выражении для функции распределения находят из условия нормировки  $\int_{-\infty}^{\infty} dP(v_x) = 1$ .

С учетом того что  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ , для постоянной в выражении (3.12) получим:

$$\text{const}'' = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}. \quad (3.13)$$

Таким образом, функция распределения для проекции скорости на ось  $OX$  имеет вид

$$dP(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (3.14)$$

Аналогично выражения для функций распределения проекций скорости на оси  $OY$  и  $OZ$  будут иметь вид

$$dP(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y; \quad (3.15)$$

$$dP(v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv_z^2}{2kT} \right) dv_z. \quad (3.16)$$

Зная функцию распределения для  $v_x$ , можно вычислить среднее значение  $\bar{v}_x$ , среднее значение квадрата  $\bar{v}_x^2$ , вообще – среднее значение любой функции, зависящей от  $v_x$ .

Несложные расчеты дают:

$$\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) v_x dv_x = 0, \quad (3.17)$$

так как под интегралом – антисимметричная функция от аргумента  $v_x$ .

$$\bar{v}_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m}. \quad (3.18)$$

Отсюда находим среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы,  $\bar{\epsilon}_x = \frac{kT}{2}$ , что соответствует выражению, полученному в § 2.3.

### 3.2. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Экспериментальная проверка распределения Максвелла служит важным аргументом в пользу молекулярно-кинетической теории строения вещества. Впервые зафиксировать распределение молекул по скоростям удалось О. Штерну (1888–1969) в 1920 г.

Классический опыт Штерна был поставлен следующим образом. Два коаксиальных цилиндра радиусами  $R$  и  $\rho$  (рис. 3.4) могли быстро вращаться с одинаковой угловой скоростью вокруг вертикальной оси, на которой находилась вольфрамовая проволока, покрытая слоем серебра. При нагревании проволоки молекулы серебра испарялись и летели во все стороны. Узкая щель во внутреннем цилиндре позволяла узкому пучку молекул выйти в пространство между цилиндрами, где, как и во всем приборе, был создан вакуум. При неподвижных цилиндрах молекулы оседали по линии  $l$ . При вращении цилиндров след молекул должен был сместиться против направления их вращения, так как за время прохождения молекулой (скорость  $u$ )

отрезка  $R - \rho$  цилиндры поворачивались на угол  $\beta$ , определяемый соотношением

$$\beta = \omega \frac{R - \rho}{v}, \text{ где } \omega - \text{угловая скорость цилиндров.}$$

Трудность опыта заключалась в поддержании вакуума в приборе и определении мгновенной угловой скорости.

Оказалось, что смещение действительно имеет место, причем след расплывается. Это легко объяснить тем, что молекулы имеют разные скорости. Качественное согласие с теорией, полученное в этих опытах, заменилось впоследствии при постановке более точных наблюдений количественным. Более точным опытом по проверке распределения Максвелла является эксперимент, в котором наблюдается уширение линии излучения движущихся возбужденных молекул газа за счет эффекта доплеровского смещения частоты излучения. Схема эксперимента приведена на рис. 3.5 (цифрами обозначены: 1 – газоразрядный источник света; 2 – спектрограф; 3 – фотопластинка). Ширина спектральных линий излучения молекул газа, испускающих свет в условиях теплового равновесия, определяется максвелловским распределением молекул по скоростям.

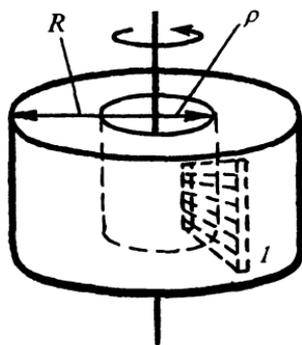


Рис. 3.4

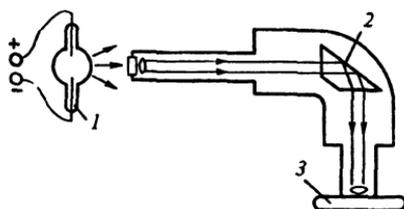


Рис. 3.5

### 3.3. Распределение Максвелла–Больцмана. Распределение Больцмана. Барометрическая формула

Если идеальный газ находится во внешнем потенциальном поле, то энергию каждой молекулы можно представить суммой кинетической и потенциальной энергий:

$$\epsilon = \frac{mv^2}{2} + U(x, y, z).$$

Учет потенциальной энергии взаимодействия молекул с внешними телами не нарушает идеальности газа, так как взаимодействие молекул друг с другом по-прежнему мало.

В этом случае функция распределения плотности вероятности того, что проекции скорости молекулы лежат в интервалах значений  $v_x$  и  $v_x + dv_x$ ;  $v_y$  и  $v_y + dv_y$ ;  $v_z$  и  $v_z + dv_z$ , а координаты молекулы имеют значения в интервалах от  $x$  до  $x + dx$ , от  $y$  до  $y + dy$ , от  $z$  до  $z + dz$ , имеет следующий вид:

$$dP = \text{const} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) \times \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z. \quad (3.19)$$

Это распределение называется **распределением Максвелла–Больцмана**. Видно, что выражение для этого распределения можно представить в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от проекций скоростей, другой – от координат. Это обстоятельство говорит о том, что распределение по скоростям для молекулы статистически независимо от того, где эта молекула находится в пространстве. Функция распределения для молекулы во внешнем поле по пространственным координатам называется **распределением Больцмана**:

$$dP_B = \text{const}' \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz. \quad (3.20)$$

Распределение Больцмана позволяет найти среднее число молекул  $d\eta(x, y, z)$ , которые находятся в элементарном объеме  $dx dy dz$  с координатами  $x, y, z$ :

$$d\eta(x, y, z) = n_0 \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz. \quad (3.21)$$

Здесь  $n_0$  – концентрация молекул в той области пространства, где

$$U(x, y, z) = 0.$$

Используя распределение Больцмана, рассмотрим поведение газа при температуре  $T$  в однородном поле тяготения с ускорением свободного падения  $g$ . Потенциальная энергия молекулы массой  $m$  в поле тяготения Земли есть  $mgz$ , где  $z$  – координата, совпадающая с нормалью к поверхности Земли.

Выражение (3.21) в этом случае принимает вид

$$dn(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dx dy dz.$$

Разделив левую и правую части этого выражения на элементарный объем  $dx dy dz$ , получим закон изменения концентрации  $n(z)$  с высотой:

$$\frac{dn(z)}{dx dy dz} \equiv n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (3.22)$$

Так как давление  $p$  при постоянной температуре пропорционально концентрации молекул, то из выражения (3.22) получается **барометрическая формула**

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

Интересно сравнить изменение давления в реальной атмосфере Земли или других планет Солнечной системы, доступных экспериментальному исследованию, с выводами статистической теории. При таком сравнении необходимо учитывать, что барометрическая формула определяет парциальное давление в смеси газов, которой являются реальные атмосферы планет. Кроме того, барометрическая формула описывает свойства макросистемы, находящейся в тепловом равновесии с окружением. Реальная атмосфера такими свойствами не обладает. В этом случае сравнение экспериментальных данных с предсказаниями теории позволит установить отклонение реальной атмосферы от ее модельных представлений. Для проведения сравнения воспользуемся видоизмененным выражением (3.22).

В «Механике» было получено выражение зависимости атмосферного давления от высоты  $h$  над поверхностью Земли:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\rho_0}{p_0} gh\right),$$

где  $p_0$  – давление на уровне моря ( $h = 0$ ),  $\rho_0$  – плотность атмосферы на высоте  $h = 0$ . При этом предполагалось, что ускорение свободного падения не зависит от высоты и атмосфера изотермична и совершенно спокойна.

Так как для нормальных условий  $p_0 = 1,03 \cdot 10^5$  Па,  $\rho_0 = 1,3$  кг·м<sup>-3</sup>, то предыдущее уравнение принимает вид

$$p = p_0 \exp(-0,125h), \quad (3.23)$$

где  $h$  выражено в километрах,  $p$  – в паскалях.

В табл. 3.1 приводятся данные расчета атмосферного давления по вышеприведенной формуле. Там же приведены данные фактического распределения давления и температуры для одной серии наблюдений.

Таблица 3.1

Высота, км	0	1	2	4	6	8	10	20
Давление по формуле (3.23), $10^5$ Па	1,00	0,88	0,78	0,61	0,47	0,37	0,29	0,08
Измеренное давление, $10^5$ Па	1,00	0,89	0,80	0,62	0,47	0,35	0,26	0,05
Измеренная температура, К	288	281	275	262	249	236	223	216

Из приведенных результатов видно, что барометрическая формула достаточно хорошо описывает изменение давления с высотой, несмотря на неизотермичность атмосферы Земли.

В заключение еще раз отметим, что атмосфера – это смесь газов. Следует ожидать, что при увеличении высоты атмосфера будет обогащаться легкими газами (водородом, гелием). Теоретические кривые, выражающие зависимость концентрации азота и водорода от высоты, показаны на рис. 3.6. Однако в действительности состав атмосферы мало зависит от высоты, что объясняется неучтенными нами явлениями, в частности потоками вещества в атмосфере, приводящими к ее перемешиванию.

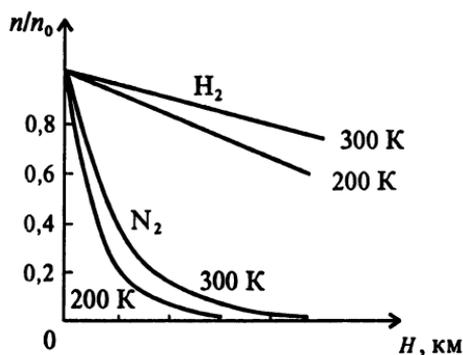


Рис. 3.6

### 3.4. Экспериментальная проверка распределения Больцмана. Определение постоянной Авогадро

Экспериментальная проверка распределения Больцмана была выполнена в первом десятилетии нашего века Перреном. Он понял, что распределение (3.22) не накладывает ограничений на массу частицы и что для частиц большой массы заметные изменения концентрации будут происходить на соответственно меньших высотах. Перрен постулировал, что распределение Больцмана должно выполняться и для мелких частиц, взвешенных в какой-либо жидкости (для эмульсий). Изготовив очень однородную эмульсию и дав ей отстояться, Перрен подсчитал (под микроскопом) концентрацию частиц на разных высотах, причем заметные изменения концентрации происходили при изменении высоты уже на доли миллиметра. Эти измерения позволили ему определить числовое значение постоянной Больцмана  $k$  (или не известную в те годы постоянную Авогадро  $N_A$ , так как постоянная  $R$  была уже известна с большой точностью).

При этом расчете следует учесть влияние архимедовой силы. Если частица массой  $m$  и плотностью  $\rho$  находится в жидкости плотностью  $\rho_0$ , то на высоте  $h$  ее потенциальная энергия равна:

$$E_p = mg \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) h,$$

и распределение Больцмана нужно записать в виде

$$n = n_0 \exp \left[ - \frac{mgh}{kT} \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right].$$

Измеряя концентрацию в двух слоях на высотах  $h_1$  и  $h_2$  и беря отношение концентраций, получим:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[ \frac{mg}{kT} \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) (h_2 - h_1) \right],$$

откуда легко найти значение  $k$ .

Идея опытов Перрена проста, но ее осуществление требовало исключительного экспериментаторского искусства: эмульсия должна быть весьма однородна, определение плотности микроскопических частиц сложно; температура должна быть постоянной по всему объему жидкости, освещаемой сильным источником света (отфильтровывание бесполезного инфракрасного излучения было в те годы сложной задачей).

### 3.5\*. Функции распределения по энергиям для квантовых частиц

Молекулы, являясь микрочастицами, подчиняются законам квантовой механики. Говорить о непрерывно изменяющихся значениях координат и скоростей молекул не имеет смысла. Тогда как следует интерпретировать выводы, полученные выше, о функциях распределения для скоростей и координат молекул, значения которых изменяются непрерывно?

При ответе на этот вопрос следует иметь в виду, что описание состояний молекул на языке координат и скоростей можно проводить только с учетом соотношения неопределенностей Гейзенберга. В соответствии с квантовомеханическими представлениями поведение микрочастиц можно считать квазиклассическим только в том случае, если произведение  $\Delta p_x \Delta x \gg \hbar$ , где  $\Delta p_x$  – неопределенность в проекции импульса частицы, а  $\Delta x$  – неопределенность ее координаты. Если частица движется в «ящике» с характерным размером  $L$ , имея средний импульс  $\overline{p_x} \sim \sqrt{mkT}$ , то по порядку величины можно считать, что  $\Delta p_x \sim \overline{p_x}$ , тогда условие непрерывности для произведения проекций импульса и координаты запишется следующим образом:

$$\sqrt{mkTL} \gg \hbar,$$

или

$$kT \gg \frac{\hbar^2}{L^2 m} = \Delta \epsilon,$$

где  $\Delta \epsilon$  – разность энергий между двумя соседними состояниями для квантовой частицы, находящейся в потенциальной яме размером  $L$ . При комнатной температуре для молекул любого газа, движущихся в сосуде с размерами  $L \approx 1$  м, это условие заведомо выполняется. Таким образом, если  $kT > \Delta \epsilon$ , то энергию частицы можно считать непрерывно изменяющейся величиной.

Из полученного выражения для  $\Delta \epsilon$  также видно, что число уровней в единичном интервале энергий зависит от геометрических размеров сосуда, в котором движется частица, и от ее массы. Это обстоятельство важно иметь в виду при рассмотрении поведения макросистемы с изменением ее объема и температуры. Дело в том, что с изменением температуры структура уровней не меняется, молекулы с повышением температуры переходят на более

высокие уровни, как по ступенькам лестницы, в случае же изменения объема расстояние между уровнями меняется. Если расстояние между соседними уровнями таково, что  $\Delta\varepsilon \ll kT$ , то энергию можно считать непрерывной величиной, если это не так, то энергию частицы нужно считать дискретной величиной. Какова вероятность того, что квантовые частицы, находящиеся в тепловом равновесии при температуре  $T$  с другими частицами, будут иметь энергию  $\varepsilon_n$ ?

Очевидно, что для нахождения ответа на этот вопрос следует рассмотреть взаимодействие такой молекулы с термостатом при температуре  $T$ . Ход рассуждений ничем не будет отличаться от того, который мы применяли в § 2.8. Вероятность нахождения молекулы в состоянии с энергией  $\varepsilon_n$  равна:

$$P_n(\varepsilon_n) = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \Delta\Phi_n, \quad (3.25)$$

где  $\text{const}$  – постоянная, определяемая из условий нормировки,  $\Delta\Phi_n$  – число состояний с энергией  $\varepsilon_n$ .

Если каждое состояние невырождено, то  $\Delta\Phi_n = 1$  и отсюда

$$P_n(\varepsilon_n) = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right). \quad (3.26)$$

Зная  $P_n(\varepsilon_n)$ , можно определить средние значения энергии квантовой частицы, флуктуации энергии и другие статистические характеристики макросистемы.

Так, например, для квантового осциллятора  $\varepsilon_n = nh\nu$ . Постоянная в выражении (3.26) находится из условия нормировки  $\sum_n P_n = 1$ , именно:

$$\text{const} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right],$$

тогда

$$P_n = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right). \quad (3.27)$$

Зная вероятность  $P_n$ , можно определить среднюю энергию квантового осциллятора:

$$\bar{\varepsilon}_n = \sum_n \varepsilon_n P_n = \sum_n nh\nu \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right).$$

Для упрощения математических выкладок при нахождении  $\overline{\varepsilon_n}$  обозначим  $\frac{h\nu}{kT}$  через  $\alpha$ , тогда

$$\overline{\varepsilon_n} = h\nu[1 - \exp(-\alpha)] \sum_n n \exp(-n\alpha) = -h\nu[1 - \exp(-\alpha)] \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_n \exp(-n\alpha).$$

Последнее соотношение можно записать используя свойство коммутативности линейных операций дифференцирования и суммирования. Так как выражение, стоящее под знаком производной, есть сумма геометрической прогрессии со знаменателем, меньшим единицы, то

$$\overline{\varepsilon_n} = -h\nu[1 - \exp(-\alpha)] \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{1 - \exp(-\alpha)} = \frac{h\nu}{\exp \alpha - 1}.$$

Возвращаясь к прежним соотношениям, будем иметь:

$$\overline{\varepsilon_n} = \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}. \quad (3.28)$$

Если  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ , то дискретностью энергии можно пренебречь и  $\overline{\varepsilon_n} = kT$ , что совпадает с выражением для средней энергии классического осциллятора, находящегося в равновесии с термостатом при температуре  $T$ .

Из сравнения выражений для средней энергии классического и квантового осцилляторов видно, что если средняя энергия первого зависит только от температуры термостата, то средняя энергия второго определяется не только температурой, но и частотой осциллятора, уменьшаясь с ее ростом.

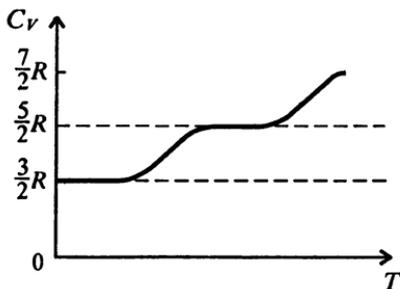


Рис. 3.7

Это обстоятельство проявляется в экспериментальной зависимости теплоемкости веществ от температуры. Пока температура мала настолько, что  $h\nu \gg kT$ , средняя энергия соответствующих колебательных степеней свободы молекул мала и они не дают вклада в теплоемкость. По мере увеличения температуры квантовый характер в по-

ведении молекул становится несущественным при подсчете средней энергии, и молекулы вносят свой вклад в теплоемкость, равный  $kT$ . Это происходит при условии  $kT \gg h\nu$ . Говорят, что в этом случае «включаются» те колебательные степени свободы, для которых последнее неравенство имеет место. На рис. 3.7 приведена зависимость молярной теплоемкости молекул водорода от температуры.

### 3.6\*. Квантовые статистики

Как показали экспериментальные исследования, все частицы обладают важной характеристикой – собственным механическим моментом – спином, который может принимать целое или полуцелое значение от постоянной Планка  $\hbar$ . Это свойство связано с тем, что все фундаментальные частицы (кварки и лептоны) имеют полуцелый спин, а частицы – переносчики взаимодействия – целый. Значение спина влияет на расположение частиц по квантовым состояниям. Если спин выражается целым числом, то в одном квантовом состоянии может находиться произвольное число частиц. При этом считается, что частицы неотличимы друг от друга и, следовательно, микросостояния с любым числом частиц в них считаются одними и теми же. Частицы с такими свойствами называются *бозонами* (бозе-частицами). К числу бозонов относятся, например, фотоны. Если спин у частиц полуцелый, то в каждом состоянии может находиться лишь одна частица. Такие частицы носят название *фермионов* (ферми-частиц). Примером фермионов являются электроны. Названия частиц связаны с именами ученых Бозе и Ферми, впервые рассмотревших их статистические свойства совместно с Эйнштейном и Дираком. Поэтому статистику бозонов часто называют *статистикой Бозе–Эйнштейна*, а фермионов – *статистикой Ферми–Дирака*. Таким образом, при рассмотрении совокупности частиц мы можем встретить три случая: классический – газ, состоящий из различных частиц, число которых в каждом микросостоянии может быть произвольным; квантовый газ, состоящий из бозе-частиц, неотличимых друг от друга, число которых в каждом состоянии, так же как и для классических частиц, может быть произвольным; квантовый газ, состоящий из ферми-частиц, которые также неотличимы друг от друга, при этом в определенном квантовом состоянии может находиться только одна частица. Рис. 3.8 иллюстрирует разницу в поведении этих трех сортов частиц при заполнении двух квантовых состояний. На рис. 3.8, *a* рассмотрены две классические частицы и их возможное расположение по двум состояниям. Так как частицы различимы, они обозначаются разными буквами – *A* и *B*. Состояние, когда частица *A* находится в нижнем состоянии, а *B* – в верх-

нем, отличается от состояния, когда частица  $B$  находится в нижнем состоянии, а  $A$  – в верхнем. Для бозе-частиц эти состояния неразличимы. Как видно из рис. 3.8,  $б$ , число возможных расположений по двум состояниям для них меньше, чем для классических частиц. Наконец, для ферми-частиц число расположений всего одно, как видно из рис. 3.8,  $в$ .

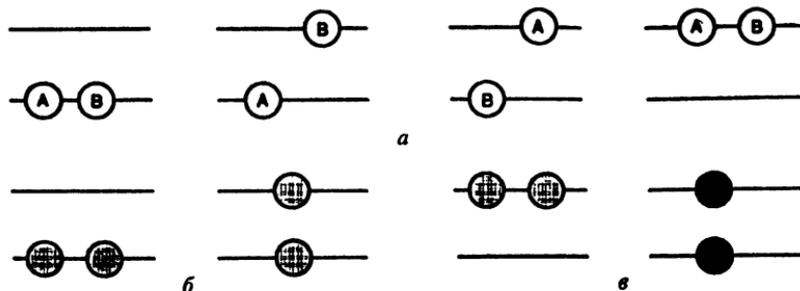


Рис. 3.8

Разница в поведении микрочастиц при заполнении доступных квантовых состояний влияет на число микросостояний макросистемы и, следовательно, на вероятность нахождения ее в том или ином макросостоянии. Выражения для средних чисел частиц, занимающих состояния с энергиями  $\epsilon_n$  (получены на основании расчетов), выглядят следующим образом:

$$\bar{n} = P_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) \quad (\text{классические частицы});$$

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_n - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (\text{бозе-частицы});$$

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_n - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (\text{ферми-частицы}).$$

Постоянная  $\mu$  называется *химическим потенциалом газа* и является по существу нормировочной постоянной для функции распределения.

Если  $\bar{n} \ll 1$ , то распределение для квантовых частиц переходит в распределение Больцмана.

## Глава 4\*

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

### 4.1. Проблема излучения абсолютно черного тела. Постановка задачи

Статистический метод, возможности которого были выявлены при изучении равновесного состояния идеального газа, может быть применен и для описания равновесных состояний других физических систем, в частности излучения абсолютно черного тела. Основные количественные характеристики такого излучения были рассмотрены в «Опике и атомной физике» (гл. 9). Здесь будет более глубоко разъяснен их физический смысл.

Напомним, что излучение абсолютно черного тела – это равновесное излучение, характеризующееся тем, что энергия излучения  $w(\nu, T)d\nu$  в интервале частот  $\nu, \nu + d\nu$ , заключенного в единице объема, определяется равенством излученной и поглощенной стенками полости энергий в указанном интервале частот. Примером излучения абсолютно черного тела может служить излучение из небольшого отверстия в стенке полости, нагретой до температуры  $T$ , если размер отверстия мал по сравнению с размерами полости, но велик по сравнению с длиной волны излучения. Лучеиспускательная способность  $e(\nu, T)$  в этом случае связана с объемной плотностью энергии излучения в полости  $w(\nu, T)$  соотношением

$$e(\nu, T) = \frac{c}{4} w(\nu, T), \quad (4.1)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме.

Проблема нахождения  $w(\nu, T)$  явилась одной из сложнейших задач теоретической физики; она была решена М. Планком в 1900 г. ценой отказа от классических представлений о значении средней энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы поля излучения.

Для нахождения явного вида функции  $w(\nu, T)$  нужно определить число степеней свободы, которые характеризуют поле излучения в единице объема, и затем, воспользовавшись законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы, умножить это число на среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы. В зависимости от спектра энергий, доступных одной степени свободы поля излучения, результат, как будет показано далее, получается существенно различным.

Для излучения абсолютно черного тела функции  $w(\nu, T)$  и  $e(\nu, T)$  определяются только температурой стенок полости и не зависят от ее формы или размеров стенок. Именно поэтому  $w(\nu, T)$  можно определить для такой полости, у которой сравнительно просто найти число степеней свободы поля излучения, например для полости в виде куба с ребром  $L$ .

#### 4.2. Определение числа степеней свободы для поля излучения абсолютно черного тела

Рассмотрим равновесное излучение в металлической полости, имеющей форму куба с ребром  $L$ . Внутри такой полости электромагнитное поле описывается хорошо известными уравнениями Максвелла для вакуума, из которых следует, в частности, что поле в объеме полости будет определяться суперпозицией собственных решений волнового уравнения. В равновесном состоянии поле можно представить наложением системы стоячих волн, соответствующих собственным колебаниям электромагнитного поля в полости. Иначе говоря, каждую стоячую волну можно рассматривать как осциллятор с частотой  $\nu$  с одной колебательной степенью свободы. Такой прием позволяет описать непрерывный континуум – электромагнитное поле набором счетного числа осцилляторов.

Определим число собственных типов колебаний в полости в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ .

Каждому собственному типу колебаний соответствует стоячая волна. При условии равенства нулю напряженности поля  $E$  на стенках полости стоячая волна установится в том случае, если вдоль каждого из ребер куба уложится целое число отрезков, равных расстоянию между линиями узлов, деленному на направляющий косинус соответствующей стоячей волны (рис. 4.1). Это особенно ясно для одномерного случая, при котором стоячая волна образуется всякий раз, когда длина ограниченной среды, где возбуждаются колебания, равна  $L = n \frac{\lambda_n}{2}$ . Для двумерной среды (например, квад-

рата со стороной  $L$ ) условиями существования стоячей волны будут:  $\frac{2L}{\lambda_n} \cos \alpha = n_1$ ;  $\frac{2L}{\lambda_n} \cos \beta = n_2$  (здесь  $\cos \alpha$  и  $\cos \beta$  – направляющие косинусы углов между волновым вектором соответствующей волны и одной из сторон квадрата, рис. 4.2).

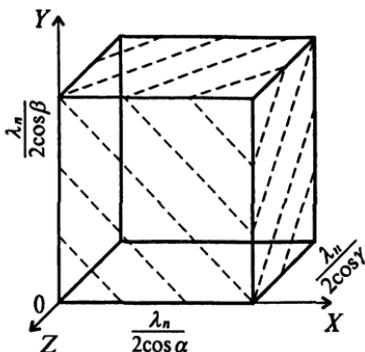


Рис. 4.1

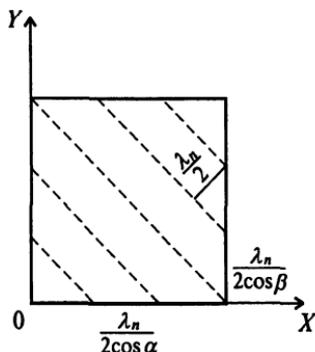


Рис. 4.2

Для трехмерного случая (куб со стороной  $L$ , см. рис. 4.1) условия существования стоячей волны выглядят так:

$$\frac{2L}{\lambda_n} \cos \alpha = n_1; \quad \frac{2L}{\lambda_n} \cos \beta = n_2; \quad \frac{2L}{\lambda_n} \cos \gamma = n_3. \quad (4.2)$$

Возводя в квадрат соотношения (4.2) и складывая, получаем:

$$\left( \frac{2L}{\lambda_n} \right)^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2, \quad (4.3)$$

так как сумма квадратов направляющих косинусов равна единице.

В пространстве, где по осям координат откладываются целые числа  $n_1, n_2, n_3$ , уравнение (4.3) определяет сферу радиусом  $\frac{2L}{\lambda_n}$

(рис. 4.3). В этом пространстве каждый кубик с ребром, численно равным единице (для положительных значений  $n_1, n_2, n_3$ ), соответствует одной стоячей волне внутри рассматриваемой полости. Для того чтобы определить, сколько же стоячих волн может существовать внутри куба в частотном интервале от 0 до  $\nu$ , достаточно определить объем части сферы в одном октанте. Такой

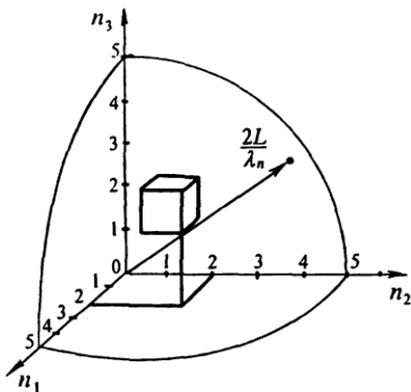


Рис. 4.3

перпозицией двух независимых стоячих волн с ортогональной поляризацией, то полученное число следует удвоить. Итак, число осцилляторов  $N$ , описывающих поле внутри полости в частотном интервале от 0 до  $\nu$ , есть

$$N = \frac{\pi}{3} \frac{8L^3 \nu^3}{c^3}. \quad (4.4)$$

Число осцилляторов  $dN$  в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  и в единице объема равно:

$$dN = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu. \quad (4.5)$$

Выражение  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$  определяет число осцилляторов, описывающих поле излучения в единичном интервале частот и в единице объема.

### 4.3. Формула Рэлея–Джинса. Формула Планка

Знание числа осцилляторов, представляющих поле излучения в полости, существенно облегчает задачу нахождения функции  $w(\nu, T)$ . Действительно, теперь непрерывное поле представляется набором дискретного числа осцилляторов с одной колебательной степенью свободы. Эти осцилляторы обмениваются энергией с атомами вещества стенок полости, находясь с ними в состоянии теплового равновесия. Если бы они вели себя как классические, т. е. их энергии могли бы принимать произвольные значения, то средняя

подсчет будет тем точнее, чем меньше отношение  $\frac{\lambda_n}{2L}$  (по сравнению с единицей). Объем октанта равен  $\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2L}{\lambda_n}\right)^3$ , он бу-

дет, очевидно, определять число возможных стоячих волн внутри полости объемом  $L^3$ , соответствующих одной определенной поляризации. Если учесть, что произвольно поляризованную волну можно всегда представить су-

**Рэлей Джон Уильям (1842–1919)**, английский физик. Исследовал рассеяние света на флуктуации плотности газов. Установил закон рассеяния света в газах, объяснил на его основе голубой цвет неба. Вывел закон распределения энергии излучения абсолютно черного тела в зависимости от температуры и частоты излучения. Известен как основатель теории колебаний. Открыл новый химический элемент – аргон и изучил его свойства (Нобелевская премия – 1903 г.). Построил теорию скин-эффекта.



энергия, приходящаяся на каждый осциллятор, была бы равна  $kT$ . Объемная плотность энергии поля в этом случае была бы равна

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (4.6)$$

Полученное выражение (**формула Рэлей–Джинса**) правильно описывает объемную плотность излучения при малых частотах, но при больших частотах оно приводит к «ультрафиолетовой катастрофе» (выражение П.Эренфеста), так как предсказывает неограниченный рост энергии осцилляторов поля с ростом их частоты. Полная энергия поля при этом стремится к бесконечности, что не соответствует эксперименту и противоречит основным принципам физики.

Катастрофы удастся избежать, если предположить, что энергия каждого осциллятора может принимать не непрерывный ряд значений, а дискретный, т.е. энергия квантуется: энергия последующего возбужденного состояния отличается от энергии предыдущего на  $h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота. Переносчиком такой порции энергии электромагнитного поля является фотон. Таким образом, каждое последующее возбужденное состояние поля отличается от предыдущего одним фотоном. Энергетический спектр состояний одного осциллятора с частотой  $\nu$  приведен на рис. 4.4, где учтено, что в невозбужденном состоянии энергия отлична от нуля и равна  $\frac{1}{2}h\nu$ . Это обстоятельство обес-

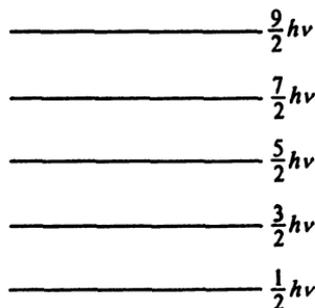


Рис. 4.4

новывается в курсе теоретической физики. Здесь оно не играет существенной роли.

Теперь поле излучения можно представить как совокупность отдельных осцилляторов, не взаимодействующих друг с другом и находящихся в тепловом равновесии со стенками полости. Существенно, что равновесное состояние устанавливается благодаря взаимодействию между осцилляторами и атомами вещества стенок полости.

Вероятность того, что при температуре  $T$  осциллятор будет находиться в возбужденном состоянии с  $n$  фотонами или с энергией  $E_n = nh\nu$ , определяется множителем Больцмана:

$$P_n = P_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (4.7)$$

$P_0$  находим из условия нормировки:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1, \quad (4.8)$$

тогда

$$P_n = \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]. \quad (4.9)$$

Зная вероятность  $P_n$ , можно найти среднее число фотонов  $\bar{n}$  в осцилляторе.

По определению

$$\bar{n} = \sum_n n P_n = \sum_n n \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right).$$

После вычислений (см. § 3.5) будем иметь:

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (4.10)$$

Среднюю энергию осциллятора получим, перемножив среднее число фотонов в нем  $\bar{n}$  на энергию одного фотона  $h\nu$ :

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (4.11)$$

Полученное выражение, естественно, совпадает с выражением (3.28).

**Формулу Планка** для объемной плотности энергии  $w(\nu, T)$  можно получить, если умножить  $\bar{\epsilon}$  на плотность стоячих волн в полости, возбужденных в единичном интервале частот:

$$w(\nu, T) = \bar{\epsilon} \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (4.12)$$

При низких частотах ( $h\nu \ll kT$ ) выражение (4.12) переходит в формулу Рэля–Джинса, что иллюстрирует справедливость принципа соответствия.

#### 4.4. Уравнение состояния для равновесного излучения

Запишем уравнение для энергии равновесного излучения, воспользовавшись формулой Планка (4.12). Если излучение занимает объем  $V$ , то его энергия  $E$ , очевидно, равна:

$$E(\nu, T) = w\nu V,$$

или, с учетом выражения (4.12):

$$E(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} V. \quad (4.13)$$

Интегрируя (4.13) по всем частотам, получим:

$$E(T) = \int_0^{\infty} \frac{8\pi h\nu^3 V d\nu}{c^3 \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]} = \sigma T^4 V, \quad (4.14)$$

где

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15(hc)^3}.$$

Выражение (4.14) легко получается, если сделать замену переменной  $\frac{h\nu}{kT} = \alpha$  и учесть, что

$$\int_0^{\infty} \frac{\alpha^3 d\alpha}{\exp \alpha - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Энергия  $E$  оказывается пропорциональной  $T^4$ , что является выражением закона Стефана–Больцмана, рассмотренного нами в § 9.7 («Оптика и атомная физика»).

Определим, какое давление оказывает равновесное излучение на стенки сосуда. Как и при рассмотрении поведения идеального газа будем считать, что излучение находится в объеме куба со стороной  $L$ . В равновесном состоянии вдоль одного из трех направлений, совпадающих с направлениями ребер куба, идущих из одной вершины, распространяется  $1/3$  всех фотонов. Нетрудно найти, что импульс  $p_x$ , передаваемый фотонами стенке, расположенной перпендикулярно направлению их распространения, за единицу времени равен

$$p_x = \frac{1}{3} \frac{wV}{L}. \quad (4.15)$$

Следовательно, давление  $p$  на стенку равно

$$p = \frac{p_x}{L^2} = \frac{1}{3} \frac{wV}{L^3} = \frac{1}{3} w. \quad (4.16)$$

Таким образом, зависимость давления от температуры для равновесного излучения, или термическое уравнение фотонного газа, имеет вид:

$$p = \frac{1}{3} \sigma T^4. \quad (4.17)$$

Умножив левую и правую части выражения (4.17) на  $V$ , получим:

$$pV = \frac{1}{3} \sigma T^4 V, \quad (4.18)$$

или

$$pV = \frac{1}{3} E. \quad (4.19)$$

Уравнение (4.19) аналогично основному уравнению кинетической теории идеального газа (2.2), а (4.18) – уравнению состояния идеального газа Клапейрона–Менделеева. Различие в соответствующих выражениях для молекулярного и фотонного газов объясняется особенностями в поведении фотонов. Во-первых, все фотоны движутся с одинаковой скоростью, равной скорости света, не зависящей от температуры, во-вторых, число фотонов изменяется в зависимости от температуры.

Определим число фотонов в полости объемом  $V$  при температуре  $T$ . Объемная плотность фотонов в одной моде на частоте  $\nu$  при температуре  $T$  равна  $\frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$ . Число мод в интервале

частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , как было рассмотрено выше, равно  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$ .

Следовательно, объемная плотность фотонов в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  равна:

$$dN = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (4.20)$$

Определим полное число фотонов в единице объема  $N$ , интегрируя выражение (4.20) по всем частотам от 0 до  $\infty$ :

$$\begin{aligned} N &= \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 d\alpha}{\exp\alpha - 1} \\ &= 8\pi \left(\frac{k}{ch}\right)^3 T^3 \cdot 2,4, \end{aligned} \quad (4.21)$$

так как

$$\int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 d\alpha}{\exp\alpha - 1} \approx 2,4.$$

Преобразовав уравнение состояния (4.18) с учетом выражения (4.21), получим:

$$pV = \frac{\pi^4}{108} kNVT. \quad (4.22)$$

Если произведение  $NV$  положить равным постоянной Авогадро  $N_A$ , то уравнение состояния для фотонного газа примет вид:

$$pV = \frac{\pi^4}{108} RT. \quad (4.23)$$

Так как значение множителя  $\frac{\pi^4}{108}$  равно примерно 0,9, то уравнение (4.23) запишется в виде:

$$pV = 0,9RT. \quad (4.24)$$

Из выражения (4.22) следует, что давление фотонного газа пропорционально объемной плотности фотонов и температуре:

$$p = 0,9kNT. \quad (4.25)$$

#### 4.5. Вывод формулы Планка по Эйнштейну. Спонтанное и вынужденное излучения

Эйнштейн, исследуя проблему излучения абсолютно черного тела, предположил существование дискретных уровней энергии как для осцилляторов, так и для атомов вещества. В условиях теплового равновесия обмен энергией между полем и веществом происходит так, что для любого перехода атомов вещества, сопровождающегося поглощением или выделением энергии, выполняется условие равенства этих энергий (принцип детального равновесия). Эта особенность взаимодействия позволяет при рассмотрении излучения абсолютно черного тела ограничиться изучением обмена энергией между полем и веществом только для одного квантового перехода.

Рассмотрим два уровня 1 и 2, характеризуемые энергиями  $E_1$  и  $E_2$  (рис. 4.5). Будем считать, что (при некоторой температуре  $T$ )  $N_1$  и  $N_2$  – число атомов в единице объема на первом и втором уровнях соответственно. Населенность этих уровней определяется множителем Больцмана:

$$\begin{aligned} N_1 &= N_0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right); \\ N_2 &= N_0 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right), \end{aligned} \quad (4.26)$$

где  $N_0$  – число атомов в единице объема.

Атомы взаимодействуют с полем излучения, поглощая или испуская фотоны (кванты поля) с энергией:

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1.$$

Поглощение кванта энергии поля излучения сопровождается переходом атома с уровня  $1$  на уровень  $2$ . Вероятность такого перехода в единицу времени пропорциональна объемной плотности излучения  $w_{12}$  на частоте перехода. Коэффициент пропорциональности  $B_{12}$  определяется свойствами атомной системы. Обратный переход с уровня  $2$  на уровень  $1$  сопровождается излучением кванта энергии поля. По гипотезе А.Эйнштейна такой переход может осуществляться двумя способами: самопроизвольно (спонтанно) или вынужденно (индуцированно). Спонтанный переход происходит с вероятностью  $A_{21}$ . В этом случае атом излучает фотон независимо от самого поля излучения, как бы сам по себе. Спонтанно излученный фотон с одинаковой вероятностью может возбудить любой осциллятор внутри полости. При вынужденном, или индуцированном, переходе вероятность излучения кванта света пропорциональна, как и в случае поглощения, объемной плотности излучения. Коэффициент пропорциональности  $B_{21}$ , так же как и  $B_{12}$ , определяется свойствами атомной системы. Но фотон, излучаемый за счет механизма индуцированного излучения, дает вклад в энергию только того же типа колебаний, которыми он сам был создан. Схема возможных переходов показана на рис. 4.5.

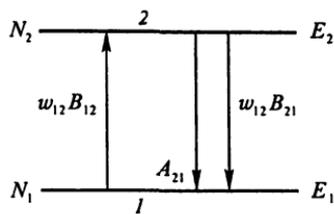


Рис. 4.5

Запишем кинетическое уравнение, определяющее изменение числа атомов на уровне  $1$  со временем:

$$\frac{dN_1}{dt} = (A_{21} + w_{12}B_{21})N_2 - w_{12}B_{12}N_1. \quad (4.27)$$

Когда условия стационарны,

$$N_1 = \text{const}; \quad N_2 = \text{const}; \quad \frac{dN_1}{dt} = 0.$$

Поэтому

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{w_{12}B_{12}}{A_{21} + w_{12}B_{21}}. \quad (4.28)$$

Во многих случаях можно принять:

$$B_{12} = B_{21}. \quad (4.29)$$

Число атомов можно выразить и через множитель Больцмана (4.26), тогда

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right).$$

Подставляя это выражение для  $\frac{N_2}{N_1}$  в уравнение (4.28), найдем плотность излучения:

$$w_{12} = \frac{A_{21} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{B_{21} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]}. \quad (4.30)$$

Сравнивая с формулой Планка (4.12), получаем:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3. \quad (4.31)$$

Отсюда видно, что отношение вероятности спонтанного излучения к вероятности вынужденного растет пропорционально третьей степени частоты. Это приводит к увеличению доли некогерентного излучения абсолютно черного тела с увеличением частоты и, в частности, затрудняет экспериментальное наблюдение вынужденных переходов в оптическом диапазоне.

Ход приведенных рассуждений показывает, что только предположение о существовании вынужденных переходов позволяет получить выражение для объемной плотности энергии, соответствующее формуле Планка. Это дало Эйнштейну основание считать такой механизм излучения реально существующим, что экспериментально было доказано дальнейшими исследованиями почти через 40 лет после появления работы Эйнштейна.

## 4.6. Принцип действия лазеров

Действие лазеров<sup>1</sup> основано на механизме индуцированного, или вынужденного, излучения. Как подчеркивалось выше, инду-

---

<sup>1</sup> Это слово составлено из первых букв английского названия подобных устройств – Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation (усиление с помощью стимулированного излучения)

цированно испущенные фотоны когерентны с индуцирующими фотонами. Следовательно, индуцированное излучение, распространяясь в среде, будет вызывать не только переходы атомов с поглощением фотонов, но и обратные переходы с излучением фотонов, полностью идентичных падающим. Можно показать, что коэффициент поглощения  $k$  для резонансного излучения определяется разностью населенностей невозбужденного и возбужденного уровней, т. е.

$$k \sim (N_1 - N_2). \quad (4.32)$$

Интенсивность света, распространяющегося в среде, изменяется с координатой  $x$  (вдоль направления распространения) по закону Бугера:

$$I = I_0 \exp(-kx). \quad (4.33)$$

При равновесных условиях  $N_1 > N_2$  и свет, распространяясь в среде, будет поглощаться; его интенсивность убывает по экспоненциальному закону. Но если  $N_1$  будет меньше  $N_2$ , то коэффициент поглощения становится отрицательным и интенсивность света растет при распространении излучения в среде с отрицательным поглощением. Такое состояние вещества, при котором населенность «верхнего» энергетического состояния атомов или молекул превышает населенность «нижнего» энергетического состояния, называют *инверсной населенностью*. Свет, проходя в среде с инверсной населенностью, усиливается.

Для получения вынужденной генерации света нужно искусственно создать в среде инверсную населенность, подводя извне энергию. Затем необходимо расположить в этой возбужденной (активной) среде два зеркала с подходящими характеристиками (оптический резонатор), чтобы заставить свет многократно проходить через усиливающую среду. Как во всякой автоколебательной системе, в лазерах должны выполняться определенные энергетические и фазовые соотношения. Во-первых, необходимо, чтобы за один цикл прохода световой волны между зеркалами энергия, подводимая к активной среде, превышала энергетические потери поля излучения. При отражении от зеркал часть световой энергии уходит из резонатора в виде излучения. Если коэффициенты отражения зеркал резонатора равны соответственно  $r_1$  и  $r_2$ , то энергетическим условием, необходимым для работы лазера, будет:

$$r_1 r_2 \exp(2l/k) > 1, \quad (4.34)$$

где  $l$  – длина участка активной среды.

Световая волна, пройдя между зеркалами оптического резонатора один цикл, должна вернуться в исходную точку в определен-

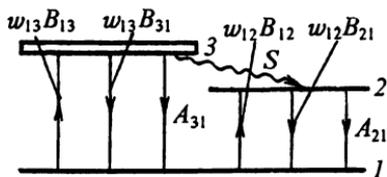


Рис. 4.6

кристалл корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,05%). Инверсная населенность достигалась, благодаря оптическому возбуждению ионов хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Схема энергетических уровней  $\text{Cr}^{3+}$  приведена на рис. 4.6. Ионы хрома под воздействием фиолетового света возбуждаются и переходят из основного состояния на систему уровней 3, откуда они могут перейти или снова на уровень 1, или на уровень 2 в результате безызлучательного перехода с вероятностью  $S_{32}$ . Энергия, выделяющаяся при таком переходе, идет на нагревание кристалла. Состояние 2 у рубина метастабильное, и переход  $2 \rightarrow 1$ , вообще говоря, запрещен. В результате взаимодействия ионов с атомами рубина запрет частично снимается. Это приводит к тому, что состояние 2 является для ионов хрома сравнительно долгоживущим, оно обуславливает как раз флюоресценцию рубина в красной области спектра. При определенной концентрации ионов хрома и мощности излучения, переводящего ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в состояние 3, удается создать такое распределение ионов по уровням, при котором  $N_2 > N_1$ , т.е. удается получить инверсное состояние. Действительно, кинетические уравнения, описывающие трехуровневую систему (условия стационарны), имеют вид:

$$w_{13}B_{13}N_1 - (w_{13}B_{31} + A_{31} + S_{32})N_3 = 0,$$

$$w_{12}B_{12}N_1 - (w_{12}B_{21} + A_{21})N_2 - S_{32}N_3 = 0,$$

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

Здесь  $w_{ij}$  – объемная плотность излучения на соответствующей частоте,  $N_0$  – концентрация ионов хрома,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  и  $S_{ij}$  – соответствующие коэффициенты Эйнштейна.

Если мощность внешнего источника света, или, как говорят, мощность накачки, достаточно велика, так что  $w_{13}B_{13} \gg A_{21}$ , но в то же время так мала, что  $S_{32} \gg w_{13}B_{13}$ , то можно показать, что разность населенностей  $N_2 - N_1$  будет определяться следующим выражением:

$$\frac{N_2 - N_1}{N_0} = \frac{w_{13}B_{13} - A_{21}}{w_{13}B_{13} + A_{21} + 2w_{12}B_{21}}.$$

Из полученного соотношения видно, что при условии  $w_{13}B_{13} - A_{21} > 0$  в рубине может быть получено состояние с инверсной населенностью.

На рис. 4.7 показана принципиальная схема рубинового лазера. Свет, распространяясь вдоль оси оптического резонатора 1, многократно проходит через вещество с инверсной населенностью 2. Инверсная населенность создается в веществе лазера внешним источником энергии 3.

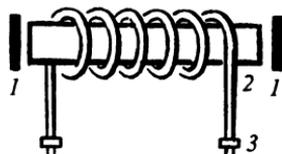


Рис. 4.7

В зависимости от вида активной среды различают лазеры твердотельные, жидкостные, газовые, полупроводниковые. В зависимости от способа достижения инверсной населенности различают лазеры с оптическим возбуждением, электронным возбуждением, газодинамические, химические, инжекционные, молекулярные. К отдельным элементам лазеров предъявляются достаточно высокие требования: например, чтобы добротность оптического резонатора была достаточно высокой ( $\approx 10^8$ ), коэффициент отражения зеркала резонатора должен быть равен 0,99 в узком спектральном диапазоне, что достигается применением зеркал с многослойными диэлектрическими покрытиями. Установка зеркал должна проводиться с точностью до нескольких угловых минут.

Излучение лазера обладает высокой степенью временной и пространственной когерентности, что связано с неравновесной природой его происхождения.

В заключение приведем сравнительные данные о достигнутых характеристиках некогерентных и когерентных источников света по ширине спектральной полосы излучения, расходимости пучка и поверхностной спектральной плотности энергии излучения  $\rho$ .

Таблица 4.1

Тип источника света	$\Delta\nu$ , Гц	$\Delta\varphi$ , рад	$\rho$ , Вт/(Гц·мм <sup>2</sup> )
Некогерентный источник	$10^9 \dots 10^{11}$	0,1	$10^{-19}$ (Солнце на Земле)
Когерентный источник	$10^3$	$10^{-4}$	$10^4$

Из таблицы видно, что с помощью лазеров можно получить очень высокую концентрацию излучения в узкой полосе частот и в очень малом угле.

## Глава 5

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

### 5.1. Столкновения молекул. Сечение рассеяния

Рассмотрение свойств идеального газа было бы неполным без описания процесса установления в нем равновесного состояния.

Как подчеркивалось выше, взаимодействие молекул, их столкновения представляют собой как раз тот механизм, который приводит систему в равновесное состояние. В идеальном газе эти столкновения происходят только между двумя молекулами; одновременными столкновениями между тремя и бóльшим числом молекул можно пренебречь.

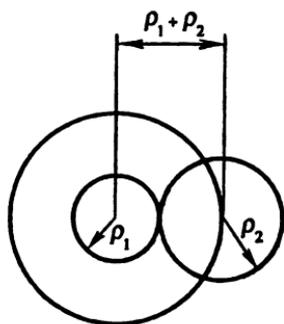


Рис. 5.1

(рис. 5.1), или столкновение произойдет только в том случае, если центр молекулы окажется внутри круга, имеющего площадь  $\sigma = \pi(\rho_1 + \rho_2)^2$ . Величина  $\sigma$  называется *сечением рассеяния* молекул. Если взаимодействующие молекулы одинаковы, то

$$\sigma = 4\pi\rho^2 = \pi d^2, \quad (5.1)$$

где  $d$  – диаметр молекулы.

## 5.2. Характеристики соударений

Между двумя последовательными соударениями молекула проходит некоторое расстояние, являющееся случайной величиной. Среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями, называют *средней длиной свободного пробега* молекулы  $\lambda$ .

Промежуток времени между последовательными столкновениями зависит как от скорости взаимодействующих молекул, так и от их взаимного расположения. Так как расположение молекул в пространстве статистически независимо от их распределения по скоростям, то вышеуказанный промежуток времени также случайная величина. Ее среднее значение  $\tau$  называют *средним временем свободного пробега*.

Для расчета всех этих характеристик рассмотрим следующий пример. Пусть пучок, содержащий в начале рассмотрения его движения ( $t = 0, x = 0$ )  $N_0$  молекул, движущихся в газе вдоль оси  $X$  со средней скоростью  $v$ , имеет сечение  $dS$ .

Благодаря рассеянию при соударениях с молекулами газа число молекул в пучке уменьшается и в момент  $t$  (в сечении пучка с координатой  $x$ ) составляет  $N$ . При дальнейшем перемещении на  $dx$  число нерассеянных молекул уменьшается еще на  $dN$ . Следует ожидать, что убыль происходит по закону:

$$-dN = \alpha N dx, \quad (5.2)$$

где постоянная  $\alpha$  характеризует вероятность рассеяния молекулы на единичном пути.

Эта вероятность определяется отношением суммарного сечения рассеяния  $d\sigma$  молекул, расположенных в цилиндре с сечением  $dS$  и единичной высотой, к сечению пучка молекул  $dS$ . При концентрации молекул газа, равной  $n$ , получается:

$$d\sigma = \sigma n dS. \quad (5.3)$$

При этом предполагается, что  $\sigma n < 1$ , т. е. сечения рассеяния не перекрывают друг друга. Таким образом

$$\alpha = \frac{d\sigma}{dS} = \sigma n. \quad (5.4)$$

Интегрируя выражение (5.2) в пределах  $(0, x)$  и  $(N_0, N)$ , получаем:

$$N = N_0 \exp(-\alpha x) = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (5.5)$$

где величина

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\sigma n} \quad (5.6)$$

равна средней длине свободного пробега.

Выражение (5.5) важно для экспериментального определения  $\lambda$ . Если на расстояниях  $x_1$  и  $x_2$  от входного отверстия пучка поставить две пластины, то молекулы пучка, достигая этих пластин, образуют на них осадок. Согласно (5.5) отношение числа молекул, достигших этих пластин, определяется соотношением:

$$\frac{N(x_1)}{N(x_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{x_1}{\lambda}\right)}{\exp\left(-\frac{x_2}{\lambda}\right)}. \quad (5.7)$$

Экспериментально определяя отношение  $N(x_1)$  к  $N(x_2)$  и зная местоположение пластин, можно из (5.7) найти  $\lambda$  для молекул пучка. Так как расстояние  $\lambda$  проходит со скоростью  $v$ , то отношение

$$\frac{\lambda}{v} = \tau = \frac{1}{\sigma n v} \quad (5.8)$$

определяет среднее время свободного пробега. Поэтому выражение (5.5) можно переписать в виде:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = N_0 \exp(-zt), \quad (5.9)$$

где

$$z = \frac{1}{\tau} = \sigma n v \quad (5.10)$$

есть среднее число столкновений молекулы в единицу времени. Более точное рассмотрение задачи показывает, что вместо средней скорости следует вводить среднюю относительную скорость.

Если абсолютная скорость одной из молекул есть  $\vec{v}_1$ , а другой —  $\vec{v}_2$ , то относительная скорость

$$\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2. \quad (5.11)$$

Отсюда получаем:

$$v_{\text{отн}}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2. \quad (5.12)$$

Усредняя, находим:

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2} = \bar{v}\sqrt{2}, \quad (5.13)$$

так как косинус угла между  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$  принимает всевозможные значения с равной вероятностью.

Выражения для  $\lambda$ ,  $\tau$  и  $z$  при этом уточняются: средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n \sqrt{2}}; \quad (5.14)$$

среднее время свободного пробега

$$\tau = \frac{\lambda}{v_{\text{отн}}} = \frac{1}{\sigma n \bar{v} \sqrt{2}}; \quad (5.15)$$

среднее число столкновений

$$z = \frac{1}{\tau} = \sigma n \bar{v} \sqrt{2}. \quad (5.16)$$

Для идеального газа, имея в виду соотношение  $p = nkT$ , получим:

$$\lambda = \frac{kT}{\pi d^2 p \sqrt{2}}, \quad (5.17)$$

т.е. средняя длина свободного пробега молекулы при постоянной температуре обратно пропорциональна давлению газа.

Оценим среднюю длину свободного пробега молекулы азота при комнатной температуре  $T = 300$  К и атмосферном давлении  $p = 10^5$  Па. Для молекулы азота  $d = 2 \cdot 10^{-10}$  м. Подставив значения соответствующих величин в формулу (5.17), получим:

$$\lambda \approx 10^{-7} \text{ м}. \quad (5.18)$$

Следовательно, между столкновениями молекула (при заданных условиях) пролетает расстояние, на три порядка превышающее ее собственные размеры. Так как средняя скорость молекулы азота при комнатной температуре близка к 300 м/с, то среднее время свободного пробега, найденное из формулы (5.16), равно  $\tau \approx 10^{-10}$  с.

В этих условиях число столкновений составляет:

$$z = \frac{\bar{v}_{\text{отн}}}{\lambda} = 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Более точные значения  $\lambda$  и  $\rho$  для некоторых газов при нормальных условиях приводятся в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Газ	$\lambda \cdot 10^7, \text{ м}$	$\rho \cdot 10^7, \text{ м}$
H <sub>2</sub>	1,123	2,3
Ne	0,599	3,1
O <sub>2</sub>	0,647	2,9
He	1,798	1,9
Ar	0,666	3,6

Для воздуха при нормальных условиях можно считать, что  $\lambda = 7 \cdot 10^{-8}$  м. Зависимость длины свободного пробега молекул от давления иллюстрируется табл. 5.2 ( $T = 273 \text{ К}$ ).

Таблица 5.2

$p, \text{ Па}$	$10^5$	$10^2$	$10^{-1}$	$10^{-4}$
$\lambda, \text{ м}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	70

Из таблицы видно, что при давлениях порядка  $10^{-4}$  Па средняя длина свободного пробега молекул воздуха достигает десятков метров. Если размеры сосуда меньше  $\lambda$ , то молекулы движутся внутри сосуда, практически не сталкиваясь друг с другом. Такое состояние газа носит название *технического вакуума*.

В заключение отметим, что радиусы молекул – условные понятия; их значение зависит от скорости движения частиц, уменьшаясь при росте скорости. В этой главе мы не будем учитывать этого обстоятельства, играющего большую роль в ядерной физике.

### 5.3. Диффузия

Большая система, например идеальный газ, заполняющий некоторый сосуд, предоставленная самой себе, с течением времени переходит в равновесное состояние. Переход системы из неравновесного состояния в равновесное изучается методами физической кинетики. Как правило, изучение такого рода неравновесных процессов является сложной задачей как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Положение упрощается, если неравновесный процесс стационарен, т.е. его характеристики не меняются со временем. Это возможно, когда внешние условия – причина,

приводящая к неравновесной ситуации (например, разность температур, приводящая к градиенту скоростей молекул), – поддерживаются неизменными во времени.

В качестве примеров таких «упрощенных» неравновесных стационарных процессов мы рассмотрим так называемые «явления переноса» в идеальном газе: диффузию, теплопроводность, внутреннее трение. Заметим, что в жидкостях и твердых телах микроскопические механизмы явлений переноса иные, чем в газах, так как в них взаимодействия частиц усложняются. Однако ряд выводов, которые будут получены далее, по крайней мере качественно оказываются применимыми не только к газам.

*Диффузия* есть процесс проникновения одного газа в объем, занятый другим газом, или же движение газа из области повышенной концентрации в область, где концентрация ниже (самодиффузия). Как известно, эти процессы протекают при нормальных условиях довольно медленно, что кажущимся образом противоречит большим скоростям молекул. Суть дела заключается в частых столкновениях молекул друг с другом и весьма малой длине свободного пробега.

Если газ предоставлен самому себе, то в результате диффузии происходит постепенное выравнивание концентраций. Если же неравновесное состояние поддерживается неизменным, то устанавливается стационарный (не зависящий от времени) процесс, рассмотрение которого, конечно, более просто, чем нестационарного. Им мы и займемся, ограничившись наиболее простым явлением – самодиффузией. Итак, пусть в длинной горизонтальной трубе постоянного сечения  $S$  (ее осевое сечение показано на рис. 5.2) внешними силами поддерживается разность концентраций, так что в каждом слое с координатой  $x$  (см. рис. 5.2) концентрация определяется величиной  $n(x)$ . Выберем мысленно произвольное сечение  $S$ . Число молекул, диффундирующих через элемент  $dS$  этого сечения, можно определить, построив еще два сечения 1 и 2 на расстоянии  $dx = \lambda = \bar{v}dt$  от сечения  $S$ . Так как молекулы внутри объемов 1 –  $S$  и 2 –  $S$  не испытывают соударений, то можно считать, что за время  $dt$  через сечение  $S$  пройдет  $1/6$  часть молекул, находящихся внутри левого объема, в то же время в противоположном направлении через сечение  $S$  пройдет  $1/6$  часть молекул, находящихся в правом объеме. Так как

$$n(x - dx) = n(x) - \frac{dn}{dx} dx;$$

$$n(x+dx) = n(x) + \frac{dn}{dx} dx, \quad (5.19)$$

то число молекул, диффундирующих через элемент  $dS$  сечения, равно:

$$-dN = \frac{1}{6} \lambda dS \cdot 2 \frac{dn}{dx} dx = D \frac{dn}{dx} dS dt. \quad (5.20)$$

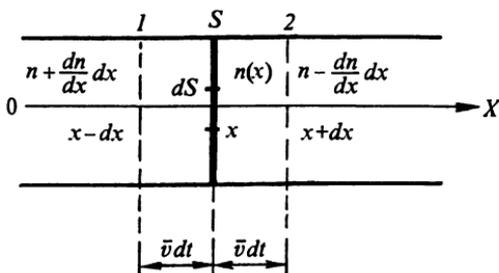


Рис. 5.2

Постоянная

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (5.21)$$

называется *коэффициентом диффузии*.

Задолго до появления молекулярно-кинетических представлений Фиком был эмпирически установлен **закон диффузии**:

$$dN = -D \frac{dn}{dx} dS dt, \quad (5.22)$$

но тогда не было известно, чем определяется коэффициент диффузии, и его значения находились опытным путем. Как видно из уравнений (5.21) и (5.17), коэффициент диффузии убывает при росте давления. Поскольку скорость молекул пропорциональна  $\sqrt{T}$ , из тех же уравнений следует, что  $D$  увеличивается вместе с температурой, что подтверждается на опыте.

Для аргона при нормальных условиях ( $n = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $\bar{v} = 3 \cdot 10^2 \text{ м/с}$ )

$$D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (5.23)$$

Если имеется смесь газов, то при пропускании их через пористую перегородку получается смесь, несколько обогащенная более легким газом, молекулы которого (при данной температуре) име-

ют бóльшие скорости. Многократное повторение такой операции позволяет добиться почти полного разделения газов, вернее, получения практически чистого легкого газа.

Этот метод нашел применение в атомной энергетике, где требуется получить чистый изотоп урана  ${}^{235}_{92}\text{U}$  из естественного урана, в котором на долю этого изотопа приходится всего 0,7%, а остальная часть представляет собой тяжелый уран  ${}^{238}_{92}\text{U}$ .

Применяемый при этом газообразный фторид урана прогоняется мощными двигателями через систему последовательно расположенных пористых перегородок (тысячи штук).

В жидкости, где характер движения молекул совсем другой, коэффициент диффузии на несколько порядков меньше; в твердом теле он еще меньше. Но если и в газе, и в жидкости процесс может значительно ускориться благодаря конвекции и получить диффузию в чистом виде обычно не так-то легко, то в твердом теле диффузия – единственный способ проникновения отдельных молекул в инородное тело.

В газе, предоставленном самому себе и имеющем в момент  $t = 0$  разность концентраций  $\Delta n_0$ , возникает нестационарный процесс выравнивания концентраций путем диффузии. Он описывается уравнением:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.24)$$

где «время релаксации»  $\tau$  обратно пропорционально  $D$  и зависит от формы сосуда, содержащего газ.

#### 5.4. Диффузионный электрический ток. Соотношение Эйнштейна

В газе при некоторых условиях, кроме нейтральных молекул, могут присутствовать заряженные частицы, например ионизованные молекулы или атомы, электроны. Для определенности все частицы, образующие газ, будем считать ионами с одинаковым положительным зарядом  $e$ . При наличии градиента концентрации вдоль координаты  $x$  ( $\text{grad } n$ ) возникает поток частиц, плотность которого в направлении оси  $Ox$  равна:

$$\frac{dN}{dSdt} = -D \frac{dn}{dx}. \quad (5.25)$$

Так как каждая частица обладает зарядом, то благодаря диффузии возникает так называемый *диффузионный ток*, плотность которого  $j$  равна:

$$j = e \frac{dN}{dSdt} = -eD \frac{dn}{dx}. \quad (5.26)$$

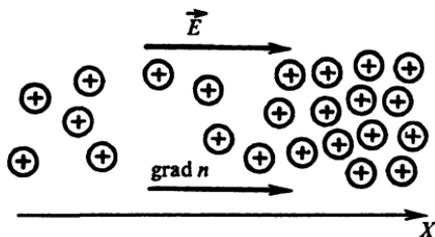


Рис. 5.3

Для создания стационарных условий ионизированный газ следует поместить во внешнее электрическое поле с такой напряженностью  $\vec{E}$ , чтобы ток, обусловленный этим полем (его называют *дрейфовым* током), уравновешивал диффузионный ток (рис. 5.3). Сумма плотностей диффу-

зионного и дрейфового токов в этом случае равна нулю, т. е.

$$\gamma E = -\gamma \frac{d\phi}{dx} = eD \frac{dn}{dx},$$

где  $\phi$  – потенциал электрического поля в газе,  $\gamma$  – удельная проводимость газа.

Отсюда

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{\gamma}{eD} \frac{d\phi}{dx}. \quad (5.27)$$

С другой стороны, в силу распределения Больцмана для частиц газа во внешнем силовом поле имеем:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{e\phi(x)}{kT}\right), \quad (5.28)$$

где  $n_0$  – концентрация частиц в слое с нулевым потенциалом.

Дифференцируя уравнение (5.28), получаем:

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{e}{kT} n_0 \exp\left(-\frac{e\phi(x)}{kT}\right) \frac{d\phi}{dx} = -\frac{en}{kT} \frac{d\phi}{dx}. \quad (5.29)$$

Приравняв (5.27) и (5.29), имеем:

$$\gamma = \frac{ne^2}{kT} D. \quad (5.30)$$

Найденное соотношение между удельной проводимостью  $\gamma$  и коэффициентом диффузии  $D$  называют **соотношением Эйнштейна**. Так как удельная проводимость связана с подвижностью  $\mu$  простой формулой

$$\gamma = en\mu,$$

то между подвижностью и коэффициентом диффузии существует следующая связь:

$$\mu = \frac{e}{kT} D. \quad (5.31)$$

Подставим в (5.30) выражение для  $D$  из (5.21) и для  $\lambda$  из (5.17), при этом вновь пренебрежем различием между значениями средней и средней квадратичной скоростью молекул и будем считать дрейфовую скорость намного меньшей средней квадратичной скорости. Тогда

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

где  $m$  – масса иона.

Таким образом, удельная проводимость определяется концентрацией и средним временем между столкновениями носителей заряда, участвующих в тепловом движении.

Обычный электрический ток можно считать также явлением переноса (дрейфа) заряда в условиях градиента электрического потенциала. Действительно, переносимый за время  $dt$  через площадку сечением  $dS$  заряд  $dq$  можно представить в виде

$$dq = edN = -\gamma \frac{d\varphi}{dx} dS dt. \quad (5.32)$$

Сравнивая (5.25) с (5.32), легко видеть их аналогичную структуру:  $D$  соответствует  $\frac{\gamma}{e}$ ,  $\frac{dn}{dx}$  соответствует  $\frac{d\varphi}{dx}$ , т.е. явления переноса определяются градиентами концентрации или потенциала. Далее мы покажем, что перенос теплоты определяется градиентом температуры.

## 5.5. Внутренняя теплопроводность

В процессе диффузии «переносится» концентрация (или масса, так как в уравнении (5.24) можно обе части умножить на массу

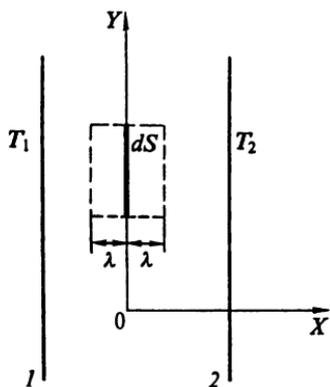


Рис. 5.4

молекулы). Другое явление переноса – теплопроводность; при этом процессе переносится внутренняя энергия. Рассмотрим это явление также в стационарном случае. Пусть газ находится между двумя параллельными твердыми стенками 1 и 2, поддерживаемыми при температуре  $T_1$  и  $T_2$  соответственно, причем  $T_1 < T_2$  (рис. 5.4). Полагая, что разность температур невелика, мы пренебрежем изменением плотности газа. Тогда концентрация молекул газа везде одинакова и равна  $n$ . Но молекулы, движущиеся через площадку  $dS$  справа, имеют большую кинетическую энергию, чем движущиеся слева. Таким образом, происходит перенос внутренней энергии, называемый теплообменом, так как он не сопровождается совершением внешней работы. Как и в случае диффузии, число молекул, проходящих за время  $dt$  через площадку  $dS$ , определится выражением

$$dN = \frac{\lambda}{6} n dS.$$

Кинетическая энергия беспорядочного движения (средняя), рассчитанная на одну молекулу, равна:

$$E_k = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{C_V T}{N_A};$$

здесь  $C_V$  – молярная теплоемкость,  $N_A$  – постоянная Авогадро. Температура газа есть функция координаты  $x$ , причем

$$T(x \pm dx) = T(x) \pm \frac{dT}{dx} dx.$$

Поэтому разность переносимых энергий есть

$$\begin{aligned} dE &= -\frac{\lambda}{6} n dS \cdot 2 \frac{dT}{dx} dx \cdot \frac{3}{2} k = -\frac{1}{2} \frac{dT}{dx} n k \lambda \bar{v} dS dt = \\ &= -\frac{1}{3} n \lambda \bar{v} \frac{C_V}{N_A} \frac{dT}{dx} dS dt. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Выражение (5.33) можно представить в виде:

$$dE = -K \frac{dT}{dx} dS dt, \quad (5.34)$$

где коэффициент  $K$ , равный для идеального газа

$$K = \frac{1}{2} nk\lambda\bar{v} = \frac{1}{3} n\lambda\bar{v} \frac{C_V}{N_A}, \quad (5.35)$$

называется *теплопроводностью*.

Уравнение (5.34), называемое **уравнением теплопроводности**, было получено в начале XIX в. Фурье из макроскопических соображений.

Так как произведение  $n\lambda$  есть постоянная величина, не зависящая от давления (см. 5.14), то и теплопроводность газа не должна зависеть от давления, пока  $\lambda$  меньше размеров сосуда. Опыт подтверждает это; уменьшение концентрации молекул компенсируется ростом длины свободного пробега, так что число молекул, участвующих в процессе переноса, сохраняется неизменным. При нагревании газа теплопроводность должна несколько возрасть за счет увеличения скорости. Эти закономерности подтверждаются опытом. Но для технического вакуума положение изменяется (см. § 5.7).

Для аргона при нормальных условиях  $K = 4 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·К). Для водорода, обладающего наибольшей (при данных условиях) скоростью молекул и наименьшим сечением рассеяния, значение  $K$  примерно на порядок выше; в тех случаях, когда требуется возможно быстрое выравнивание температур, объект помещают в водородную атмосферу.

У жидкостей теплопроводность значительно больше, чем у газов, а у металлов, где в процессе теплопроводности участвуют электроны проводимости, она особенно велика.

## 5.6. Вязкое трение

Как известно (см. «Механику», § 10.4), при стационарном течении по трубе (вдоль оси  $Y$ , как показано на рис. 5.4) скорость ламинарного течения  $v$  убывает от оси трубы к ее стенкам. При этом между слоями текущей жидкости возникает сила вязкого трения. Ее значение было найдено еще Ньютоном. Для элементарной площадки  $dS$  эта сила равна:

$$dF = -\eta \frac{dv}{dx} dS, \quad (5.36)$$

где  $\frac{dv}{dx}$  – скорость изменения упорядоченной скорости течения газа и  $\eta$  – коэффициент вязкого трения (вязкость), формально введенный при выводе этого уравнения.

Для простоты расчета заменим трубу двумя безграничными параллельными плоскостями 1 и 2 и выберем элементарную площадку  $dS$ , параллельную плоскостям (см. рис. 5.4).

Молекулы, пролетающие через сечение  $dS$ , несут с собой упорядоченный импульс  $p = mv$ . Число молекул определяется как и раньше. Кроме передачи внутренней энергии здесь происходит передача импульса направленного движения, так что получается:

$$dp = -\frac{n}{6} \lambda dS \cdot 2 \frac{dv}{dx} m dx = -\frac{1}{3} n m \lambda \bar{v} \frac{dv}{dx} dS dt. \quad (5.37)$$

Но изменение импульса можно связать с действующей силой и временем ее действия:

$$dp = dF dt.$$

Таким образом, мы приходим к уравнению Ньютона, причем вязкость оказывается равной (для идеального газа):

$$\eta = \frac{1}{3} n \lambda m \bar{v}. \quad (5.38)$$

Итак, вязкость не зависит от давления и увеличивается с ростом температуры, что подтверждается опытом. Для аргона в нормальных условиях  $\eta = 1,2 \cdot 10^{-5}$  кг/(м·с). У жидкостей вязкость на несколько порядков выше и, что особенно важно, уменьшается при нагревании жидкости, что свидетельствует о существенно ином характере беспорядочного движения молекул в жидкости.

Как видно из выражений (5.35) и (5.38), отношение теплопроводности и вязкости у идеального газа

$$\frac{K}{\eta} = \frac{3}{2} \frac{k}{m} = \text{const}, \quad (5.39)$$

т.е. должно быть постоянно, что довольно хорошо согласуется с опытом.

Так как числовые значения коэффициентов  $D$ ,  $K$ ,  $\eta$  могут быть найдены из опыта, то по ним можно оценивать длину свободного пробега молекул. Независимые определения  $\lambda$  в указанных трех процессах дают удовлетворительное совпадение друг с другом.

Рассмотренное выше молекулярное толкование коэффициентов  $D$ ,  $K$ ,  $\eta$  справедливо только для идеального газа, а уравнения (5.24), (5.34) и (5.36) верны для газов в любых состояниях, для жидкостей и даже твердых тел (уравнение 5.34).

К явлениям переноса можно отнести и электрический ток, рассмотренный в «Электродинамике», гл. 2. При токе в газах происходит упорядоченное движение ионов обоих знаков и электронов; в жидкостях движутся ионы, в твердых телах – электроны.

При этом в твердых телах и жидкостях скорости упорядоченного движения на несколько порядков ниже скоростей беспорядочного движения (в противном случае возникает плавление или испарение вещества). В газах же соотношение скоростей может быть обратным.

Тот факт, что постоянный ток, т.е. движение заряженных частиц с постоянной средней скоростью, происходит при действии на эти частицы постоянной электрической силы, создаваемой источником ЭДС, объясняется существованием сопротивления движению, вызванного взаимодействием движущихся частиц с беспорядочно движущимися нейтральными частицами (в жидкостях и газах), или с ионами, колеблющимися около средних положений равновесия (в твердых телах). (Об этом уже говорилось в «Электродинамике», гл. 2 и 3, и будет еще сказано в гл. 10 и 11.)

Еще раз отметим, что для переноса вещества (диффузия), внутренней энергии (теплопроводность), импульса (внутреннее трение) принципиальным является существование градиентов соответствующих величин, а для переноса заряда – градиента потенциала электрического поля.

## 5.7. Газы в состоянии технического вакуума

В состоянии технического вакуума, легко достигаемом методами современной техники, газ приобретает ряд новых свойств.

Например, теплопроводность газа в обычном состоянии не зависит от давления [уравнение (5.35)]. Но если длина свободного пробега  $\lambda$  при некотором давлении стала соизмерима с размерами сосуда, то дальнейшее уменьшение давления не изменит  $\lambda$ , так как молекула между двумя соударениями проходит расстояние, равное расстоянию между стенками, но будет уменьшать концентрацию. Поэтому теплопроводность должна уменьшаться по мере уменьшения давления. В сущности здесь уже отсутствует теплопроводность как результат обмена энергиями между молекулами газа, поэтому следует говорить просто о теплопередаче (от стенки к стенке). Во всяком случае, этот эффект широко используется для

теплоизоляции в сосудах с двойными стенками (сосуды Дьюара, термосы), где создается достаточное разрежение.

Так, при расстоянии между стенками порядка 1 см технический вакуум получается при давлении около 1 Па. При дальнейшей откачке теплопроводность уменьшается, и уже при давлении  $10^{-2}$  Па, что достигается без труда, теплопроводность уменьшается примерно в 100 раз.

Течение газа в условиях вакуума также отличается от обычного. При обычном течении необходима разность давлений, чтобы создать силу, способную преодолеть силы трения (вязкости). Как известно, при слоистом течении обычного газа по цилиндрической круглой трубе радиусом  $R$  и длиной  $h$  ежесекундно протекает масса газа:

$$m \sim \frac{\rho}{\eta} \frac{p_1 - p_2}{h} R^4, \quad (5.40)$$

где  $\rho$  – плотность. Это соотношение было получено Пуазейлем (см. «Механику», § 10.4). При техническом вакууме вязкость полностью отсутствует. Однако некоторая разность давлений все же необходима. Действительно, если бы давление на обоих концах трубы было одинаковое, то в обе стороны пролетало бы (вследствие полной хаотичности движения молекул) равное число молекул, и никакого течения бы не получилось.

Расчет показывает, что в состоянии вакуума течение описывается уравнением

$$m \sim \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{R^3}{h} (p_1 - p_2), \quad (5.41)$$

где  $M$  – молярная масса.

Если разделить обе части уравнения (5.41) на  $M$ , то получится выражение, определяющее количество протекшего вещества  $v$ . При этом оказывается, что

$$v \sim \frac{1}{\sqrt{M}},$$

т.е. газ с меньшей молярной массой при прочих равных условиях течет легче. Поэтому если пропустить смесь газов 1 через систему отверстий (рис. 5.5), то за отверстиями смесь обогатится более легкой компонентой 2, а откачиваемая в трубу 3 смесь будет обогащаться тяжелой компонентой. Повторяя эту операцию несколько раз, можно добиться разделения смеси на составные части. Само течение в условиях вакуума называется *эффузионным*.

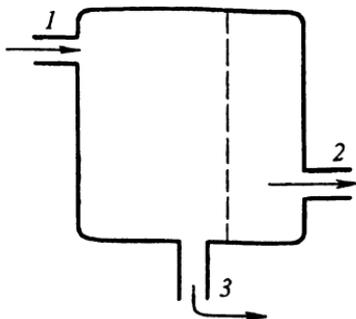


Рис. 5.5

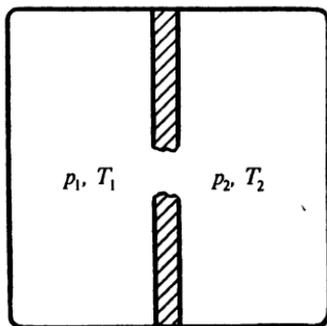


Рис. 5.6

В обычных условиях диффузия газов происходит медленно вследствие частых соударений молекул друг с другом. В вакууме она должна происходить быстро, поскольку соударения отсутствуют, что и наблюдается на опыте. В этом случае коэффициент диффузии  $D$  равен:

$$D = \frac{2}{3} \bar{v} R, \quad (5.42)$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул,  $2R$  – диаметр цилиндра, вдоль которого осуществляется диффузия.

Своеобразное явление можно наблюдать, если исследовать поведение газа (в состоянии вакуума), занимающего две части сосуда, разделенные теплоизолирующей стенкой с небольшим отверстием (рис. 5.6).

Если поддерживать обе части сосуда при разных температурах ( $T_1 > T_2$ ), то в них установятся разные давления и может наступить равновесие: число частиц, проходящих через отверстие с обеих сторон, будет одинаковым, т. е.

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2.$$

Но в силу соотношений

$$n_i = \frac{p_i}{kT}, \quad \bar{v}_i \sim \sqrt{T_i}$$

получается непривычный результат:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \quad (5.43)$$

т.е. равновесие существует между газами с различной температурой и давлением.

Физика процесса заключается в том, что при этом имеет место теплопередача, так как  $n_1 v_1^2 \neq n_2 v_2^2$ . Но она осуществляется непосредственно между стенками (молекула не взаимодействует с соседними молекулами), а потому можно говорить о двух объемах газа с разными определенными температурами.

В случае обычных условий равновесие могло бы наступить лишь при равенстве давлений во всех частях объема газа.

## 5.8. Получение технического вакуума

*Высоким вакуумом* называют вакуум при давлениях от 0,1 до  $10^{-5}$  Па. Отметим, что наиболее высокий вакуум, получаемый современными насосами в относительно небольших объемах, достигается при давлении  $10^{-11}$  Па. Однако и при столь низком давлении в каждом кубическом сантиметре имеется в среднем около 1000 молекул.

Так как любая откачка должна обеспечить выброс газа в атмосферу, то при получении высокого вакуума приходится осуществлять ступенчатую откачку: насос предварительного разрежения работает в атмосферу и создает в откачиваемом объеме давление порядка 10 ... 100 Па.

Насос высокого вакуума ведет откачку в это предварительно разреженное пространство и создает в откачиваемом сосуде давление порядка  $10^{-6}$  ...  $10^{-8}$  Па. Дальнейшее снижение давления достигается часто в сосуде, уже отпаянном от насоса, при помощи специальных поглотителей.

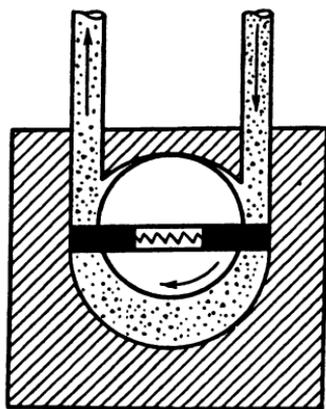


Рис. 5.7

Насосы предварительного разрежения, или форвакуумные насосы, работают используя принцип «выметания» молекул. Например, распространенный форвакуумный роторный насос (рис. 5.7) засасывает воздух из правого патрубка, соединенного с откачиваемым сосудом. Расталкиваемые пружиной лопатки, находящиеся на вращающемся роторе, плотно прижимаются к внутренней поверхности цилиндрической полости. При вращении ротора они гонят газ в левый патрубок, откуда он и выбрасывается в атмосферу. Подобные насосы позволяют довести предварительное

разрежение газа до десятков паскалей.

Для получения высокого вакуума вход насоса предварительного разрежения 1 соединяют с выходом струйного или диффузионного насоса 3, откачивающего воздух из сосуда 2 (рис. 5.8). Давление газа в различных участках вакуумной установки измеряют манометром *М*.

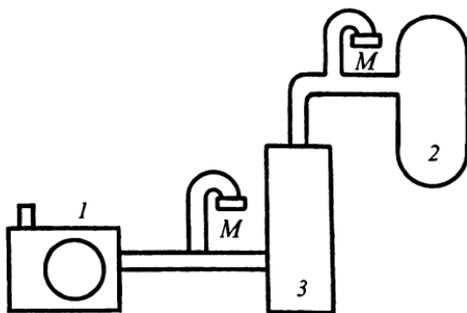


Рис. 5.8

Диффузионные насосы не имеют движущихся частей. Откачка происходит благодаря двум эффектам: струя пара рабочей жидкости увлекает молекулы воздуха за счет снижения статического давления вблизи струи, а также за счет диффузии молекул воздуха в область, где находится струя пара. Хотя давление в самой струе и велико, но парциальное давление воздуха мало, а именно оно и определяет диффузию воздуха в струю. В современных насосах диффузия играет основную роль в процессе откачки. Стенки 1 (рис. 5.9) охлаждаются водой или жидким воздухом, пары рабочей жидкости конденсируются и она стекает вниз, к нагревателю 2, а освободившиеся молекулы воздуха удаляются насосом предварительного разрежения.

В таком насосе длина свободного пробега молекул должна быть сравнима с размерами его входного отверстия – этим и объясняется, что насос не может работать, если не создано предварительное разрежение.

Часто диффузионные насосы работают последовательно – вход первого соединен с выходом следующего и т. д., а вход последнего – с откачиваемым пространством.

Наиболее высокий вакуум создается поглощающими (сорбционными) насосами. Одна из конструкций поглощающего насоса схематически показана на рис. 5.10. Нагретая металлическая нить 1 служит источником электронов, ускоряемых между нитью и сеткой 2. Пролетая через отверстия сетки, электроны ионизируют газ, оставшийся в лампе, соединенной с откачиваемым сосудом, а электрическое поле между сет-

#### ИЗ ОТКАЧИВАЕМОГО СОСУДА

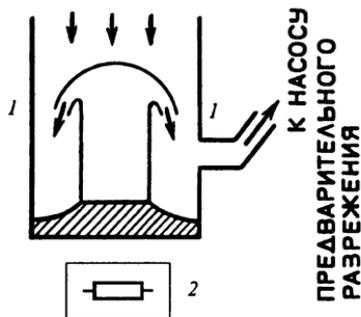


Рис. 5.9

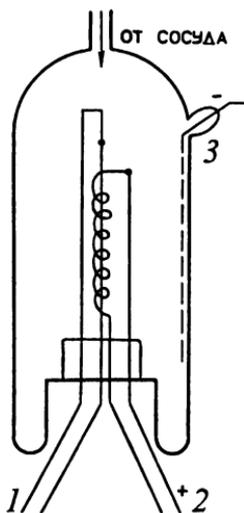


Рис. 5.10

кой и распыленным металлом 3, осажденным на стенках лампы и имеющим отрицательный потенциал, гонит положительные ионы к металлу, который их и поглощает. В некоторых конструкциях применяется магнитное поле, закручивающее траектории электронов, благодаря чему возрастает вероятность их соударения с молекулами воздуха. Кроме того, здесь происходит (автоматически) дополнительное напыление свежих слоев металла (обычно титана), хорошо поглощающего воздух: при этом поглощенный газ «запирается» внутри металла и возможно дополнительное поглощение новых порций газа.

Мощность современных насосов весьма велика, так что они обеспечивают (при непрерывной откачке) получение высокого вакуума в очень больших объемах (несколько кубических метров), необходимых в современной технике ускорения заряженных элементарных частиц.

Измерение вакуума представляет довольно сложную задачу. Если давление при предварительном разрежении измеряют обычными манометрами, то для высокого вакуума приходится применять более сложные методы. При давлениях от 10 до  $10^{-4}$  Па применяются манометры Мак-Леода. Принцип их действия такой: газ, имеющий низкое давление, сжимают изотермически в определенное число раз и измеряют давление после сжатия. Примером манометра Мак-Леода служит манометр, изображенный на рис. 5.11. Трубка 1 соединена с откачиваемым пространством. При опущенной колбе 2 с жидкостью (часто со ртутью) трубки манометра свободны от нее — ее уровень расположен ниже сечения  $ab$ . Поднимая колбу, изолируют разреженный газ в баллоне 3 от основного сосуда и сжимают его до тех пор, пока уровень жидкости в среднем колене не достигнет уровня, показанного на рисунке. При этом газ занимает цилиндрический объем, определяемый высотой  $h$  и сечением  $S$ . Предполагая, что сжатие происходило изотермически от объема  $V_0$  до объема  $Sh$ , и обозначая первоначальное (искомое) давление  $p$ , а конечное —  $h$  (высота отсчитывается по шкале), получаем простое соотношение:

$$p = h^2 \frac{S}{V_0}, \quad (5.44)$$

где давление  $p$  выражено в миллиметрах ртутного столба (мм рт. ст.).

Вредность ртутных паров и их остаточное давление заставили заменить рассмотренный манометр манометрами другого типа.

При достаточно высоком вакууме, когда теплопроводность зависит от давления, для измерения последнего применяются термоэлектрические манометры. Такой манометр состоит из термодатчика и устройства для отсчета показаний и их регистрации.

Термодатчик помещается в стеклянную колбу, присоединяемую к откачиваемому сосуду. Внутри колбы вблизи термодатчика располагается нагреватель, представляющий собой небольшую спираль. Пропускаемый по ней ток во время измерения давления поддерживается постоянным. В этих условиях возникающая термо-ЭДС зависит от силы тока в нагревателе и от давления. Манометр градуируется тем или иным способом, после чего по значению ЭДС можно судить о значении давления.

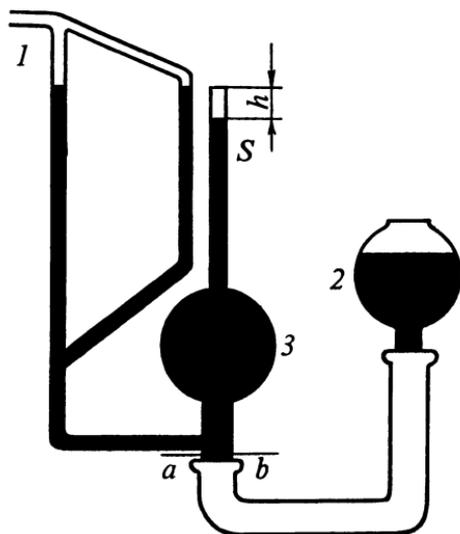


Рис. 5.11

В ионизационных манометрах, напоминающих электронную лампу, соединенную с откачиваемым пространством, газ ионизируется либо потоком быстрых электронов, либо внешним ионизатором. Ток ионов, при известных условиях пропорциональный давлению в лампе, измеряется электроизмерительным прибором.

Такие манометры могут быть изготовлены на различные давления (от 0,1 до  $10^{-9}$  Па). Их недостаток – довольно сильная зависимость показаний от природы газа.

## Глава 6

# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

### 6.1. Внутренняя энергия – функция состояния системы

Рассматривая свойства макросистем с точки зрения молекулярно-кинетической теории, мы убедились в целесообразности введения понятия внутренней энергии макросистемы, равной сумме кинетических энергий молекул и потенциальной энергии их взаимодействия. Для идеального газа внутренняя энергия определяется только суммой кинетических энергий молекул, входящих в систему. Пользуясь введенной ранее терминологией, можно сказать, что внутренняя энергия является внутренним параметром системы. Таким образом, к числу внутренних параметров, например таких, как давление или температура, можно отнести и внутреннюю энергию.

Однако если ничего не знать о внутреннем строении макросистемы, понятие внутренней энергии перестает быть таким очевидным и наглядным. В термодинамике, аксиоматическом методе описания макросистем и процессов в них, внутренняя энергия вводится как функция состояния по определению, как аддитивная величина, изменяющаяся только при взаимодействии макросистемы с окружением, в результате которого макросистеме передается энергия. Рассматривая задачу описания равновесного состояния или процесса, устанавливая связь между внутренними и внешними параметрами макросистемы, мы должны отнести к внутренним параметрам температуру и внутреннюю энергию. Если через  $\alpha_i$  обозначить внешние параметры, а через  $\beta_i$  – внутренние, не включающие  $T$  и  $E$ , то в общем виде такая связь будет определяться некоторой функциональной зависимостью:

$$f(\alpha_i, \beta_i, T, E) = 0. \quad (6.1)$$

Для простоты предположим, что внешний параметр  $\beta$  всего один, а внутренних параметров  $\alpha$  – два. Такой случай реализуется как раз для идеального газа, когда внешним параметром является

объем, а внутренним – давление и масса газа. Тогда соотношение (6.1) приобретает вид:

$$f(V, p, T, E, m) = 0. \quad (6.2)$$

Если система замкнутая, то масса газа является постоянной величиной, не зависящей от  $V$ , т.е. функциональная зависимость будет между четырьмя параметрами макросистемы при  $m = \text{const}$ :

$$f_m(V, p, T, E) = 0. \quad (6.3)$$

Подобное выражение носит название *уравнения состояния макросистемы*. Как видно из (6.3), в уравнение состояния входят три внутренних параметра и один внешний. Если последний считать заданным, то для установления зависимости внутренних параметров от внешнего нужно иметь еще два уравнения. Такими уравнениями могут быть зависимости

$$p = p(V, T) \quad (6.4)$$

и

$$E = E(V, T). \quad (6.5)$$

Уравнение типа (6.4) называется *термическим уравнением*, а уравнение типа (6.5) – *калорическим уравнением* состояния.

В общем случае число калорических и термических уравнений задается числом внутренних параметров, определяющих поведение макросистемы. В рамках термодинамики калорические и термические уравнения не выводятся. Они определяются из опыта или получаются, исходя из представлений о внутренней структуре макросистем. Так, уравнение состояния для разреженных газов было установлено опытным путем; связи между давлением и температурой, внутренней энергией и температурой выведены исходя из представлений о молекулярном строении газа. Так как для идеального газа внутренняя энергия является функцией только температуры:  $E = C_V T$ , то уравнение состояния связывает между собой три термодинамических параметра при данной массе газа.

Состояние такой системы удобно графически изображать в прямоугольной системе координат, где по осям откладываются переменные  $p, V$ ;  $p, T$  или  $V, T$ . Некоторое состояние системы в координатах  $(p, V)$  или других изображается точкой.

Термодинамический процесс с макросистемой изображается совокупностью точек, называемой *диаграммой состояний*. Рассмотрим диаграмму (рис. 6.1), на которой представлен процесс перехода системы из точки 1 в точку 2 по линии 1 → 2 и затем обратно по линии 2 → 1. Такой процесс называется *циклом*. Из диа-

граммы видно, что после циклического процесса параметры системы не меняются. Следовательно, изменение внутренней энергии в результате перехода  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  равно нулю. С математической точки зрения это означает, что  $dE$  является полным дифференциалом для внутренней энергии  $E$ , рассматриваемой как функция термодинамических параметров. Если процесс нециклический, то изменение  $dE$  отлично от нуля. Это изменение может происходить только при взаимодействии системы с окружением. Как отмечалось ранее, взаимодействие, идущее с обменом энергии макросистемы с окружением, характеризуется работой и количеством теплоты.

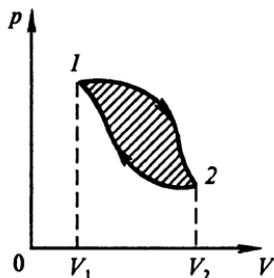


Рис. 6.1



Рис. 6.2

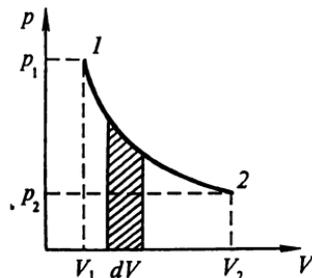


Рис. 6.3

## 6.2. Работа как функция процесса

Рассмотрим газ в цилиндре под поршнем (рис. 6.2). Пусть он находится в равновесном состоянии с параметрами  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $m$ . Отметим, что в этом опыте объем  $V$  является внешним параметром, а давление  $p$  – внутренним. Если адиабатно увеличить объем на малую величину  $dV$ , то работа газа при расширении (против внешних сил) равна:

$$dA = pdV > 0. \quad (6.6)$$

Работу газа при расширении принято считать положительной. Она в данном случае совершается за счет изменения внутренней энергии газа, уменьшающейся на величину

$$dE = -dA < 0. \quad (6.7)$$

Конечно, газ при этом охлаждается. Наоборот, если газ адиабатно сжимается внешними силами, то работа газа считается отрицательной, а изменение внутренней энергии – положительной, при этом происходит нагревание газа. Изобразим на диаграмме в

координатах ( $p$ ,  $V$ ) состояния системы в процессе термодинамического взаимодействия (рис. 6.3).

Элементарная работа определяется площадью заштрихованного участка. Суммарная работа численно равна площади, ограниченной кривой 1 – 2, отрезком оси абсцисс ( $V_1$ ,  $V_2$ ) и ординатами ( $p_1$ ,  $p_2$ ).

В случае кругового процесса работа будет определяться площадью фигуры внутри замкнутой кривой (см. рис. 6.1). Эта работа положительна при обходе контура по часовой стрелке. После перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и обратно изменение энергии системы  $\Delta E$  равно нулю, но работа отлична от нуля. Она характеризуется площадью фигуры, ограниченной контуром. т.е. зависит от способа, которым осуществляется процесс. Следовательно, производимая системой работа есть характеристика процесса; она не может быть термодинамической величиной или функцией состояния системы, и  $dA$  поэтому не является полным дифференциалом. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, элементарную работу обозначают  $\delta A$ .

### 6.3. Количество теплоты как функция процесса

Как говорилось выше, энергия, которой макросистема обменивается с окружением без изменения внешних параметров, называется количеством теплоты. С точки зрения молекулярно-кинетической теории количество теплоты представляет собой специфическую форму энергии взаимодействия, связанную с обменом энергией между молекулами. Представление о том, что количество теплоты связано с некоторой гипотетической средой – теплородом, содержащимся в телах, оказалось несостоятельным. Однако многие термины в термодинамике связаны с этим представлением.

Одно и то же количество теплоты, переданное системе при разных условиях протекания процесса, может перевести систему в разные состояния. Экспериментально о количестве теплоты, переданном системе, можно судить по изменениям в окружении. Так, например,

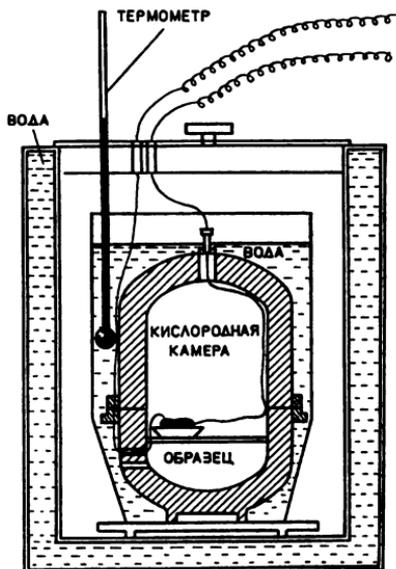


Рис. 6.4

при сжигании определенной массы угля выделяется определенная энергия. Эту энергию можно определить экспериментально с помощью калориметра. Схема простейшего калориметра представлена на рис. 6.4. Калориметр представляет собой герметический теплоизолированный сосуд, внутри которого находятся другой сосуд с водой и камера с образцом в атмосфере из чистого кислорода при определенном давлении. Образец поджигается с помощью электрической искры, возникающей между электродами в камере. Так как процесс горения происходит в камере при постоянном объеме, то количество теплоты, передаваемое воде в процессе теплообмена, связано с изменением внутренней энергии макросистемы внутри камеры сгорания. Но изменение температуры воды известной массы определяет количество теплоты, переданное системе.

Если теперь известное количество теплоты передать газу, находящемуся под поршнем при определенном давлении, то в зависимости от того, закреплен поршень или нет, состояние газа будет различным. Таким образом, количество теплоты, так же как и работа, является функцией процесса, а не состояния макросистемы.

#### 6.4. Первое начало термодинамики

Одной из аксиом термодинамики является **первое начало термодинамики**, утверждающее следующее: внутренняя энергия термодинамической системы является функцией состояния, изменяющейся только при взаимодействии с окружением. Изменение внутренней энергии связано с работой и количеством теплоты уравнением первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dE + \delta A. \quad (6.8)$$

Выражение (6.8) по существу является законом сохранения энергии, описывающим взаимодействие макросистемы с окружением.

Первое начало термодинамики, устанавливая связь между  $dE$ ,  $\delta A$  и  $\delta Q$ , тем самым позволяет свести измерение  $dE$  к измерению макроскопических величин, таких как работа или количество теплоты.

С другой стороны, первое начало термодинамики позволяет сделать определенный вывод о той механической работе, которую можно получить в том или ином процессе, что представляет большой практический интерес. Исторически установление первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) было связано как раз с неудачами при попытках сконструировать машину, которая совершала бы работу, не затрачивая при этом никакой энергии и не получая теплоты извне. В термодинамике такую неосуществимую машину называют *вечным двигателем первого рода*.

Для периодически действующей машины  $dE = 0$ ; поэтому для периодического производства ею работы в силу закона сохранения энергии необходимо или подводить количество теплоты  $\delta Q$ , или использовать работу  $\delta A$  других источников энергии. Невозможно построить вечный двигатель, который производил бы большую работу, чем количество поглощаемой им извне энергии. Последнее утверждение можно рассматривать как одну из формулировок первого начала термодинамики. В дальнейшем для обозначения элементарного изменения внутренней энергии  $dE$ , элементарной работы  $\delta A$  и количества теплоты  $\delta Q$  будем использовать только один символ:  $d$ .

## 6.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Применим первое начало термодинамики к описанию таких процессов в идеальном газе, при которых одна из макроскопических величин, характеризующих состояние газа, остается постоянной. Такие процессы носят название *изопроцессов*.

Уравнение состояния (для 1 моль)

$$pV = RT \quad (6.9)$$

нам уже известно.

Известна и внутренняя энергия как функция температуры:

$$E = \frac{3}{2} RT,$$

а также закон сохранения энергии:

$$dQ = dE + pdV. \quad (6.10)$$

**1. Изохорный процесс** ( $V = \text{const}$ ). Меняющиеся параметры связаны соотношением

$$p = \frac{R}{V} T = \text{const} \cdot T. \quad (6.11)$$

Графики процесса изображены на рисунке 6.5.

Так как газ не совершает в этом случае никакой работы ( $dV = 0$ ), то вся энергия идет на увеличение внутренней энергии:

$$dQ = dE.$$

Молярная теплоемкость газа в этом процессе равна:

$$C_V = \frac{3}{2} R.$$

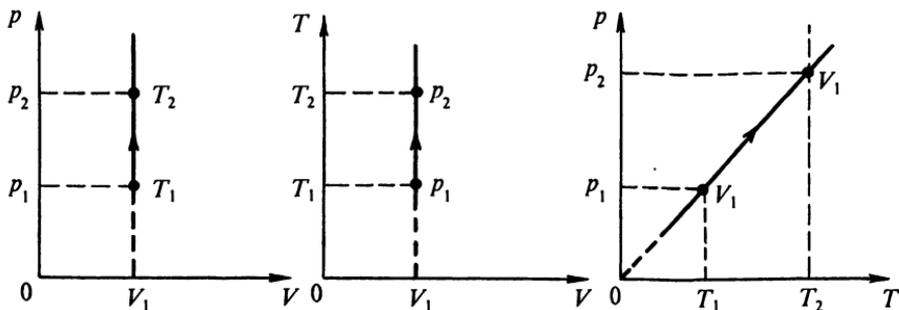


Рис. 6.5

**2. Изотермический процесс ( $T = \text{const}$ ).** Изменяющиеся параметры связаны соотношением:

$$pV = RT = \text{const}. \quad (6.12)$$

Так как температура постоянна, то постоянна и внутренняя энергия, все подводимое количество теплоты идет на совершение газом внешней работы, поэтому молярная теплоемкость

$$C_T = \frac{dQ}{dT} \rightarrow \infty.$$

Графики процесса показаны на рис. 6.6. Теплоемкость газа в этом процессе неопределенно велика.

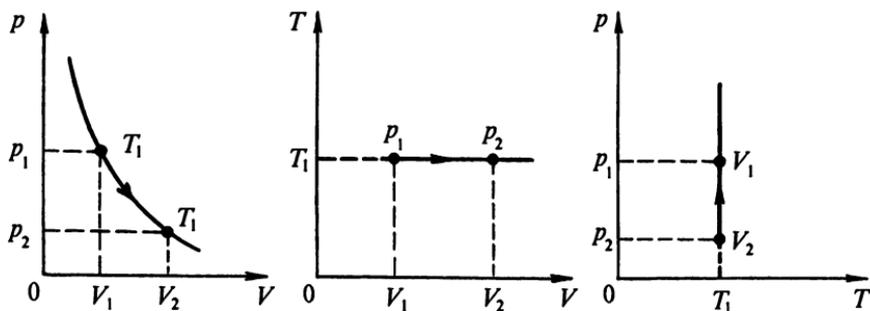


Рис. 6.6

Работа, совершаемая газом,

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

3. **Изобарный процесс** ( $p = \text{const}$ ). Уравнение состояния сразу же дает:

$$p = \frac{RT}{V} = \text{const}. \quad (6.13)$$

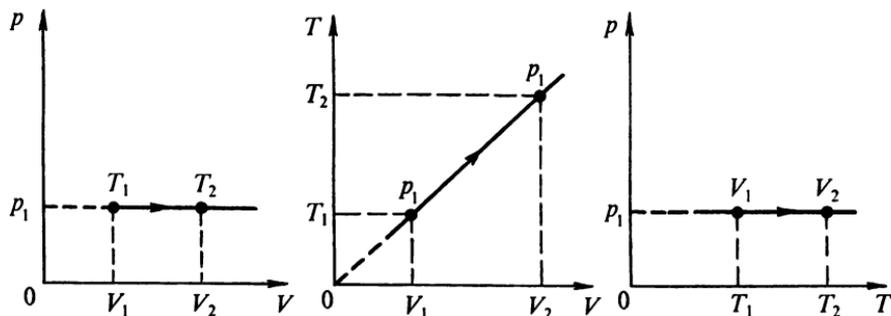


Рис. 6.7

Графики процесса приведены на рис. 6.7. Так как для нашего случая

$$\frac{dQ}{dT} = C_p, \quad (6.14)$$

где  $C_p$  – молярная теплоемкость при постоянном давлении, то уравнение (6.10) можно переписать так:

$$C_p dT = C_v dT + p dV. \quad (6.15)$$

Принимая во внимание уравнение состояния (6.13), получим связь между  $C_p$  и  $C_v$ :

$$C_p = C_v + R. \quad (6.16)$$

Работа, совершаемая при изобарном процессе, определяется совсем просто:

$$A = p(V_2 - V_1), \quad (6.17)$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – соответственно конечный и начальный объемы газа.

Записывая первое начало термодинамики для конечных приращений соответствующих величин при изобарном процессе, получим:

$$(E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) = \Delta Q = \Delta H,$$

т.е. количество теплоты, подводимой к системе, определяется изменением некоторой функции состояния  $H = E + pV$ , носящей название *энтальпия*, или *тепловая функция*.

**4. Адиабатный процесс.** Процесс называют адиабатным, если система не участвует в теплообмене с окружающей средой ( $dQ = 0$ ). Практически такие процессы осуществляются либо при наличии у системы теплоизолирующей оболочки, либо если они происходят столь быстро, что система не успевает обмениваться теплотой с окружающей средой.

Первое начало термодинамики для адиабатного процесса дает:

$$dE + dA = 0, \text{ или } -dE = dA, \quad (6.18)$$

т.е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии.

Так как при этом газ меняет свою температуру без подведения количества теплоты, то теплоемкость газа при адиабатном процессе равна нулю:

$$C_{\text{ад}} = \frac{dQ}{dT} = 0.$$

При адиабатном процессе изменяются сразу все три параметра состояния. Используя (6.18) и уравнение состояния идеального газа, можно установить связь между этими параметрами (попарно).

Действительно, из (6.18) имеем для 1 моль идеального газа:

$$C_V dT + p dV = 0.$$

Учитывая уравнение состояния, это уравнение можно переписать так:

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (6.19)$$

Интегрируя выражение (6.19), получим **уравнение Пуассона** для адиабатного процесса:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (6.20)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Уравнение (6.20) можно записать еще в двух видах:

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}$$

или

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Уравнение адиабаты графически изображено на рис. 6.8. Адиабата 1 проходит круче, чем пересекающаяся с ней изотерма 2 (рис. 6.8, слева), что вполне понятно: при адиабатном сжатии газ нагревается, при изотермическом его температура не изменяется. Заметим, кстати, что любая из кривых, отображающих один из изопроцессов, пересекается со всеми кривыми, отображающими другие изопроцессы.

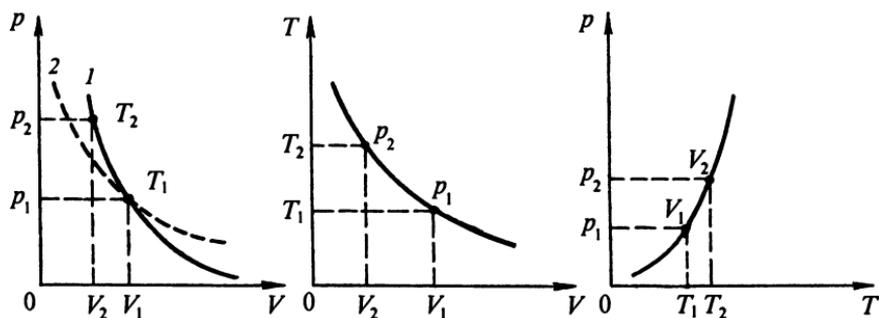


Рис. 6.8

Работу при адиабатном процессе можно определить используя выражение (6.6) и уравнение Пуассона:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]. \quad (6.21)$$

Рассмотренные выше изопроцессы составляют часть так называемых *политропных* процессов. Последними называют процессы, протекающие в системах с постоянной теплоемкостью  $C$ . Их особенностью является возможность получить уравнение политропы в виде

$$pV^n = \text{const.},$$

где

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}.$$

Так, изотермический процесс характеризуется показателем  $n = 1$ , изобарный – показателем  $n = 0$  и т.д.

## 6.6. Скорость звука в газе

Вспользуемся уравнениями термодинамики для нахождения скорости звука в газе. Как известно, скорость распространения упругих колебаний определяется выражением (см. «Механику», § 8.2):

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $E$  – модуль упругости.

Выделим мысленно в газе прямоугольный параллелепипед, площадь основания которого  $S$ , а высота  $h$  параллельна вектору скорости распространяющейся волны. Он будет испытывать продольную деформацию  $dh$ , причем по закону Гука:

$$-\frac{dh}{h} = \frac{dp}{E}.$$

Умножив и разделив левую часть на  $S$ , можно представить предыдущее выражение в виде:

$$-\frac{dV}{V} = \frac{dp}{E},$$

откуда

$$E = -V \frac{dp}{dV},$$

т.е. модуль упругости зависит от процесса, происходящего в газе.

Так как звуковые колебания имеют довольно высокую частоту (сотни или тысячи герц), а теплопроводность газа относительно мала, то смены сжатия и разрежения в газе происходят настолько быстро, что процесс можно считать адиабатным ( $pV^\gamma = \text{const}$ ). Отсюда получаем:

$$p\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0;$$

$$-V \frac{dp}{dV} = E = \gamma p.$$

Поэтому

$$v_{zv} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}.$$

Умножая и деля на молярный объем  $V_m$ , получим более удобное для практического пользования выражение:

$$v_{zv} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}.$$

где  $M$  – молярная масса.

Как уже отмечалось в «Механике», расчетная скорость звука в воздухе при нормальных условиях составляет примерно  $330 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , что хорошо отвечает опытным данным.

## 6.7. Энтропия и приведенная теплота

Первое начало термодинамики позволяет определить, возможен ли с энергетической точки зрения тот или иной процесс в замкнутой системе. Но оно ничего не говорит о возможных направлениях процессов (в частности самопроизвольных). Так, например, первый закон не запрещает самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему, либо концентрирования газа в малой части сосуда и снижения давления в остальной части сосуда. Но, как известно, в природе такие процессы не наблюдаются.

Для суждения о возможном направлении процессов в термодинамике вводится еще одна функция состояния – энтропия.

Энтропия как мера беспорядка была рассмотрена в § 2.7. Так как энтропия является функцией состояния макросистемы, то внутренняя энергия может рассматриваться как функция энтропии и, в простейшем случае, одного внешнего параметра, например  $V$ .

Тогда

$$dE = \left[ \frac{\partial E}{\partial S} \right]_V dS + \left[ \frac{\partial E}{\partial V} \right]_S dV. \quad (6.22)$$

При равновесных процессах  $\left[ \frac{\partial E}{\partial S} \right]_V = T$ , как это следует из соотношений в § 2.7, определяющих температуру. С другой стороны, первое начало термодинамики утверждает, что

$$dE = dQ - pdV. \quad (6.23)$$

Сравнивая выражения (6.22) и (6.23), нетрудно установить тождественность этих соотношений при условии выполнения равенств:

$$dQ = TdS; \quad (6.24)$$

$$\left[ \frac{\partial E}{\partial V} \right]_S = -p. \quad (6.25)$$

Из равенства (6.24) видно, что для обратимых процессов

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (6.26)$$

Так как  $dS$  является полным дифференциалом, то и величина  $\frac{dQ}{T}$  также есть полный дифференциал, т. е. множитель  $\frac{1}{T}$  является для количества теплоты  $dQ$  нормирующим. Величина  $\frac{dQ}{T}$  называется *приведенной теплотой*, ее значение можно определить экспериментально, что имеет большое практическое значение.

Зная элементарное изменение энтропии  $dS$ , можно без труда найти и конечное изменение этой величины для любого обратимого процесса. Именно:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (6.27)$$

Если обратимый процесс характеризуется замкнутым циклом, то очевидно изменение энтропии и контурный интеграл от приведенной теплоты в этом случае равны нулю (рис. 6.9):

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (6.28)$$

Для адиабатного обратимого процесса приведенная теплота равна нулю, а энтропия остается постоянной. Однако если процесс протекает необратимо, то энтропия, как было выяснено ранее, возрастает, т. е. для адиабатного необратимого процесса

$$\Delta S_n > 0. \quad (6.29)$$

Изменение энтропии при необратимых адиабатных процессах наводит на мысль использовать эту величину для характеристики необратимости любых процессов в макросистемах. Причем за меру необратимости удобно принять разность между  $dS$  и  $\frac{dQ}{T}$ , которая равна нулю для обратимых процессов и больше нуля для необратимых.

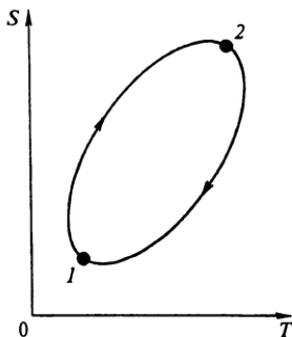


Рис. 6.9

Используя это соображение, можно утверждать, что все процессы в макросистемах протекают таким образом, что

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (6.30)$$

Если процесс круговой, то

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (6.31)$$

причем знак неравенства относится к неравновесным процессам, а равенство характеризует равновесные процессы.

Таким образом, энтропия действительно является такой функцией состояния, применение которой позволяет определить направленность протекания реальных процессов в макросистемах. Второе начало термодинамики выражает это утверждение в форме постулата.

## 6.8. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики – один из принципов термодинамики, постулирует существование еще одной функции состояния – энтропии и определяет характер ее изменения в обратимых и необратимых процессах, утверждая, что **изменение энтропии в макросистемах больше или равно изменению приведенной теплоты для неравновесных и равновесных процессов соответственно.**

Математическим выражением второго начала термодинамики является соотношение между элементарным изменением энтропии и приведенной теплотой:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (6.32)$$

Воспользуемся первым началом термодинамики и выразим в выражении (6.32) количество теплоты  $dQ$  через изменение внутренней энергии  $dE$  и элементарную работу  $dA$ .

Получим:

$$dS \geq \frac{dE}{T} + \frac{dA}{T}. \quad (6.33)$$

Знак равенства в выражении (6.33) соответствует обратимым процессам, неравенство характеризует изменение энтропии в неравновесных процессах. Таким образом, для равновесных процессов из выражения (6.33) имеем равенство:

$$TdS = dE + dA, \quad (6.34)$$

называемое **основным уравнением термодинамики для равновесных процессов**, и неравенство:

$$TdS > dE + dA, \quad (6.35)$$

называемое **основным неравенством термодинамики для неравновесных процессов**.

Процессы в макросистемах могут протекать только при условии выполнения соотношений (6.32).

Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала термодинамики, они отражают исторический ход развития знаний в этой области и подчеркивают различные стороны проблемы.

**Формулировка Клаузиуса (1850):** процесс, при котором в системе не происходит никаких изменений, кроме передачи теплоты от горячего тела к холодному, является необратимым; иначе говоря, теплота не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более горячему без каких-либо других изменений в системе.



---

**Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822–1888)**, немецкий физик. Выполнил фундаментальные исследования в области термодинамики и молекулярно-кинетической теории газов. Сформулировал второе начало термодинамики, ввел понятие энтропии, установил эквивалентность количества теплоты и работы, используя методы статистической физики, развил кинетическую теорию газов. Обосновал уравнение Клапейрона, связывающее температуру плавления или кипения вещества с давлением.

Формулировка Томсона (Кельвина) (1851): процесс, при котором теплота переходит в работу, является необратимым; иначе говоря, невозможно преобразовать в работу всю теплоту, взятую от тела с однородной температурой, не производя никаких других изменений в состоянии системы.

Принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода: невозможно создать периодически работающую машину, которая производила бы работу за счет поглощения теплоты одного теплового резервуара, не вызывая при этом никаких других изменений состояния системы. (Такую воображаемую машину принято называть *вечным двигателем второго рода*.)

## 6.9. Тепловые машины

Одним из приложений термодинамики, чрезвычайно важным для практики, является теория тепловых машин. Под тепловой машиной обычно понимают устройство, позволяющее преобразовывать некоторое количество теплоты в работу.

Тепловые машины делятся на два класса: тепловые машины однократного действия и циклические машины. Примером машин однократного действия является ракета, а также пушка, в которой газы, нагретые до высокой температуры за счет воспламенения пороха, совершают работу по выталкиванию снаряда из ствола.

Основные тепловые двигатели, которыми мы пользуемся, – паровые и двигатели внутреннего сгорания – представляют собой циклические машины, в которых система периодически совершает работу и возвращается в исходное состояние.

Периодически работающая тепловая машина должна иметь «рабочее тело», состояние которого изменяется циклически (в принципе это может быть сосуд с газом, закрытый подвижным поршнем), а также нагреватель – тело с высокой температурой  $T_1$ , за счет внутренней энергии которого будет совершаться работа, и холодильник с температурой  $T_2$ , служащий для отвода части теплоты. В подобной идеализированной машине, работающей достаточно медленно, рабочее тело будет проходить через непрерывный ряд последовательных равновесных состояний и, таким образом, совершать обратимый процесс.

Действие тепловой машины происходит по следующей схеме (рис. 6.10). От теплового ре-

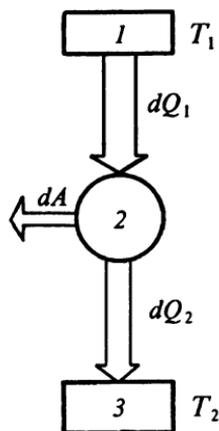


Рис. 6.10



Карно Никола Леонард Сади (1796–1832), французский физик и инженер. В 1824 г. в знаменитой работе «Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» сформулировал второе начало термодинамики. Ввел понятие кругового и обратимого процессов, идеального цикла тепловых машин. Показал, что КПД идеальной тепловой машины определяется разностью температур нагревателя и холодильника и не зависит от природы рабочего тела.

зервуара 1 – нагревателя с температурой  $T_1$  – количество теплоты передается рабочему телу 2 и частично преобразуется последним в работу; частично же количество теплоты от рабочего тела передается холодильнику 3 с температурой  $T_2$ , а рабочее тело возвращается в исходное состояние. В соответствии с первым началом термодинамики для круговых процессов необходимо, чтобы выполнялось равенство:

$$dQ_1 = dA + dQ_2. \quad (6.36)$$

Работа за один цикл зависит от его формы и определяется площадью, охваченной кривой, описывающей процесс. В соответствии со вторым началом термодинамики необходимо, чтобы изменение энтропии  $\Delta S = 0$ , т.е. для обратимого процесса

$$-\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0. \quad (6.37)$$

Если ввести коэффициент полезного действия (КПД) такой машины как отношение  $\eta = \frac{dA}{dQ_1}$ , то нетрудно получить из выражений (6.36) и (6.37) следующее выражение для КПД идеальной машины:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dQ_1} &= 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1}; \quad \eta = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1}; \\ \eta &= 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Итак, КПД обратимой машины определяется только температурами нагревателя и холодильника. Мощность тепловой машины равна произведению работы, совершаемой за один цикл, на число циклов, происходящих за 1 с. Возможной схемой действия такой машины является работа по так называемому циклу Карно, впервые рассмотренному Сади Карно.

## 6.10. Цикл Карно

Если запас энергии как нагревателя, так и холодильника много больше энергии рабочего тела, то расширение рабочего тела может происходить изотермически в контакте с нагревателем, т.е. при температуре нагревателя, а необходимое для периодического процесса сжатие – в контакте с холодильником, т.е. при температуре холодильника. Для того чтобы цикл работы был замкнутым, нужны еще два процесса (расширение и сжатие), позволяющих рабочему телу перейти с одной изотермы на другую. В качестве таких процессов, которые должны происходить без контакта с нагревателем и холодильником, служат адиабатные процессы. На рис. 6.11 представлена диаграмма процесса тепловой машины, называемая *циклом Карно*. Он состоит из двух адиабат и двух изотерм. Работа, совершаемая рабочим телом за цикл, положительна. При переводе системы из состояния 1 в состояние 2 нагреватель отдает рабочему телу количество теплоты  $Q_1$  при температуре  $T_1$ , а при переводе системы из состояния 3 в состояние 4 рабочее тело передает холодильнику количество теплоты  $Q_2$  при температуре  $T_2$ .

Рассмотрим более подробно работу идеальной машины Карно, в которой рабочим телом служит идеальный газ, взятый в количестве 1 моль.

На участке 1 – 2 рабочее тело находится в контакте с нагревателем. Происходит изотермическое расширение газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ . Количество теплоты, переданное газу на этом участке, равно:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

За счет этого количества теплоты и совершается работа расширения.

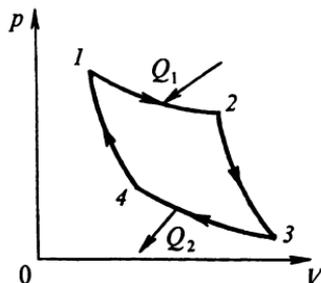


Рис. 6.11

На участке 2 – 3 газ адиабатно расширяется, его температура понижается от  $T_1$  до  $T_2$ .

На участке 3 – 4 газ изотермически сжимают при температуре  $T_2$ . При этом сжатии холодильнику отдается количество теплоты, равное:

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Адиабатным сжатием на участке 4 – 1 рабочее тело приводят в исходное состояние. Так как внутренняя энергия рабочего тела за цикл не меняется, то алгебраическая сумма количеств теплоты, переданных газу, и работы, совершенной при его расширении и сжатии, должна быть равна нулю. На адиабатных участках работы расширения и сжатия газа взаимно компенсируют друг друга, так как процесс идет между двумя изотермами с температурами  $T_1$  и  $T_2$ . Поэтому разность работ, совершаемых газом при изотермических процессах, является полезной работой; она равна:

$$A = Q_1 - Q_2$$

или с учетом выражений для  $Q_1$  и  $Q_2$ :

$$A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Зная выражение для полезной работы, нетрудно найти КПД машины, работающей по циклу Карно:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Из уравнений Пуассона, описывающих процессы 1 – 4 и 2 – 3, нетрудно найти связь между объемами:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Поэтому для КПД машины получаем:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

КПД обратимого цикла Карно является наибольшим из КПД циклов реальных машин, работающих по циклу Карно в заданном интервале температур ( $T_1, T_2$ ).

## 6.11. Теоремы Карно

Второе начало термодинамики позволяет доказать две теоремы Карно.

Первая теорема гласит: **КПД идеального цикла Карно не зависит от рода рабочего тела.**

Доказательство: представим себе, что одна из машин Карно (с идеальным газом) работает по прямому циклу Карно и приводит в действие вторую машину, где рабочим телом служит какое-либо вещество, не являющееся идеальным газом. При этом обе машины работают с одними и теми же резервуарами теплоты (с температурами  $T_1$  и  $T_2$ ). Пусть КПД первой машины есть  $\eta_1$ , а второй (при прямом цикле) –  $\eta_2$ .

Совершая прямой цикл, первая машина получает из резервуара 1 количество теплоты  $Q_1$  и отдает резервуару 2 количество теплоты  $Q_2$ . Работа машины  $A = Q_1 - Q_2$  затрачивается на приведение в действие второй машины. Вторая машина, совершая обратный цикл, отдаст резервуару 1 количество теплоты  $Q'_1$ , а у резервуара 2 отнимет количество теплоты  $Q'_2$ . Если КПД машин неодинаков (например,  $\eta_1 < \eta_2$ ), то  $Q'_1 \neq Q_1$ . Однако, сделав частоты циклов  $n_1$  и  $n'_1$  различными (всегда между машинами можно поставить редуктор, меняющий число их оборотов в единицу времени), можно добиться, например, равенства:

$$n'_1 Q'_1 = n_1 Q_1.$$

При этом резервуар 1 не претерпит никаких изменений. Но в резервуаре 2 произойдут изменения: первая машина отдаст ему количество теплоты  $n_1 Q_2$ , а вторая заберет количество теплоты  $n'_1 Q'_2$ , которое отлично от  $n_1 Q_2$ , так как не равны КПД машин. Следовательно, наша система, не получая теплоты извне, совершит работу за счет отнятия теплоты от резервуара 2, что противоречит второму началу.

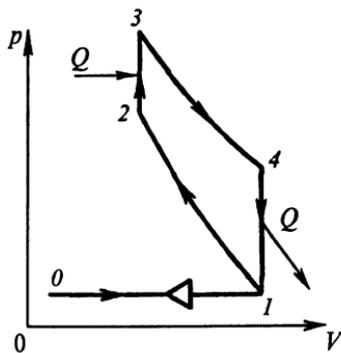


Рис. 6.12

Предположив, что  $\eta_1 > \eta_2$ , мы поменяем роли машин и придем к такому же невозможному результату. Следовательно, остается допустить, что оба КПД одинаковы:

$$\eta_1 = \eta_2.$$

Вторая теорема Карно гласит: **цикл Карно обладает наибольшим КПД по сравнению со всеми необратимыми циклами** (в том же интервале температур).

Доказательство этой теоремы предоставим читателю.

## 6.12. Циклы Отто и Дизеля

Современные тепловые машины – двигатели внутреннего сгорания – получили широкое распространение в технике и повседневной жизни благодаря возможностям преобразования внутренней энергии сравнительно легко доступных человеку природных топлив, прежде всего нефти и продуктов ее переработки.

Рассмотрим некоторые идеализированные циклы, по которым работают современные двигатели внутреннего сгорания.

1. В двигателях, использующих высокосортные (качественные) бензины, осуществляется цикл, предложенный Отто и носящий его имя.

Распыленное в воздухе горючее подается в цилиндр (линия  $0 - 1$  на рис. 6.12) и подвергается адиабатному сжатию (кривая  $1 - 2$ ). В состоянии 2 оно воспламеняется при помощи искры; так как процесс сгорания протекает очень быстро, то в первом приближении его можно считать изохорным (поршень не успевает продвинуться; линия  $2 - 3$ ). Затем следует адиабатное расширение (рабочий ход поршня; кривая  $3 - 4$ ) и изохорное охлаждение (линия  $4 - 1$ ), после чего открывается выходной клапан и продукты сгорания выталкиваются в атмосферу (линия  $1 - 0$ ). Затем в двигатель поступает следующая порция горючего и т.д.

В результате сгорания топлива газ получает количество теплоты, идущее на нагревание газа:

$$Q_1 = C_V(T_3 - T_2).$$

При охлаждении (изохора  $4 - 1$ ) газом отдается количество теплоты

$$Q_2 = C_V(T_4 - T_1).$$

В расчетах мы должны приписать ему отрицательный знак. Поэтому КПД цикла равен:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Из уравнений Пуассона для обеих адиабат получаем:

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}; \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}.$$

Так как  $V_3 = V_2$ ;  $V_4 = V_1$ , то окончательно получаем:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}; \quad \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}.$$

Таким образом, увеличение степени сжатия увеличивает КПД. Так как минимальная температура  $T_{\min} = T_1$ , а максимальная  $T_{\max} = T_3$  и  $T_2 < T_3$ , то

$$\eta < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}.$$

2. В двигателях, использующих низкосортное горючее, применяется цикл Дизеля (рис. 6.13). После подачи порции воздуха (линия  $0 - 1$ ) и его адиабатного сжатия (кривая  $1 - 2$ ) впрыскивается горючее. Следует отметить, что в двигателе Дизеля воздух в адиабатном процессе сжимается в 10 ... 15 раз и поэтому он сильно нагревается, после чего поступающее распылением горючее самовоспламеняется и сгорает относительно медленно, поршень успевает прийти в движение (линия  $2 - 3$ ). Процесс горения можно считать изобарным. Затем следует адиабатное расширение (кривая  $3 - 4$ ) и изохорное охлаждение (кривая  $4 - 1$ ). Потом продукты сгорания выбрасываются в атмосферу (линия  $1 - 0$ ), и процесс возобновляется с новой порцией воздуха и горючего.

В этом цикле максимальной температурой  $T_{\max}$  является температура  $T_3$ , а минимальной  $T_{\min} = T_1$ . Оценим КПД цикла. Количество теплоты подводится в результате сгорания топлива на участке  $2 - 3$ . Оно равно:

$$Q_1 = C_p(T_3 - T_2).$$

Охлаждение происходит на участке  $4 - 1$ , причем высвобождается количество теплоты, равное:

$$Q_2 = C_v(T_4 - T_1).$$

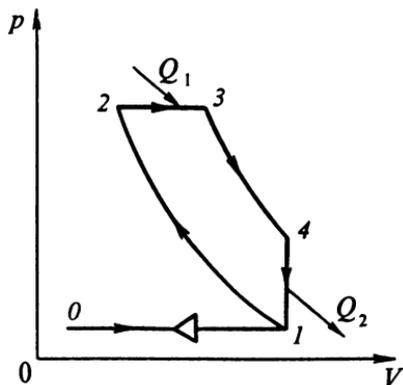


Рис. 6.13

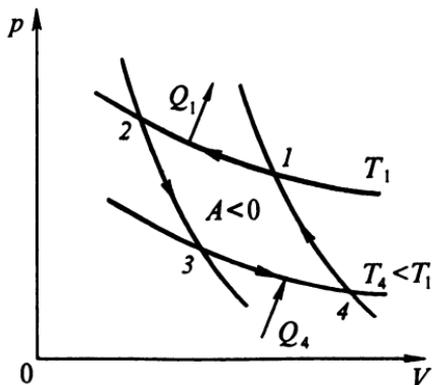


Рис. 6.14

Поэтому КПД равен:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Это выражение можно представить так:

$$\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \kappa,$$

где величину

$$\kappa = \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{1 - \frac{T_2}{T_3}} = \frac{1}{\gamma} \frac{T_3}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

следует вычислить.

Из уравнений Пуассона

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}; \quad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

и равенства  $V_4 = V_1$  находим:

$$\frac{T_2}{T_3} \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_4}.$$

При изобарном процессе

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{T_2}{T_3}.$$

Так как  $\frac{T_3}{T_2} > 1$ , то можно ввести положительную величину  $\Delta$ , приняв

$$\frac{T_3}{T_2} = y = 1 + \Delta.$$

Тогда

$$\kappa = \frac{1}{\gamma} \frac{y^\gamma - 1}{y - 1}; \quad y^\gamma - 1 = (1 + \Delta)^\gamma - 1 > \gamma \Delta.$$

Поэтому получается:

$$\kappa = \frac{1}{\gamma} \frac{\gamma \Delta}{\Delta} y = y > 1$$

и окончательно

$$\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \kappa < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}.$$

Для повышения КПД, очевидно, и здесь выгодно применять значительные сжатия. По практическим соображениям коэффициент сжатия обычно не превышает 10.

КПД современных реальных двигателей внутреннего сгорания достигает 30 ... 40%, что довольно близко к предельному (для идеализированного процесса).

### 6.13. Обращенный цикл Карно. Холодильные машины

Кроме тепловых машин в технике и быту широкое распространение получили холодильные машины – устройства, в которых за счет внешней механической работы теплота передается от тела с меньшей температурой телу с более высокой температурой.

Идеальной холодильной машиной может служить машина Карно, работающая по обращенному циклу (рис. 6.14). В обращенном цикле Карно рабочее тело проходит те же промежуточные состояния, что и в прямом цикле, только в обратном направлении. Результатом обращенного цикла Карно будет перенос теплоты от холодного тела к более нагретому за счет совершения работы внешними телами.

В современных холодильниках, преследующих цель сравнительно небольшого охлаждения, часто применяется цикл, где существенную роль играет сила тяготения. Таков цикл в беском-

прессорных холодильниках (рис. 6.15). Охлаждаемая камера *1* представляет собой полость с двойными стенками. Сверху эта полость соединена узкой трубкой со вспомогательным сосудом, содержащим воздух с парами аммиака ( $\text{NH}_3$ ) при температуре  $T$ , примерно равной комнатной температуре. Пары поступают из резервуара *2*, где нагреватель *3* подогревает водный раствор аммиака и заставляет его вместе с водой испаряться при температуре  $T_1 > T$ . В трубке *4* имеется осушитель паров *5*, поглощающий воду, но пропускающий аммиак.

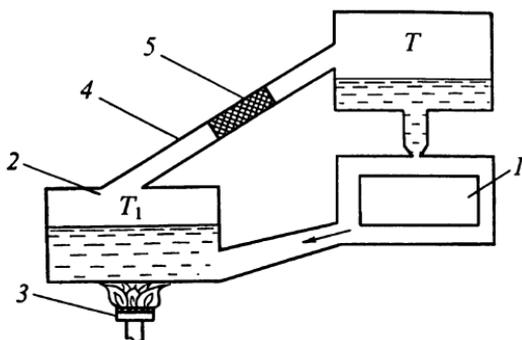


Рис. 6.15

Во вспомогательном сосуде пары аммиака конденсируются и он медленно стекает (капает) в полость, где происходит его испарение. Теплота испарения заимствуется у охлаждаемой камеры (наружные стенки сделаны из материала, плохо проводящего тепло). Испарившийся аммиак снова конденсируется в нижней части сосуда и стекает в нагреватель. Таким образом удается поддерживать в охлаждаемом объеме температуру ниже  $0^\circ\text{C}$ .

В компрессорных холодильниках роль силы тяготения незначительна и потоки рабочего вещества создаются за счет работы компрессора.

Наглядное применение термодинамика нашла в известной игрушке, называемой «пьющей птичкой». Ее существенными частями являются: резервуар *1*, содержащий летучую жидкость, например эфир; головка птички *2*, покрытая сверху слоем водопоглощающего вещества; ось вращения *O*, расположенная так, что при равенстве температур во всех участках птички центр тяжести ее  $S_1$  лежит немного ниже оси *O* (рис. 6.16, *a*). Сначала птичку наклоняют, и она «пьет» воду из внешнего сосуда. Головка намокает. Поднявшись, птичка некоторое время качается вокруг оси *O*, не опуская клюв в воду. При этом происходит испарение влаги, го-

ловка охлаждается, давление насыщающих паров эфира в головке падает, трубочка наполняется эфиром, и центр тяжести перемещается в точку  $C_2$  над осью вращения (рис. 6.16, б). Равновесие становится неустойчивым, птичка опрокидывается, так что клюв ее снова увлажняется (рис. 6.16, в). В то же время при наклоне тела птички трубка выходит из эфира. Эфир из нее выливается вниз, и равновесие снова делается устойчивым; птичка совершает колебания, пока равновесие не нарушится, и т.д. Таким образом, в этой тепловой машине (рабочее тело – эфир, нагреватель – атмосфера в области нижней части птички, холодильник – влажный слой на голове птички) большую роль играет сила тяготения.

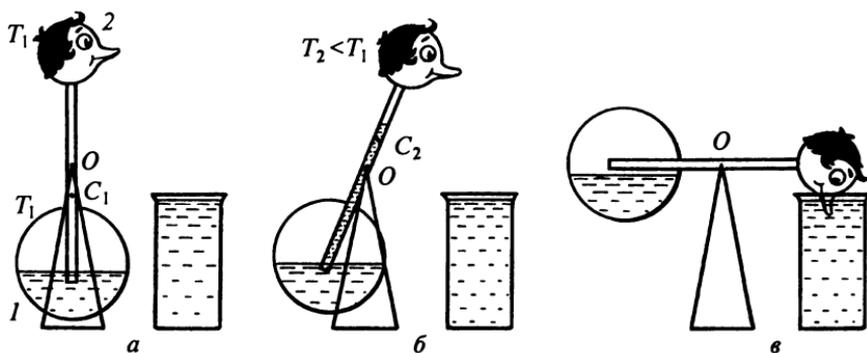


Рис. 6.16

## 6.14. Термодинамическая шкала температур.

### Третье начало термодинамики.

### Недостижимость абсолютного нуля

Второе начало термодинамики можно использовать для построения термодинамической шкалы температур. Так как КПД цикла Карно не зависит от рабочего тела, то можно вообразить такую процедуру.

Некоторое стандартное тело в определенном состоянии (например, вода, кипящая при атмосферном давлении) выбирается в качестве нагревателя. Другое стандартное тело (например, лед, тающий при атмосферном давлении) выбирается в качестве холодильника. Разность температур  $T_n$  и  $T_x$  (сами температуры пока неизвестны) делится на произвольное число частей, чем устанавливается размер градуса (скажем, на сто частей). Осуществляется обратимый цикл Карно с каким-либо веществом. Изменя-

ется количество теплоты  $Q_1$ , заимствованной от нагревателя, и количество теплоты  $Q_2$ , отданной холодильнику. Согласно выражению (6.37) можно записать:

$$\frac{T_x}{T_n} = \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6.39)$$

Имея, кроме того, условие:

$$T_n - T_x = 100^\circ\text{C},$$

получаем два уравнения, определяющие  $T_n$  и  $T_x$ . Если теперь взять некое вещество при неизвестной температуре  $T$  и использовать его в качестве нагревателя при прежнем холодильнике (температура  $T_x$ ), то, проводя цикл Карно и измеряя  $Q'_1$  и  $Q'_2$ , можно написать:

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} = \frac{T_x}{T}.$$

Отсюда находится искомая температура  $T$ .

Построенная таким образом шкала температур, как выяснилось, совпадает со шкалой, получаемой при измерениях с газовым термометром.

Из уравнения (6.39) следует, что нулем температуры является температура, при которой количество теплоты  $Q_2$  равно нулю.

В этом случае КПД цикла Карно должен равняться единице. Так как бóльшим он стать не может (по первому началу), то эта температура наименьшая. Термодинамическая шкала совпадает со шкалой газового термометра, значит, совпадают и их нулевые точки. Напомним, что абсолютным нулем является температура  $t = -273,15^\circ\text{C}$ . Согласно второму началу невозможно получить КПД тепловой машины, равный единице, поэтому можно дать еще одну формулировку второго начала, подчеркивающую это обстоятельство: абсолютный нуль температуры принципиально недостижим, хотя к нему можно приблизиться сколь угодно близко. В настоящее время уже получена температура, составляющая всего  $10^{-6}$  К.

Так как энергия беспорядочного движения частиц газа пропорциональна температуре, то следует ожидать, что при абсолютном нуле беспорядочное движение должно прекратиться — частицы будут располагаться наиболее упорядоченным образом (но, конечно, будут иметь место внутримолекулярные или внутриаомные движения). Этой наибольшей упорядоченности расположения частиц должна отвечать наименьшая энтропия.

В. Нернст (1864 – 1941), основываясь на ряде физико-химических наблюдений, высказал положение, часто называемое **третьим началом термодинамики**: энтропия любой макросистемы при стремлении ее температуры к абсолютному нулю стремится к одному и тому же для всех систем постоянному значению, которое можно принять равным нулю.

В заключение отметим, что область приложения термодинамики не ограничивается только тепловыми процессами. Изменения внутренней энергии за счет химических процессов, процессов горения, внутриаомных превращений и многих других (включая и процессы, происходящие в живых организмах) также успешно исследуются термодинамикой. Однако сложность подобных исследований не позволяет изучать их в общем курсе физики.

### 6.15. Свободная энергия

Изучение тепловых машин выявляет свойства внутренней энергии, отличающие ее от механической энергии макроскопических систем. Механическая энергия (кинетическая и потенциальная) может быть полностью использована для получения работы, причем в идеализированных консервативных системах (лишенных трения) совершенная работа равна убыли механической энергии:

$$\Delta A = -\Delta E.$$

В диссипативных системах, обладающих трением, равенство заменяется неравенством:

$$\Delta A < -\Delta E.$$

При тепловых процессах также возможно получение механической работы за счет внутренней энергии. Например, в случае адиабатного процесса, производимого с идеальным газом, как было найдено выше, имеет место соотношение:

$$\Delta A = -\Delta E = C_V(T_1 - T_2), \quad (6.40)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – соответственно начальная и конечная температуры.

При других процессах газ обменивается теплотой с окружающими телами, включенными в систему, и одновременно совершает работу. Если процесс изотермичен, то теплота используется наиболее полно и работа расширения от объема  $V_1$  (выбираемого произвольно) до объема  $V_2$  равна:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = Q. \quad (6.41)$$

Получаемая газом теплота  $Q$  полностью превращается в работу, а внутренняя энергия газа не изменяется:

$$E = \text{const.}$$

В термодинамике вводится понятие *свободной энергии*  $F$ , характеризующей энергию, за счет которой может быть получена работа при изотермическом процессе, переводящем систему из некоторого начального состояния (выбираемого произвольно) в иное заданное состояние.

Запишем совместное уравнение первого начала термодинамики:

$$dQ = dE + dA = TdS, \quad (6.42)$$

где  $dS$  – изменение энтропии. Отсюда находим:

$$dA = -dE + TdS.$$

Если процесс изотермический ( $T = \text{const}$ ), то

$$dA = -d(E - TS) = -dF.$$

Функция состояния

$$F = E - TS \quad (6.43)$$

называется *свободной энергией*. Из выражения (6.43) видно, что свободная энергия при изотермических процессах играет ту же роль, что и внутренняя энергия при адиабатных процессах.

Таким образом, мы ввели кроме энергии еще три функции состояния:

1) *энтропию*

$$\Delta S = \frac{dQ}{T},$$

которая сохраняется при адиабатных процессах;

2) *энтальпию*

$$H = E + pV,$$

изменение которой равно количеству теплоты, подводимому к системе при изобарном процессе ( $dH = dQ$ );

3) *свободную энергию*

$$F = E - TS,$$

характеризующую энергию, за счет убыли которой может производиться работа при обратимом изотермическом процессе.

Введение новых функций состояния, являющихся некоторой комбинацией уже известных, очевидно не изменит общее число независимых переменных, описывающих поведение системы.

## Глава 7

# РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ

### 7.1. Отступление реальных газов от законов для идеальных газов

При описании свойств газов мы считали их идеальными, если они находились в таких условиях, когда средние расстояния между молекулами газа достаточно велики. Это позволило пренебрегать собственными размерами молекул. Кроме того, мы считали, что можно не учитывать потенциальную энергию взаимодействия по сравнению с кинетической энергией молекул.

При увеличении давления и понижении температуры средние расстояния между молекулами уменьшаются. Средняя кинетическая энергия молекул становится сравнимой с потенциальной энергией взаимодействия, и поведение газа все больше отличается от поведения идеального газа. Отклонение от идеальности может быть установлено экспериментально, путем проверки справедливости уравнения Клапейрона–Менделеева для некоторого газа при различных давлениях. В табл. 7.1 приведены значения объема  $V$ , занимаемого одним молем азота  $N_2$ , при различных давлениях  $p$ . Видно, что при уменьшении объема одного моля газа до размеров порядка  $10^{-4} \text{ м}^3$  отступления от идеальности становятся значительными.

Объем одной молекулы азота  $V_0$  по порядку величины примерно равен  $4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ .

Таблица 7.1

$p, 10^5 \text{ Па}$	$V, 10^{-4} \text{ м}^3$	$pV, \text{ м}^3 \cdot \text{Па}$	$p, 10^5 \text{ Па}$	$V, 10^{-4} \text{ м}^3$	$pV, \text{ м}^3 \cdot \text{Па}$
1	224	2240	700	0,532	3720
100	2,4	1400	900	0,483	435,0
300	0,85	2550	1000	0,460	4600
500	0,625	3220			

Так как в моле находится  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул, то их объем  $V \approx 10^{-4} \text{ м}^3$ . Как только молекулы газа попадают в условия, при которых среднее расстояние между ними становится сравнимым с размерами самих молекул, свойства газа начинают отличаться от идеального.

## 7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Свойства одного моля реального газа можно описать уравнением состояния, связывающим между собой макропараметры  $p$ ,  $V$  и  $T$ . Это уравнение может быть получено соответствующим изменением уравнения Клапейрона–Менделеева с учетом сил взаимодействия между молекулами.

При этом следует, во-первых, принять во внимание существование сил отталкивания между молекулами, или, что то же самое, собственного объема молекул. Учет этого обстоятельства приводит к уменьшению свободного объема, предоставленного молекулам, на некоторую величину  $b$ . Как показывает более детальное рассмотрение, эта величина равна приблизительно учетверенному объему молекул газа:  $b \approx 4V_0$ . Поправка  $b$  для каждого газа имеет свое значение. При увеличении температуры поправка несколько уменьшается, так как молекулы, имеющие большую кинетическую энергию, могут сближаться на меньшие расстояния, чем молекулы с меньшей кинетической энергией. Понятие радиуса молекулы, конечно, имеет лишь условный, а не абсолютный, характер.

Во-вторых, следует учесть силы притяжения между молекулами газа, которые вызывают уменьшение давления молекул газа на стенки сосуда на величину  $p_i$ . Нетрудно установить, чем определяется эта поправка.

Молекулы, находящиеся в поверхностном слое газа (их число  $n$  обратно пропорционально объему газа), притягиваются ближайшими молекулами внутри газа (их число также обратно пропорционально объему газа). Поэтому  $p_i$  пропорционально  $n^2$  или обратно пропорционально квадрату объема. Итак,

$$p_i = \frac{a}{V^2},$$

где  $a$  – постоянная, зависящая от природы газа.

Учитывая обе поправки, получаем вместо уравнения Клапейрона–Менделеева уравнение состояния реального газа, носящее

имя Ван-дер-Ваальса, впервые получившего это уравнение во второй половине XIX в.:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2}(RTb - a). \quad (7.1)$$

При достаточно малых  $T$  и  $V$  это давление оказывается меньше давления идеального газа:

$$p < p_{ид} = \frac{RT}{V}.$$

Часто уравнение Ван-дер-Ваальса записывают в виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (7.2)$$

Уравнения (7.1) и (7.2) записаны для 1 моль. Для произвольного числа молей  $\nu$  уравнение (7.2), очевидно, нужно написать в следующем виде:

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = RT\nu. \quad (7.3)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса, несмотря на очевидную упрощенность рассуждений при его обосновании, в основном правильно описывает свойства реальных газов в достаточно большом интервале температур и давлений; введенные поправки имеют ясный физический смысл и могут быть измерены экспериментально. В табл. 7.2 в последней строке приводится значение выражения

$$\lambda = \frac{RT}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)}$$

для азота  $N_2$  при температуре  $T = 300$  К; теоретически  $\lambda$  должна

Таблица 7.2

$p, 10^5$ Па	$\left(\frac{pV}{RT}\right)_{\text{экс}}$	$\lambda_{\text{экс}}$
1	1,000	1,00
100	1,002	1,00
400	1,140	1,01
1000	2,060	0,98

равняться единице. Для сравнения там же дано соответствующее отношение, полученное из уравнения Клапейрона–Менделеева. Из таблицы следует, что уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно хорошо описывает свойства реального газа (в этих условиях азот не сжимается).

Вместе с тем в поведении реальных газов существуют и отступления от этого уравнения. Это проявляется прежде всего в количественных результатах измерений характеристик реальных газов. Так, значения  $a$  и  $b$  для различных газов оказываются зависимыми от температуры и давления; значения критических параметров, о которых речь пойдет далее, не вполне совпадают с предсказанными теорией.

Эти расхождения привели к необходимости описания состояния реального газа другими уравнениями, также не свободными от недостатков. В последнее время состояние реального газа описывают уравнением, представляющим собой разложение давления по степеням  $1/V$ :

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots$$

Коэффициенты  $B, C, \dots$  – константы, определяемые из эксперимента; их физическое истолкование встречает затруднения.

### 7.3. Сопоставление изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными изотермами

Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет построить теоретически изотермы реального газа и сравнить их с изотермами идеального газа и экспериментальными изотермами реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса после нескольких преобразований можно записать в виде:

$$V^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0.$$

Это уравнение третьей степени относительно  $V$ .

Семейство теоретических изотерм для углекислого газа представлено на рис. 7.1. В отличие от монотонно изменяющихся изотерм идеального газа, графиком которых являются гиперболы, изотермы реального газа при низких температурах изображаются сложными кривыми, соответствующими уравнению третьей степени. В той области значений коэффициентов, где уравнение имеет три действительных неравных корня, ход изотерм становится немонотонным.

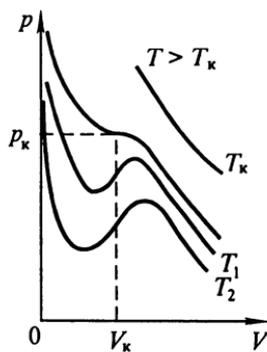


Рис. 7.1

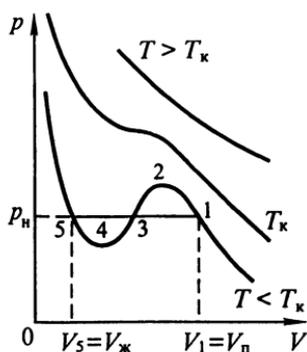


Рис. 7.2

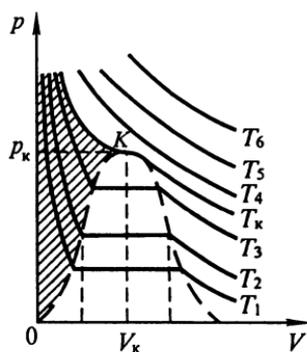


Рис. 7.3

Совпадение изотерм идеального и реального газа наблюдается при малых давлениях и больших объемах, что понятно, так как при этих условиях газ можно считать идеальным, что следует из уравнения Ван-дер-Ваальса. Для семейства изотерм характерно наличие так называемой *критической* изотермы (при температуре  $T_k$ ), имеющей точку перегиба при некотором давлении  $p_k$  и объеме  $V_k$ ; при  $T > T_k$  все изотермы идут монотонно, при  $T < T_k$  все изотермы имеют минимум и максимум.

Для выяснения физического смысла состояний, описываемых изотермами Ван-дер-Ваальса, сравним их с экспериментальными изотермами реального газа. Для углекислого газа  $\text{CO}_2$  критическая температура равна 305 К.

Изотермы, снятые экспериментально (рис. 7.2), при температурах выше критической отражают монотонное увеличение давления газа при уменьшении его объема. При температурах, меньших критической, эксперимент показывает, что изотермы на участке 1 – 5 имеют «полочку», причем, начиная с объема  $V_1$ , в цилиндре под поршнем находятся и жидкость, и газ (точнее, насыщенный пар); при объеме  $V_5$  пар полностью конденсируется, переходя в жидкость, заполняющую весь объем, и при дальнейшем уменьшении объема изотермы описывают уже свойства реальной жидкости.

Состояния, соответствующие участку изотермы Ван-дер-Ваальса 2 – 3 – 4, не наблюдаются экспериментально, так как они неустойчивы; состояния 4 – 5 и 1 – 2 могут быть реализованы при особых условиях. Участок 4 – 5 соответствует так называемой *растянутой жидкости*. Это состояние можно получить, например, если осторожно вытягивать из сосуда со ртутью вертикальную трубку, заполненную ртутью и закрытую сверху. В этом случае удается получить столб, высота которого превосходит высоту, отвечающую атмосферному давлению, существующему в условиях

опыта: жидкость в трубке занимает больший объем, чем ей положено. Но при дальнейшем сотрясении высота столба уменьшается до нормальной. Участок 1 – 2 можно реализовать, если достаточно медленно изотермически сжимать очень чистое вещество: конденсация может наступить при повышенном давлении. Такой пар называют *пересыщенным*. Состояния, соответствующие участкам 1 – 2 и 4 – 5, называют *метастабильными* состояниями. Горизонтальный участок реальной изотермы расположен так, что площади, ограниченные им и теоретической изотермой 3 – 4 – 5 и 3 – 2 – 1, равновелики. Действительно, как указал Максвелл, переход из состояния 5 в состояние 1 можно провести по реальной и теоретической изотерме. В обоих случаях работа должна быть одинакова, следовательно, указанные выше площади должны быть равновелики.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только свойства газов и паров, но и жидкостей. Анализ изотерм реального газа показывает, что превращение реального газа в жидкость возможно только при температурах, меньших критической, и при соответствующих давлениях. Это обстоятельство и некоторые уникальные свойства вещества в критическом состоянии делают последнее особенно интересным для исследования.

#### 7.4. Критическое состояние

Как видно из графиков реальных изотерм (рис. 7.3) и изотерм Ван-дер-Ваальса (см. рис. 7.1), при критической температуре изотерма реального газа имеет точку перегиба, причем касательная к кривой здесь горизонтальна. Это свидетельствует о том, что в критической точке  $K$  действительные корни становятся равными друг другу. Обозначим критические значения соответствующих параметров  $T_k$ ,  $p_k$  и  $V_k$ . Для их нахождения проще всего воспользоваться известным свойством точки перегиба: в ней первая и вторая производные давления по объему обращаются в нуль, т. е.

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0;$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

Из этих отношений сразу же получается:

$$V_k = 3b; \quad T_k = \frac{8a}{27bR}. \quad (7.4)$$

Подставив эти величины в уравнение (7.1), находим критическое давление:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (7.5)$$

Отношение критических параметров:

$$\frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} \neq 1. \quad (7.6)$$

Оно не зависит от природы газа и отличается от единицы; следовательно, вблизи критической точки (и тем более при температурах ниже критической) нельзя пользоваться уравнением Клапейрона–Менделеева.

При критической температуре и  $V > V_k$  вещество находится в парообразном состоянии, при  $V < V_k$  – в жидком. При  $V = V_k$  парообразное и жидкое состояния неразличимы.

Следует отметить, что газ, занимающий весь объем сосуда, является ненасыщенным паром. При сжатии объем его непрерывно уменьшается, а плотность растет. После начала конденсации в сосуде имеются жидкость и пар, находящийся с ней в равновесии (что возможно лишь при  $T < T_k$ ); этот пар, называемый *насыщенным*, имеет плотность, зависящую только от температуры. Поэтому при изотермическом уменьшении объема, заполненного жидкостью и ее насыщенным паром, происходит дополнительная конденсация пара, при этом плотность его не изменяется. На рис. 7.4 показана зависимость от температуры плотности жидкости ( $\rho_{ж}$ ) и ее насыщенного пара ( $\rho_{п}$ ). При критической температуре обе плотности сравниваются, различие в свойствах жидкости и пара исчезает.

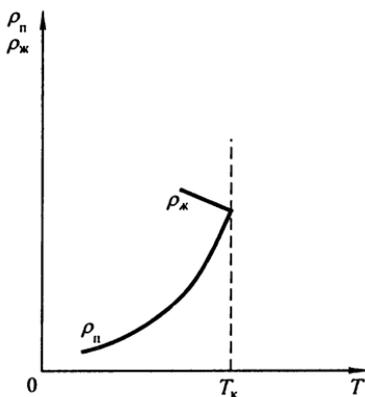


Рис. 7.4

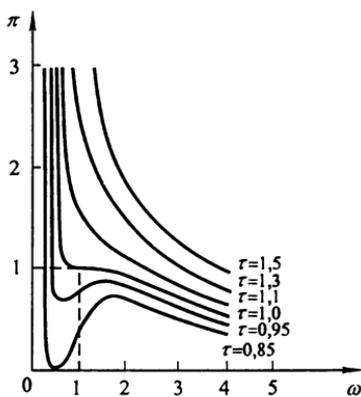


Рис. 7.5

Полученные выше соотношения (7.4–7.6) позволяют, экспериментально определив значения критических параметров вещества, вычислить через них значения  $a$  и  $b$ .

Постоянные  $a$  и  $b$  отражают индивидуальные свойства реальных газов; значения их весьма разнообразны. Так, для углекислого газа  $a = 3,6 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$ ,  $b = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Столь же разнообразны и критические величины. Значения некоторых приводятся в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Вещество	$T_k$ , К	$p_k$ , МПа	$V_k$ , в долях нормального молярного объема
Углекислый газ	305	7,3	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Азот (двухатомный)	126	3,35	4
Водород (двухатомный)	33,2	1,28	2,9
Гелий-1	5,2	0,23	2,6

Для характеристики поведения газа важны не столько абсолютные значения параметров состояния, сколько относительные (в долях критических параметров). Если в уравнение (7.2) ввести:

$$p = p_k \pi, \quad V = V_k \omega, \quad T = T_k \tau$$

и подставить выражения критических параметров через постоянные  $a$  и  $b$ , то получится так называемое уравнение «собственных состояний», уже не содержащее индивидуальных характеристик реального газа:

$$\left( \pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \left( \omega - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau. \quad (7.7)$$

Это уравнение графически изображено на рис. 7.5 для шести значений относительной температуры  $\tau$ .

Изучение уравнения (7.7) позволяет предсказать поведение любого реального газа. Заметим в заключение, что понятие критической температуры было введено Менделеевым в 1860 г.

## 7.5. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия  $E$  реального газа определяется кинетической энергией его молекул и потенциальной энергией их взаимодействия:

$$E = E_k + E_p. \quad (7.8)$$

Выразим  $E_k$  и  $E_p$  через макроскопические характеристики системы.

Как и для идеального газа, кинетическая энергия молекул реального газа, по определению, пропорциональна его температуре, и для 1 моль

$$E_k = C_V T. \quad (7.9)$$

Потенциальную энергию взаимодействия можно определить, если учесть, что элементарная работа сил взаимодействия при  $T = \text{const}$ :

$$dA = -p_i dV = -\frac{a}{V^2} dV.$$

Эта работа связана с изменением потенциальной энергии взаимодействия молекул:  $dA = -dE_p$ , т.е.

$$dE_p = \frac{a}{V^2} dV. \quad (7.10)$$

Поэтому

$$E_p = -\frac{a}{V} + E_0. \quad (7.11)$$

Приняв потенциальную энергию при  $V \rightarrow \infty$  равной нулю, получим для внутренней энергии газа следующее выражение:

$$E = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (7.12)$$

Отсюда видно, что в отличие от идеального газа температура реального газа может изменяться даже в том случае, если его внутренняя энергия остается постоянной.

## 7.6. Эффект Джоуля–Гомсона

Зависимость внутренней энергии идеального газа от температуры и объема дает возможность получения низких температур за счет расширения газа.



**Джоуль Джеймс Прескотт (1818–1889)**, английский физик. Открыл закон сохранения энергии. В 1843 г. экспериментально установил значение механического эквивалента теплоты. Открыл эффект изменения температуры газа при адиабатном дросселировании (эффект Джоуля–Томсона). Построил термодинамическую температурную шкалу. Известен работами в области магнитных свойств веществ.

---

Особый интерес представляет процесс, предложенный Джоулем и осуществленный позднее Томсоном (Кельвином). В трубе с теплоизолированными стенками, разделенной на две части пористой перегородкой, могут перемещаться два поршня. В начале эксперимента 1 моль некоторого реального газа занимает объем  $V_1$  между левым поршнем и перегородкой при температуре  $T_1$  и давлении  $p_1$ . Правый поршень занимает положение вплотную к перегородке и находится под давлением  $p_2$  (рис. 7.6, а). В процессе эксперимента левый поршень под давлением  $p_1$  медленно продавливает газ через перегородку. При этом правый поршень перемещается под давлением  $p_2$  (рис. 7.6, б). В результате весь газ оказывается справа от перегородки, занимая объем  $V_2$  при температуре  $T_2$  и давлении  $p_2$ . Определим соотношение между температурами  $T_1$  и  $T_2$ .



**Томсон Уильям (лорд Кельвин) (1824–1907)**, английский физик. В 1848 г. ввел понятие абсолютной температуры. В 1851 г. сформулировал второе начало термодинамики. В 1853 г. совместно с Дж.Джоулем открыл эффект изменения температуры газа при его адиабатном дросселировании (эффект Джоуля–Томсона). Установил зависимость периода собственных колебаний в электрическом контуре от его индуктивности и емкости. Разработал одну из моделей строения атома (модель Томсона). Известен работами в области электромагнетизма и применения электромагнитных волн для связи.

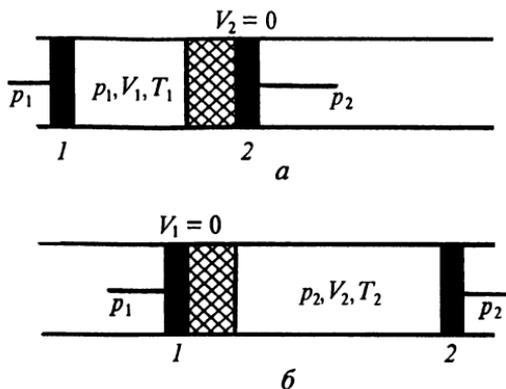


Рис. 7.6

В соответствии с первым началом термодинамики при адиабатном процессе продавливания газа, или, как говорят, в процессе дросселирования газа, изменение внутренней энергии газа равно:

$$E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

или

$$p_1 V_1 + E_1 = E_2 + p_2 V_2 \quad (7.13)$$

т.е. процесс Джоуля–Томсона протекает при постоянной энтальпии. Для простоты рассуждения будем считать, что объем  $V_2$  так велик, что газ после дросселирования можно считать идеальным. При этом условии соотношение (7.13) можно записать в виде:

$$C_v T_2 + p_2 V_2 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1.$$

Преобразуем полученное выражение:

$$(C_v + R)T_2 - C_v T_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} V_1 - \frac{2a}{V_1};$$

$$(C_v + R)T_2 - (C_v + R)T_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} V_1 - RT_1 - \frac{2a}{V_1}.$$

Так как

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - RT_1 = \frac{RT_1 b}{V_1 - b},$$

то

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left( \frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (7.14)$$

Таким образом, знак изменения температуры при дросселировании зависит от знака выражения в скобках (7.14). Перемена знака изменения температуры происходит при температуре, называемой *температурной инверсии*  $T_i$ . Из уравнения (7.14) видно, что

$$T_i = \frac{2a}{bR} \frac{V_1 - b}{V_1} \approx \frac{27}{4} T_k.$$

Так как критические температуры большинства веществ превышают 50 К, то для них температура инверсии превышает комнатную температуру (около 300 К), и их сжижение может быть осуществлено без предварительного охлаждения.

Но для водорода и гелия критические температуры очень низки. Опыт Джоуля–Томсона, проведенный с этими газами при 300 К, показал, что они нагреваются. Однако при достаточном предварительном охлаждении (для водорода можно воспользоваться жидким азотом, для гелия – жидким водородом) и эти газы удается перевести в жидкое состояние (см. табл. 7.3).

## 7.7. Сжижение газов и получение низких температур

В предыдущем параграфе мы выяснили, что если заранее достаточно охладить газ, а затем произвести процесс Джоуля–Томсона, то произойдет дальнейшее охлаждение. Если охлажденной порцией газа охлаждать следующие порции, поступающие в машину для сжижения газов, омывая холодным газом змеевик, несущий охлаждаемый газ, то можно добиться сжижения газа.

Однако для увеличения производительности машин, сжижающих газ, наряду с эффектом Джоуля–Томсона применяется и дополнительное охлаждение, происходящее за счет адиабатного расширения газа с совершением внешней работы. На рис. 7.7 показана схема современной машины. Газ определенной массы засасывается в компрессор  $K$ , где сжимается при определенном охлаждении током воды, и поступает в левую часть змеевика  $I$ . Затем газ разделяется на две порции: большая часть (до 80%) совершает адиабатное расширение, толкая поршень  $\Pi$  периодически работающей машины (детандера), и по правой части змеевика  $I$  уходит снова в компрессор, охлаждая по пути порцию газа, идущего к детандеру. Остальная часть газа по левой части змеевика  $2$  проходит в вентиль  $B$ , где происходит процесс Джоуля–Томсона. Охладив-

шись, газ по правой части змеевика 2 поступает в правую часть змеевика 1 и уходит в компрессор. При этом он охлаждает газ, проходящий по левой части первого змеевика. После нескольких циклов температура понижается достаточно и на выходе из вентиля  $B$  получается жидкость, частично заполняющая сосуд  $C$ . Находясь под сравнительно низким давлением, сжиженный газ кипит, что вызывает дополнительное понижение его температуры. Из-за интенсивного кипения сжиженные газы приходится держать в открытых сосудах Дьюара (в закрытом сосуде давление возросло бы недопустимо сильно).

В машине, предложенной академиком П.Л.Капицей, поршневая система заменена турбиной, вращающейся в потоке охлаждаемого газа и удерживаемой газом без опоры на какую-либо ось (турбодетандер). Благодаря этому удалось устранить трудности, связанные со смазкой машины при сверхнизких температурах.

Жидкий гелий, кипящий при атмосферном давлении, имеет температуру 4,2 К. Быстро откачивая испаряющийся гелий, удастся заставить его интенсивно кипеть при пониженном давлении; при этом температуру можно понизить до 1 К.

Более низкие температуры получают иными способами. Наиболее распространено использование изотопа гелия  $^3\text{He}$  (в отличие от обычного  $^4\text{He}$  он не переходит при  $T \approx 2$  К в сверхтекучее состояние, затрудняющее дальнейшее понижение температуры откачкой; см. гл. 11) или смеси  $^3\text{He} + ^4\text{He}$ . При этом достигается температура порядка 0,01 К. Для получения еще более низких температур (0,001 К) применяется способ адиабатного размагничивания некоторых парамагнитных солей. Сущность его заключается в следующем.

В отсутствие магнитного поля эти соли не намагничены, т.е. собственные магнитные моменты молекул распределены в пространстве совершенно беспорядочно. Этому состоянию соответствуют некоторая относительно большая энтропия  $S_1$  и температура  $T_1$  (рис. 7.8). При создании внешнего магнитного поля с индукцией  $B$  веще-

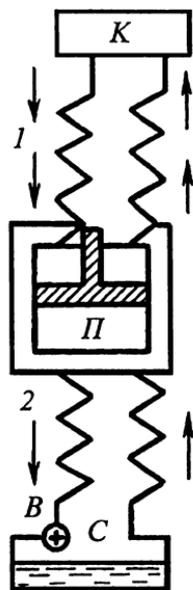


Рис. 7.7

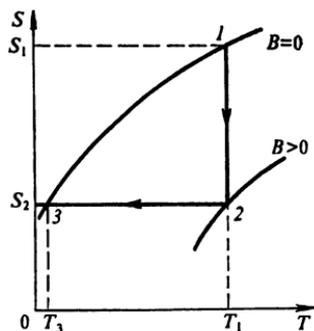


Рис. 7.8

ство изотермически намагничивается, т.е. появляется известная упорядоченность магнитных моментов молекул. При этом энтропия вещества уменьшается до  $S_2$ . Температура остается неизменной, так как вещество находится внутри камеры, охлаждаемой, например, жидким гелием.

Если теперь произвести адиабатное размагничивание вещества, выключив ток в катушке, создающей магнитное поле, предварительно нарушив тепловой контакт с охлаждающим гелием, то энтропия вещества в этом адиабатном процессе должна остаться неизменной. Но, размагничиваясь, вещество увеличит энтропию, так как ориентация магнитных моментов нарушается; при этом должна соответственно уменьшиться энтропия, обусловленная тепловым движением. Ход процесса изображается линией 2 – 3, и конечная температура  $T_3$  значительно меньше, чем  $T_1$ .

Так как интенсивность беспорядочного движения молекул уменьшается при охлаждении, то при низких температурах вещества приобретают свойства, резко отличные от свойств, присущих им при обычных температурах. При сверхнизких температурах вещества затвердевают и при этом отчетливо проявляются квантовые эффекты, в обычных условиях замаскированные интенсивным беспорядочным движением молекул. Особенно интересны явления сверхпроводимости и сверхтекучести; они будут рассмотрены в главе 11.

## 7.8. Фазовые переходы

Рассматривая экспериментальные изотермы реального газа, мы впервые обнаружили, что вещество при одинаковых внешних условиях может находиться в различных состояниях: жидком и парообразном, или, как говорят, в различных фазах. *Фазой* мы будем называть часть системы, ограниченную поверхностью раздела, с одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Если две или несколько фаз вещества при некоторых физических условиях существуют одновременно и при этом масса одной из фаз не увеличивается за счет другой фазы, то говорят о *фазовом равновесии*. Переход вещества из одной фазы в другую называется *фазовым переходом*, или *фазовым превращением*.

Различают фазовые переходы первого и второго рода. При фазовых переходах первого рода требуется затрата (или отнятие) количества теплоты; физические характеристики системы при этом изменяются скачком. При фазовых переходах второго рода лишь некоторые свойства вещества изменяются скачком. Характерной особенностью таких переходов является непрерывное изменение физических параметров и отсутствие теплоты перехода.

К фазовым переходам первого рода относятся, например, явления парообразования и плавления, к фазовым переходам второго рода – переход ферромагнетика через точку Кюри (потеря ферромагнитных свойств при нагреве, вызванная перестройкой доменов), переход гелия-1 в гелий-2, а также переход проводника в состояние сверхпроводимости.

Теплоту, связанную с фазовым переходом первого рода, называют *скрытой теплотой*, или просто *теплотой перехода*. В случае перехода жидкости в пар говорят о теплоте парообразования, в случае перехода твердого тела в жидкость – о теплоте плавления. Так как эти процессы идут при постоянных давлении и температуре, то теплота перехода  $Q_{12}$  равна разности тепловых функций (энтальпий):

$$Q_{12} = H_2 - H_1,$$

где

$$H_2 = C_V T - \frac{a}{V_r} + pV_r \quad (\text{для газа}),$$

$$H_1 = C_V T - \frac{a}{V_{\text{ж}}} + pV_{\text{ж}} \quad (\text{для жидкости}).$$

Следовательно,

$$Q_{12} = \left( \frac{a}{V_{\text{ж}}} - \frac{a}{V_r} \right) + p(V_r - V_{\text{ж}}). \quad (7.15)$$

Каждое из явлений фазовых переходов первого рода имеет ряд специфических особенностей. Так, процесс испарения со свободной поверхности жидкости или твердого тела происходит при любой температуре. Частным случаем испарения является всем известное кипение, когда внутри жидкости образуется большое число пузырьков, интенсивно и беспорядочно всплывающих на поверхность и лопающихся там. Этот процесс происходит лишь при условии, что в жидкости уже имеются пузырьки растворенного газа (чаще всего воздуха), что давление насыщенного пара равно внешнему давлению и что к жидкости подводится достаточная энергия. Сущность процесса такова: микроскопические пузырьки растворенного воздуха, зачастую прилипающие к стенкам сосуда, содержащего жидкость, служат резервуаром, куда может испаряться жидкость. Но пока давление насыщенного пара меньше атмосферного, эти пузырьки растут незначительно и остаются

почти незаметными. Когда же давление насыщенного пара сравнивается с атмосферным, то рост пузырьков усиливается, они всплывают и, лопааясь, обеспечивают дополнительный выход пара в окружающее пространство – жидкость закипает. Обычно при отрыве от стенки пузырек оставляет на своем месте маленький зародыш, который снова расширяется, и т.д. Процесс протекает бурно, практически вся подводимая теплота идет на испарение, и температура жидкости сохраняется неизменной во все время кипения (конечно, если условия теплообмена благоприятны).

Так как давление насыщенного пара зависит от температуры и кипение наступает при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара, то при низком внешнем давлении кипение возникает при более низкой температуре, что можно проверить на опыте, поместив под колокол воздушного насоса стакан с водой и понижая давление: легко достигается кипение при комнатной температуре. По той же причине высоко в горах «кипяток» оказывается довольно холодным и в нем нельзя, например, сварить яйца.

## 7.9. Равновесие жидкости и пара

Рассматривая поведение реального газа, мы приходим к новой задаче: найти условия равновесия двух систем, которые обмениваются между собой энергиями не только в виде теплоты или работы, но и благодаря обмену частицами. Такая ситуация возникает всякий раз, когда в системе одновременно существуют, например, жидкость и пар. В этом случае молекулы непрерывно переходят из жидкости в пар и обратно. Возникает вопрос: при каких условиях возможен равновесие в системе, отдельные части которой обмениваются между собой частицами?

Если число частиц в системе не меняется, то изменение внутренней энергии системы  $dE$  равно:

$$dE = TdS - pdV.$$

Если число частиц  $N$  меняется, то его можно рассматривать как еще одну переменную, определяющую значение  $E$ .

Тогда

$$dE = TdS - pdV + \mu dN,$$

где величина  $\mu$  называется *химическим потенциалом системы*.

Равновесие между двумя фазами имеет место в случае, когда  $T_1 = T_2$ ;  $p_1 = p_2$ ;  $\mu_1 = \mu_2$ .

Если температура и давление таковы, что  $\mu_1 < \mu_2$ , частицы будут переходить из фазы 2 в фазу 1 и равновесие будет достигнуто,

если все молекулы перейдут в фазу 1; в случае  $\mu_1 > \mu_2$  равновесие будет достигнуто, когда все молекулы перейдут в фазу 2.

Если же  $T$  и  $p$  таковы, что  $\mu_1 = \mu_2$ , любое число  $N_1$  молекул фазы 1 будет находиться в динамическом равновесии с  $N_2 = N - N_1$  молекулами фазы 2.

Геометрическое место точек на диаграмме  $(T, p)$ , для которых выполняется условие  $\mu_1 = \mu_2$ , называется *кривой фазового равновесия* (рис. 7.9).

Можно аналитически получить зависимость, описывающую кривую фазового равновесия.

Для вывода этой зависимости представим себе, что с молекул вещества проводится очень «узкий» цикл Карно (рис. 7.10).

На рисунке  $V_n$  соответствует объему пара,  $V_{ж}$  – объему жидкости. КПД бесконечно узкого цикла Карно равен отношению работы  $\Delta A$ , определяемой площадью, ограниченной изотермами и адиабатами цикла, к затраченной теплоте  $Q$  – теплоте конденсации.

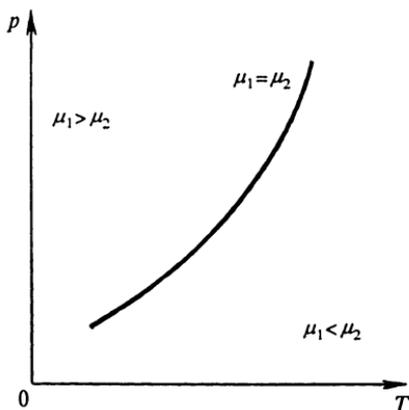


Рис. 7.9

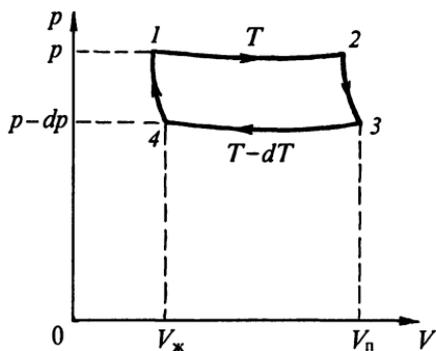


Рис. 7.10

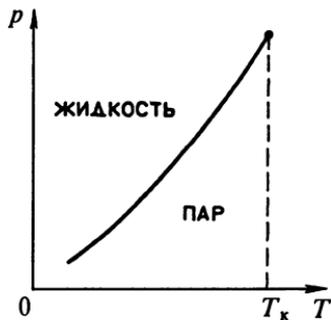


Рис. 7.11

Для рассматриваемого случая

$$Q = \lambda,$$

где  $\lambda$  – молярная теплота конденсации (парообразования);

$$dA \approx (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})dp.$$

Так как  $\eta = \frac{dT}{T}$ , то

$$\frac{(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})T}, \quad (7.16)$$

где  $p$  – давление насыщенного пара,  $V_{\text{п}}$ ,  $V_{\text{ж}}$  – молярные объемы пара и жидкости.

Это выражение носит название **формулы Клапейрона–Клаузиуса**.

При достаточно низких температурах плотность насыщенных паров достаточно мала, так что свойства пара приближаются к

свойствам идеального газа. В этом случае  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$  и  $V_{\text{п}} \approx \frac{RT}{p}$ . Из

формулы Клапейрона–Клаузиуса получается:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}; \quad d(\ln p) = -d\left(\frac{\lambda}{RT}\right).$$

В узком интервале температур  $\lambda$  можно считать постоянной величиной, не зависящей от  $T$ . Тогда

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const}$$

и

$$p = \text{const} \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right). \quad (7.17)$$

Так как  $\lambda$  – молярная теплота парообразования – гораздо больше  $RT$  – энергии теплового движения молекул 1 моль газа, – то зависимость  $p(T)$  представляет собой резко возрастающую функцию (рис. 7.11); кривая заканчивается при  $T = T_{\text{к}}$ .

## 7.10. Свойства жидкого состояния

Так как плотность жидкости в тысячи раз превышает плотность ее пара (вдали от критической температуры), то молекулы в жидкости расположены гораздо ближе друг к другу, чем в паре, и характер их беспорядочного движения отличен от движения мо-

лекул пара. Способность жидкости сохранять неизменный объем свидетельствует о значительной взаимной связи молекул. При сжатии жидкости возникают силы отталкивания, при растяжении – притяжения. Но ее способность изменять свою форму говорит о том, что молекулы все же могут более или менее свободно перемещаться относительно друг друга. Таким образом, жидкое состояние является промежуточным между газообразным (где молекулы движутся практически свободно) и твердым (где молекулы лишь колеблются около неподвижных в пространстве положений равновесия). Эти соображения можно подтвердить тем, что рентгенограммы жидкостей получаются весьма разными в противоположность рентгенограммам твердых тел, дающим ясную дифракционную картину.

Если в газе мысленно выделить произвольное направление и построить график зависимости вероятности  $P$  найти молекулу газа на некотором расстоянии от другой молекулы, помещенной в начале координат, то этот график представится ломаной линией  $l$  (рис. 7.12, *a*): нулевая вероятность при расстоянии, меньшем диаметра молекулы; одинаковая вероятность оказаться на любом расстоянии, превышающем диаметр; на графике расстояния выражены в долях радиуса молекулы ( $r/r_0$ ).

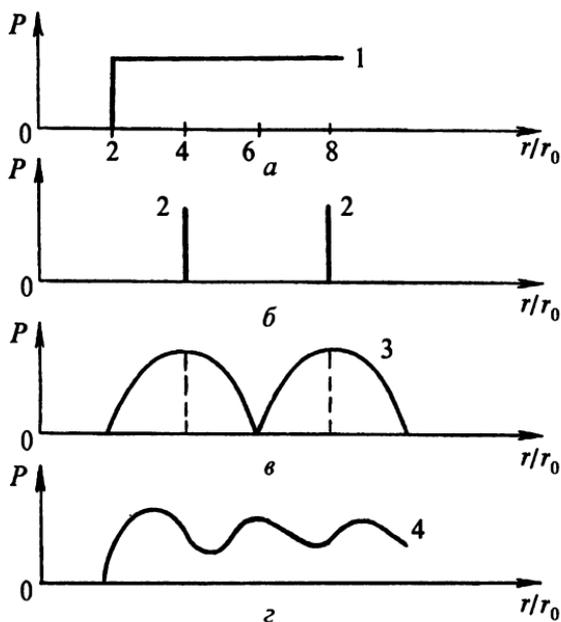


Рис. 7.12

В случае твердого тела, находящегося при абсолютном нуле, соответствующий график представится линиями 2 (рис. 7.12, б) – молекулы находятся в узлах кристаллической решетки. При более высокой температуре получится кривая 3 (рис. 7.12, в) – молекулы колеблются вокруг неподвижных положений равновесия, вблизи которых и проводят большую часть времени. Строгая периодичность повторения максимумов вероятности в идеальном кристалле распространяется сколь угодно далеко от выбранной частицы; поэтому принято говорить, что в твердом теле существует «дальний порядок».

В случае же жидкости вероятность представляется кривой 4 (рис. 7.12, г): вблизи каждой молекулы ее соседи расположены более или менее закономерно; говорят, что имеет место «ближний порядок», но вдали этот порядок нарушается; кроме того, молекула может время от времени в результате случайных взаимодействий с соседними молекулами покидать положение равновесия и скачком переходить в другое. В положении равновесия молекула совершает колебания вокруг него. Частота этих колебаний довольно велика ( $10^{12} \dots 10^{13}$  Гц). Число колебаний, совершаемых в данном положении равновесия, порядка миллиона, а число «прыжков» из одного положения равновесия в другое –  $10^5 \dots 10^6$  в 1 с. Эти данные относятся к температуре, достаточно близкой к критической. При понижении температуры число скачков уменьшается – жидкость становится более вязкой.

Избыток энергии (над ее средним значением), необходимый для того, чтобы молекула могла совершить скачок, – энергия скачка  $E_0$  зависит от сил, связывающих молекулы в данном веществе. В соответствии с распределением Больцмана число молекул, совершающих скачки,

$$n \sim \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right),$$

где  $T$  – абсолютная температура.

Развивая эти идеи, Я.И.Френкель смог построить приближенную теорию жидкости и вычислить некоторые характеристики. Однако строгой теории жидкого состояния до сих пор не создано.

Уравнение Ван-дер-Ваальса лишь приближенно описывает свойства жидкостей. Но некоторые закономерности оно предсказывает удовлетворительно.

Пусть известно уравнение состояния:

$$p = f(V, T).$$

При изменении одного из параметров в общем случае должны измениться другие, тогда

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT.$$

Можно так подобрать  $dT$  и  $dV$ , что давление не изменится. Если добиться, чтобы  $dp = 0$ , то получится:

$$\frac{dV}{dT} = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V / \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Но это отношение равно частной производной объема по температуре (при  $p = \text{const}$ ):  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ .

Так как, кроме того,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{(\partial V / \partial p)_T},$$

то получается связь между частными производными:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (7.18)$$

Это уравнение весьма общее. Так как

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V,$$

где  $\alpha$  – температурный коэффициент объемного расширения, а

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\beta V,$$

где  $\beta$  – коэффициент объемного сжатия, то

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Например, для ртути при нормальных условиях:  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ;  $\beta = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ . Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 5 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1},$$

т. е. при изохорном нагревании ртути на 1 К ее давление на стенки сосуда будет составлять около 5 МПа. Именно поэтому перегретые ртутные термометры обычно разрушаются.

Объемное расширение жидкостей гораздо меньше, чем паров и газов, так как более значительны силы, связывающие молекулы в жидкости. Замечательно, что при достаточно больших давлениях значения  $\beta$  всех жидкостей (они обычно колеблются от  $10^{-10}$  до  $10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ ) более или менее одинаковы.

Теплоемкости жидкостей обычно растут с температурой (хотя и незначительно). Различие между  $C_p$  и  $C_v$  иногда оказывается очень малым, что объясняется особенностью молекулярного движения в жидкости. Так, для воды при изменении температуры от 290 до 490 К теплоемкость  $C_p$  растет от 75,4 до 78,5 Дж/(моль · К); при 270 К разность  $C_p - C_v = 0,04 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  и отношение  $C_p/C_v$  практически равно единице. Впрочем, вблизи критической температуры эта разность может даже превышать значение  $R$  (жидкий аргон). Строгой теории теплоемкости жидкости не существует.

Жидкости даже вблизи критической температуры обладают гораздо большей вязкостью, чем газы, и, что особенно показательно, вязкость с ростом температуры уменьшается (а не растет, как у газов). Объясняется это иным характером процесса передачи импульса: он передается главным образом молекулами, совершающими перескок из одного равновесного состояния в другое, а эти перескоки с ростом температуры существенно учащаются. Числовые значения вязкости при комнатной температуре весьма различны (например, у глицерина в 250 раз больше, чем у воды).

Теплопроводность жидкостей обусловлена обменом кинетической энергией между частицами, колеблющимися около своих положений равновесия с различными амплитудами; резкие перескоки молекул заметной роли не играют. Таким образом, механизм теплопроводности похож на механизм ее в газах, и теплопроводность незначительно превышает таковую для газов. Так, у спирта она всего на порядок превышает теплопроводность воздуха.

Диффузия в жидкостях может происходить только за счет перескоков молекул, а потому она происходит гораздо медленнее, чем в газах (коэффициенты диффузии отличаются в десятки тысяч раз).

Характерной особенностью жидкости является ее способность иметь свободную поверхность (не ограниченную твердыми стенками). В поле тяжести эта поверхность всегда нормальна к линии напряженности поля, в чем легко убедиться, слегка наклонив со-

суд с жидкостью. А что произойдет, если освободить жидкость от действия силы тяжести? Плато осуществил знаменитый опыт, поместив каплю жидкого масла в соленую воду, плотность которой равнялась плотности масла. Капля, пришедшая в состояние безразличного равновесия, приняла при этом форму шара. Если разбить каплю на более мелкие, то они оказываются шариками. Следовательно, жидкость в свободном состоянии стремится образовать минимальную свободную поверхность при данном объеме. Это же происходит с жидкостью, находящейся в состоянии невесомости на искусственных спутниках Земли. Самопроизвольное слияние капель чистой ртути также доказывает справедливость этого утверждения. Причина такого своеобразного поведения жидкости заключается в особом энергетическом состоянии молекул поверхностного слоя.

## 7.11. Поверхностный слой. Поверхностное натяжение

Если молекулы внутри жидкости более или менее равномерно окружены соседними молекулами, то молекула у поверхности жидкости сильно взаимодействует с молекулами внутри жидкости и гораздо слабее (хотя бы из-за меньшей плотности пара) – с молекулами пара, находящимися вовне. Поэтому возникает сила, стремящаяся втянуть молекулу внутрь жидкости. Так как молекула находится в тепловом движении, происходит непрерывное перемещение одних молекул внутрь и выход других, более энергичных молекул, наружу. Молекулы поверхностного слоя (так как молекулярные силы проявляются на малых расстояниях, то речь идет о слое толщиной в одну-две молекулы) обладают, таким образом, избыточной (свободной) потенциальной энергией. Так как равновесное состояние системы характеризуется, как известно, минимумом потенциальной энергии (с точки зрения термодинамики – свободной энергии), то поверхность стремится сократиться – этим и объясняется шарообразная форма капель в отсутствие других сил, например, в опыте Плато. Таким образом, силы, действующие на каждую «поверхностную» молекулу, направлены внутрь жидкости, а внешнее проявление их заключается в возникновении сил, стремящихся сократить поверхность жидкости. Так, образовав мыльный водяной слой на металлическом проволочном каркасе и проткнув его иглой, мы обнаружим быстрое стягивание слоя, причем поверхность сокращается до минимума – слой жидкости обволакивает проволоку. Еще более показателен такой опыт: если на металлическом каркасе закрепить нитяную петлю, то при образовании мыльного слоя она будет лежать на нем, имея произвольную форму. Если проткнуть иглой слой внутри петли, она сейчас же растягивает-

ся и принимает форму окружности. Это ясно показывает, что внешний (по отношению к петле) слой стремится сократиться, причем возникающие силы действуют вдоль поверхности слоя равномерно во все стороны и перпендикулярно границе слоя.

Поэтому принято говорить о поверхностном натяжении слоя: подвижный участок стремится перемещаться, чему можно воспрепятствовать, воздействуя на него некоторой силой  $\vec{f}$  (например, силой тяжести  $m\vec{g}$  участка и небольшого груза).

Очевидно, что в этом случае сила  $\vec{f}$  будет равна по модулю и противоположна по направлению силе, действующей со стороны слоя жидкости на подвижный участок каркаса. Если увеличить силу  $\vec{f}$  до  $\vec{f} + d\vec{f}$  (рис. 7.13), то участок каркаса начнет перемещаться. Работа перемещения

$$dA = (f + df)dl \approx fdl = \sigma 2dS = \sigma 2h_1 dl \quad (7.19)$$

равна приросту свободной энергии  $dE$  (числовой множитель «2» появился потому, что слой имеет две поверхности). Эту энергию называют *свободной энергией поверхностного слоя*. Так как процессы идут при постоянной температуре,  $\sigma$  является постоянной величиной.

Таким образом, получается, что сила поверхностного натяжения, рассчитанная на единицу длины края поверхности, численно равна *поверхностному натяжению*  $\sigma$ , имеющему наименование Н/м или (что нагляднее с энергетической точки зрения) Дж/м<sup>2</sup>.

Повышение температуры, приближая жидкость к критической температуре, должно сглаживать разницу между жидкостью и ее паром, а потому поверхностное натяжение уменьшается, обращаясь в нуль при критической температуре.

У воды, граничащей с воздухом, поверхностное натяжение  $\sigma$  при  $T = 300 \text{ К}$  равно  $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$ . У ртути в тех же условиях оно больше почти в 10 раз; поэтому стремление образовывать шарообразные капли у ртути выражено сильнее, чем у воды.

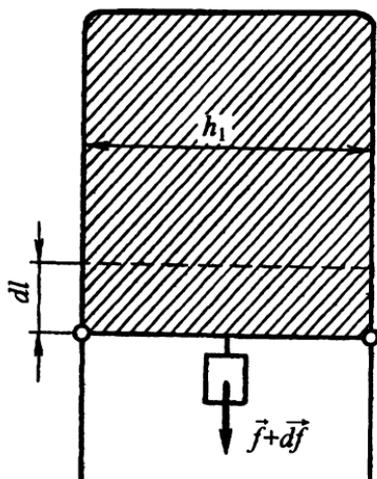


Рис. 7.13

Если жидкость граничит с другим газом, или жидкостью, или твердым телом, поверхностное натяжение принимает различные значения в зависимости от природы граничного тела. Следует иметь в виду, что твердые тела также обладают поверхностным натяжением по тем же причинам, что и жидкость.

## 7.12. Смачивание

Если поместить каплю жидкости на горизонтальную поверхность твердого тела, то она либо растечется по нему, либо соберется в небольшую каплю, слегка сплюснутую действием силы тяжести. Так, вода растекается по чистому стеклу, а ртуть нет. Это явление, называемое соответственно *смачиванием* и *несмачиванием*, легко понять, рассматривая твердое тело и жидкость как единую систему. Свободная энергия системы стремится к минимуму. Если поверхностное натяжение на границе твердое тело–воздух меньше, чем на границе твердое тело–жидкость, то происходит несмачивание. В противном случае наблюдается смачивание.

При несмачивании форма капли (если пренебречь влиянием силы тяжести) определяется соотношением трех сил поверхностного натяжения:  $\vec{f}_{12}$  – жидкость–твердое тело,  $\vec{f}_{13}$  – жидкость–воздух и  $\vec{f}_{23}$  – твердое тело–воздух. В произвольный момент распределение этих сил, действующих на элемент границы, перпендикулярный чертежу, показано на рис. 7.14, а. Сумма их, вообще говоря, не равна нулю, и происходит деформация капли до тех пор, пока алгебраическая сумма проекций сил на горизонтальное направление не обратится в нуль, т. е.

$$f_{12} - f_{23} - f_{13} \cos(\pi - \theta) = 0. \quad (7.20)$$

Угол  $\theta$  называется *краевым углом*. Если сила  $f_{12}$  очень велика:

$$f_{12} > f_{23} + f_{13} \quad (7.21)$$

(полное несмачивание), то капля стремится к сферической форме, и лишь действие силы тяжести приводит к некоторому уплощению ее (энергетически выгодно уменьшить сумму свободной поверхностной энергии и потенциальной энергии капли). Если же сила  $f_{12}$  очень мала (полное смачивание), то жидкость растекается по всей поверхности, краевой угол стремится к нулю (рис. 7.14, б). Во всех наших рассуждениях важны лишь горизонтальные составляющие,

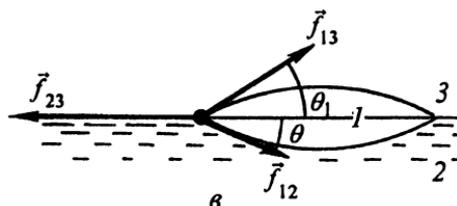
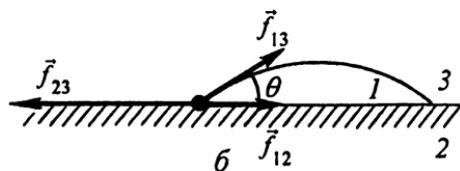
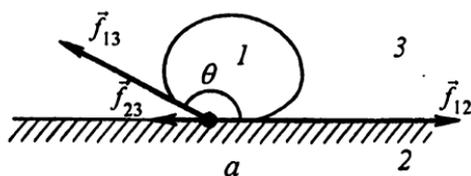


Рис. 7.14

так как не бывает столь больших  $\vec{f}_{ik}$ , чтобы вертикальная составляющая могла оторвать каплю и заставить ее двигаться вверх.

Подобные же явления наблюдаются на границе жидких тел: капля масла, помещенная на поверхность воды, растекается, если вода чистая. Отличие от предыдущего случая здесь заключается лишь в том, что нижняя поверхность капли не горизонтальна, что приводит к изменению картины расположения сил. На рис. 7.14, в показан случай, когда растекание прекратилось, так что наступило равновесие, а поэтому:

$$f_{13} \cos \theta_1 + f_{12} \cos \theta = f_{23}.$$

Изменяя поверхностное натяжение воды (оно уменьшается уже при легком загрязнении поверхности маслом), мы можем добиться того, что после полного растекания первой капли (или нескольких первых капель – они растекаются до мономолекулярного слоя) последующие перестают растекаться.

Если на поверхности жидкости (воды) расположить легкие частицы, например порошка ликоподия (они не проваливаются, так как энергетически невыгодно увеличивать поверхность за счет ее прогиба!), а затем загрязнить воду, налив на нее немного эфира (поверхностное натяжение уменьшается), то частицы порошка разбегаются во все стороны от капли эфира, так как свободная поверхность чистой воды сокращается.

Можно подобрать поплавков (рис. 7.15), обычно плавающий в положении 1, таким, что при опускании его под поверхность воды (положение 2) он лишь немного искривит поверхность воды, но не выскочит наружу – энергетически невыгодно увеличивать свободную поверхность до ее разрыва. Но наливание эфира сразу же нарушает равновесие и поплавок всплывает, так как энергетически выгодно дополнительно деформировать слой жидкости, при этом последний теряет прочность.

Иногда в методической литературе поверхностный слой жидкости уподобляют резиновой пленке — она также стремится сжаться. Но это уподобление ошибочно; при увеличении размеров резиновой пленки меняются расстояния между ее молекулами (и даже форма самих молекул), но не число их в поверхностном слое. Поэтому сила упругости резиновой пленки растет при ее растяжении (закон Гука). В случае же жидкости никакого «растяжения» слоя не происходит, а увеличивается размер слоя за счет увеличения общего числа молекул в слое.

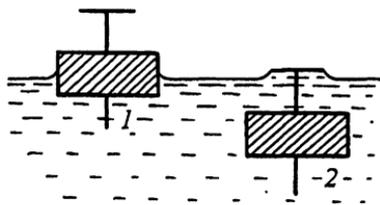


Рис. 7.15

### 7.13. Формула Лапласа. Капиллярные явления

Если поверхность жидкости искривлена, то возникает дополнительное явление. Его легче всего обнаружить, если провести опыт с двумя мыльными пузырями, сообщающимися между собой через П-образную стеклянную трубку (рис. 7.16), снабженную резиновой манжетой  $l$ . При выдувании пузырей существенно разных размеров манжета сначала свободна, а затем ее зажимают. Если манжету разжать, то произойдет самопроизвольное перетекание воздуха из меньшего пузыря в больший, что свидетельствует о существовании разности давлений внутри пузырей и может быть объяснено различным действием поверхностного натяжения оболочек мыльных пузырей разного диаметра.

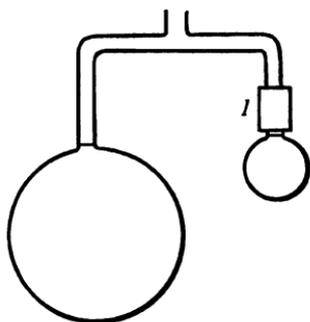


Рис. 7.16

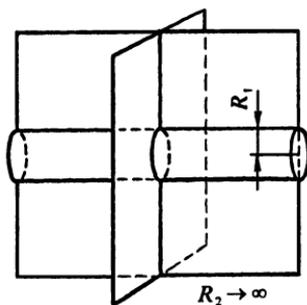


Рис. 7.17

Рассмотрим один из пузырей (например, большой) в процессе его расширения от радиуса  $R$  до радиуса  $R + dR$  (так как толщина

мыльного пузыря весьма мала по сравнению с его радиусом, то радиусы наружной и внутренней поверхностей практически совпадают).

Начальный объем пузыря

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3.$$

Начальная поверхностная энергия

$$E = 2\sigma S = 8\pi\sigma R^2.$$

Под действием избыточного давления  $p$  (создаваемого внешними силами) совершается работа расширения  $pdV$ , увеличивающая поверхностную энергию на величину

$$dE = 2\sigma dS.$$

При этом

$$dV = 4\pi R^2 dR$$

и

$$dS = 8\pi R dR.$$

Поэтому, если  $pdV = 2\sigma dS$ , получаем:

$$p \cdot 4\pi R^2 dR = 16\pi\sigma R dR.$$

Таким образом, дополнительное давление в пузыре, имеющем две поверхности,

$$p = \frac{4\sigma}{R}.$$

В состоянии равновесия внешняя и внутренняя стенки пузыря оказывают на воздух, заключенный в пузыре, одинаковое дополнительное давление, называемое *лапласовским* давлением  $p_{\text{л}}$ , сила давления направлена при этом внутрь пузыря.

Если вместо пузыря рассматривать каплю, имеющую лишь одну поверхность, то

$$p_{\text{л}} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (7.22)$$

Если поверхность не сферична, следует вводить два радиуса кривизны, получающиеся в двух взаимно перпендикулярных сече-

ниях поверхности. Например, для кругового цилиндра (рис. 7.17) эти радиусы равны соответственно  $R_1 = R$  и  $R_2 \rightarrow \infty$ ; в общем случае они могут иметь конечные значения  $R_1$  и  $R_2$ , и лапласовское давление получается равным:

$$p_{\text{л}} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Радиусы  $R_1$  и  $R_2$  в этой формуле – алгебраические величины. Для выпуклой поверхности радиус кривизны положителен, для вогнутой – отрицателен. В соответствии с этим сила давления  $\vec{f}$  направлена внутрь для выпуклых поверхностей и наружу – для вогнутых поверхностей.

Такой случай встречается при опускании в жидкость узких трубок (капилляров). На рис. 7.18 показано положение жидкости в случае смачивания, на рис. 7.19 – в случае несмачивания. При достаточно малых радиусах трубок становится заметным изменение высоты уровня жидкости (относительно широкого сосуда) и искривление поверхности – образование вогнутого или выпуклого мениска.

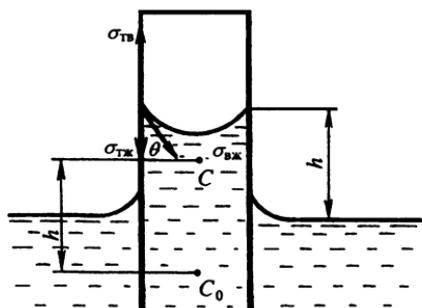


Рис. 7.18

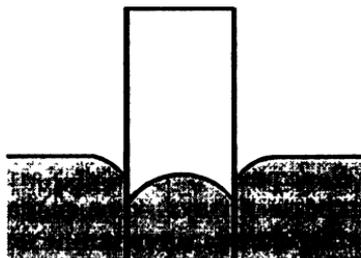


Рис. 7.19

Изменение уровня жидкости в узких капиллярах следует рассматривать как результат существования лапласовского давления. В случае несмачивающей жидкости оно вызывает опускание уровня до тех пор, пока гидростатическое избыточное давление в жидкости не будет компенсироваться лапласовским.

При неизменных условиях система труба–жидкость стремится к равновесному состоянию, при этом сумма свободной энергии поверхностного слоя и потенциальной энергии в поле тяготения принимает минимальное значение. В момент опускания трубки в

жидкость (см. рис. 7.18) внутренняя стенка трубки соприкасалась с воздухом и поверхностная энергия участка высотой  $h$  равнялась:

$$2\pi R h \sigma_{\text{ТВ}},$$

где  $R$  – радиус трубки,  $\sigma_{\text{ТВ}}$  – поверхностное натяжение на границе трубка–воздух.

Если  $\sigma_{\text{ТВ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$ , то происходит поднятие жидкости, причем поверхностная энергия изменяется на величину

$$\Delta E = 2\pi R h (\sigma_{\text{ТЖ}} - \sigma_{\text{ТВ}}) < 0.$$

При этом увеличивается потенциальная энергия жидкости в поле тяготения. Это увеличение равно:

$$\Delta E_1 = \pi R^2 h^2 \rho g,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости. Столбик жидкости вытягивается из нее, так что его центр тяжести  $C$  поднимается как раз на высоту  $h$ .

Полагая, что процесс поднятия шел изотермически, можем приравнять оба выражения:

$$|\Delta E| = \Delta E_1.$$

Поэтому для высоты подъема получается формула

$$h = \frac{2(\sigma_{\text{ТВ}} - \sigma_{\text{ТЖ}})}{\rho g R}. \quad (7.23)$$

Уравнение (7.23) часто пишут в ином виде. Если учесть направления сил поверхностного натяжения при равновесии, то получается:

$$\sigma_{\text{ТВ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ЖВ}} \cos \theta,$$

где  $\theta$  – краевой угол,  $\sigma_{\text{ЖВ}}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость–воздух. Это выражение и вводят в уравнение (7.23). При хорошем смачивании угол  $\theta$  близок к нулю.

Капиллярные явления играют известную роль в живой природе: капиллярные кровеносные сосуды обеспечивают все участки тела кровью, капиллярность облегчает всасывание соков растениями и т. д.

Анализируя капиллярные явления, можно предсказать влияние кривизны поверхности на давление насыщенных паров. Действительно, если на высоте  $h = 0$  давление паров равно  $p_0$  (рис. 7.20), то на высоте  $h$  оно должно измениться и, по закону Больцмана, стать равным:

$$p_h = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (7.24)$$

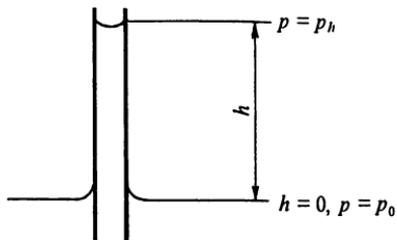


Рис. 7.20

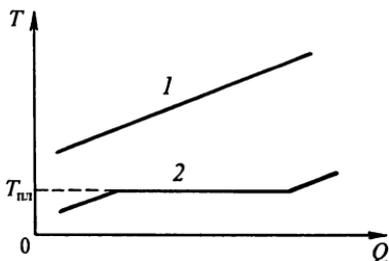


Рис. 7.21

Если бы в трубке у самой поверхности давление не изменилось, то получилось бы следующее: жидкость у поверхности испаряется, затем пар конденсируется (внутри трубки) и образовавшаяся жидкость опускается вниз под действием силы тяжести; возникает дальнейшее испарение, и получается тепловая машина, работающая без холодильника (за нагреватель можно было бы принять атмосферный воздух). Это противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, непосредственно над искривленной поверхностью жидкости давление ее насыщенного пара должно измениться в соответствии с уравнением (7.24), причем в случае смачивания (вогнутый мениск) оно уменьшается.

Несмачивающая жидкость в капилляре опускается, и давление насыщенного пара над выпуклым мениском увеличивается.

Так как согласно уравнению (7.23) высота  $h \sim 1/R$ , то это дополнительное давление тем больше, чем уже трубка, так как для мениска можно считать  $R$  равным радиусу трубки.

Подобное же изменение давления насыщенных паров происходит и над каплей. При этом давление паров около капли оказывается выше, чем над плоской поверхностью, и тем больше, чем меньше радиус капли. Поэтому при соседстве двух капель различного радиуса происходит испарение малой капли и увеличение размеров большой, что играет существенную роль в образовании крупных капель в дождевом облаке.

Заканчивая рассмотрение важнейших свойств жидкости, подчеркнем еще раз, что при низких температурах вязкость жидкости может стать очень большой и жидкость приобретет определенную форму, даже не соприкасаясь с твердыми стенками. Так, лист стекла не изменяет своей формы, хотя стекло – очень вязкая жидкость. Оно обладает твердостью и упругостью, сопротивляясь не только изменению объема (это присуще и маловязким жидкостям), но и изменению формы. Следовательно, стекло обладает упругостью относительно деформации сдвига, чем обычные жид-

кости не обладают. Такие сверхвязкие жидкости называют неньютоновскими. Следует заметить, что при быстрых воздействиях на сверхвязкую жидкость она ведет себя как твердое тело.

Убедиться в том, что стекло не является кристаллическим телом, можно снимая рентгенограммы стекла: они не дают четкой дифракционной картины, присущей кристаллам. Кроме того, если изучать температурный ход нагрева (или охлаждения) вязкой жидкости, то получается монотонно нарастающая (или убывающая) характеристика (рис. 7.21, прямая 1). Если же изучать этот ход для твердого тела, то на характеристике всегда наблюдается горизонтальный участок – признак возникновения фазового перехода: происходит плавление (или кристаллизация) вещества (рис. 7.21, линия 2) при строго определенной температуре, зависящей от внешнего давления. В процессе плавления (или кристаллизации) изменяется объем вещества и распределение его между фазами.

В заключение отметим, что быстрота охлаждения жидкости в значительной степени определяет ее будущее конечное состояние. При очень медленном охлаждении успевают произойти все необходимые перескоки молекул, и поэтому возрастает вероятность создания упорядоченного расположения частиц жидкости в больших ее объемах (т.е. образование «дальнего порядка»); при затвердевании жидкость переходит в кристаллическое состояние.

Если же охлаждение производится быстро, то в затвердевшем теле закрепляется строение жидкости и сохраняется «ближний порядок». Затвердевшее тело сохраняет свойство жидкости, имеющей громадную вязкость. Обнаружить текучесть такого тела, прилагая к нему большие силы, невозможно, так как, будучи хрупким, оно разрушится. Если же длительное время действовать малой силой, то текучесть проявляется. Так, если кусок смолы положить на твердую плоскость, имеющую углубление, то через большой промежуток времени (порядка месяца), продолжительность которого зависит от природы и предыстории этого куска, окажется, что углубление заполнилось смолой, а первоначальная форма куска несколько изменилась. Можно также поставить гирю на такой кусок: через несколько месяцев она выдавит в нем заметное углубление.

## 7.14. Осмотическое давление. Растворы

Рассмотрим теперь некоторые важные свойства растворов. Обычно при внесении какого-либо вещества в жидкость оно распадается на отдельные молекулы (или даже части молекул). Такой процесс называют растворением, а получившуюся систему – жидким раствором. В жидкости данной массы при данной температуре может раствориться твердое вещество вполне опре-

деленной массы. Раствор с максимальным количеством растворенного вещества при данной температуре называется *насыщенным*. Если в растворитель помещается большее количество вещества, то его избыток остается в нерастворенном виде. Концентрация насыщенного раствора увеличивается при нагревании растворителя. Так, в 1 л воды при 273 К растворяется 0,357 кг хлорида натрия, а при 373 К – 0,390 кг.

Растворимость зависит от свойств растворителя, в частности, вода служит хорошим растворителем. Молекулы с гетерополярной связью при растворении распадаются на ионы различных знаков. Это явление называется *электролитической диссоциацией*. Хорошая растворимость воды обусловлена полярностью ее молекул и связанным с ними электрическим полем.

Подобно смеси газов, раствор является однофазной системой. Физические свойства растворов отличны от свойств растворителя, так как в растворе взаимодействуют не только частицы растворителя друг с другом, но и частицы растворителя с частицами растворенного вещества и частицы последнего друг с другом. Если концентрация раствора мала, то закономерности его поведения наиболее просты. Казалось бы, что при адиабатном растворении всегда должно наблюдаться охлаждение раствора, так как на разрыв связей между молекулами растворяемого вещества приходится затрачивать энергию за счет внутренней энергии системы растворитель–растворяемое вещество. Действительно, охлаждение наблюдается часто. Но есть и обратные явления; так, например, при растворении в воде серной кислоты температура повышается. Нагревание раствора имеет место в тех случаях, когда происходит объединение частиц растворенного вещества и растворителя в некоторые группы (комплексы), причем энергия связи выделяется.

Так как в единице объема раствора содержится меньше частиц растворителя, чем в чистом растворителе, а давление насыщенного пара при данной температуре зависит от этого числа, то давление насыщенного пара растворителя над раствором должно быть меньше, чем над чистым растворителем.

Как показал Рауль, для слабоконцентрированных растворов выполняется закон:

$$p = p_0 \frac{n_p}{n_p + n_b}, \quad (7.25)$$

где  $p$  и  $p_0$  – соответственно давление над раствором и чистым растворителем,  $n_p$  и  $n_b$  – концентрация частиц растворителя и растворенного вещества.

Когда растворенное вещество способно испаряться, верно соотношение:

$$p_{\text{в}} = p_{\text{в0}} \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{р}} + n_{\text{в}}}, \quad (7.26)$$

где  $p_{\text{в0}}$  и  $p_{\text{в}}$  – давление насыщенного пара этого вещества над чистым веществом и над раствором.

Этот закон можно отнести и к случаю, когда растворимое вещество газообразно, и прочитать так:

$$n_{\text{в}} \sim p_{\text{в}}, \quad (7.27)$$

т.е. концентрация растворимого в жидкости газа пропорциональна его давлению над раствором.

Если давление насыщенного пара изменилось, то должна соответственно измениться и температура кипения при заданном атмосферном давлении. Поэтому для раствора нелетучих веществ температура кипения выше, чем для чистого растворителя. Можно показать, что изменение температуры  $\Delta T$  пропорционально концентрации растворенного вещества и его молярной массе; это позволяет по измеренным значениям  $\Delta T$  находить неизвестные молярные массы.

Теперь рассмотрим равновесие между раствором и твердым растворимым веществом. Опыт показывает, что температура замерзания раствора ниже, чем у чистого растворителя. Разберем это подробно. Равновесие между твердой и парообразной фазами существует при давлении насыщенных паров  $p_1$  и температуре  $T_1$ .

Так как в растворе концентрация частиц растворителя, играющего роль насыщенного пара, понижена, то давление  $p_2$  над раствором меньше, чем  $p_1$ . При этом равновесие нарушено, и для его восстановления (при данном давлении) нужно перейти к более низкой температуре  $T_2$ . Следовательно, температура замерзания раствора ниже, чем у чистого растворителя. Это явление используется при посыпании тротуаров солью для расплавления льда, так как раствор соли в воде замерзает при температуре более низкой, чем  $0^\circ\text{C}$ . По этой же причине водный раствор серной кислоты в аккумуляторах автомобилей не замерзает при не слишком больших морозах.

Если на поверхность некоторого раствора осторожно налить слой чистого растворителя, то возникнет диффузия, и растворенное вещество будет стремиться равномерно распределиться по всему объему. В этом отношении оно ведет себя подобно газу, стремящемуся занять весь предоставленный ему объем. Поэтому можно ввести представление о давлении, создаваемом растворен-

ным веществом в растворе. Для наблюдения этого давления в сосуд с чистым растворителем помещают колбу, дно которой сделано из полупроницаемой перегородки, пропускающей растворитель, но не пропускающей растворенное вещество. (Такие полупроницаемые перегородки можно изготовить искусственно; они имеются и в живых организмах.) Колба имеет узкое горло, частично заполненное раствором. С течением времени растворитель проникает в колбу, так как система стремится к равновесной концентрации. Поэтому уровень жидкости в колбе повышается и перегородка испытывает дополнительное гидростатическое давление, препятствующее дальнейшему переходу молекул растворителя в малый сосуд. Следовательно, высота подъема  $h$  может служить мерой так называемого *осмотического давления* растворенного вещества, которое равно:

$$\pi = \rho gh,$$

где  $\pi$  – осмотическое давление,  $\rho$  – плотность раствора.

Это давление можно уподобить парциальному давлению газа в смеси газов. И действительно, как показал Вант-Гофф, в слабokonцентрированных растворах осмотическое давление удовлетворяет уравнению, аналогичному уравнению Клапейрона–Менделеева:

$$\pi V = RTv, \quad (7.28)$$

где  $v$  – число растворенных молей.

Осмотическое давление может достигать больших значений. Так, даже в ненасыщенном растворе сахара оно превышает  $10^5$  Па.

Растворы электролитов отклоняются от закона Вант-Гоффа: давление в них оказывается больше, причем возможно двукратное увеличение. Это объясняется тем, что в электролитах растворенное вещество распадается на ионы, а потому число получившихся в растворе частиц превышает число растворенных; давление же определяется числом образовавшихся частиц.

Большую роль явление осмоса играет в живых организмах, где оно обеспечивает снабжение клеток нужными веществами, и в то же время предохраняет их от проникновения вредных веществ.

## Глава 8

# ГАЗОДИНАМИКА

### 8.1. Связь газодинамики с гидродинамикой. Основные уравнения газодинамики

Используя сведения, полученные при изучении термодинамики, можно рассмотреть основы движения идеального газа с учетом тепловых явлений, чего мы не могли сделать при рассмотрении этого вопроса в механике.

В отличие от гидродинамических задач, где сжимаемостью жидкости (или газа) пренебрегают, в газодинамике сжимаемость учитывается. Кроме того, в гидродинамике нас совершенно не интересовала внутренняя энергия жидкости. В сущности мы считали процесс течения жидкости изотермическим. Такое приближение допустимо при малых (по сравнению со скоростью звука в среде) скоростях течения. При повышении скорости приходится отказаться от представления об изотермичности течения. При больших скоростях течения возникает ряд совершенно новых явлений. Часть из них мы рассмотрим в этой главе. Ограничимся течением газа по горизонтальной трубе, чтобы не усложнять и без того трудную задачу влиянием гравитационных эффектов, которые ничего принципиально нового не вносят.

Итак, пусть лишенный вязкости сжимаемый газ течет по горизонтальной трубе. Поток считаем стационарным и адиабатным. Тогда независимо от сечения  $S$  трубы масса газа, протекающего через данное сечение за время  $dt$ , должна быть постоянной. Поэтому получается уравнение непрерывности массы:

$$dm_1 = \rho_1 v_1 S_1 dt = \rho_2 v_2 S_2 dt = dm_2,$$

где  $\rho$  – плотность,  $v$  – скорость течения. Поэтому во всех сечениях

$$\rho v S = \text{const.} \quad (8.1)$$

Напомним, что в гидродинамике несжимаемой жидкости этому уравнению отвечает **уравнение непрерывности объема**:

$$vS = \text{const},$$

так как обе части уравнения (8.1) в этом случае можно разделить на  $\rho$ .

Далее, в гидродинамике выполнялось **уравнение Бернулли**:

$$p + \frac{1}{2}\rho v^2 = \text{const},$$

выражающее закон сохранения механической энергии, записанный для единицы объема жидкости. При учете сжимаемости и изменения внутренней энергии, повторяя рассуждения, сделанные в «Механике» (§ 10.3), мы получим после деления обеих частей уравнения энергии на  $dm$ :

$$\frac{p}{\rho} + \frac{1}{2}v^2 + E = \text{const}, \quad (8.2)$$

где  $E$  – внутренняя энергия единицы массы газа.

Считая газ идеальным и вводя объем единицы массы газа

$V = \frac{1}{\rho}$ , можем написать:

$$E = \frac{C_V T}{M}; \quad \frac{p}{\rho} = \frac{pVM}{\rho VM} = \frac{RT}{M}; \quad C_p = C_V + R,$$

где  $M$  – молярная масса,  $C_p$  и  $C_V$  – молярные теплоемкости.

Поэтому уравнению (8.2) можно придать такой вид:

$$\frac{1}{2}v^2 + \frac{C_p T}{M} = \text{const}. \quad (8.3)$$

Из этого уравнения следует, что при изменении скорости газа может произойти изменение его температуры. Этот вывод подтверждается, в частности, известным фактом обледенения входного отверстия воздухозаборника реактивных аппаратов (скорость воздуха при входе в воздухозаборник резко возрастает). Кроме того, в различных участках трубы, имеющих равные сечения, скорость течения может оказаться различной (в результате изменения ее при протекании газа по промежуточным участкам иного сечения). В гидродинамике ничего подобного не было: во всех участках равного сечения скорость оставалась одинаковой.

Так как внешние силы изменяют импульс движущегося газа, полезно составить еще одно соотношение (уравнение импульсов):

$$(p_1 S_1 - p_2 S_2) dt = v_2 dm_2 - v_1 dm_1.$$

Учитывая уравнение непрерывности массы (8.1), получаем:

$$S(p + \rho v^2) = \text{const.}$$

Очень важный газодинамический вывод получается после дифференцирования уравнения (8.1) и деления его на  $\rho v S$ :

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} + \frac{dp}{\rho} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} \left[ 1 + \frac{v}{\rho} \frac{d\rho}{dv} \right] = 0.$$

В гидродинамике плотность не менялась. Поэтому там всегда выполнялось условие:

$$\frac{dv}{dS} < 0,$$

т. е. при увеличении сечения ( $dS > 0$ ) скорость газа должна падать ( $dv < 0$ ).

В газодинамике возможны и другие случаи. Изменение импульса элемента газа, имеющего массу  $dm = S \rho v dt$  (рис. 8.1):

$$dm dv = S \rho v dt dv = df dt = -S dp dt,$$

где  $p$  и  $p + dp$  – давления по обе стороны этого элемента.

Ранее (см. § 6.6) была рассчитана скорость звука в газе (при малых деформациях):

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{RT\gamma}{M}}. \quad (8.4)$$

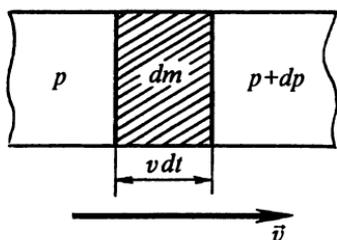


Рис. 8.1

Процесс распространения звука мы считали адиабатным, а среднюю температуру газа – постоянной.

Учитывая уравнение (8.4), получаем:

$$dp = -\rho v dv = c^2 d\rho; \quad \frac{v}{\rho} \frac{d\rho}{dv} = -\frac{v^2}{c^2}.$$

Следовательно,

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right) = 0,$$

отсюда

$$\frac{dv}{dS} = \frac{v}{S \left( \frac{v^2}{c^2} - 1 \right)}.$$

## 8.2. Движение со сверхзвуковой скоростью. Число Маха

Отношение  $\mu = \frac{v}{c}$  называют *числом Маха*. При дозвуковых скоростях ( $\mu < 1$ ), как и в гидродинамике:

$$\frac{dv}{dS} = \frac{v}{S} \frac{1}{\frac{v^2}{c^2} - 1} < 0.$$

Если же скорость течения сверхзвуковая ( $\mu > 1$ ), то

$$\frac{dv}{dS} > 0, \tag{8.6}$$

т.е. при переходе к более широкому участку скорость возрастает (разумеется, при этом газ будет охлаждаться и прирост кинетической энергии обеспечивается уменьшением внутренней энергии газа). Следовательно, если сначала заставить газ приобрести достаточно большую дозвуковую скорость и затем направить его в узкий участок трубы, то скорость там будет возрастать. Как только газ достигнет звуковой скорости, его следует перевести в расширяющийся участок, где скорость станет сверхзвуковой и будет расти в соответствии с уравнением (8.6). Именно так и достигаются сверхзвуковые скорости течения газа.

Труба специального профиля, позволяющая получить сверхзвуковую скорость газового потока, называется *соплом Лаваля*.

Для сопла Лавалья характерно постепенное уменьшение сечения в первой части трубы и последующее ее расширение к выходному отверстию.

Рассмотрим более подробно вопрос о течении газа на основе полученных соотношений.

Если газ течет по трубе с постепенно уменьшающимся сечением, то при дозвуковых скоростях справедливо уравнение (8.3). Если начальное сечение очень велико (вытекание из большого сосуда), то начальную скорость истечения можно принять равной нулю:  $v_0 = 0$ ; начальное давление обозначим  $p_0$ , температуру  $T_0$ . Пусть в самом узком сечении достигается звуковая скорость при давлении  $p_1$  и температуре  $T_1$ .

Уравнение (8.3) дает:

$$v_1 = \sqrt{\frac{2C_p}{M}(T_0 - T_1)} = c = \sqrt{\frac{RT_1\gamma}{M}}. \quad (8.7)$$

Отсюда находим температуру  $T_1$  (она является наименьшей):

$$T_1 = T_0 \frac{2}{\gamma + 1}.$$

Так как в рассматриваемом явлении можно пользоваться уравнениями Пуассона (адиабатное течение идеального газа), то давление и плотность в самом узком сечении найти легко:

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}; \quad \frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

При этом для воздуха ( $\gamma = 1,4$ ) получается:

$$\frac{T_1}{T_0} = 0,83; \quad \frac{p_1}{p_0} = 0,53; \quad \frac{\rho_1}{\rho_0} = 0,63.$$

Если труба в дальнейшем расширяется, то согласно (8.6) возникает сверхзвуковая скорость, газ охлаждается, его плотность уменьшается. Обозначим параметры газа, текущего со сверхзвуковой скоростью,  $p_2$ ,  $\rho_2$ ,  $T_2$  и, пользуясь уравнением Клапейрона-Менделеева, найдем:

$$p = \frac{RT}{V} = RT\rho,$$

поэтому

$$p_2 < p_1 < p_0.$$

Итак, при вытекании газа из сопла Лаваля внутренняя энергия, температура, плотность и давление газа сильно падают, а скорость течения соответственно возрастает и может значительно превзойти скорость звука.

Для рассматриваемого процесса можно ввести коэффициент полезного действия, характеризующий превращение внутренней энергии в кинетическую энергию упорядоченного течения, совпадающий с КПД тепловой машины Карно, работающей в тех же пределах температур:

$$\eta = \frac{T_0 - T_1}{T_0}.$$

### 8.3. Ударные волны

Распространение упругого импульса в газе имеет ряд особенностей. Пусть импульс создается неподвижным точечным источником. Его фронт сферический; положения фронта импульса в последовательные моменты 1, 2, 3 показаны на рис. 8.2, а.

Если источник движется с дозвуковой скоростью, то форма волновых фронтов относительно источника в разные моменты будет разной (рис. 8.2, б), но фронт еще обгоняет источник в направлении движения последнего.

Если источник движется со сверхзвуковой скоростью, то возмущение не может опередить его, теперь фронты приобретают огибающую поверхность – конус с вершиной в источнике (рис. 8.3, в). Угол раствора конуса, называемого *конусом Маха*, определяется соотношением:

$$\sin \theta = \frac{AB}{OA} = \frac{c}{v},$$

где  $c$  – скорость звука,  $v$  – скорость источника.

Доказательство этого соотношения было дано в «Опике и атомной физике» (§ 8.4) при рассмотрении оптической аналогии этого явления – эффекта Черенкова.

Акустический конус Маха легко наблюдать на поверхности воды – он образуется за движущимся кораблем, так как скорость последнего превышает весьма малую скорость распространения поверхностных (неупругих) волн. Конус получается даже при движении конца твердого стержня в ванне, заполненной водой.

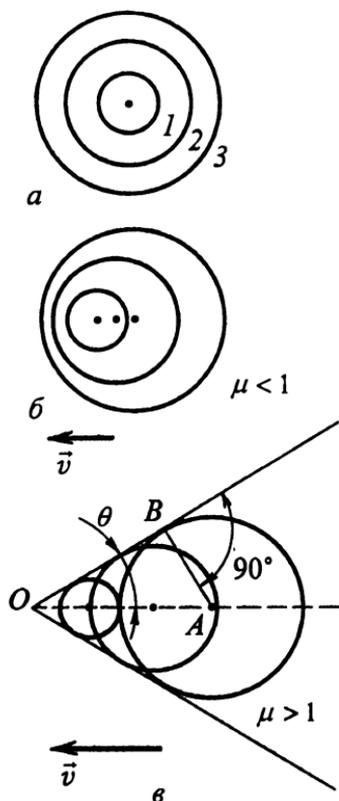


Рис. 8.2

Если поток газа набегает на твердое тело конечных размеров, то он тормозится; при сверхзвуковых скоростях происходит резкое изменение параметров газа в тонком слое газа, прилегающем к поверхности тела (толщина слоя – порядка длины свободного пробега молекул); газ сильно уплотняется, и это уплотнение движется со скоростью тела, создавая сильное сопротивление движению. К этому резкому скачку уже нельзя применить уравнение Пауссона, так как он не является квазистатическим. Расчет показывает, что между скачком давления и изменением плотности существует связь:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \frac{\rho}{\rho_0} - 1}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} - \frac{\rho}{\rho_0}}$$

Это уравнение имеет смысл до обращения в нуль знаменателя, т.е. плотность не может увеличиться более чем в

$$n = \frac{\gamma+1}{\gamma-1}$$

раз. Для одноатомных газов  $n$  равно четырем, для двухатомных шести. Давление при этом растет гораздо сильнее, чем при изотермическом или адиабатном процессе. Одновременно возрастает и температура, притом тем значительно, чем больше было число Маха перед торможением. Так, при числах Маха  $\mu = 3$  и  $\mu = 5$  температура возрастает соответственно в 1,8 и 5 раз, а давление – в сотни раз.

Распространяясь со сверхзвуковой скоростью, этот мощный ударный импульс может вызвать разрушение препятствий до прихода к ним звуковой волны, также возникающей в рассматриваемом случае.

Так как ударная волна неквазистатична, то она и необратима. Отсюда следует, что получить ударное разрежение принципиально невозможно.

Это соображение подтверждается и таким явлением: пусть газ заполняет некоторую трубу постоянного сечения  $S$ . В трубе имеется поршень, занимающий в начальный момент положение  $l$  (рис. 8.3, *a*); во всей трубе давление одинаково. Если поршень приходит в движение со скоростью, много меньшей скорости звука, то по обе стороны от него образуются небольшие изменения давления: спереди – сжатие, сзади – разрежение; положение поршня и распределение давления для моментов  $t_1 > 0$  и  $t_2 > t_1$  изображены на рис. 8.3, *б*, *в*.

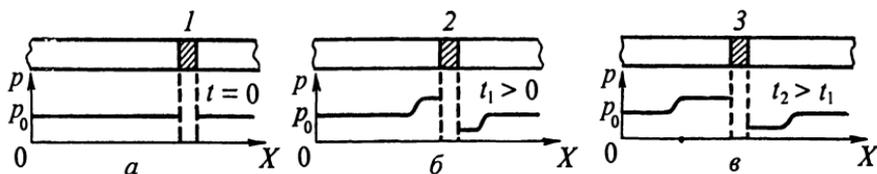


Рис. 8.3

Пока изменения давления невелики, температура газа практически не меняется и возмущение распространяется, сохраняя свою форму (фронты импульсов сжатия и разрежения сохраняются во времени и пространстве). Но если изменение давления велико и приходится считаться с нагревом газа, то форма фронта сжатия будет изменяться: так как в области наибольшего сжатия нагрев самый сильный, то и скорость импульса будет самой большой. Поэтому область повышенного давления будет распространяться быстрее, чем область более низкого давления, и фронт импульса сжатия будет делаться все более крутым. В конце концов давление будет изменяться лишь в очень тонком слое газа, где параметры состояния газа меняются скачком. Такое состояние называют *ударным импульсом*. Образование его схематически показано на рис. 8.4. Разумеется, наличие этого скачка резко увеличивает лобовое сопротивление движению поршня. Для ослабления этого (вредного для полетов) явления приходится выбирать специальную форму самолета. Оказывается, что наиболее подходящей является стреловидная форма, при которой лобовое сопротивление не слишком велико, а подъемная сила еще достаточно велика.

Интересно отметить, что при больших значениях числа Маха (4–7), когда кинетическая энергия набегающего потока значительно превышает его внутреннюю энергию, а давление в ударной волне значительно превосходит давление в невозмущенном потоке, лобовое сопротивление несколько уменьшается и перестает

зависеть от  $\mu$ . Как известно, сейчас успешно осваиваются скорости движения, соответствующие числам Маха, равным 2–3. Указанное выше обстоятельство, возможно, облегчит в будущем переход к еще более высоким скоростям. Теоретический анализ этих процессов сложен. Отметим здесь лишь еще одну особенность: при сверхзвуковых скоростях тел, движущихся в воздухе, резко повышается температура воздуха, что приводит к его ионизации и возникновению плазмы. Это происходит, например, в начальной стадии торможения космического корабля при возвращении его на Землю. Слой образующейся горячей плазмы нарушает нормальную радиосвязь космонавтов с Землей.

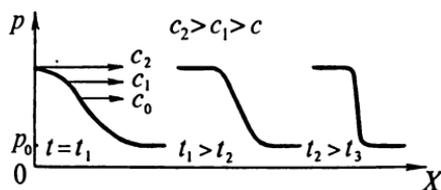


Рис. 8.4

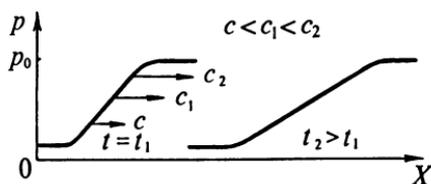


Рис. 8.5

Совершенно противоположно протекает процесс сзади поршня. Так как при сильном разрежении газ охладится, то скорость распространения импульса в области наименьшего давления уменьшится, первоначальный фронт будет растягиваться в пространстве, а градиент разрежения будет уменьшаться (рис. 8.5). Этот процесс практически малоинтересен.

## Глава 9

# ПОНЯТИЕ О ПЛАЗМЕ

### 9.1. Плазма. Методы получения и основные характеристики плазмы

В реальном газе всегда существуют молекулы, кинетическая энергия которых настолько велика, что при столкновении такой молекулы с другой может произойти ионизация. При повышении температуры число ионизованных молекул увеличивается.

В процессе ионизации молекул газа образуются положительно заряженные ионы и электроны, несущие отрицательный заряд. Число зарядов противоположных знаков в таком газе одинаково. Ионизованный газ с высокой концентрацией заряженных частиц, в котором положительные и отрицательные заряды в среднем нейтрализуют друг друга, называется *плазмой*. О плазме часто говорят как о четвертом состоянии вещества, подчеркивая широкую распространенность плазмы в природе и специфичность ее поведения. Действительно, большая часть вещества во Вселенной или сильно нагрета, или достаточно разрежена, что также приводит к возникновению плазмы. Относительная концентрация заряженных частиц в природной плазме меняется от  $10^{-3}$ , что характерно для межзвездного газа, до полной ионизации в солнечной короне или недрах звезд.

В земных условиях плазма существует в области ионосферы и магнитосферы Земли. Радиационные пояса Земли, как показали исследования при помощи космических аппаратов, представляют собой плазму, захваченную магнитным полем Земли. Процессы, происходящие в околоземной плазме, сказываются все в большей степени на практической деятельности человека, особенно в области радиосвязи.

В искусственных условиях плазму можно получить несколькими способами: термоионизацией, фотоионизацией, ударной ионизацией, осуществлением электрического или другого разряда в газах.

Плазма в общем случае состоит из частиц трех видов: ионов, электронов и нейтральных атомов или молекул. Особенности

взаимодействия этих частиц между собой и определяют макроскопические свойства плазмы. Прежде всего следует отметить, что в отличие от молекул реального газа, для которых характерно ван-дер-ваальсовское взаимодействие, проявляющееся на сравнительно малых расстояниях, для заряженных частиц в плазме характерно кулоновское взаимодействие, проявляющееся на сравнительно больших расстояниях.

Другой особенностью плазмы является резкое различие в массах взаимодействующих частиц, что приводит к существованию в равновесной плазме разных температур для ионов и электронов. Пусть плазма поддерживается электрическим полем, созданным внешним источником ЭДС. На нейтральные частицы электрическое поле не действует, и их средняя кинетическая энергия определяется обычной температурой  $T_0$ :

$$E_0 = \frac{3}{2}kT_0.$$

На ионы и электроны поле действует ускоряюще. Массивные положительные ионы при соударениях с нейтральными молекулами той же массы обмениваются с ними энергией, так что если давление не слишком мало, то средняя кинетическая энергия ионов

$$E_{\text{и}} = \frac{3}{2}kT_{\text{и}}$$

лишь незначительно превышает энергию нейтральных частиц, поэтому ионная температура

$$T_{\text{и}} \approx T_0.$$

Электроны же, ускоряемые полем, при соударениях с массивными ионами или молекулами отдают им лишь небольшую часть своей кинетической энергии. Считая соударения лобовыми и упругими, легко проверить, что при одиночном соударении электрон отдает иону часть своей энергии, равную отношению  $\frac{4m}{M}$ , где  $m$  – масса электрона,  $M$  – масса иона или молекулы (при косых соударениях доля отдаваемой энергии еще меньше). Поэтому электроны в электрическом поле приобретают энергию, характеризуемую электронной температурой:

$$E_e = \frac{3}{2}kT_e.$$

Электронная температура  $T_e$  существенно превышает равновесную температуру  $T_0$ .

Поведение плазмы сильно зависит от внешних условий, так как заряженные частицы плазмы взаимодействуют с внешними электрическим и магнитным полями и электромагнитным излучением. Для описания плазмы введем основные понятия, характеризующие ее свойства.

Плазма, как уже указывалось выше, представляет собой ионизованный газ, в котором выполняется условие электрической нейтральности:

$$n_+ = n_-, \quad (9.1)$$

где  $n_+$ ,  $n_-$  – концентрация положительно и отрицательно заряженных частиц.

Свойства плазмы во многом определяются степенью ионизации плазмы  $\gamma = \frac{n_+}{n_0}$  ( $n_0$  – концентрация молекул). При термоионизации, например, вместе с процессом образования ионов идет обратный процесс – рекомбинация ионов. В стационарных условиях устанавливается равновесие, которое характеризуется некоторой равновесной степенью ионизации плазмы. Можно показать, что в состоянии термодинамического равновесия, если температуры одинаковы для всех частиц и выполняется условие электронейтральности,  $\gamma$  определяется уравнением Саха:

$$\gamma = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/4} n_0^{-1/2} \exp\left( -\frac{E_i}{2kT} \right), \quad (9.2)$$

где  $m$  – масса электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $E_i$  – потенциальная энергия взаимодействия пары электрон–ион.

Из уравнения (9.2) видно, что степень ионизации возрастает с увеличением температуры и уменьшением плотности газа.

Увеличение  $\gamma$  с ростом температуры качественно можно объяснить тем, что благодаря максвелловскому распределению частиц по скоростям возрастает число частиц, кинетическая энергия которых превышает энергию связи электрона в нейтральной молекуле.

Увеличение же  $\gamma$  при уменьшении  $n_0$  объясняется следующим образом. Процесс ионизации протекает при взаимодействии двух частиц, например нейтральной молекулы и электрона, и, следовательно, вероятность ионизации пропорциональна  $n_0 n_e$ . Процесс рекомбинации обратен процессу ионизации. Для образования нейтральной молекулы необходимо взаимодействие иона с двумя электро-

нами, один из которых вместе с ионом образует молекулу, а другой уносит избыток энергии. При отсутствии второго электрона неупругое столкновение иона с электроном приводило бы к тому, что кинетическая энергия электрона переходила бы полностью во внутреннюю энергию пары электрон-ион, которая оказывалась бы достаточной для новой ионизации молекулы. Чтобы этого не происходило, часть энергии должна передаваться третьей частице. Так как вероятность встречи трех частиц меньше, чем двух, при убывании концентрации она уменьшается скорее, чем вероятность ионизации.

Уравнение (9.2) позволяет установить, что достичь высоких значений  $\gamma$  методом термоионизации – нагревом камеры с газом – практически невозможно. Действительно, из (9.2) следует, что при нагреве газа до  $2 \cdot 10^3$  К при концентрации  $n_0 = 10^{22}$  м<sup>-3</sup> степень ионизации для водорода будет очень малой, порядка  $10^{-13}$ . Даже при  $10^4$  К ионизуется только 10% атомов, и лишь при  $3 \cdot 10^4$  К термоионизация становится практически полной. Но все известные нам вещества не выдерживают длительного воздействия столь высоких температур. Поэтому для получения плазмы с более высоким значением  $\gamma$  применяют другие методы, связанные в основном с пропусканием через газ электрического тока.

Хотя плазма в целом представляет собой нейтральный газ, в небольших объемах электронейтральность может нарушаться за счет теплового хаотического движения частиц.

Так как масса иона в тысячи раз превышает массу электрона, то это местное нарушение электронейтральности можно толковать как смещение электронов (относительно практически неподвижных ионов); сместившиеся электроны под действием образовавшегося местного поля будут возвращаться обратно, совершая затухающие колебания, так как возможна потеря кинетической энергии при взаимодействии с ионами и за счет излучения электромагнитных волн ускоренно движущимися частицами.

Для оценки частоты этих плазменных колебаний рассмотрим простейшую схему: пусть в однородном слое плазмы длиной  $l$  с единичной площадью поперечного сечения все электроны сместились на расстояние  $x$  относительно ионов (рис. 9.1). Система предоставлена самой себе.

В системе отсчета, связанной с неподвижными ионами, на каждый

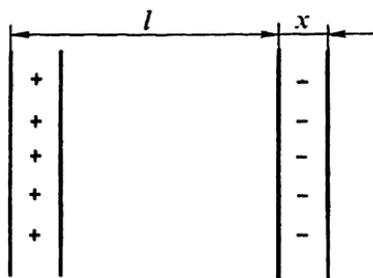


Рис. 9.1

электрон в слое действует кулоновская сила, определяемая напряженностью однородного поля:

$$F_x = eE_x = -\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0} x;$$

уравнение движения электрона запишется так:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -e^2 n_e \frac{x}{\epsilon_0}.$$

Следовательно, электроны будут совершать гармонические колебания с частотой

$$\omega_n = 2\pi f_n = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} = 57\sqrt{n_e} \text{ с}^{-1}, \quad (9.3)$$

называемой *плазменной частотой*.

Для плазмы, получаемой в лабораторных условиях, значения плазменной частоты лежат между  $10^9$  и  $10^{11}$  Гц, т.е. от дециметрового до миллиметрового диапазона волн.

Плазменная частота играет большую роль в поведении плазмы в переменных электрических полях.

Если на плазму действует переменное поле с частотой  $\omega < \omega_n$ , то электроны плазмы совершают вынужденные колебания, успевая следовать за изменениями поля, и плазма ведет себя подобно хорошему проводнику, отражая электромагнитное излучение.

При приближении  $\omega$  к  $\omega_n$  возникает заметная дисперсия, сопровождаемая увеличивающимся поглощением падающей на плазму волны.

Если же частота  $\omega$  значительно превышает  $\omega_n$ , то электроны не успевают следовать за изменениями поля и плазма становится прозрачной для электромагнитных волн.

Диэлектрическая проницаемость плазмы при этом зависит от выражения  $\sqrt{1 - \left(\frac{\omega_n}{\omega}\right)^2}$ , принимающего действительные значения

лишь при условии:  $\omega > \omega_n$ . Например, ионосфера – слой плазмы в верхних слоях атмосферы – прозрачна лишь для частот, превышающих  $10^7$  Гц, чем и объясняется выбор частот для космической связи.

Расстояние, на которое смещается электрон за четверть периода да плазменных колебаний, равно:

$$x_1 = v \frac{\pi}{2\omega_n},$$

где  $v \approx \sqrt{\frac{kT}{m}}$  – скорость электрона в беспорядочном движении.

Учитывая (9.3), получаем:

$$x_1 = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{n_e e^2}} = \frac{\pi}{2} r_D,$$

где

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{n_e e^2}}, \quad (9.4)$$

так называемый *дебаевский радиус*. Он определяет расстояние, на котором взаимодействуют заряженные частицы. Сравнивая его со средним расстоянием между заряженными частицами в плазме  $\rho \sim n_e^{-1/3}$ , находим, что

$$\frac{r_D}{\rho} > 1,$$

т.е. кулоновским взаимодействием охвачено большое число частиц (а в молекулярном взаимодействии их число, как известно, невелико, так как молекулярные силы очень быстро убывают с ростом расстояния). В этом одно из существеннейших отличий заряженной плазмы от нейтральной.

Плазменная частота, определяющая время существования местных нарушений нейтральности, и дебаевский радиус, определяющий размеры образовавшегося нарушения, представляют собой важнейшие характеристики плазмы.

## 9.2. Экспериментальные методы определения параметров плазмы

Одним из первых методов для экспериментального изучения свойств плазмы был метод зондов, предложенный Ленгмюром. Сущность метода заключается в том, что небольшой металлический электрод-зонд 1 помещают в плазму 2 и измеряют силу тока в цепи зонда при подаче на него некоторого напряжения. Схема включения зонда показана на рис. 9.2. Зависимость силы тока в цепи зонда от подаваемого напряжения называется *зондовой характеристикой*. Типичная зондовая характеристика приведена на рис. 9.3. Форму этой характеристики можно объяснить следую-

щим образом. Зондовый ток определяется суммой ионной и электронной компонент тока. При отрицательных потенциалах зонда ток в цепи определяется в основном ионным током (участок 1–2). При положительном потенциале зонда ток в цепи определяется электронной компонентной (участок 3–4). Участок 2–3 соответствует переходной области, здесь сила тока зависит и от ионной  $I_n$ , и от электронной  $I_e$  компонент по закону:

$$I = I_n + I_e = I_n + I_{e0} \exp\left(-\frac{eU}{kT_e}\right), \quad (9.5)$$

где  $U$  – потенциал зонда,  $T_e$  – электронная температура.

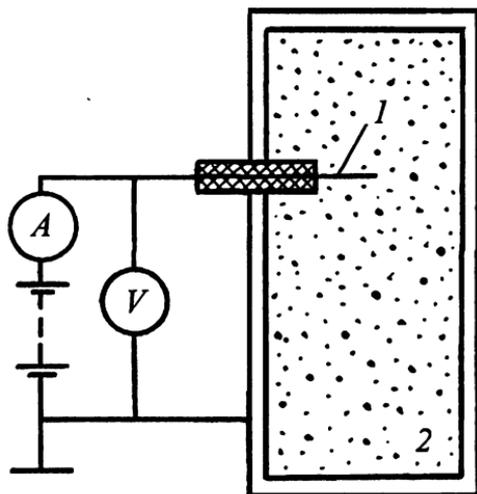


Рис. 9.2

Экспериментально измерив зондовую характеристику и построив ее в полулогарифмическом масштабе, можно определить электронную температуру плазмы. Действительно,

$$\ln I_e = \ln(I - I_n) = \ln I_{e0} - \frac{eU}{kT_e}. \quad (9.6)$$

Нетрудно видеть, что отношение  $e/(kT_e)$  пропорционально тангенсу угла наклона  $\alpha$  (рис. 9.4).

Зная величину  $T_e$  и форму зонда, можно определить концентрацию электронов  $n_e$ . Если зонд плоский, то, зная число электронов,

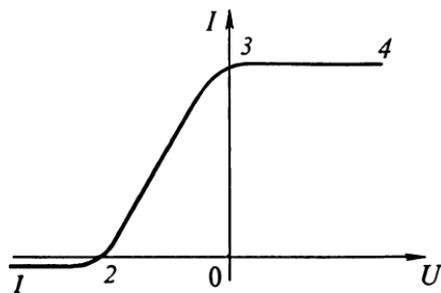


Рис. 9.3

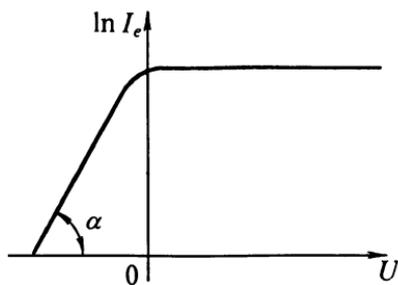


Рис. 9.4

ударяющихся в его поверхность за 1 с, можно определить (пользуясь распределением Максвелла) силу тока в зонде:

$$I_{e0} = \frac{en_e \bar{v}_e}{4} S, \quad (9.7)$$

где  $\bar{v}_e$  – средняя скорость электронов при температуре  $T_e$ ,  $S$  – площадь поверхности зонда.

Используя (9.7), по зондовым измерениям определяем  $n_e$ .

Другой метод – «просвечивание» плазмы электромагнитными волнами – позволяет определить плазменную частоту, а затем с помощью выражения (9.3) найти концентрацию электронов в плазме.

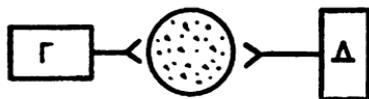


Рис. 9.5

Схема экспериментальной установки для «просвечивания» плазмы электромагнитными волнами приведена на рис. 9.5. Волны от генератора  $G$  электромагнитных колебаний распространяются вдоль соответствующего канализирующего устройства, например волноводной линии, в средней части которой находится плазма. Детектор  $D$ , находящийся на другом конце линии, регистрирует прошедшее излучение. Определяя частоту колебаний, начиная с которой плазма не пропускает волны, находят  $\omega_n$  и по ней концентрацию электронов.

В настоящее время разработано много других экспериментальных методов, позволяющих изучать различные характеристики плазмы.

### 9.3. Поведение плазмы в электрических и магнитных полях

Свойства плазмы существенно изменяются, если в области пространства, где она находится, создано достаточно сильное магнитное поле. Критерий сильного поля определяется условием малости энергии взаимодействия заряженных частиц между собой по сравнению с энергией взаимодействия с магнитным полем. Чем выше температура плазмы или ниже ее плотность, тем лучше будет выполняться условие сильного поля. В этом случае плазму приближенно можно рассматривать как совокупность заряженных частиц, которые движутся независимо друг от друга во внешнем магнитном поле.

Действие магнитного поля на отдельные заряженные частицы нам хорошо известно. Частица, движущаяся с некоторой скоростью  $\vec{v}$  в магнитном поле с индукцией  $\vec{B}$ , будет перемещаться по спирали радиусом  $R = \frac{mv}{eB}$  и совершать полные обороты с циклотронной частотой

$$\omega = \frac{e}{m} B.$$

Благодаря этому обстоятельству частица теперь не будет двигаться беспорядочно: ее траектория представляет собой спираль, «навитую» на соответствующую линию индукции магнитного поля (рис. 9.6, а). Движение частиц приобретает в этом случае направленный характер. Перемещение частиц поперек поля ограничивается радиусом  $R$  и при сильном поле может быть очень небольшим. Вследствие этого магнитное поле может играть роль своеобразной прослойки, удерживающей плазму от контакта со стенками.

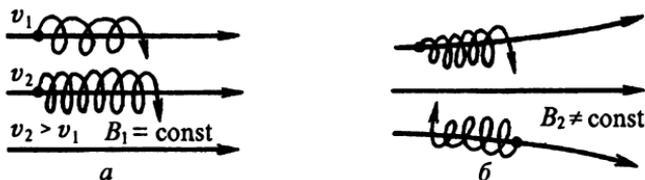


Рис. 9.6

Если магнитное поле неоднородное (рис. 9.6, б), то заряженная частица, двигаясь вдоль линии индукции такого поля, может

«отражаться» от той области, где индукция поля достигает вполне определенного значения, и может начать двигаться вспять (см. «Электродинамику», § 5.4). Такое своеобразное магнитное зеркало способно отражать заряженные частицы плазмы. Два магнитных зеркала образуют магнитную «бутылку», в которой заряженные частицы оказываются пойманными (рис. 9.7). В природных условиях радиационные пояса Земли представляют собой как раз плазму, захваченную магнитным полем Земли, имеющим вид магнитной «бутылки» (рис. 9.8).

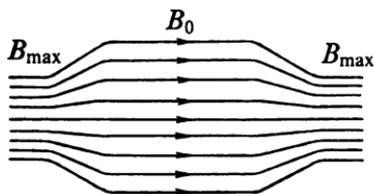


Рис. 9.7



Рис. 9.8

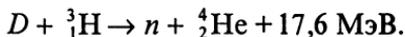
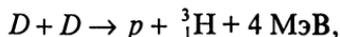
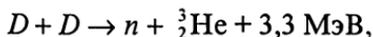
Если плазма находится в электрическом поле, то на заряженные частицы плазмы действует сила со стороны электрического поля и в плазме из-за дрейфа зарядов возникает ток. При больших силах тока в плазме наблюдается своеобразный эффект – сжатие плазмы, так называемый *пинч-эффект*. Причиной его возникновения является взаимодействие линий токов, текущих в плазме: притягиваясь друг к другу, они стягивают цилиндрический столб плазмы к его оси.

#### 9.4. Некоторые применения плазмы

Из многочисленных применений плазмы в науке и технике укажем два, играющих важную роль в производстве человеком энергии. Использование плазмы в мощных энергетических установках связано с проблемой осуществления реакции управляемого термоядерного синтеза (УТС) и проблемой магнетогидродинамических генераторов (МГД).

Создание реакторов на основе УТС, как известно, дает человеку возможность использовать дешевый источник эффективно термоядерного горючего – морскую воду, продукты «горения» которого не оказывают вредного влияния на окружающую среду.

В термоядерном реакторе могут применяться следующие реакции:



Все эти реакции сопровождаются выделением энергии, в миллионы раз превышающей энергию, выделяющуюся при химических реакциях.

Для реализации энергетически выгодной ядерной реакции синтеза необходимы специфические условия. Так называемое **условие Лоусона** утверждает, что при использовании трития и дейтерия при электронной температуре  $10^8$  К, плотности их  $10^{14}$  частиц в  $1 \text{ см}^3$  и времени удержания плазмы в магнитном поле около 1 с можно получить энергетически выгодную реакцию, при которой выделяющаяся термоядерная энергия превысит затраченную. Ясно, что вещество при таких температурах может находиться только в виде плазмы. Следовательно, проблема осуществления реакции УТС самым тесным образом связана с проблемой получения высокотемпературной плазмы с высокой концентрацией заряженных частиц и ее удержанием в ограниченном объеме реактора в течение достаточно длительного времени. Последняя задача оказалась самой трудной из-за неустойчивого поведения плазмы в процессе ее сжатия в магнитном поле.

В настоящее время наиболее перспективными установками для получения и удержания плазмы являются токамаки и стеллараторы. Токамак (сокращение от трех слов: тороид, камера, магнит) представляет собой устройство для удержания высокотемпературной плазмы, в которой могут протекать реакции синтеза легких ядер. Принцип действия токамака поясняется рис. 9.9, где введены обозначения: 1 – магнитопровод переменного тока, возбуждающего ток  $I$ , 2 – обмотка, возбуждающая переменный магнитный поток, 3 – катушка продольного магнитного поля, 4 – патрубки вакуумной камеры, через которые происходит откачка и наблюдение за плазмой, 5 – плазма. Плазма создается в тороидальной камере; благодаря электромагнитной индукции возбуждается кольцевой ток. Специальные проводники, навитые по поверхности камеры, создают стабилизирующее плазменный пучок магнитное поле. На токамаках получены обнадеживающие результаты по удержанию плазмы и достижению в ней высоких

концентраций и температур. Так, для Токамака-10 характерны следующие параметры:  $T_e = 4 \cdot 10^7$  К,  $T_i = 2,9 \cdot 10^7$  К, плотность электронов в плазме  $n_e = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, время удержания  $\tau \approx 0,06$  с. В создании токамаков большую роль сыграли русские ученые, в частности группа физиков под руководством академика Л.А.Арцимовича.

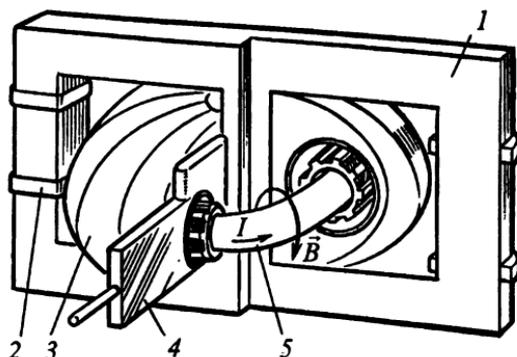


Рис. 9.9

В стеллараторе магнитное поле, удерживающее плазму в объеме тороидальной камеры, создается двумя обмотками с током. Одна обмотка создает тороидальное поле, другая обмотка (винтовая с определенным числом шагов спирали) – стабилизирующее магнитное поле.

Интересным применением плазмы в энергетических целях является ее использование в МГД-генераторах. Основное преимущество МГД-генераторов заключается в возможности непосредственного превращения энергии поступательного движения газа в энергию электрического тока без промежуточного машинного агрегата.

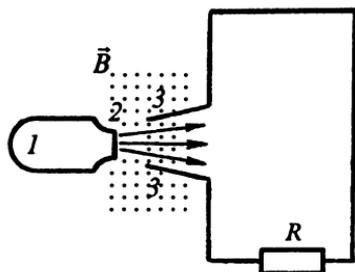


Рис. 9.10

Принципиальная схема МГД-генератора приведена на рис. 9.10. Плазма  $I$ , выходящая из сопла  $2$ , попадает в поперечное магнитное поле между электродами  $3$ , в цепь которых включена нагрузка  $R$ . При движении плазмы между электродами благодаря разделению зарядов в магнитном поле создается разность потенциалов (см. также «Электродинамику», § 5.5).

## Глава 10\*

### ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

#### 10.1. Аморфные и кристаллические тела. Кристаллические решетки

Уменьшение кинетической энергии молекул вещества по сравнению с их потенциальной энергией взаимодействия приводит при некоторых условиях к образованию твердого состояния. Основные виды твердого состояния вещества – кристаллическое и аморфное.

Аморфные вещества, так же как и жидкости, имеют лишь ближний порядок в межмолекулярных взаимодействиях. Типичным примером аморфного твердого вещества служит стекло. Стекло можно рассматривать как переохлажденную жидкость, имеющую очень большую вязкость. Теоретическое описание свойств аморфных тел так же сложно, как и описание жидкостей; свойства аморфных тел во многом зависят от способа их приготовления. Поэтому до сих пор технология создания аморфных тел с заданными характеристиками часто основывается на эмпирических сведениях и является скорее искусством, чем результатом научных исследований.

Значительно лучше развита физика кристаллического состояния. Высокая степень упорядоченности частиц в кристаллах позволяет создать такую модель, которая описывает поведение кристаллических тел в различных физических условиях: в широком интервале изменения температур, при взаимодействии кристаллов с электромагнитным полем. Кристаллическое состояние – это предмет изучения современной физики твердого тела.

В основе теории твердого тела лежит модель бесконечного совершенного монокристалла.

Структура такого монокристалла представляет собой непрерывное повторение в пространстве трех измерений одинаковых структурных единиц. Такая модель «идеального» кристалла сложилась в результате наблюдений за процессом роста кристаллов,

изучения формы кристаллов в природе, механического разрушения монокристалла на части. Для монокристаллов характерно при их разрушении (или росте) сохранение углов между гранями кристалла, анизотропия оптических, электрических и механических (твердости, прочности и пр.) свойств. Микроскопические исследования подтверждают регулярность расположения атомов вещества во всех направлениях при образовании кристаллов. В кристаллах поражает прежде всего симметрия внешних форм, их постоянство для данного вещества, что естественно связать с упорядоченностью атомов внутри кристалла. Закономерное расположение частиц в кристалле соблюдается на сотнях тысяч или миллионах межчастичных расстояний, почему и принято в этих случаях говорить о существовании в твердом теле «дальнего порядка» расположения частиц в отличие от «ближнего порядка» в жидкостях.

В благоприятных природных или искусственных условиях могут быть выращены сравнительно большие кристаллы. В природных условиях иногда вырастают великолепные кристаллы кварца  $\text{SiO}_2$ , алмаза  $\text{C}$ , рубина  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поваренной соли  $\text{NaCl}$ . Гораздо чаще в природе и в практике человека встречаются поликристаллические тела, которые состоят из множества хаотически ориентированных мелких монокристаллов. Но и здесь в отдельных монокристаллических областях существует дальний порядок, что позволяет применять модель идеального монокристалла и для описания свойств поликристаллических тел.

Идеальный монокристалл можно представить себе как тело, состоящее из бесконечного множества идентичных элементов, периодически повторяющихся в пространстве. Поэтому всегда можно найти три таких направления, при перемещении вдоль которых одного из элементов кристалла параллельно самому себе на отрезки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  конфигурация частиц, образующих кристалл, меняться не будет.

Операция перемещения элемента параллельно самому себе, называемая *трансляцией*, описывается вектором трансляции

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c},$$

где  $n_i$  – целые числа,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – основные трансляции. Симметрия кристалла, связанная с его трансляцией, называется *трансляционной симметрией*. Осуществляя смещение из некоторой точки в пространстве на модуль вектора трансляции при различных  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , можно построить пространственную решетку кристалла. Пространственная решетка – это геометрическое понятие. Ее можно

представить себе как результат заполнения трехмерного пространства отдельными элементами – ячейками, которые в данном случае носят название *элементарных*. Элементарной ячейкой мы будем называть такую ячейку, применение к которой операции трансляционной симметрии образует пространственную решетку. Выбор элементарной ячейки не является однозначным. Элементарная ячейка, обладающая наименьшим объемом, называется *примитивной ячейкой* (рис. 10.1). Объем элементарной ячейки  $V$  можно выразить через основные трансляции, именно:

$$V = [\vec{a}, \vec{b}] \cdot \vec{c}.$$

Кристаллическую структуру можно получить, связав с каждым узлом пространственной решетки атом, ион или группу атомов, называемую *базисом*. В простейшем случае базис – это один атом, ион или молекула; но базисом может быть и целая группа атомов, состоящая, например, из 100 000 различных атомов. Базис определяется количеством атомов в примитивной ячейке решетки.

Кристаллические решетки могут обладать свойствами симметрии не только по отношению к операции трансляции. Возможны и другие геометрические операции, например повороты, отражения, инверсия, повороты с последующим отражением, оставляющие кристаллическую структуру в трехмерном пространстве без изменений. Возникает вопрос: сколько может быть элементарных ячеек, которые могут непрерывным образом заполнять трехмерное пространство при условии выполнения определенных требований симметрии? На первый взгляд кажется, что таких решеток может быть сколько угодно, однако это не так. Оказывается, что существует всего семь классов кристаллических решеток, которые, как показал русский кристаллограф Е.С.Федоров (1853 – 1919), могут образовать 230 пространственных решеток с различными типами симметрии.

Для того чтобы понять, почему число пространственных решеток кристалла ограничено, обратимся для наглядности к двумерному случаю. Из рис. 10.2 видно, что не всяким правильным многоугольником можно непрерывным образом заполнить двумерное пространство. Лишь правильный треугольник, квадрат и шестиугольник позволяют это сделать. Почему это так, нетрудно по-

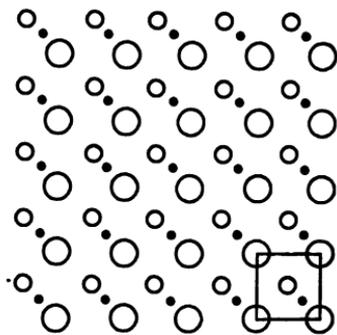


Рис. 10.1

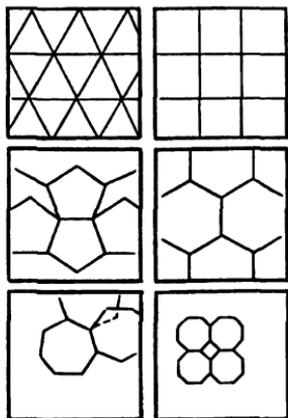


Рис. 10.2

нять, если учесть, что при заполнении плоскости равносторонними многоугольниками необходимо выполнение соотношения (рис. 10.3):

$$\frac{2\pi}{n} + \frac{2\pi}{m} = \pi \quad \text{или} \quad \frac{2}{n} + \frac{2}{m} = 1, \quad (10.1)$$

где  $n$  – число сторон фигуры,  $m$  – число сторон, сходящихся в узле решетки. Из (10.1) видно, что  $m$  может быть целым числом тогда, когда  $n = 3; 4; 6$ .

Двумерная решетка, образованная трансляцией того или иного правильного многоугольника, обладает поворотной симметрией, характеризующейся осью симметрии соответствующего порядка.

Всего в двумерном случае существует 17 типов решеток с различными типами симметрии.

На рис. 10.4 приведены элементарные ячейки семи классов трехмерных пространственных решеток. Решетка 1, обладающая наименьшей симметрией, называется *триклинной*. Элементарная ячейка этой решетки – параллелепипед, у которого все стороны, образованные ортами вектора трансляции, разные и все углы между ортами также разные. *Тригональной* решетке 2 соответствует ячейка, образованная равными по модулю векторами, углы между которыми также равны друг другу. *Моноклинная* решетка 3 состоит из ячеек, образованных тремя разными векторами, один из которых образует прямой угол с двумя остальными. В ячейке *гексагональной* решетки 4 один вектор перпендикулярен двум другим, равным по модулю (угол между ними равен  $60^\circ$ ). В *ромбической* решетке 5 элементарная ячейка образована неравными друг другу

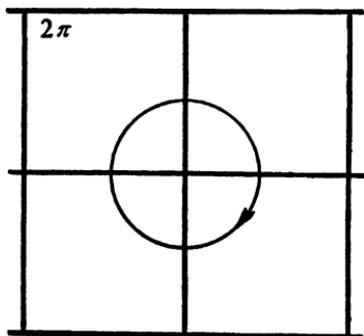


Рис. 10.3

векторами, углы между которыми прямые. В ячейке *тетрагональной* решетки 6 углы между векторами сохраняются прямыми, но два вектора равны друг другу по модулю, и, наконец, в *кубической* решетке 7 элементарная ячейка образована тремя равными по модулю векторами, ортогональными друг другу.

Следует отметить, что в кристалле частицы вещества могут располагаться не только в узлах элементарной ячейки, но и в центре граней

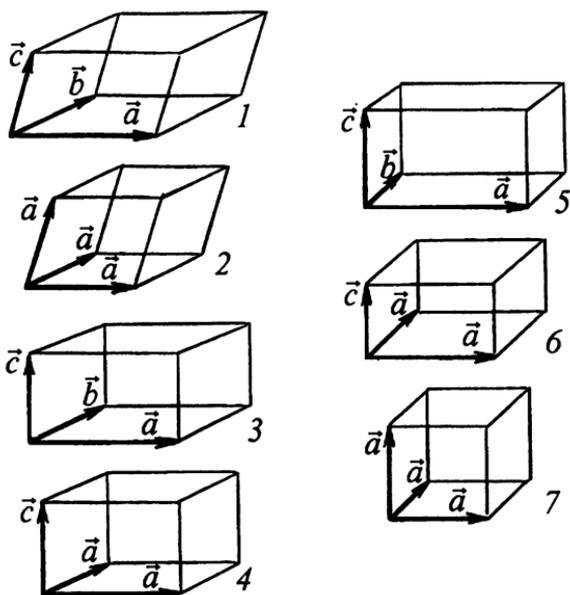


Рис. 10.4

(*гранецентрированная решетка*) или в середине диагональной плоскости, проходящей через вершины (*объемно-центрированная решетка*). С учетом этих обстоятельств можно указать элементарные ячейки четырнадцати трехмерных решеток, названных *решетками Браве*.

## 10.2. Классификация кристаллов по типу связей. Анизотропия кристаллов

Расположение атомов или молекул в базе зависит от сил взаимодействия, существующих между ними. Частицы в кристаллической решетке располагаются таким образом, чтобы энергия взаимодействия между ними была минимальной. Положительная разность между энергией изолированных атомов и энергией атомов в кристаллической решетке называется *энергией связи*; ее значение колеблется от 0,1 до 7 эВ на частицу в зависимости от характера взаимодействия. Энергия связи определяет работу, необходимую для удаления частицы из кристалла. Рассмотрим классификацию кристаллов по типу связей между частицами.

**1. Кристаллы с ван-дер-ваальсовыми связями, или молекулярные кристаллы.** Силы взаимодействия между молекулами в таких

кристаллах определяются наличием у молекул природных или индуцированных электрических моментов. Энергия связи молекулярных решеток обычно имеет порядок  $10^3 \dots 10^4$  Дж/моль. К кристаллам с ван-дер-ваальсовыми связями относятся, например, кристаллы затвердевших инертных газов (неона, аргона, криптона, ксенона). Тип решетки этих кристаллов – гранецентрированная кубическая решетка; в ней каждый атом имеет 12 соседних атомов.

**2. Кристаллы с ковалентной связью.** В них взаимодействие между частицами обусловлено тем, что два электрона принадлежат одновременно двум атомам. Такая связь, как известно, называется также *валентной* или *гомополярной*. Энергия связи таких кристаллов составляет  $10^5 \dots 10^6$  Дж/моль. К кристаллам с ковалентной связью относятся кремний, алмаз и др. Кристаллы с ковалентной связью очень часто встречаются в нескольких структурных модификациях с почти одинаковыми энергиями связи (аллотропные состояния).

**3. Кристаллы с водородной связью,** образующейся благодаря электрическому взаимодействию атома водорода с другими атомами, обладающими значительной электроотрицательностью. Энергия этой связи достигает  $10^4$  Дж/моль. Типичным примером кристалла с водородной связью служат кристаллы льда. Водородная связь характерна для сегнетоэлектрика состава  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – вещества, которое находит широкое применение в электрооптических устройствах обработки информации, и для таких веществ, как фтороводород HF, синильная кислота HCN, фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  и др.

**4. Кристаллы с ионной связью,** или просто ионные кристаллы, состоят из ионов противоположных знаков, располагающихся в узлах кристаллической решетки. Энергия связи ионов в таких кристаллах определяется энергией кулоновского взаимодействия и имеет значение порядка  $10^5 \dots 10^6$  Дж/моль. Типичными представителями ионных кристаллов являются хлорид натрия NaCl и фторид лития LiF.

**5. Кристаллы с металлической связью** представляют собой совокупность положительных ионов, располагающихся в узлах кристаллической решетки, между которыми квазисвободно движутся валентные электроны, обеспечивая взаимодействие между ионами. Энергия связи в металлических кристаллах составляет  $10^4 \dots 10^5$  Дж/моль.

Кроме вышеуказанных типов связей между частицами в кристаллах возможны смешанные связи. Различные комбинации взаимодействий создают многообразие в строении кристаллов. Изучение внутреннего строения кристаллов, определение относительного расположения в них атомов и расстояния между атомами

составляет содержание прикладной области физики – кристаллографии, широко использующей такие методы исследований, как электронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и др.

Совершенно очевидно, что в различных плоскостях, которые можно провести в кристалле, расстояния между частицами окажутся различными. Так как силы, действующие между частицами, зависят от расстояния, то разнообразные физические свойства кристаллов зависят от направления, т.е. кристалл является анизотропным телом.

### 10.3. Дефекты в кристаллах

Правильное, бесконечное повторяющееся в пространстве расположение частиц в узлах кристаллической решетки практически не осуществляется в реальных кристаллах. Ограниченность кристалла в пространстве уже приводит к нарушению идеальной модели бесконечного кристалла. Кроме макроскопических границ, нарушающих периодичность решетки, имеются микроскопические нарушения периодичности, носящие общее название *дефектов*. В зависимости от степени локализации дефекты делятся на точечные и линейные (или дислокации). Точечные дефекты в свою очередь можно разделить на примеси и собственные точечные дефекты. Примесные атомы, внедренные в кристаллическую структуру материала, оказывают влияние на его физические свойства. Это особенно заметно на примере полупроводниковых материалов. В дальнейшем мы подробно рассмотрим, как эти изменения используются для создания устройств полупроводниковой электроники.

Простейшими собственными дефектами являются: *вакансия* – отсутствие атома в узле кристаллической решетки (рис. 10.5, а) и *междоузельный атом*, попавший между частицами кристаллической решетки из другой области кристалла (рис. 10.5, б). Точечные дефекты нарушают периодичность в решетке и приводят к местному искажению электрического поля в кристаллической структуре.

В отличие от точечных дефектов дислокации вызывают линейные нарушения кристаллической структуры, захватывающие сотни тысяч и даже миллионы частиц кристалла. К основным дислокациям относятся *краевые*, при которых одна из атомных плоскостей «обрывается» внутри кристалла (рис. 10.6), и *винтовые*, при которых одна часть решетки смещена относительно другой параллельно линии дислокации (рис. 10.7). Краевые дислокации можно увидеть при их выходе на поверхность кристалла в виде своеобразных ямок травления, ограниченных характерными плоскостями (рис. 10.8). Винтовая дислокация своеобразно проявляется при росте монокристаллов. При наличии винтовой дис-

Локация роста кристалла энергетически выгодна за счет нарастания слоев атомов вдоль ступеньки на поверхности кристалла, совпадающей с линией винтовой дислокации. При этом кристаллизация протекает путем непрерывного наращивания витков спирали на поверхности монокристалла (рис. 10.9).

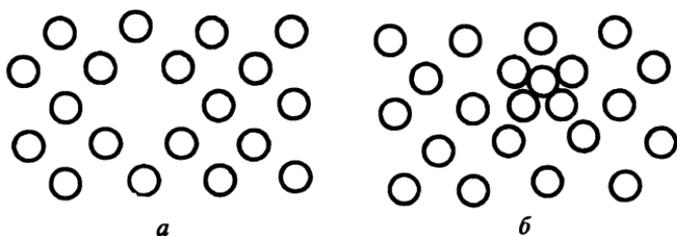


Рис. 10.5

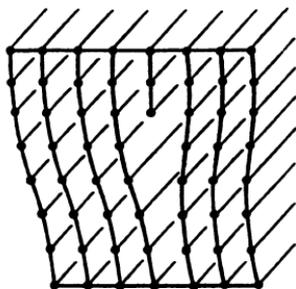


Рис. 10.6

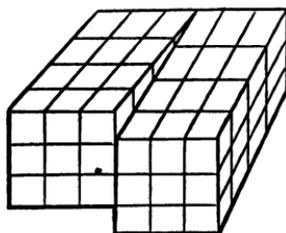


Рис. 10.7



Рис. 10.8



Рис. 10.9

При деформациях краевые дислокации могут перемещаться в объеме кристалла, выходить на поверхность, взаимодействовать с другими дефектами решетки, что может существенно изменить механические свойства кристаллов.

## 10.4. Механические свойства кристаллов

Механические свойства кристаллов мы рассмотрим на простейшем примере ионного кристалла – хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ), не содержащего дефектов, так как для него основные механические характеристики рассчитываются достаточно просто. Кристаллическая структура идеального кристалла  $\text{NaCl}$  представляет собой две гранецентрированные решетки, образованные соответственно положительными ионами натрия и отрицательными ионами хлора, вложенные друг в друга и смещенные вдоль одного из ребер решетки на половину расстояния между одноименными ионами. В результате каждый ион оказывается окруженным шестью ионами противоположного знака, отстоящими от него на расстояние  $d$  (рис. 10.10), которое по рентгеноструктурным данным равно  $2,8 \cdot 10^{-10}$  м.

Во всех решетках частицы колеблются около своих средних положений равновесия тем сильнее, чем выше температура тела. В общем случае колебания эти не гармонические, так как зависимость сил притяжения и отталкивания от расстояния между частицами различна: первые проявляются на больших расстояниях, т.е. сравнительно слабо зависят от расстояния; вторые же, сильно меняясь с расстоянием, заметны лишь на малых расстояниях. Положения равновесия соответствуют взаимной компенсации обеих сил и, следовательно, минимуму потенциальной энергии частицы.

На рис. 10.11 показана зависимость от расстояния тех и других сил для одномерного кристалла. (Все частицы расположены по одной прямой на равных расстояниях  $d$ . Кривая 1 характеризует силы притяжения, кривая 2 – силы отталкивания, кривая 3 – сумму этих сил. В начале координат помещается одна из частиц.)

На рис. 10.12 изображена потенциальная энергия частицы в функции ее расстояния от соседних частиц. При  $R = d$  потенциальная энергия имеет минимум, за нуль принята энергия на бес-

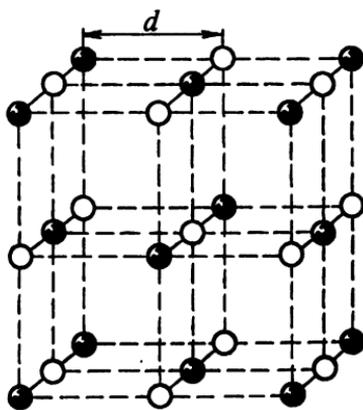


Рис. 10.10

конечности. Отрезок  $AB$  определяет кинетическую энергию при некоторой температуре. Прямая  $CD$  характеризует область колебаний частицы при данной температуре. При достаточно высоких температурах эта область становится неопределенно большой – частицы испаряются, решетка разрушается.

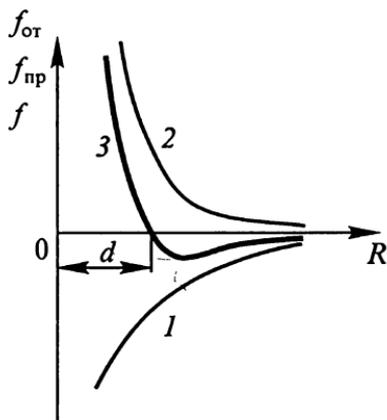


Рис. 10.11

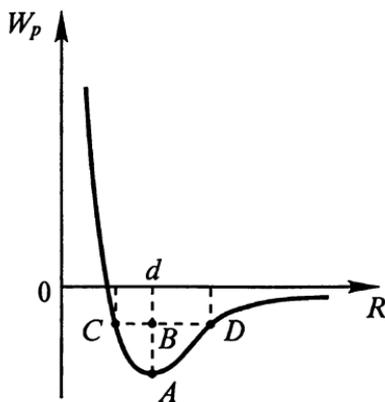


Рис. 10.12

Задание сил и вычисление энергии частиц представляет сложную задачу, решаемую методами квантовой механики; без нее сколько-нибудь содержательное описание свойств твердого состояния вообще невозможно. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся простейшими примерами, в частности относящимися к ионной решетке, где расчеты наиболее просты.

Равновесные расстояния между частицами твердого тела, определяемые методами рентгеноструктурного анализа, оказываются близкими к размерам частиц, т.е. в твердом теле упаковка частиц довольно плотная. При тепловых колебаниях около положения равновесия смещения частиц составляют лишь небольшую долю межчастичного расстояния. Так, радиус иона натрия равен  $0,095$  нм, иона хлора –  $0,18$  нм, среднее расстояние между центрами разноименных ионов в кристалле  $d = 0,28$  нм.

В ионном кристалле взаимодействие ионов на относительно больших расстояниях ( $R > d$ ) определяется кулоновскими силами, обратно пропорциональными квадрату расстояния. Силы отталкивания, проявляющиеся при сближении ионов любых знаков ( $R < d$ ), вызваны квантово-механическим взаимодействием перекрывающихся электронных оболочек ионов, деформирующихся при таком сближении (здесь проявляется квантовый запрет Паули: в

системе частиц не может быть двух электронов в одинаковом энергетическом состоянии). Расчет этих сил весьма сложен; мы обойдем его, приняв как данное, что эти силы очень сильно зависят от расстояния (обратно пропорциональны  $R^{n+1}$ , где  $n > 2$ ). Кроме того, мы будем считать эти силы потенциальными, так что можно будет пользоваться известным из механики соотношением:

$$f(R) = -\frac{dW_p}{dR},$$

где  $W_p = W_p(R)$  – потенциальная энергия взаимодействий,  $f(R)$  – сила.

В кристалле хлорида натрия оба иона обладают единичным элементарным зарядом  $\pm e$ . Поэтому потенциальную энергию одного из ионов можно представить в виде:

$$W_p(R) = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n}, \quad (10.2)$$

где  $A$  и  $B$  – положительные постоянные; первое слагаемое характеризует кулоновское притяжение, второе – отталкивание.

Данный ион окружен шестью ионами противоположного знака, находящимися на расстоянии  $d$ , двенадцатью ионами, имеющими заряд того же знака, что данный ион, находящимися на расстоянии  $d\sqrt{2}$ , и т.д.

Вычислим постоянную  $A$ . Считая заряды ионов точечными, можно записать:

$$\frac{A}{R} = 6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - 12 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R\sqrt{2}} + \dots = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (10.3)$$

Этот ряд сходится довольно медленно, и нахождение его суммы – сложная математическая задача.

Точный расчет для хлорида натрия дал следующий результат:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \alpha, \quad \text{где } \alpha = 1,75.$$

Для других простых кристаллов множитель  $\alpha$  имеет почти такое же значение. Что касается  $n$ , то мы примем его равным 10. Итак, для хлорида натрия получилось:

$$W_p(R) = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^{10}}. \quad (10.4)$$

Постоянную  $B$  можно найти из условия, что при  $R = d$  потенциальная энергия минимальна. Беря производную от (10.4) и приравнявая ее к нулю, находим:

$$B = A \frac{d^{n-1}}{n}.$$

Окончательно для потенциальной энергии получаем выражение:

$$W_p(R) = -\frac{A}{R} \left[ 1 - \frac{1}{10} \left( \frac{d}{R} \right)^9 \right]. \quad (10.5)$$

Это есть энергия связи одного иона. 1 моль вещества обладает энергией связи, равной (при  $d = 2,8 \cdot 10^{-10}$  м и  $R = d$ ):  $W_p(d) = -8,7 \cdot 10^5$  Дж/моль.

Экспериментальное значение этой величины равно:  $W_p(d) = -7,65 \cdot 10^5$  Дж/моль, что весьма близко к расчетному.

Так как наш упрощенный расчет дал хорошие результаты, то мы примем для дальнейшего

$$W_p(x) = -4 \cdot 10^{-28} \left( \frac{1}{x} - \frac{d^9}{10x^{10}} \right)$$

и найдем силу взаимодействия, возникающую при смещении иона вдоль оси  $OX$ :

$$f(x) = -\frac{dW_p}{dx} = 4 \cdot 10^{-28} \left[ \frac{1}{x^2} - \frac{d^9}{x^{11}} \right]. \quad (10.6)$$

Пусть направление силы совпадает с направлением одного из ребер кристалла. Выделим мысленно сечение кристалла, нормальное к направлению силы. На каждый ион приходится площадь  $d^2$ . При растягивании кристалла равновесное расстояние  $d$  превратится в

$$d_1 = d + \Delta d = d \left( 1 + \frac{\Delta d}{d} \right) = d(1 + \varepsilon),$$

где  $\varepsilon$  – относительная деформация. При этом сила взаимодействия иона со всеми ионами станет равной:

$$f(d_1) = 4 \cdot 10^{-28} \left[ \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^{11}} \right] \frac{1}{d^2}. \quad (10.7)$$

Разделив на  $d^2$ , получим среднее напряжение в кристалле:

$$\sigma = \frac{f(d_1)}{d^2}.$$

Так как в твердых телах  $\varepsilon \ll 1$ , то, ограничиваясь первыми степенями  $\varepsilon$ , получим:

$$\sigma = \frac{4 \cdot 10^{-28} \cdot 9 \text{ Н}}{2,8^4 \cdot 10^{-40} \text{ м}^2} \varepsilon = 6 \cdot 10^{11} \varepsilon \text{ Па},$$

т.е. закон Гука. Но в теории упругости в «Механике» было показано, что напряжение и относительная деформация связаны соотношением:

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где  $E$  – модуль Юнга. Следовательно, в нашем случае получается:

$$E = 6 \cdot 10^{11} \text{ Па}.$$

Опытное определение модуля Юнга дает:

$$E = 7 \cdot 10^{11} \text{ Па}.$$

Совпадение с опытом следует признать вполне удовлетворительным. В механике мы видели, что при увеличении силы сначала нарушается закон Гука, что предсказывается и уравнением (10.7); затем деформация становится пластической и приводит к разрыву тела в некотором сечении. Попробуем рассчитать прочность такого кристалла.

Так как при деформации возникают напряжения во всем объеме кристалла, можно написать выражение для плотности энергии деформации:

$$w = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E}.$$

Непосредственно перед разрывом единица объема тела обладает энергией:

$$w = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{\text{пч}}^2}{E},$$

где  $\sigma_{\text{пч}}$  – предел прочности, а элемент объема с площадью граней  $d^2$  и высотой  $d$  содержит энергию

$$W = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{\text{пч}}^2}{E} d^3.$$

При разрыве образуются две свободные поверхности площадью  $2d^2$  и энергия деформации переходит в поверхностную энергию:

$$2d^2\sigma_{\text{пов}} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{\text{пч}}^2}{E} d^3,$$

где  $\sigma_{\text{пов}}$  – поверхностное натяжение. Поэтому

$$\sigma_{\text{пч}} = \left( 4E\sigma_{\text{пов}} \frac{1}{d} \right)^{1/2}.$$

Здесь мы пренебрегли остаточной деформацией и энергией этой деформации. Поэтому следует ожидать, что истинное значение  $\sigma_{\text{пч}}$  будет несколько меньше.

Так как все величины правой части могут быть и вычислены, и измерены, то можно сравнить опытные данные с теоретическими. Получается громадное расхождение, причем всегда оказывается, что  $(\sigma_{\text{пч}})_{\text{теор}} \gg (\sigma_{\text{пч}})_{\text{опыт}}$  (табл. 10.1).

Таблица 10.1

$\varepsilon, \%$	$\sigma_{\text{пч}}, \text{Па}$	Примечание
1 ... 5	$6 \cdot 10^{11}$	Расчетные данные для идеального кристалла
0,01	$6 \cdot 10^8$	Измерено на обычном кристалле
1	$10^{10}$	Измерено на нитевидном кристалле

Таким образом, объемные кристаллы не укладываются в нашу схему, а нитевидные к ней приближаются. Кроме того, теоретически при достижении предела прочности кристалл должен был бы весь разрушиться, превратившись в пыль, а в действительности он разрушается по какому-либо одному наиболее слабому сечению. Нитевидные же кристаллы, диаметр которых составляет несколько микрометров, действительно разрушаются, рассыпаясь на мельчайшие кусочки.

Наблюдения показывают, что при растяжении реального образца на объемном кристалле всегда образуется некоторое сужение, постепенно уменьшающееся и, наконец, разрывающееся. Можно предположить (и это оправдывается), что за разрыв ответственны дефекты кристалла, а также микроскопические трещины на его поверхности: наличие трещины уменьшает рабочее сечение и увеличивает напряжение на нем, так как уменьшается число взаимодействующих ионов.

Действительно, еще в 20-х годах нашего века А.Ф.Иоффе показал, что при погружении в насыщенный раствор NaCl кристалла хлорида натрия его прочность возрастает во много раз, после того как произойдет растворение поверхностного слоя, где могли быть случайные трещины.

Оценку влияния трещин можно сделать, воспользовавшись данными теории сопротивления материалов. В ней доказывается, что если макроскопическая трещина представляет собой часть сильно вытянутого эллипсоида длиной  $h$ , имеющего на конце трещины радиус кривизны, равный  $R$ , то напряжение у конца трещины

возрастает в  $\left(1 + \sqrt{\frac{2h}{R}}\right)$  раз. Встречающиеся на практике микро-

трещины имеют длину  $h \approx 10^3$  нм и радиус кривизны  $R \approx 0,2$  нм. Поэтому увеличение напряжения на краю трещины может достигать громадного значения:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma} \approx 100.$$

Неудивительно, что трещина быстро растет.

При растяжении кристалла может возникать скольжение кристаллических слоев, особенно на границах между блоками, т.е. там, где имеются дислокации. При этом кристалл проявляет пластичность.

Можно выращивать нитевидные кристаллы, где вероятность образования внутренних трещин и развитых дислокаций, конечно, меньше, чем в объемном кристалле. Опыт подтвердил ожидавшееся повышение прочности при уменьшении диаметра нити до нескольких микрометров.

При температуре, отличной от абсолютного нуля, ионы колеблются вокруг своих положений равновесия, поэтому не исключена возможность разрыва связей между отдельными ионами, увеличившими свою энергию по сравнению со средним значением. Это также должно уменьшать прочность кристалла. Если работа удаления иона из узла в междоузлие есть  $A$ , то при температуре  $T$ , согласно Больцману, число ионов, способных покинуть узлы, равно:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{A}{kT}\right),$$

где  $n_0$  – число ионов, находящихся в узлах. Так как  $A$  меньше энергии связи, определенной выше [уравнение (10.5)], то, приняв при комнатной температуре ( $T = 300$  К)  $A = 10^{-19}$  Дж, получим:

$$\frac{n}{n_0} = 10^{-12},$$

т.е. весьма малое число.

Но при  $T = 1000$  К, что довольно близко к температуре плавления хлорида натрия (1073 К), уже получается:

$$\frac{n}{n_0} = 8 \cdot 10^{-4}.$$

При этом решетка становится рыхлой настолько, что постепенно разрушается. Очевидно, и при несколько более низких температурах образование ионов в междоузлиях (и соответственно дырок в решетке) приведет к заметному уменьшению прочности кристалла.

## 10.5. Тепловые свойства кристаллов. Тепловое расширение

Тепловое расширение кристалла тесно связано с его механическими свойствами. Как известно, относительная продольная деформация при нагревании на 1 К (т.е. температурный коэффициент линейного расширения) равна  $\epsilon$ , а объемная – втрое больше. Поэтому увеличение потенциальной энергии единицы объема кристалла при увеличении температуры на 1 К окажется равным:

$$\frac{9}{2} E \epsilon^2,$$

а для моля вещества получится прирост потенциальной энергии, равный работе расширения при постоянном давлении:

$$\Delta W_p = \frac{9}{2} E \epsilon^2 \frac{M}{\rho}, \quad (10.8)$$

где  $M$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность вещества,  $E$  – модуль Юнга. С другой стороны, при достаточно высоких температурах (для очень многих веществ – при комнатных температурах) одноатомные твердые вещества имеют молярную теплоемкость  $C_V = 3R = 25$  Дж/(моль·К) – закон Дюлонга–Пти, установленный на опыте, (см. ниже).

Поэтому отношение работы расширения к теплоемкости равно:

$$\frac{\Delta W_p}{C_V} = \frac{3E\varepsilon^2 M}{2\rho R}. \quad (10.9)$$

Опыт показывает, что разность  $C_p - C_V = \Delta W_p$  мала по сравнению с ее значением для идеальных газов. Для ионного кристалла, где молекулы распались на два одноатомных иона, теплоемкость  $C_V$  должна вырасти вдвое, а разность теплоемкостей при этом должна сохраниться. В действительности для хлорида натрия опытные данные таковы:

$$C_V = 50 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 6 R,$$

а разность теплоемкостей составляет:

$$C_p - C_V = 3,6 \cdot 10^{-2} R.$$

Принимая  $E = 7 \cdot 10^{11}$  Па;  $\rho = 2170$  кг/м<sup>3</sup>;  $M = 5,84 \cdot 10^{-2}$  кг/моль (опытные данные), находим для хлорида натрия:

$$\frac{\Delta W_p}{C_V} = 6 \cdot 10^{-3}.$$

Из уравнения (10.9) находим температурный коэффициент линейного расширения:

$$\varepsilon = 6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1},$$

что довольно близко к опытным данным ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ).

Хотя оценка температурного коэффициента расширения оказалась удачной, все же в наших рассуждениях есть слабое место, требующее уточнения.

При определении модуля Юнга мы ограничились первым приближением. При таком подходе мы должны принять, что колебания иона около положения равновесия происходят гармонически; но тогда нельзя понять, почему же при увеличении интенсивности колебаний (повышении температуры) тело расширяется. Ведь при гармонических колебаниях средние положения равновесия не смещаются, следовательно, никакого расширения быть не должно.

Очевидно, в расчетах следует прибегнуть к более высоким степеням приближения.

Колебания частиц вокруг положений равновесия мы считали малыми. Это утверждение следует понимать так, что амплитуда колебаний мала по сравнению с межатомными расстояниями, т. е. их энергия мала по сравнению с энергией связи.

Действительно, энергия связи у хлорида натрия равняется  $7,7 \cdot 10^5$  Дж/моль. Энергия же беспорядочного движения при комнатной температуре составляет  $1,5 \cdot 10^4$  Дж/моль, т.е. не достигает и двух процентов энергии связи.

Хотя при оценке энергии пренебрежение ангармоничностью колебаний большой ошибки не внесло, тепловое расширение можно объяснить только учитывая эту ангармоничность.

Используем второе приближение уравнения (10.7) и, несколько изменив обозначения:

$$x = d + y; \quad \frac{y}{d} = \eta \ll 1,$$

получим:

$$\begin{aligned} f(y) &= -\frac{0,4 \cdot 10^{-27}}{d^2} \left[ \frac{1}{(1+\eta)^2} - \frac{1}{(1+\eta)^{11}} \right] = \\ &= -\frac{0,4 \cdot 10^{-27}}{d^2} (1 - 2\eta + 3\eta^2 - 1 + 11\eta - 66\eta^2) = \quad (10.10) \\ &= -\frac{3,6 \cdot 10^{-27}}{d^4} (yd - 7y^2) = -B(yd - 7y^2). \end{aligned}$$

Для оценки среднего значения смещения учтем, что среднее значение силы (10.10) обращается в нуль (в противном случае частица с течением времени удалялась бы от положения равновесия), следовательно, должно быть:

$$\overline{yd - 7y^2} = 0. \quad (10.11)$$

Но прирост потенциальной энергии под действием силы  $f(y)$  можно принять равным  $\frac{1}{2} B d \overline{y^2}$  и приравнять энергии беспорядочного движения, приходящейся в среднем на одну степень свободы:

$$\frac{1}{2} B d \overline{y^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Тогда из (10.11) найдем:

$$\overline{yd} = \frac{7kT}{Bd}$$

и для среднего значения смещения (в единицах СИ) получим:

$$\bar{y} = \frac{7kTd^2}{3,6 \cdot 10^{-27}}. \quad (10.12)$$

Уравнение (10.12) показывает, что средние расстояния между атомами растут пропорционально температуре, т. е. тела расширяются. Из (10.12) получается выражение для температурного коэффициента линейного расширения:

$$\varepsilon = \frac{\bar{y}}{Td} = \frac{7kd}{3,6 \cdot 10^{-27}}.$$

Подставляя числовые значения, находим:

$$\varepsilon = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1},$$

что неплохо совпадает с опытным значением:  $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ .

Наконец, наши данные позволяют оценить собственную частоту колебаний ионов решетки. Ограничиваясь первым приближением уравнения (10.10), можно написать:

$$f(y) = \frac{3,6 \cdot 10^{-27}}{d^3} y = 138y = sy.$$

Пренебрегая ангармоничностью колебаний и принимая среднюю массу иона равной

$$m = \frac{5,84 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2} = 4,85 \cdot 10^{-25} \text{ кг},$$

получаем для частоты собственных гармонических колебаний иона:

$$\omega = \sqrt{\frac{s}{m}} = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; \quad F = \frac{\omega}{2\pi} = 9,6 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.$$

Эксперимент дает:

$$F = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.$$

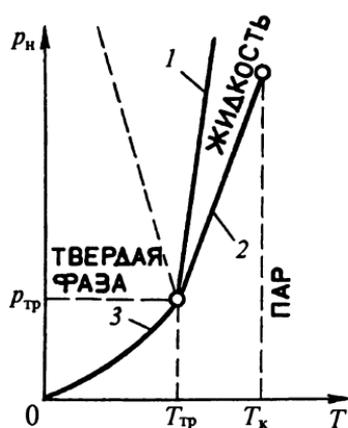
что достаточно близко к расчетному значению. Собственная частота отвечает длинноволновому инфракрасному излучению. И действительно, кристалл хлорида натрия обладает сильным поглощением в этой области.

## 10.6. Плавление и кристаллизация. Диаграмма равновесия твердой, жидкой и газовой фаз

При нагревании до некоторой температуры кристаллическое твердое тело переходит из твердой фазы в жидкую – наблюдается плавление. Для плавления нужно сообщить теплоту, а для кристаллизации – отнимать ее в том же количестве. Молярная теплота кристаллизации у разных веществ различна, но порядок ее меняется не очень сильно, примерно от  $10^2$  до  $10^4$  Дж/моль, что приблизительно на порядок меньше теплоты испарения. Отчасти это объясняется особенностями молекулярных сил. Но известную роль играет и то обстоятельство, что теплота испарения состоит из двух частей: теплоты, необходимой для преодоления молекулярных связей, и теплоты, необходимой для совершения работы расширения пара, объем которого может превышать объем жидкости в сотни раз.

Так же как и парообразование, плавление представляет собой фазовый переход первого рода, при котором сообщение или отнятие теплоты при некоторых давлениях и температурах приводит к скачкообразному изменению состояния вещества. С термодинамической точки зрения это явление можно объяснить, рассмотрев соотношение между химическими потенциалами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  каждой из фаз вещества. Равновесие фаз возможно лишь тогда, когда  $\mu_1 = \mu_2$ . В противном случае равновесное состояние достигается при условии перехода всех молекул в ту фазу, для которой химический потенциал минимален.

Температура кристаллизации от давления зависит незначительно, и кривая 1 равновесия жидкости и кристалла (твердого



тела), изображенная на рис. 10.13, вместе с кривой 2 равновесия жидкости и ее пара, идет почти вертикально. Она встречается с кривой 2 в некоторой точке, называемой *тройной точкой*. Смысл ее в том, что при указанных на графике давлении и температуре в тройной точке могут сосуществовать и быть в равновесии одновременно все три фазы: пар, жидкость и кристалл. Так, для воды значения давления и температуры в тройной точке таковы:

$$p_{тр} = 610 \text{ Па}; \quad T_{тр} = 273,16 \text{ К.}$$

Рис. 10.13

При отклонении от этих значений равновесное состояние трех фаз невозможно. При более низких температурах возможно равновесие между паром и твердым телом, описываемое кривой 3. Если равновесие нарушается при температурах ниже  $T_{тр}$ , то происходит непосредственный переход пара в твердую фазу или обратно. Поэтому обледенелое белье на морозе сохнет – лед переходит прямо в пар, минуя жидкую фазу. Другой широко известный пример – возгонка йода. Температура его тройной точки довольно высока (387 К), поэтому при обычных температурах он сразу переходит в пар; испарение идет довольно интенсивно, так как равновесное давление пара превышает атмосферное. Еще один пример – твердая уголекислота (сухой лед), непосредственно испаряющаяся при обычных условиях, так как для нее давление паров в тройной точке высоко (более  $5 \cdot 10^5$  Па).

Если объем тела при плавлении уменьшается (лед, чугун), то кривая равновесия жидкость–твердая фаза идет так, как показано на рис. 10.12 пунктиром.

## 10.7. Жидкие кристаллы

При плавлении некоторых кристаллических тел было замечено, что прежде чем превратиться в жидкость, они проходят через несколько промежуточных фаз. Вещество в этих мезофазах (от греческого «мезос» – промежуточный) имеет одновременно свойства твердого тела и жидкости. Как кристаллы мезофазы обладают пространственной анизотропией; как жидкости – высокой пластичностью, способностью к образованию капель и т.д. Из-за этих свойств вещества в таких состояниях называют *жидкими кристаллами*. В зависимости от условий, в которых они образуются, жидкие кристаллы делят на термотропные, лиотропные и фототропные. Термотропные жидкие кристаллы образуются при изменении температуры вещества, лиотропные – при растворении твердых кристаллов в некоторых растворителях, фототропные – при взаимодействии с излучением. В основном жидкокристаллические состояния наблюдаются у таких органических веществ, молекулы которых сильно вытянуты вдоль некоторого направления. При соответствующих условиях энергетически выгодными оказываются такие состояния, когда направление осей молекул вещества является упорядоченным в пространстве, а положение центров масс молекул – беспорядочным. В зависимости от того, как ориентируются эти молекулы в пространстве, различают нематические, холестерические и смектические жидкие кристаллы.

В нематических жидких кристаллах молекулы ориентируются так, что их оси параллельны друг другу (рис. 10.14). Для молекул

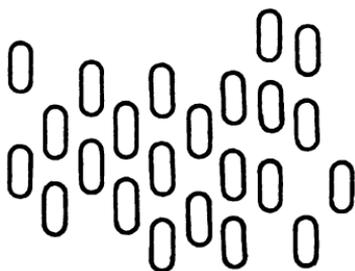


Рис. 10.14

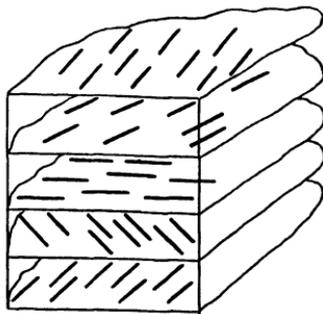


Рис. 10.15

при этом характерен дальний ориентационный порядок и ближний порядок в распределении их центров масс. В холестерических кристаллах молекулы ориентируются так, что их оси при переходе от слоя к слою располагаются по винтовой линии (рис. 10.15). Для смектических кристаллов характерна слоистость расположения молекул. Причем в каждом слое вещество ведет себя как двумерная жидкость. Отмеченные особенности внутреннего строения жидких кристаллов обуславливают их макроскопические свойства. Возможность хаотического поступательного движения молекул определяет текучесть этих веществ, ориентационная упорядоченность молекул определяет анизотропию физических характеристик. Можно сказать, что вещество в жидкокристаллическом состоянии по поступательным степеням свободы ведет себя как жидкость, по вращательным степеням свободы – как кристалл. В кристаллическом состоянии дальний порядок энергетически выгоден по всем степеням свободы. При нагревании вещества может получиться так, что энергетически выгодным является также состояние, когда по поступательным степеням свободы дальний порядок нарушается, а по вращательным сохраняется. Это и реализуется в жидкокристаллическом состоянии. При дальнейшем нагревании нарушается дальний порядок и по вращательным степеням свободы и вещество переходит в жидкую фазу. Жидкие кристаллы изменяют свои свойства под действием различных внешних факторов: температуры, электрических и магнитных полей, механических деформаций, излучения. Это обстоятельство определяет широкое применение жидких кристаллов в различного рода индикаторных устройствах, в системах хранения и обработки информации. В частности, их удобно применять в учебных демонстрациях: при изменении температуры изменяется цвет кристалла, что позволяет следить за процессом нагревания или охлаждения тела, распределением в нем температуры и пр.

## 10.8. Теплоемкость кристаллов (классическая теория)

В XIX в. Дюлонг и Пти при измерении теплоемкости твердых тел эмпирически установили закон: теплоемкость одноатомных кристаллов при комнатной температуре близка к значению

$$C_V = 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

и с повышением температуры увеличивается, стремясь к указанному значению. Позже экспериментальное исследование поведения теплоемкости при понижении температуры показало, что при низких температурах теплоемкость резко уменьшается и вблизи температуры абсолютного нуля изменяется пропорционально  $T^3$  для диэлектрических кристаллов и по закону  $\alpha T^3 + \gamma T$  – для металлов (здесь  $\alpha$  и  $\gamma$  – постоянные, зависящие от свойств вещества). На рис. 10.16 приведена экспериментальная температурная зависимость теплоемкости серебра.

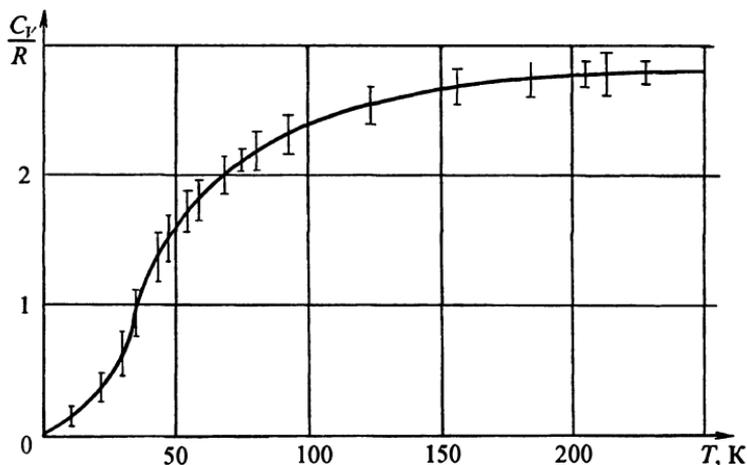


Рис. 10.16

Для объяснения результатов экспериментов по исследованию температурных свойств теплоемкости твердых тел было предложено несколько моделей, которые мы и рассмотрим, начиная с классической, объясняющей справедливость закона Дюлонга и Пти.

Согласно классической модели внутреннего строения твердых тел одноатомный кристалл можно представить как совокупность атомов, колеблющихся в узлах кристаллической решетки под действием квазиупругих сил. Колебания каждого атома

можно описать тремя колебательными степенями свободы. Таким образом, твердое тело в этом случае можно представить как совокупность классических осцилляторов, число которых в одном моле равно утроенной постоянной Авогадро. Применяя для описания поведения такой совокупности осцилляторов классическую теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, нетрудно найти, что внутренняя энергия моля кристалла будет равна:

$$E = 3N_A kT,$$

а молярная теплоемкость

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 3N_A k = 3R, \quad (10.13)$$

что в определенном интервале температур согласуется с опытными данными. Но с классической точки зрения теплоемкость металлов должна быть значительно больше. В металлах имеются электроны проводимости, с классической точки зрения они обладают тремя поступательными степенями свободы. Если считать, что число их равно числу атомов, то электроны (как свободные частицы) должны внести в теплоемкость вклад  $C_3 = 1,5R$ , т.е. увеличить ее на 50%. В действительности этого нет, и закон Дюлонга и Пти справедлив и для металлов.

Кроме того, в рамках этой модели не удается объяснить температурную зависимость теплоемкости, разницу в поведении диэлектриков и металлов при очень низких температурах, а также исключения из закона Дюлонга и Пти: алмаз, бериллий, бор, кремний и алюминий имеют при комнатной температуре теплоемкость, значительно меньшую  $3R$ . При повышении температуры этих веществ их теплоемкость растет, приближаясь к  $3R$  при существенно более высокой температуре. Строгую теорию теплоемкости можно построить лишь на базе квантовой механики.

## 10.9. Теплоемкость кристаллов по Эйнштейну

Эйнштейн предложил простую модель для объяснения температурного хода теплоемкости кристаллов. Согласно этой модели каждый атом представляет собой осциллятор, колеблющийся с некоторой частотой, одинаковой для всех атомов кристалла. В отличие от классической модели здесь рассматривается квантовый осциллятор, энергия которого может принимать только дискретные значения, кратные  $h\nu_0$ , где  $\nu_0$  – частота колебаний осцил-

лятора. Средняя энергия одномерного квантового осциллятора при температуре  $T$  определяется выражением (4.11):

$$w = \frac{h\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1}.$$

В кристалле осциллятор имеет три колебательные степени свободы. Внутреннюю энергию 1 моль вещества в кристалле найдем, умножив  $w$  на  $3N_A$ :

$$E = \frac{3N_A h\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1}. \quad (10.14)$$

Теплоемкость твердых тел, по Эйнштейну, определяем продифференцировав (10.14) по  $T$ :

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 3R \left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1\right]^2}. \quad (10.15)$$

Так как  $\nu_0$  определяется свойствами осцилляторов вещества, можно ввести характерный параметр  $\theta = \frac{h\nu_0}{k}$ , который называют *температурой Эйнштейна*. Введя  $\theta$  в выражение для  $C_V$ , получим:

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1\right]^2}. \quad (10.16)$$

При  $\frac{\theta}{T} \ll 1$  теплоемкость стремится к  $3R$ . Для большинства твердых тел  $\theta$  лежит в интервале 100...300 К. Если принять значение  $\theta$  равным 300 К, нетрудно найти, что частота колебаний осциллятора  $\nu_0$  равна примерно  $10^{12}$  Гц, что согласуется с предыдущими оценками (см. § 10.5).

Сравнение результатов теории Эйнштейна с экспериментальными данными показало, что предложенная им модель дает качественно

верную температурную зависимость теплоемкости диэлектриков. Однако функциональная зависимость теплоемкости при низких температурах, получаемая из модели Эйнштейна, не совпадает с экспериментально установленной. Одной из причин такого расхождения является предположение Эйнштейна о равенстве собственных частот всех осцилляторов твердого тела. Следующим шагом в развитии представлений о взаимодействии атомов в кристаллической решетке явилась модель Дебая.

## 10.10. Теплоемкость кристаллов по Дебаю

Дебай предложил рассматривать совокупность атомов кристалла как упругую среду, ограниченную размерами кристалла, в которой коллективные колебания атомов представляются суперпозицией собственных типов колебаний такой среды. Подобно тому как произвольное состояние электромагнитного поля при температуре стенок полости  $T$  можно представить суперпозицией отдельных типов поля (см. гл. 4), произвольные смещения атомов от положения равновесия при некоторой температуре  $T$  можно представить как результат наложения колебаний решетки, возбужденных в кристалле при температуре  $T$ . Очевидно, что коллективные колебания выражены тем сильнее, чем ниже температура, а при достаточно больших  $T$  атомы можно считать колеблющимися независимо, так что для высоких температур выводы теории Дебая должны совпадать с эйнштейновскими. Задача о нахождении внутренней энергии упругих колебаний решается в рамках модели Дебая подобно задаче о нахождении объемной плотности энергии излучения абсолютно черного тела. Необходимо определить число собственных типов колебаний в кристалле, приходящихся на единичный спектральный диапазон упругих колебаний. Затем, умножив это число на среднюю энергию осциллятора при температуре  $T$ , определить спектральную плотность энергии упругих колебаний. Проинтегрировав эту величину по всем частотам, которые могут существовать в кристалле данных размеров, можно определить внутреннюю энергию кристалла; продифференцировав последнюю по  $T$ , получим температурную зависимость для  $C_V$ .

Проведем необходимые вычисления для одноатомного кристалла, считая, что атомы располагаются в узлах кубической решетки на расстоянии  $a$  друг от друга. Будем считать, что кристалл имеет форму куба с длиной ребра  $L$ . Подсчет числа собственных типов упругих колебаний в кристалле можно проводить так же, как при нахождении числа собственных типов колебаний электромагнитного поля в полости (§ 4.2). Разница между этими задачами заключается в том, что упругие волны в кристалле могут

быть как поперечными (с двумя ортогональными поляризациями), так и продольными (с одним-единственным направлением колебаний). Таким образом, на каждое собственное колебание полости в упругой среде приходится три типа упругих волн вместо двух в случае электромагнитного поля. Считая, что скорости распространения этих волн не сильно отличаются друг от друга (примем их равными  $v$ ) и учитывая, что у упругих волн существуют три вида волн – продольные волны и поперечные с двумя поляризациями, получим для числа типов  $dn$  упругих колебаний в единице объема кристалла в интервале частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  (согласно методике расчета, изложенной в § 4.2) выражение

$$dn = \frac{12\pi\nu^2}{v^3} d\nu. \quad (10.17)$$

Дебай предположил, что общее число независимых типов упругих колебаний в кристалле равно  $3N_A$  – числу степеней свободы атомов кристалла. Математически это условие можно записать как

$$3N_A = L^3 \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2}{v^3} d\nu. \quad (10.18)$$

Это выражение позволяет определить максимальную частоту упругих колебаний в кристалле:

$$\nu_{\max} = \frac{v}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_A}{4\pi}}. \quad (10.19)$$

Соответственно минимальная длина волны  $\lambda_{\min}$  равна  $L \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3N_A}}$

и по порядку величины определяется расстоянием между соседними атомами в кристалле, что оправдывает предположение Дебая о конечном числе собственных типов колебаний кристалла.

Так же как и в случае электромагнитного поля, средняя энергия каждого собственного типа упругих колебаний в кристалле определяется формулой Планка. Умножив выражение (10.17) на среднюю энергию типа и интегрируя полученное произведение по всем частотам от 0 до  $\nu_{\max}$ , получим соотношение, определяющее внутреннюю энергию кристалла при температуре  $T$ :

$$E = L^3 \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2}{v^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (10.20)$$

Обозначив  $\frac{h\nu}{kT}$  через  $\alpha$ , будем иметь:

$$E = 12\pi h \frac{L^3}{v^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{\alpha_{\max}} \frac{\alpha^3}{\exp \alpha - 1} d\alpha = C_V T. \quad (10.21)$$

При низких температурах верхний предел можно считать бесконечно большим, тогда

$$E = 12\pi h \frac{L^3}{v^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^3}{\exp \alpha - 1} d\alpha.$$

Интеграл в выражении для  $E$  является табличным, его значение равно  $\frac{\pi^4}{15}$ . Используя это значение, получим:

$$E = \frac{4}{5} \pi^5 \left( \frac{L}{v} \right)^3 \frac{k^4}{h^3} T^4. \quad (10.22)$$

Полученное выражение можно упростить, введя параметр, называемый *температурой Дебая*:

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}. \quad (10.23)$$

Тогда

$$E = \frac{3\pi^4}{5} N_A k T^4 \theta_D^{-3}.$$

Дифференцируя  $E$  по  $T$ , получим:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N_A k \left( \frac{T}{\theta} \right)^3, \quad (10.24)$$



**Дебай Петер (1884–1966)**, немецко-американский физик. В 1912 г. рассчитал спектр собственных частот для диэлектрического кристалла, установил, что теплоемкость кристалла пропорциональна третьей степени температуры (закон теплоемкости Дебая). Предложил метод исследования поликристаллических тел с использованием дифракции рентгеновских лучей (метод Дебая–Шерера).

т.е. теплоемкость при низких температурах в одноатомном кристалле изменяется пропорционально  $T^3$ .

При высоких температурах, определяемых неравенством  $T \gg \theta_D$ , множитель  $\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$  стремится к  $kT$  и [см. соотношение

(10.20)] дает:

$$E = L^3 \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2}{\nu^3} kT d\nu = \frac{L^3}{\nu^3} 4\pi\nu_{\max}^3 T.$$

Учитывая выражение (10.19), получаем:

$$E = 3kN_A T = 3RT,$$

и теплоемкость при высоких температурах  $T \gg \theta_D$  равняется:

$$C_V = 3R.$$

На рис. 10.17 приведены графики температурной зависимости теплоемкости для двух металлов. Сплошная линия построена в соответствии с дебаевской формулой для теплоемкости, кружками и точками отмечены экспериментально измеренные значения для теплоемкости. Из рисунка видно хорошее соответствие эксперимента с теорией.

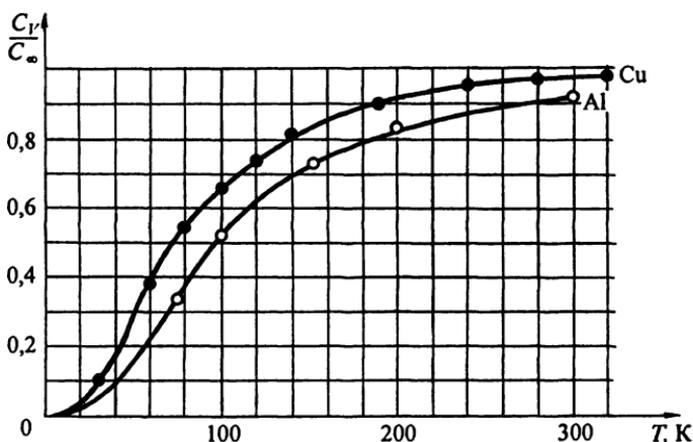


Рис. 10.17

В табл. 10.2 приведены значения дебаевской температуры для некоторых кристаллов.

Вещество	Hg	Pb	Au	Ag	Zn	Ge	Al	Si	Be	C
$\theta_D$ , К	60	94,5	165	225	308	366	418	658	1160	2000

Из таблицы 10.2 становится ясным, что отклонения от закона Дюлонга и Пти для алмаза и бериллия вызваны тем, что для этих веществ дебаевская температура относительно высока.

Главным результатом теории Дебая следует считать объяснение температурной зависимости теплоемкости диэлектрических кристаллов вблизи абсолютного нуля.

Как и предыдущие теории, теория Дебая не ставит себе задачу выяснения причин отсутствия вклада электронов проводимости в теплоемкость металлов; объяснение этой особенности будет дано в § 11.1.

### 10.11. Понятие о фононах. Теплопроводность диэлектрических кристаллов

Представление об упругих колебаниях в кристалле как о колебаниях определенного числа осцилляторов позволяет ввести понятие о квантах энергии поля упругих колебаний – *фононах*. Осцилляторы могут пребывать только в определенных энергетических состояниях, энергия которых кратна величине  $h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота колебаний осциллятора. Рассматривая возбужденное состояние типа с энергией  $n h \nu$ , можно говорить, что в этом состоянии находится  $n$  квазичастиц – фононов с энергией  $h\nu$  и импульсом  $h\vec{k}$ , где  $\vec{k}$  – волновой вектор волны, соответствующей осциллятору. При таком рассмотрении энергию колебаний атомов кристалла можно представить как сумму энергий отдельных фононов, а кристалл можно считать резервуаром, наполненным своеобразным газом невзаимодействующих частиц – фононным газом.

Основное отличие фононов от «настоящих» частиц в том, что они могут существовать только внутри кристалла. Фононы не могут существовать в вакууме, как, например, фотоны, электроны или другие частицы. Но там, где они существуют, они ведут себя как «настоящие» частицы, подчиняясь основным законам сохранения, проявляя специфические свойства квантовых частиц с целым спином (бозонов), перенося в пространстве кристалла импульс и энергию.

Последнее обстоятельство можно использовать для объяснения явления теплопроводности в диэлектрических кристаллах.

Считая, что кристалл содержит фононный газ, можно рассматривать явление теплопроводности как явление переноса энергии отдельными фонанами. Ранее мы показали, что теплопроводность для идеального газа определяется соотношением

$$K = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} c_V \rho, \quad (10.26)$$

где  $c_V$  – удельная теплоемкость,  $\rho$  – плотность,  $\bar{v}$  – средняя скорость беспорядочного движения,  $\bar{\lambda}$  – средняя длина свободного пробега.

Подставив в выражение (10.26) значения, характерные для фононного газа, получим:

$$R = \frac{1}{3} \bar{\lambda}_\phi \bar{v}_\phi c_V \rho, \quad (10.27)$$

где  $c_V = \frac{C_V}{M}$  [ $C_V$  определяется выражением (10.21)],  $M$  – молярная масса,  $\bar{\lambda}_\phi$  – средняя длина свободного пробега фононов, вычисление которой представляет сложную задачу,  $\bar{v}_\phi$  – средняя скорость фононов.

Скорость фононов  $\bar{v}_\phi$  – это скорость звука, т.е. скорость упругих волн в кристалле. Если иметь экспериментальные значения  $K$ ,  $c_V$  и  $\bar{v}_\phi$  для кристаллов, то можно найти длину свободного пробега фононов. Так, для кварца и поваренной соли при температуре 273 К  $\bar{\lambda}_\phi$  составляет соответственно  $4 \cdot 10^{-9}$  и  $2,3 \cdot 10^{-9}$  м, а при температуре 83 К –  $5,46 \cdot 10^{-8}$  и  $10^{-9}$  м.

Расчетные данные более или менее удовлетворительно отвечают опыту; теплопроводность кристаллов на два-три порядка превышает теплопроводность газов.

Заслуживает внимания замечательный опытный факт: теплопроводность металлических кристаллов на два-три порядка превышает теплопроводность диэлектрических (при температурах порядка 300 К). Это вызвано тем, что теплопроводность в металлах осуществляется в основном свободными электронами.

## Глава 11\*

# ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

### 11.1. Теплоемкость металлических кристаллов

Представления, рассмотренные в главе 10, успешно объясняют поведение теплоемкости и теплопроводности диэлектрических кристаллов в широком интервале температур и металлических кристаллов при сравнительно высоких температурах. Но описание этих характеристик у металлов при низких температурах невозможно в рамках принятых моделей.

Освободившиеся от атомов кристалла валентные электроны могут перемещаться в поле решетки из образовавшихся ионов. Если к свободным электронам применить классические представления, то они должны давать вклад в теплоемкость металлического кристалла  $\frac{3}{2}kN$ , где  $N$  – число свободных электронов (электронов проводимости) на 1 моль кристалла (для одновалентных металлов – постоянная Авогадро). Поэтому в области температур, где решетка дает вклад в теплоемкость  $3R$ , молярная теплоемкость металла должна быть равна:

$$C_V = 3R + \frac{3}{2}R = \frac{9}{2}R. \quad (11.1)$$

В действительности теплоемкость металлов при температурах выше дебаевской очень мало отличается от теплоемкости диэлектриков. При температурах ниже дебаевской теплоемкость металлов изменяется по закону:

$$C_V = \alpha T^3 + \gamma T \quad (11.2)$$

( $\alpha$  и  $\gamma$  – константы), который можно рассматривать как отражение того, что теплоемкость является суммой теплоемкости решетки и теплоемкости электронного газа.

Экспериментальные исследования  $C_V$  при низких температурах позволяют из опыта определить значения  $\alpha$  и  $\gamma$ . На рис. 11.1 приведена экспериментальная зависимость  $\frac{C_V}{T}$  от  $T^2$ .

Точка пересечения продолжения графика с осью ординат позволяет определить  $\gamma$  для исследуемого металла, а наклон прямой – параметр  $\alpha$ .

При сверхнизких температурах теплоемкость металла определяется второй (электронной) компонентой и  $C_V$  линейно зависит от температуры. Для объяснения такого поведения теплоемкости металлов при сверхнизких температурах необходимо определить, как изменяется с температурой энергия электронного газа.

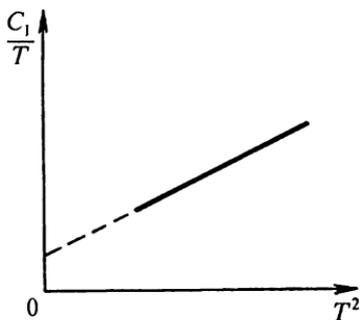


Рис. 11.1

Электроны в металле движутся подобно частицам внутри потенциального ящика, размеры которого определяются размерами кристалла. Как было показано в § 2.6, импульс и энергия таких частиц могут принимать дискретные значения, определяемые выражениями (2.30) и (2.31). Число энергетических состояний  $\Phi$  в диапазоне энергий от нуля до  $E$  можно найти из (2.34). Оценочное выражение (2.34) можно уточнить, если использовать для нахождения  $\Phi$  метод подсчета числа состояний, который мы применили при рассмотрении электромагнитного поля и поля упругих волн. Проводя рассуждения, подобные сделанным в § 4.2, получим с учетом спина электрона, что число состояний, для которых импульс электрона не превышает некоторого значения  $p = \frac{h}{\lambda}$ , определяется выражением

$$\Phi = \frac{2}{8} \frac{4}{3} \pi \left( \frac{2L}{h} p \right)^3, \quad (11.3)$$

где  $\lambda$  – длина волны де Бройля,  $L$  – ребро куба, занятого 1 моль металла,  $h$  – постоянная Планка.

Имея в виду соотношение (2.30), можно выразить  $\Phi$  через главное квантовое число  $n$ :

$$\Phi = \frac{\pi}{3} n^3. \quad (11.4)$$

Теперь мы подходим к важнейшему моменту рассуждений: согласно принципу Паули, электроны проводимости (их число  $N = n_0 L^3$ , где  $n_0$  – концентрация), образующие систему, должны обладать различными энергиями. Поэтому при  $T = 0$  они займут

$$\Phi = N = n_0 L^3 \quad (11.5)$$

квантовых состояний, начиная от состояния с наименьшей энергией. Отсюда можно найти квантовое число  $n_F$ , соответствующее максимальному импульсу и максимальной энергии (при абсолютном нуле). Из (11.4) получим:

$$n_F = L \left( \frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3}.$$

Воспользовавшись выражением (2.31), найдем энергию, соответствующую  $n_F$  при  $T = 0$ :

$$E_F = \frac{\hbar^2 n_F^2}{8L^2 m}. \quad (11.6)$$

Из (11.6) можно оценить значение  $E_F$  для металлов. Оценка дает примерно 5 эВ, т.е. даже при абсолютном нуле электроны внутри металла занимают состояния, соответствующие значительной энергии. Уровень энергии (и значение энергии) с максимально возможными  $n_F$  при температуре абсолютного нуля называется *уровнем Ферми* (и *энергией Ферми*) по имени известного итальянского физика Э.Ферми. Эквивалентная температура и скорость определяемые равенствами  $T_F = \frac{1}{k} E_F$  и  $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$ , называются *темпера-*



**Ферми Энрико (1901–1954)**, итальянский физик. Один из создателей квантовой электродинамики. Создал теорию бета-распада. Впервые осуществил управляемую ядерную реакцию деления урана. Построил первый ядерный реактор. Разработал статистику частиц с полуцелым спином (статистика Ферми–Дирака). В 1934 г. за исследование в области искусственной радиоактивности удостоен Нобелевской премии. Известен работами в области физики высоких энергий.

турой Ферми и фермиевой скоростью. Температура Ферми для металлов составляет величину порядка десятков тысяч кельвин, а фермиевая скорость – порядка миллионов метров в секунду. В табл. 11.1 приведены значения энергий Ферми, температур Ферми и фермиевых скоростей для ряда распространенных металлов.

Таблица 11.1

Металл	$E_F$ , эВ	$T_F$ , К	$v_F \cdot 10^{-6}$ , м/с	Металл	$E_F$ , эВ	$T_F$ , К	$v_F \cdot 10^{-6}$ , м/с
Li	4,42	55000	1,31	Cs	1,58	17000	0,75
Na	3,12	37000	1,07	Cu	7,04	82000	1,58
K	2,14	24000	0,85	Ag	5,51	64000	1,40
Pb	1,82	21000	0,80	Au	5,51	64000	1,40

Неожиданно высокие значения энергии, которые имеют электроны при абсолютном нуле, и объясняют те особенности в поведении теплоемкости электронного газа, наблюдаемые в эксперименте. При нагревании металла тепловому возбуждению могут подвергнуться лишь те электроны, энергия которых отличается от энергии Ферми приблизительно на  $kT$ . Пока температура металла мала по сравнению с температурой Ферми  $T_F$  (т.е. практически до плавления металла), число таких электронов  $N_1$  приблизительно равно:

$$N_1 \approx N_0 \frac{kT}{E_F} \approx N_0 \frac{T_F}{E_F}. \quad (11.7)$$

Каждый из возбужденных электронов приобретает дополнительную энергию порядка  $kT$ . Следовательно, полная дополнительная энергия электронов при нагревании металла до температуры  $T$  равна:

$$E = N_0 k \frac{T^2}{T_F} \approx R \frac{T^2}{T_F}. \quad (11.8)$$

Отсюда для электронной части молярной теплоемкости имеем:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{2R}{T_F} T, \quad (11.9)$$

т.е.  $C_V$  пропорциональна  $T$ . При комнатной температуре  $C_V$  меньше  $3/2R$  на два-три порядка, что и объясняет отсутствие

вклада электронного газа в теплоемкость металлов в этом случае. Электронная теплоемкость не проявляется заметно и при повышении температуры, так как у большинства металлов температура, отвечающая энергии Ферми, гораздо выше температуры плавления металла. Но при низких температурах ( $T < 1$  К), когда часть теплоемкости, обусловленная колебаниями решетки, резко уменьшается, изменяясь пропорционально  $T^3$ , вклад электрона в теплоемкость становится определяющим, и вблизи абсолютного нуля теплоемкость металла пропорциональна температуре.

## 11.2. Электропроводность и теплопроводность металлов. Закон Видемана–Франца

В предыдущем параграфе было показано, что классические представления о свободных электронах не смогли объяснить поведение теплоемкости металлов при изменении температуры; в то же время электронная теория, основанная на этих представлениях, в основном объяснила явления электропроводности металлов. Напомним важнейшее положение этой теории, разработанной Друде и Лоренцем (см. «Электродинамику», § 3.6).

Пусть в единице объема имеется  $n$  свободных электронов (заряд  $-e$ , масса  $-m$ ), беспорядочно движущихся в металле (в отсутствие электрического поля) со средней тепловой скоростью  $\bar{u}$ . В электрическом поле с напряженностью  $\vec{E}$  электроны дрейфуют, приобретая направленную (против  $\vec{E}$ ) скорость  $\vec{v}$ . Взаимодействием между электронами пренебрегают и рассматривают их совокупность как идеальный газ. Взаимодействуя с ионами решетки металла, электроны при каждом взаимодействии теряют эту направленную скорость (иначе сила тока непрерывно увеличивалась бы со временем). Если средняя длина свободного пробега электронов есть  $\lambda$ , то среднее время между последовательными соударениями равна:

$$\tau = \frac{\lambda}{u}. \quad (11.10)$$

Здесь не учитывается прирост скорости  $\vec{v}$ , так как из-за незначительности напряженности поля в металле и малости времени  $\tau$  всегда получается  $v \ll u$ .

За время  $\tau$  электрон приобретает импульс  $m\vec{v}$ . В соответствии со вторым законом механики

$$eE\tau = mv.$$

Поэтому плотность тока равна:

$$j = nev = n \frac{e^2 \lambda}{m u} E = \gamma E. \quad (11.11)$$

Но это и есть **закон Ома**, так как множитель перед  $E$  не зависит от напряженности поля; очевидно, он определяет удельную проводимость металла:

$$\gamma = n \frac{e^2 \lambda}{m u}. \quad (11.12)$$

Для некоторых вопросов полезно ввести понятие подвижности  $\mu$  (скорости носителя заряда в единичном поле). Как видно из (11.12), удельная проводимость связана с подвижностью соотношением

$$\gamma = ne\mu,$$

откуда

$$\mu = \frac{e \lambda}{m u}.$$

Подвижность характеризует свойства носителя заряда в кристалле, но не зависит от концентрации носителей. При движении электрона с упорядоченной скоростью  $\bar{v}$  в течение времени  $t$  электрическое поле совершает работу:

$$A = Fvt = eEvt.$$

Так как за 1 с электрон испытывает  $1/t$  соударений с решеткой, то (при концентрации электронов  $n$ ) мощность, затрачиваемая полем на их ускорение и отдаваемая решетке при взаимодействии электронов с решеткой, равняется:

$$P = enEv = \gamma E^2.$$

Но это есть **закон Джоуля–Ленца**. Таким образом, оба важнейших закона тока Друде получил. Но при количественной оценке результатов возникли неясности. Друде принимал значение  $n$  равным концентрации атомов, а среднюю скорость теплового движения электронов вычислял, уподобляя их молекулам идеального газа. Первое предположение вполне разумно (ведь решетка металлического кристалла образована положительными ионами), второе же произвольно. Сравнение теории с опытом приводит к необъяснимо большому длинам свободного пробега (тысячи меж-

атомных расстояний) и к температурной зависимости удельной проводимости, не соответствующей опыту (получалось:  $\gamma \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$ , а опыт для чистых металлов при не слишком малых температурах давал иной результат:  $\gamma \sim \frac{1}{T}$ ).

Прилагая теорию электронного газа к явлению теплопроводности, можно получить для теплопроводности  $K$  такое же выражение, какое было получено при изучении явлений переноса в идеальном газе:

$$K = \frac{1}{3} u \lambda \frac{C_V}{V}, \quad (11.14)$$

где  $V$  – молярный объем,  $C_V$  – молярная теплоемкость (см. § 5.5).

Сравнивая (11.12) и (11.14), получаем закон, экспериментально установленный Видеманом и Францем:

$$\frac{K}{\gamma} \sim \left( \frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (11.15)$$

Этот закон хорошо оправдывается при не слишком низких температурах.

### 11.3. Понятие о зонной теории твердого тела

Модель свободных электронов, описывающая с классических позиций явления электропроводности и теплопроводности, оказывается беспомощной при объяснении многих явлений, связанных с электрическими, оптическими и магнитными свойствами кристаллов. Прежде всего остается непонятным, почему одни кристаллы – хорошие проводники электрического тока, другие – изоляторы, третьи занимают промежуточное положение, являются полупроводниками. Многие выводы электронной теории о значениях тех или иных характеристик кристаллов, об их функциональной зависимости от температуры не совпадают с опытными данными.

Учет квантовых свойств электронов в кристаллах позволил разработать так называемую зонную теорию твердых тел; в ее рамках были найдены ответы на многие вопросы, поставленные экспериментом.

Из-за дальнего порядка электроны движутся в кристаллах в электрическом поле, потенциал которого является периодической

функцией пространственных координат. Движение электрона в поле с периодически изменяющимся потенциалом с точки зрения квантовой механики приводит к двум важным следствиям. Во-первых, изменяется энергетический спектр состояний электрона по сравнению со случаем его движения в ограниченной полости с постоянным потенциалом внутри полости; во-вторых, появляются зоны запрещенных энергий для электрона. Таким образом, множество энергетических состояний электронов представляется зонами разрешенных энергий, разделенными энергетическими щелями – запрещенными для электрона интервалами энергий.

Происхождение энергетических зон и щелей можно представить себе как результат расщепления дискретных атомных уровней вследствие взаимодействия атомов в кристаллической решетке: подчинение электронов принципу Паули приводит к невозможности одинаковых энергетических состояний электронов у взаимодействующих между собой атомов. На рис. 11.2 представлена схема, поясняющая уширение уровней атомов в результате их расщепления при сближении атомов на расстояние  $d$ . При уменьшении расстояния между атомами до равновесного взаимодействия между атомами приводит к расщеплению уровней энергии атома в целую зону энергетических подуровней. При числе атомов  $N = 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> каждый уровень расщепляется на  $N$  подуровней. Так как ширина отдельной зоны не превышает нескольких электронвольт, то расстояние между соседними подуровнями в 1 моль кристалла – порядка  $10^{-23}$  эВ. Поэтому внутри зоны можно говорить о квазинепрерывном спектре энергетических состояний электрона, так как при любых температурах энергия теплового движения ( $kT$ ) на много порядков превышает разность энергий между соседними подуровнями.

Слабо расщепляющиеся нижние уровни, соответствующие внутренним электронным оболочкам атомов, не перекрывают друг друга и все дозволенные уровни энергии заняты имеющимися электронами. Но в зонах, соответствующих внешним электронам, число дозволенных уровней энергии может превышать число занятых, если соответствующий энергетический слой в атоме не заполнен электронами. Кроме того, как видно из рис. 11.2, сильно расщепляющиеся зоны могут перекрываться, и тогда в объединенной зоне также могут быть свободные энергетические состояния. Наличие свободных состояний является условием, необходимым для осуществления электропроводности. Действительно, в целиком заполненной зоне электроны не могут изменять своего энергетического состояния под действием электрического поля (принцип Паули!); в зоне с имеющимися свободными состояниями электрон под действием поля может изменить свою энергию.

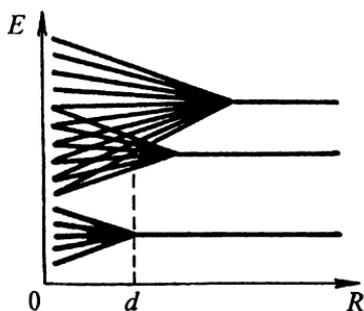


Рис. 11.2

В зависимости от природы частиц, образующих кристалл, реализуются следующие возможности:

1. Верхняя энергетическая зона (валентная) занята полностью, следующая (зона проводимости) совершенно пуста: расстояние  $\Delta E$  на энергетической диаграмме между зонами (область запрещенных энергий) велико — до  $eU = 10$  эВ, или  $10^5$  К (напомним, что  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = T \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ , так что  $1 \text{ эВ}$  соответствует приблизительно  $10^4$  К).

Пусть энергия Ферми совпадает с «потолком» валентной зоны (т.е. с ее максимальным значением энергии). При этом для перехода в зону проводимости при нагревании кристалла электрон должен получить дополнительную энергию порядка  $eU$ . Вероятность этого определяется величиной

$$\exp\left(-\frac{eU}{kT}\right); \quad (11.16)$$

так, при  $eU = 5$  эВ и  $T = 800$  К получается:

$$\exp\left(-\frac{5 \cdot 10^4}{800}\right) = \exp(-63) = 10^{-27},$$

и даже при громадной концентрации электронов в твердых телах ( $n \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$ ) в зоне проводимости получится концентрация, не превышающая

$$n_1 = 10^2 \text{ м}^{-3},$$

что, конечно, не приведет к измеряемому значению удельной проводимости.

Такое вещество является диэлектриком с низкими теплопроводностью и проводимостью. Действительно, электроны заполненной валентной зоны не могут увеличить свою энергию, если ее прирост меньше ширины запрещенной зоны. Следовательно, они не могут участвовать и в создании тока, так как для того, чтобы изменить их энергетическое состояние, им нужно сообщить энергию порядка нескольких электронвольт, т.е. создать в веществе очень сильное электрическое поле. Но при росте напряженности внешнего поля за счет дефектов решетки произойдет ее местное разрушение — электрический пробой, сопровождающийся необра-

тимыми изменениями. Так, повышая напряженность поля в слое бумаги или картона, мы получим пробой, в результате которого образуется более или менее заметное отверстие со слегка обгорелыми краями.

2. Если зона проводимости заполнена частично (например, наполовину), то энергия Ферми попадает в среднюю часть этой зоны. Когда расстояние между зоной проводимости и ниже лежащей валентной зоной не слишком мало ( $\approx 1$  эВ), вещество обладает свойствами проводника. Именно при действии произвольно малого электрического поля электроны зоны проводимости могут изменять свои энергетические состояния, т.е. участвовать в создании тока; это имеет место в металлах. Число электронов при нагревании металла практически не меняется, так как для перехода из валентной зоны требуется большая энергия, соответствующая высокой температуре. Квантовомеханические расчеты показывают, что число таких свободных электронов (их также называют электронами проводимости) близко к числу атомов кристалла, т.е. велико. Поэтому проводимость металла велика.

Но каков же механизм взаимодействия электронов проводимости с решеткой кристалла? Если бы кристалл был идеальным, то электроны дрейфовали бы в периодически повторяющемся в пространстве электрическом поле без потери энергии. В самом деле, зависимость потенциальной энергии от положения электрона характеризовалась бы в этом случае кривой, приведенной на рис. 11.3, где кружки обозначают ионы решетки. Следовательно, электрон должен был бы периодически накапливать энергию, а затем ее терять, и в среднем решетка ничего бы не получала. Но тогда сила тока должна непрерывно расти со временем, так как работа сил внешнего поля увеличивает энергию электрона. В действительности происходит рассеяние энергии электрона на случайных колебаниях и дефектах решетки. Эти соображения подкрепляются и тем фактом, что загрязнения (примеси) всегда ухудшают электропроводность металла. Если эти дефекты не слишком многочисленны, то эффективная длина свободного пробега электрона окажется много больше межатомных расстояний. Основную роль играют неоднородности, обусловленные несинхронными тепловыми колебаниями ионов решетки. Так как колебания решетки усиливаются при ее нагреве, то проводимость должна уменьшаться при повышении температуры металла, что и наблюдается в действительности. При наличии примесей эти «тепловые» неоднородности могут играть меньшую роль, чем загрязнения. Поэтому в принципе возможно создание сплавов (загрязненных металлов) с очень малой температурной зависимостью удельной проводимости. Такие сплавы были созданы еще в XIX в. Так, если у чистой меди темпе-

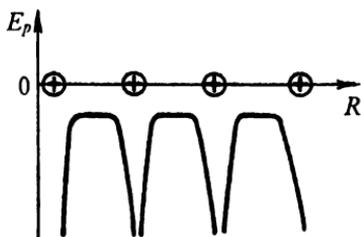


Рис. 11.3

ратурный коэффициент сопротивления при комнатной температуре равен  $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , то у сплава, применяющегося для изготовления эталонов сопротивления, называемого константаном (60% Cu + 40% Ni), этот коэффициент равен всего  $4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Так как в выражении для удельной проводимости (11.12)  $n$  и  $v$  почти не зависят от температуры (мы совсем не

учитывали этой малой зависимости), то влияние температуры сказывается только на длине свободного пробега. Если металл достаточно чист, тепловые колебания решетки служат основным фактором, определяющим поглощение энергии тока. Но средняя амплитуда колебаний частиц решетки не превышает сотых долей межатомных расстояний. Поэтому средний квадрат амплитуды составит не более  $10^{-3}$  сечения рассеяния самой частицы, т.е. примерно  $10^{-24} \text{ м}^2$ . Так как в рассеянии участвуют все атомы решетки (примерно  $10^{18}$  частиц/ $\text{м}^2$ ), то длина свободного пробега, обратно пропорциональная сечению рассеяния, составит примерно  $10^6 \text{ м}$ , что отвечает опытными данным. Кроме того, так как средний квадрат амплитуды пропорционален температуре кристалла, то удельная проводимость чистого металла должна быть обратно пропорциональна температуре, что хорошо выполняется при высоких температурах. При низких температурах основную роль начинает играть рассеяние на загрязнениях, и удельная проводимость мало меняется с температурой.

Таким образом, особенности электропроводности металлов получают удовлетворительное объяснение. Закон Видемана–Франца вполне объясним с квантовомеханической точки зрения, причем выясняется, что при низких температурах он должен нарушаться, что и наблюдается в действительности.

3. Наконец, возможен случай, когда (при  $T = 0$ ) валентная зона полностью заселена, а в зоне проводимости электроны отсутствуют, но энергетическое расстояние между зонами мало, например меньше 1 эВ. Такое вещество, называемое полупроводником, при абсолютном нуле является диэлектриком, но при нагревании возможен переход электронов в зону проводимости за счет повышения их энергии. Тогда следует ожидать возрастания проводимости при нагревании, что подтверждается опытом. Кроме того, так как при переходе электрона в зону проводимости в валентной зоне образуется вакансия – дырка, то при создании в полупроводнике внешнего электрического поля один из валентных электронов с меньшей энергией может заполнить ее, оставив новую ва-

кансию, которая в свою очередь будет заполняться менее энергичным электроном, и т. д. Этот процесс можно описать как движение дырки в направлении, обратном движению электронов. При расчете электрических свойств кристалла (это относится и к проводникам, и к полупроводникам) в уравнения входит не реальная масса электрона  $m$ , а некоторая «эффективная масса»  $m_0$ , причем ее значение зависит от энергетического состояния частицы; поэтому для массы электрона и дырки получаются различные значения. Для большинства распространенных в технике проводников (в частности, для меди) отношение  $m/m_0$  очень близко к единице, поэтому мы и не учитывали до сих пор эффективной массы.

В полупроводниках масса дырки обычно превышает массу электрона, а потому разумно использовать представление о дырочной проводимости.

У идеально чистого полупроводника энергия Ферми лежит посередине запрещенной зоны ( $T = 0$ ) и смещается к нижнему краю зоны проводимости при повышении температуры. При ширине запрещенной зоны 0,75 эВ (германий) и комнатной температуре доля электронов, перешедших в зону проводимости, пропорциональна величине

$$\exp\left(-\frac{0,75 \cdot 10^4}{2 \cdot 300}\right) = \exp(-12,5) \approx 10^{-5}, \quad (11.17)$$

что при громадном общем числе валентных электронов дает уже ощутимую, хотя и малую, проводимость. Одновременно возникает такое же число дырок, еще увеличивающих проводимость. Однако подвижность дырок меньше, чем электронов, поэтому присутствие дырок увеличивает проводимость, но не удваивает ее; так, при комнатной температуре подвижность дырок в германии почти вдвое меньше подвижности электронов.

#### 11.4. Собственная и примесная проводимость полупроводников

Рассмотренная суммарная проводимость полупроводников за счет электронов и дырок называется *собственной*. Она относительно невелика при малых  $T$  и очень быстро увеличивается при росте температуры, что следует из выражения (11.16). Конечно, процесс теплового переброса электронов в зону проводимости и сопровождающий его процесс возникновения дырок – динамические процессы; параллельно с ними идут обратные процессы – возвращение электронов в валентную зону и исчезновение дырок.

Возбуждение электронно-дырочных пар и их рекомбинация характеризуются временами жизни  $\tau_p$  (дырки) и  $\tau_n$  (электроны), причем эти времена не равны друг другу и составляют обычно  $10^{-4} \dots 10^{-2}$  с, а в  $p$ - $n$ -переходах – до  $10^{-7} \dots 10^{-8}$  с. При постоянной температуре довольно быстро устанавливается некоторая равновесная концентрация носителей – о ней-то и шла речь выше.

В действительности идеально чистых кристаллов не бывает, но собственная проводимость должна учитываться и у кристаллов, имеющих те или иные примеси. Получаемые в настоящее время кристаллические полупроводники отличаются исключительной чистотой. Промышленные материалы (германий) имеют концентрацию примесей не более одного атома примеси на  $10^{11}$  атомов германия; в лабораторных условиях достигнута еще более высокая степень чистоты – 1 атом примеси на  $10^{13}$  атомов вещества.

Примеси, как и всякие дефекты, могут очень сильно изменять свойства полупроводников. Поясним это на примере германия, представляющем практический интерес.

Германий ( $Z = 32$ ,  $A_r = 72,6$ ) принадлежит к четвертой группе системы Менделеева. При образовании решетки каждый атом германия связывается с четырьмя соседними атомами, что схематически показано на рис. 11.4. При абсолютном нуле германий – диэлектрик; при его нагревании возможен разрыв некоторых связей, что вызывает собственную проводимость. Она заметна уже при комнатной температуре, что отмечалось в предыдущем параграфе.

Теперь допустим, что один из атомов германия заменен примесным атомом, например бором В ( $Z = 5$ ,  $A_r = 10,8$ ). Бор принадлежит к третьей группе, и в наружном слое его электронной оболочки находится три электрона. Поэтому связь атома бора с атомами германия будет несколько ослаблена. Нехватка электро-

на может трактоваться как присутствие дырки. При тепловых колебаниях вполне возможен переход одного из соседних электронов на место дырки, что приведет к изменению положения последней. В электрическом поле внешнего происхождения дырка будет двигаться упорядоченно, создавая дополнительную к собственной *примесную* проводимость. Энергетический уровень такой примеси лежит в зоне запрещенных состояний для основных атомов и находится несколько выше верхнего края валентной зоны; из-за этого ширина запрещенной зоны энергий уменьшается на величину  $\Delta E_a = eU_a$ . Бла-

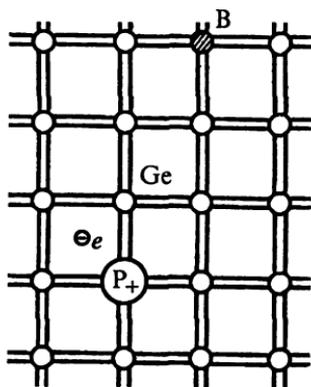


Рис. 11.4

годаря малому значению  $\Delta E_a \ll \Delta E$  атомы примеси дадут заметный вклад в проводимость уже при комнатной (или даже более низкой) температуре. Примеси подобного рода называются *акцепторными*.

Добавочные носители заряда, созданные примесью, определяют тип проводимости, присущий данному примесному полупроводнику. В рассмотренном случае проводник приобретает дырочную проводимость и называется проводником *p*-типа (положительно заряженные носители).

Если же примесный атом принадлежит, например, к пятой группе (фосфор P,  $Z = 15$ ,  $A_r = 31$ ), то один из пяти валентных электронов окажется лишним и создаст дополнительную электронную проводимость. При этом энергетический уровень примеси расположится немного ниже нижнего края зоны проводимости, так что ширина запрещенной полосы энергий  $\Delta E_d$  будет много меньше  $\Delta E$ . Тогда и эти примесные атомы дадут заметный вклад в проводимость уже при низких температурах. Такая примесь называется *донорной*. В этом случае проводимость является электронной и полупроводник называется полупроводником *n*-типа (отрицательно заряженные носители).

Практически оказывается, что примесная проводимость при комнатных температурах значительно превышает собственную; кроме того, ею легко управлять, изменяя концентрацию примеси.

Конечно, замечание о динамическом характере процесса образования носителей относится и к примесным полупроводникам.

В общем случае проводимость складывается из собственной и примесной:

$$\gamma = \gamma_{\text{соб}} + \gamma_{\text{пр}}.$$

Температурная зависимость у них различна: при низких температурах решающую роль играют примеси. При высоких же, когда атомы примеси практически все уже участвуют в создании проводимости, увеличение проводимости может идти главным образом за счет роста собственной проводимости.

Из сказанного выше очевидно, что проводимость полупроводников может варьироваться в очень широких пределах, что открывает богатые возможности использования полупроводников на практике. Приборы, использующие температурную зависимость сопротивления полупроводников, называются *терморезисторами*.

Температурная зависимость сопротивления может быть представлена в виде:

$$R = B \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right).$$

Особенностью терморезистора является его вольт-амперная характеристика при неизменной внешней температуре. При слабых токах нагрев полупроводников незаметен и сила тока пропорциональна напряжению, т.е. характеристика линейна. Но при увеличении силы тока полупроводник нагревается, поэтому его сопротивление уменьшается и характеристика становится нелинейной. Это дает возможность конструирования различных реле и других управляющих устройств. Температурная же зависимость сопротивления при слабых токах, когда температура прибора не отличается заметно от внешней, позволяет создать чувствительные электротермометры. Действительно, температурный коэффициент сопротивления

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \sim \frac{1}{T^2}$$

оказывается обратно пропорциональным второй степени температуры, т.е. меняется сильнее, чем у чистых металлов, которые также применяются в качестве термометров сопротивления (для измерения высоких температур).

## 11.5. Контактные явления в металлах

Большой интерес представляют явления, происходящие на границе металла или полупроводника с иным телом. Такие явления (контактные) получают полное объяснение на языке зонной теории. Ниже рассмотрены наиболее важные из этих эффектов.

1. Электроны проводимости, имея возможность двигаться внутри кристалла, не способны выйти за его пределы, так как они связаны с решеткой. Для их выхода наружу им необходимо сообщить некоторую дополнительную энергию, называемую *работой выхода*. Конечно, она различна для электронов, обладающих разными энергиями. Принято считать, что работа выхода характеризует электроны, обладающие энергией, равной энергии Ферми  $E_F$ ; для них работа выхода является наименьшей. Следует указать, что она сильно зависит от состояния поверхности металла, особенно легко подверженной воздействиям (загрязнениям, окислению и пр.).

При абсолютном нуле электроны не способны покинуть металл. Но при его нагревании часть электронов приобретает добавочную энергию и покидает металл – такова природа термоэлектронной эмиссии (см. «Электродинамику», § 3.5).

Обычно работа выхода составляет несколько электронвольт. Так, у вольфрама работа выхода равна:  $A = 4,5$  эВ. При нагревании вольфрамового катода до  $T = 2500$  К вероятность выхода элек-

трона, определенная множителем  $\exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$ , оказывается приблизительно равной  $10^{-3}$ , что при концентрации электронов порядка  $10^{29} \text{ м}^{-3}$  дает выход порядка  $10^{21}$  электронов в секунду с квадратного метра, т. е. вполне ощутимый эмиссионный ток.

2. Различные металлы характеризуются различными значениями работы выхода  $A$  и энергии Ферми  $E_F$ . На рис. 11.5, *а* изображены энергетические диаграммы двух металлов (*I* и *II*), граничащих с вакуумом, потенциал которого принят равным нулю. Если металлы не соприкасаются, то обмена электронами между ними нет, так как при комнатной температуре вероятность выхода электрона в вакуум практически равна нулю; отсутствует и электростатическое поле между ними. При соприкосновении металлов (например, при их спае) возникает обмен электронами, причем часть из них переходит из металла *I* (с большей энергией Ферми) в металл *II*. Обмен продолжается до тех пор, пока энергии Ферми обоих металлов не сравняются (время установления равновесия составляет  $10^{-15} \dots 10^{-16}$  с).

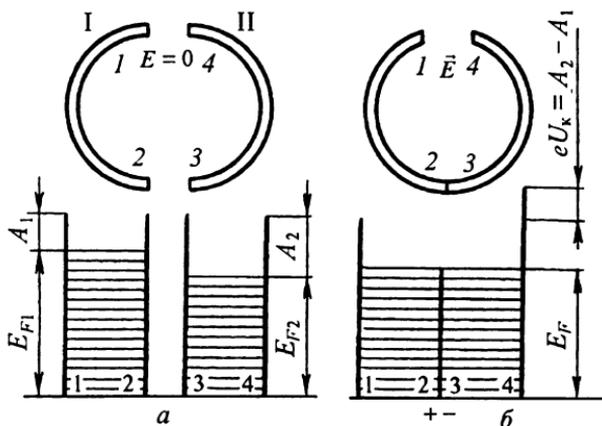


Рис. 11.5

Энергетическая диаграмма после достижения равновесия показана на рис. 11.5, *б*. На границе соприкосновения металлов образуется скачок потенциала (контактная разность потенциалов), равный:

$$U_k = \frac{A_2 - A_1}{e}.$$

Из рисунка 11.5, б видно, что потенциал металла *I* стал выше потенциала металла *II*. Очевидно, во внешнем пространстве между металлами образовалось электростатическое поле, направленное от первого металла ко второму.

Так как избыточный заряд скапливается непосредственно на границе двух металлов, т.е. в слое толщиной *h* примерно  $5 \cdot 10^{-10}$  м, то эту границу можно описать как плоский конденсатор с емкостью на единицу поверхности, равной

$$C = \epsilon_0 \frac{1}{h} = \frac{\sigma}{U_x},$$

где  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда. Например, при  $h \approx 5 \cdot 10^{-10}$  м,  $U_x = 0,3$  В, плотность заряда получается равной  $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-3}$  Кл/м<sup>2</sup> =  $3 \cdot 10^{16}$  электронов/м<sup>2</sup>, что составляет доли процента от общего числа электронов в пограничном слое, а потому не влияет на сопротивление слоя.

Однако в замкнутой металлической цепи, содержащей два (или больше) разнородных металла, общая разность потенциалов равна нулю и никакого тока в ней не создается – его появление противоречило бы закону сохранения энергии. Это обстоятельство было подмечено еще Вольтой (закон Вольта).

Проведенное рассуждение относится к случаю, когда температура всей металлической цепи одинакова.

3. Если составить электрическую цепь, содержащую спай разнородных металлов, то при нагревании одного из спаев контактная разность потенциалов в нагретом спае изменится (вследствие зависимости энергии Ферми от температуры) и возникнет термоэлектрическая ЭДС. При небольшой разности температур двух одинаковых контактов она примерно пропорциональна этой разности и составляет обычно от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  В/К.

На использовании этой ЭДС основано применение термоэлементов.

4. Если пропускать ток *I* от внешнего источника (рис. 11.6) через спай двух металлов, свободные концы которых замкнуты на гальванометр, то термо-ЭДС, измеряемая гальванометром, будет зависеть от направления тока. Этот эффект, открытый Пельтье, выражен тем сильнее, чем слабее ток. Суть явления такова: при сопротивлении *R* в нем выделяется энергия

$$W = I^2 R t$$

и спай нагревается. При этом возникает термо-ЭДС. Если она препятствует току, то на ее преодоление приходится затрачивать

работу и контакт дополнительно нагревается, что приводит к дополнительному росту ЭДС (при данном токе).

Если же термо-ЭДС способствует прохождению тока, то совершаемая ею над электронами работа осуществляется за счет выделяющейся теплоты, контакт охлаждается и термо-ЭДС падает.

Так как энергия, связанная с эффектом Пельтье, пропорциональна числу свободных электронов, т.е. силе тока, а теплота – квадрату силы тока, то эффект заметен лишь при достаточно слабых токах.

С точки зрения зонной теории термо-ЭДС обусловлена разностью уровней Ферми в месте спая. Если внешнее поле переносит электроны из металла с большей энергией Ферми в металл с меньшей энергией, то эти электроны взаимодействуют с электронами второго металла, отдавая им избыток своей энергии, т.е. дополнительно нагревают решетку. Если же внешнее поле переносит электроны из металла с меньшей энергией Ферми в металл с большей энергией, то эти электроны заимствуют энергию у электронов металла, в который они перенесены, т.е. вызывают некоторое охлаждение.

Все эти эффекты в металлах выражены очень слабо.

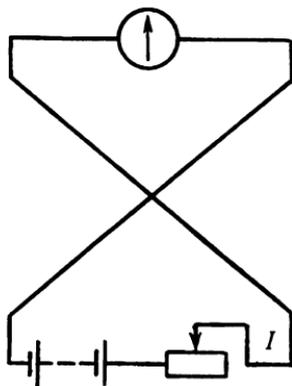


Рис. 11.6

## 11.6. Контактные явления в полупроводниках

Процессы, подобные рассмотренным выше, разыгрываются и на границе полупроводников с металлами и с другими полупроводниками, причем во многих случаях они выражены гораздо сильнее.

Особый интерес представляют явления в полупроводниках, обладающих резко выраженной  $p$ - и  $n$ -проводимостью. Рассмотрением этих явлений мы и ограничимся. Современная технология позволяет получать в кристалле полупроводника соседние области, обладающие примесной проводимостью разных знаков. Так, если в кристалл германия, содержащий примеси элемента пятой группы, сообщающего ему проводимость  $n$ -типа, вплавить индий (элемент третьей группы, имеющий гораздо меньшую температуру плавления, чем германий), то образуется раствор индия в германии, обладающий  $p$ -проводимостью. На границе раздела получается так называемый  $p$ - $n$ -переход, обладающий рядом замечательных свойств.

На рис. 11.7 показано примерное расположение зон и примесных уровней в обеих частях кристалла до их соприкосновения.

При соприкосновении обеих частей уровни Ферми должны выровняться, что достигается переходом электронов из полупроводника  $n$ -типа в полупроводник  $p$ -типа; одновременно в противоположном направлении движутся дырки. Электроны, попадая в кристалл  $p$ -типа, рекомбинируют с дырками в пределах некоторого объема, прилегающего к границе раздела. Точно так же дырки, приходящие в кристалл  $n$ -типа, рекомбинируют с его электронами. В тонком слое на границе двух полупроводниковых материалов заряд оказывается нескомпенсированным, в области контакта получается двойной электрический слой и связанное с ним электрическое поле, направленное от кристалла  $n$ -типа к кристаллу  $p$ -типа, препятствующее дальнейшему переносу основных носителей из одного кристалла в другой (рис. 11.8). Так как в этой области число свободных носителей зарядов значительно уменьшилось, то она приобретает большое сопротивление (при контакте металлов этого не происходило!).

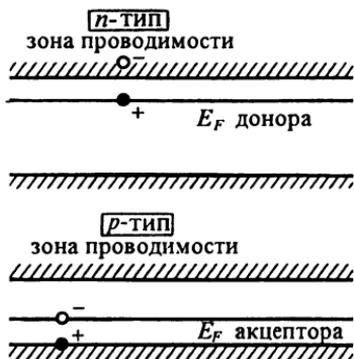


Рис. 11.7

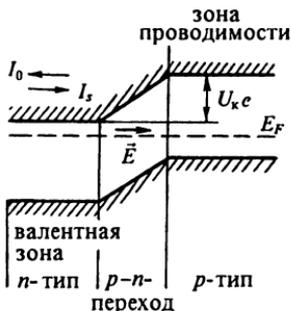


Рис. 11.8

При равновесии движение основных носителей из обеих половин кристалла почти прекращается, так как для перехода они должны преодолеть возникшую контактную разность потенциалов  $U_k$ , что при комнатной температуре доступно лишь ничтожному числу носителей. Но в каждой половине есть и неосновные носители (в кристалле  $n$ -типа это дырки, обусловленные собственной проводимостью кристалла, в кристалле  $p$ -типа – электроны, также образующиеся за счет собственной проводимости). Эти носители свободно движутся через  $p$ - $n$ -переход, так как имеющееся в нем электрическое поле не тормозит, а ускоряет их. Таким образом, получается небольшой ток неосновных носителей  $I_s$ , а также слабый ток основных носителей  $I_0$ . Эти токи имеют проти-

воположные направления и при равновесии компенсируют друг друга.

Если теперь включить кристалл с  $p$ - $n$ -переходом во внешнюю электрическую цепь, причем положительный полюс источника, питающего цепь, присоединить к области  $p$ -типа, то внешнее электрическое поле будет противоположно имеющемуся в  $p$ - $n$ -переходе. Поэтому тормозящее влияние собственного поля будет скомпенсировано и многочисленные основные носители смогут двигаться через  $p$ - $n$ -переход, т. е. по прибору потечет значительный «прямой» ток. Он будет быстро нарастать при росте внешнего напряжения.

Если же переменить полярность источника, то внешнее поле окажется сонаправленным с внутренним. Оно вызовет увеличение разности потенциалов на переходе, при этом ток  $I_0$  уменьшится, а ток  $I_c$  останется почти без изменения. Суммарный ток получается незначительным (обратный ток). Таким образом,  $p$ - $n$ -переход обладает односторонней проводимостью и может быть использован для выпрямления переменного напряжения, а также для детектирования и других нелинейных операций в радиотехнике.

Примерная вольт-амперная характеристика современного полупроводникового выпрямителя показана на рис. 11.9.

Полупроводниковые выпрямители, не требующие питания для накала нити (что необходимо для ламповых выпрямителей), более компактные и имеющие больший, чем ламповые выпрямители, КПД, широко распространены в технике. Однако они обладают еще не устраненным недостатком – хорошо работают лишь при не слишком высоких температурах.

Подобные же явления происходят и на границе полупроводника с металлом, и эта граница также обладает односторонней проводимостью и может использоваться для целей выпрямления и детектирования. В частности, таковы применяемые в радиотехнике кристаллические детекторы, представляющие собой точечный контакт металлической проволоки с полупроводниковым кристаллом, обладающий весьма малой емкостью (что важно для применения в быстропеременных электромагнитных полях).

Конечно, в полупроводниковых устройствах, режим которых очень сильно зависит от температуры, можно получить термоэлектрические эффекты. Так как влияние температуры сказывается здесь гораздо сильнее, чем в металлах, то и все эффекты выражены сильнее. Поэтому термоэлектрические полупроводниковые преобразователи обеспечивают значи-

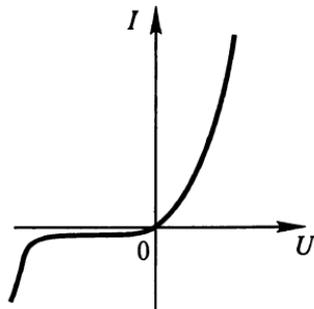


Рис. 11.9

тельные мощности при сравнительно высоком КПД преобразования. Использование эффекта Пельтье позволяет создавать полупроводниковые холодильники – ток пропускается через два спая: первый, охлаждающий благодаря эффекту Пельтье, помещен в камеру, где требуется понизить температуру; второй же спай, испытывающий дополнительное нагревание, охлаждается в окружающей атмосфере.

Дальнейшее совершенствование технологии изготовления полупроводящих границ раздела привело к созданию полупроводниковых триодов (транзисторов). Транзистор – это кристалл, в котором создано два  $p-n$ -перехода по две стороны участка, обладающего  $p$ -или  $n$ -проводимостью. Включая в две разные электрические цепи эти два перехода, объединенные электрически общей «базой», можно управлять током в одной из цепей, регулируя ток в другой цепи. Полученное устройство во многих отношениях подобно электронной лампе с сеткой, где изменение потенциала сетки позволяет управлять анодным током.

Подобные транзисторы широко применяются в радиотехнике наряду с трех- и многоэлектродными лампами.

## 11.7. Зонная теория и оптические свойства твердых тел

Зонная теория успешно объясняет многочисленные явления взаимодействия электромагнитного излучения с твердыми телами. В качестве примера рассмотрим явление собственного поглощения света полупроводниковыми материалами. Собственное поглощение в полупроводниках имеет место при облучении их светом при энергии фотонов, большей или равной ширине запрещенной зоны:

$$h\nu \geq \Delta E. \quad (11.18)$$

При этом наблюдается возрастание электропроводности материала благодаря переходу электронов из связанного состояния (в валентной зоне) в свободное (в зоне проводимости). Это явление по аналогии с внешним фотоэффектом называют *внутренним фотоэффектом*. Если электрон, поглотив фотон, переходит в зону проводимости, то в валентной зоне полупроводника появляется дырка. В этом случае говорят о генерации светом электронно-дырочных пар в полупроводнике.

Характерная особенность внутреннего фотоэффекта – наличие «красной границы» – естественно объясняется энергетическим соотношением (11.18). Для полупроводников «красная граница» лежит обычно в видимой или ближней инфракрасной области спектра в зависимости от ширины запрещенной зоны.

Коэффициент поглощения света полупроводником резко меняется в области «красной границы» фотоэффекта. Его значение близко к нулю, пока энергия фотонов меньше ширины запрещенной зоны; затем он резко возрастает до некоторого максимального значения. Эту резкую зависимость коэффициента поглощения материала от частоты света или энергии фотонов называют *краем собственного поглощения* (рис. 11.10). Экспериментальное исследование края собственного поглощения в зависимости от частоты света и от внешних

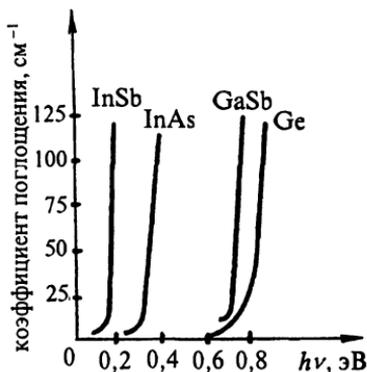


Рис. 11.10

условий позволяет установить особенности внутреннего строения полупроводниковых кристаллов, в частности определить  $\Delta E$ .

Так как при внутреннем фотоэффекте генерируются фотоносители, число которых пропорционально интенсивности света, падающего на полупроводниковый образец, это явление может быть использовано для создания детекторов света. В последние годы благодаря успехам твердотельной электроники на основе внутреннего фотоэффекта создано много типов эффективных детекторов света; к их числу относятся фоторезисторы, фотодиоды, фототранзисторы, диоды с лавинным размножением фотоносителей и др.

Схема включения фоторезистора показана на рис. 11.11. При облучении его светом подходящей длины волны генерация фотоносителей вызывает изменение сопротивления фоторезистора и, следовательно, силы тока в цепи, куда включен этот детектор света.

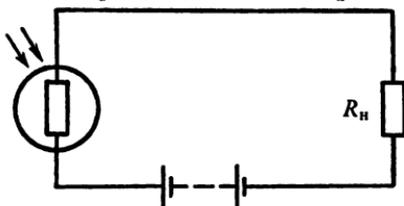


Рис. 11.11

В диодных структурах рожденные светом электроны и дырки, диффундируя от места генерации в область  $p$ - $n$ -перехода, разделяются его электрическим полем, что приводит к возникновению во внешней электрической цепи фототока. Схема включения фотодиода изображена на рис. 11.12. Современные твердотельные детекторы света способны детектировать световые потоки, модулированные с частотой до 1 ГГц.

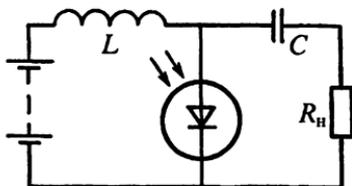


Рис. 11.12

В полупроводниках кроме генерации электронно-дырочных пар под действием света возможен при некоторых условиях и обратный эффект – излучение фотонов при рекомбинации электронно-дырочной пары. При этом частоту излучения  $\nu$  можно оценить из простого соотношения

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}.$$

Механизм такого излучения, так же как и у атомов, может быть спонтанным или вынужденным. Условия для получения излучения за счет рекомбинации электронно-дырочных пар практически достигаются в диодных структурах из GaP или GaAs, на которые подается добавочное напряжение. Особенностью таких инжекционных диодов является очень сильное легирование полупроводникового материала диода примесями. При этом уровень Ферми для полупроводников с  $n$ -типом проводимости находится в зоне проводимости, а уровень Ферми для полупроводника с  $p$ -типом проводимости – в валентной зоне.

При подаче на такой диод добавочного напряжения потенциальный барьер между  $p$ - и  $n$ -областями уменьшается до нуля, и через переход начинает течь сравнительно большой ток. Непосредственно в области  $p$ - $n$ -перехода идет процесс рекомбинации электронов и дырок. При выполнении некоторых условий на основе таких диодов может быть создан полупроводниковый лазер.

Твердотельные источники света и детекторы в последние годы находят широкое применение в оптической связи, процессах обработки информации и других областях науки и техники.

## **11.8. Квантовые явления при низких температурах. Сверхпроводимость. Сверхтекучесть**

Представления об электроны как частице, обладающей волновыми свойствами, движущейся внутри пространственно-периодического поля кристалла, позволила объяснить широкий круг явлений в области физики твердого тела. При таком подходе взаимодействие электронов между собой учитывается значением эффективного потенциала поля кристалла, в котором рассматривается движение каждого электрона. Расчет особенностей движения электрона проводится в рамках так называемой одноэлектронной модели. И, как мы убедились выше, эта модель иногда дает неплохие результаты.

В 1911 г. Г.Камерлинг-Оннес открыл при сверхнизких (несколько кельвин) «гелиевых» температурах новое явление –

**Камерлинг-Оннес Гейке (1853–1926)**, нидерландский физик. Впервые в 1906 г. получил жидкий водород, а в 1908 г. – жидкий гелий. В 1911 г. открыл явление сверхпроводимости. Впервые проводил комплексные физические исследования при температурах, близких к абсолютному нулю. За исследование в области сверхнизких температур в 1908 г. удостоен Нобелевской премии. Известен как крупный организатор науки.



сверхпроводимость; объяснить его с помощью такой модели не удалось. Суть явления сверхпроводимости заключается в том, что при определенной температуре, называемой *температурой перехода*, электрическое сопротивление некоторых металлов, сплавов и соединений падает до нуля. Об этом уже шла речь в «Электродинамике» (§ 3.6).

Впервые явление сверхпроводимости наблюдали у ртути при температуре немного ниже 4,2 К. График изменения сопротивления ртути с температурой, полученный Камерлинг-Оннесом, приведен на рис. 11.13. В дальнейшем оказалось, что температуры перехода различных веществ составляют от  $10^{-3}$  до 20 К (см. табл. 11.2).

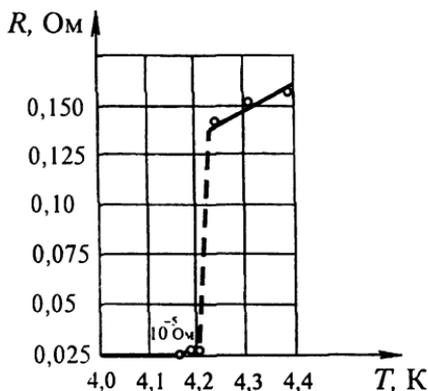


Рис. 11.13

При температурах, меньших  $T_k$ , сверхпроводящее состояние

Таблица 11.2

Вещество	Температура перехода $T_n$ , К	Вещество	Температура перехода $T_n$ , К
Al	1,19	W	0,012
Be	0,026	Nb <sub>3</sub> Sn	18,1
Hg	4,15	Nb <sub>3</sub> Ge	23,2
Nb	9,2		
Pb	7,2		

может быть разрушено внешним магнитным полем с напряженностью, равной или большей некоторого критического значения  $H_k$ , зависящего от температуры и меняющегося от некоторого значения  $H_0$  при  $T \approx 0$  до нуля при  $T = T_n$ . Для многих сверхпроводников эта зависимость имеет вид:

$$H_k = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_n} \right)^2 \right].$$

В ферромагнитных материалах из-за высокого значения собственной магнитной индукции вещества явление сверхпроводимости не имеет места.

Во внешнем магнитном поле с напряженностью, меньшей  $H_k$ , сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик. Это объясняется тем, что при нулевом сопротивлении материала в нем под действием внешнего магнитного поля возбуждаются такие индукционные токи, что их магнитные поля полностью компенсируют внешнее поле внутри сверхпроводника. Этим, в частности, объясняется интересный эксперимент с «парящим» магнитом, который располагается над сверхпроводящей пластинкой.

Если пластинка находится при комнатной температуре, то двигающийся над ней магнит должен висеть на какой-либо нити (рис. 11.14, а). Но если пластинка охлаждена до температуры, меньшей температуры перехода, то падающий на нее магнит вызовет в ней столь сильные индукционные токи (но в соответствии с правилом Ленца они создадут торможение магнита), что магнит повиснет над пластинкой (рис. 11.14, б), так как токи, однажды возникшие, будут течь и после остановки магнита.

Явление сверхпроводимости было объяснено лишь в 1957 г. тремя американскими физиками: Дж.Бардиным, Л.Купером, Дж.Шриффером; они допустили существование совершенно нового механизма взаимодействия электронов в сверхпроводящем кристалле.

Согласно теории Бардина–Купера–Шриффера электроны сверхпроводника при низких температурах благодаря обмену фононами группируются в пары. Пара образуется электронами с противоположными спинами и противоположно направленными импульсами, так что суммарный импульс такой пары электронов (куперовской пары) и ее спин равны нулю. Движение такой груп-

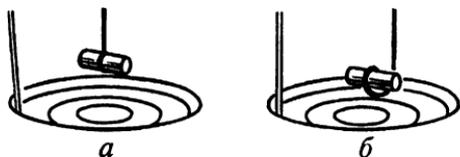


Рис. 11.14

пировки электронов при обмене фононами оказывается энергетически более выгодным, чем движение отдельных «неспаренных» электронов. Взаимодействие электронов с решеткой приводит к возникновению между двумя электронами силы притяжения, компенсирующей силу электростатического отталкивания. Благодаря связи между электронами в паре рассеяние их на неоднородностях кристаллической решетки отсутствует, т.е. сопротивление сверхпроводника исчезнет. При повышении температуры энергия тепловых колебаний решетки растет, уменьшается доля связанных в пары электронов; когда  $kT$  становится сопоставимым с энергией связи пары, сверхпроводимость разрушается.

Ранее мы уже встречались с такими явлениями, когда обмен частицами приводил к возникновению сил притяжения между взаимодействующими частицами. Такому обменному происхождению обязаны силы, связывающие нуклоны внутри ядер; частицей, осуществляющей взаимодействие в этом случае, является  $\pi$ -мезон.

Среднее расстояние, на которое распространяется взаимодействие между электронами в куперовской паре, составляет  $10^{-9} \dots 10^{-6}$  м. Поэтому можно считать, что размер куперовской пары составляет  $10^{-9} \dots 10^{-6}$  м, что значительно превышает среднее расстояние между электронами в сверхпроводнике. Между электронами пары располагаются электроны, которые могут принадлежать другим парам, что говорит о сильном перекрытии отдельных куперовских пар.

Куперовские пары ведут себя как частицы с нулевым спином и зарядом, равным  $-2e$ . Сильное перекрытие волновых функций этих пар приводит к тому, что они не являются независимыми друг от друга. Как частицы с нулевым спином куперовские пары не подчиняются запрету Паули и ведут себя подобно фотонам — частицам с целым спином. В одном квантовом состоянии может находиться произвольное число таких частиц, и чем больше их находится в каком-то состоянии, тем больше вероятность попасть в это состояние другим частицам. Как говорят, между частицами с целым спином существует корреляция. Это приводит к тому, что практически все куперовские пары в сверхпроводнике находятся в одном квантовом состоянии, которому можно приписать вполне определенную волновую функцию.

Представление теории Бардина—Купера—Шриффера о существовании пар, находящихся внутри сверхпроводника в одном квантовом состоянии, подтверждается многими экспериментальными фактами, среди которых наиболее значительные — квантование магнитного потока сверхпроводящего тока и эффекты Джозефсона.

Если в сверхпроводящем кольце возбудить индукционный ток, то сила тока не будет изменяться со временем, пока кольцо оста-

ется сверхпроводящим. Оказывается квантовые свойства куперовских пар допускают возбуждение в кольце только таких токов, для которых магнитный поток, пронизывающий кольцо, кратен  $\frac{h}{2e}$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $e$  – заряд электрона.

Изменение магнитного потока на  $\frac{h}{2e}$  происходит при переходе куперовских пар из одного квантового состояния в другое. При этом фаза волновой функции, описывающей состояние куперовской пары, изменяется в точности на  $2\pi$ . Эти выводы теории полностью подтвердились на опыте. То обстоятельство, что состояние электронов, объединенных в куперовские пары, характеризуется волновой функцией с определенным значением фазы, дает возможность наблюдать эффекты, зависящие от интерференции волновых функций. Часть таких эффектов была предсказана в 1962 г. Б. Джозефсоном. Он показал, что если два сверхпроводника, разделенных тонкой пленкой диэлектрика толщиной не более  $10^{-9} \dots 2 \cdot 10^{-9}$  м, включить в электрическую цепь, то по ней сможет течь постоянный ток даже в отсутствие источника постоянной ЭДС. Ток возникает за счет перехода куперовских пар через диэлектрики (туннельный эффект). Этот постоянный ток пропорционален разности фаз волновых функций куперовских пар в сверхпроводящих материалах, использованных в схеме. Разность фаз можно менять, воздействуя на куперовские пары внешним магнитным полем; при этом изменяется и сила тока через контакт. Это явление называют стационарным эффектом Джозефсона.

В нестационарном эффекте Джозефсона создание постоянного напряжения между двумя сверхпроводниками ( $S$ ), разделенными тонкой изолирующей прокладкой (рис. 11.15), вызывает появление в цепи высокочастотного переменного тока, частота которого  $\nu$  определяется значением  $U$ , именно:

$$\nu = \frac{2e}{h} U.$$

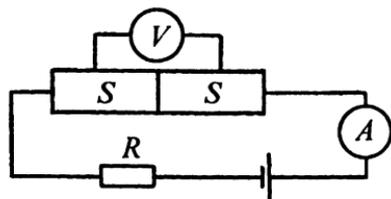


Рис. 11.15

Появление переменного тока объясняется перекрытием волновых функций куперовских пар разных сверхпроводников, образующих джозефсоновский контакт, разность фаз которых линейно ме-

Капица Петр Леонидович (1894–1984), русский физик. В 1924 г. предложил и реализовал импульсный метод получения сверхсильных магнитных полей. Создал новые методы сжижения газов, разработал принципиально новые типы высокопроизводительных ожижителей газов (турбодетандер Капицы). С помощью турбодетандера реализовал промышленную установку по получению жидкого кислорода из воздуха и жидкого гелия. Открыл явление сверхтекучести гелия. За цикл работ в области физики низких температур в 1978 г. удостоен Нобелевской премии.



няется со временем. Действительно, если куперовская пара прошла через контакт в результате туннельного эффекта, а на контакт была подана разность потенциалов  $U$ , то ее энергия изменилась на  $2eU$ . Изменение энергии приводит к изменению частоты волновой функции куперовской пары в соответствии с формулой де Бройля. Интерференция двух волновых функций, разность фаз которых линейно меняется во времени, приводит к появлению переменного тока.

Возможность весьма точного измерения частоты переменного тока и напряжения на контакте при нестационарном эффекте Джозефсона позволила повысить точность определения отношения фундаментальных констант  $e/h$  примерно на порядок.

В 1986 г. К. Мюллер и Дж. Беднорц обнаружили сверхпроводимость при необычно высокой температуре (30 К) в керамических образцах, полученных путем спекания оксидов бария, лантана и меди. Это явление, получившее название высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), сразу привлекло к себе внимание ученых во всем мире.

О необычайно быстром признании открытия говорит присуждение К. Мюллеру и Дж. Беднорцу Нобелевской премии по физике уже в 1987 г. За годы после открытия ВТСП созданы свыше десятка сверхпроводящих материалов с критической температурой  $T_k$  выше 40 К и несколько материалов, имеющих температуру перехода в сверхпроводящее состояние выше 77 К – температуру жидкого азота. Критическая температура 125 К наблюдается у соединения из таллия, бария, кальция, меди и кислорода ( $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{18}$ ). Наибольшее значение критической температуры в настоящее время достигнуто у ртутного соединения  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ . Для него  $T_k = 135$  К. Интенсивные работы по синтезу новых сверхпроводящих материалов продолжаются.



Ландау Лев Давидович (1908–1968), советский физик. Научные работы посвящены различным разделам теоретической физики. Детально изучил фазовые переходы II рода и создал их теорию (1937 г.). Построил феноменологическую теорию сверхпроводимости. В 1940–1941 г. создал теорию сверхтекучести гелия-2. В 1956 г. развил теорию квантовых жидкостей (теорию ферми-жидкости). В 1962 г. за пионерские исследования по теории конденсированных сред и жидкого гелия удостоен Нобелевской премии.

Получение материалов, находящихся в сверхпроводящем состоянии при температуре жидкого азота, позволяет рассчитывать на создание экономичных энергетических устройств и разнообразных приборов электроники, использующих ВТСП. Продвижение к высоким значениям  $T_k$  существенно затрудняется тем, что строгая теория этого явления в настоящее время отсутствует. В литературе появляются сообщения о наблюдении термодинамически неустойчивых сверхпроводящих фаз даже при комнатной температуре, но пока получение таких сверхпроводников даже для лабораторных прикладных исследований – нерешенная задача.

Несмотря на то, что эта глава посвящена изучению поведения электронов в твердых телах, уделим немного внимания знакомству с замечательным явлением, родственным по своей природе сверхпроводимости и наблюдающимся в жидкости при сверхнизких температурах. Речь идет о сверхтекучести жидкого гелия.

Сверхтекучесть жидкого гелия – еще одно явление, в котором проявляются квантовые свойства частиц с целым спином. Оно было открыто и изучено в 1938 г. П.Л.Капицей; за открытие этого эффекта и создание его теории П.Л.Капица (1978) и Л.Д.Ландау (1962) были удостоены Нобелевской премии по физике.

Было замечено, что жидкий гелий  $^4\text{He}$  при температуре 2,186 К, при давлении его паров, равном  $10^5$  Па, совершает фазовый переход второго рода. Температуру перехода обычно называют  $\lambda$ -точкой (по виду кривой зависимости теплоемкости жидкого гелия от температуры в окрестности точки перехода; рис. 11.16). При температурах выше  $\lambda$ -точки, говорят о гелии-1, ниже – о гелии-2. Гелий-2 обладает удивительным свойством – сверхтекучестью. В этом состоянии вязкость гелия-2 равна нулю, что проявляется в независимости скорости течения этой жидкости в тонких капиллярах от разности давлений и от толщины капилляра, в образова-

нии тонкой пленки на поверхности твердых тел, соприкасающихся с гелием-2, и в других явлениях.

Сверхтекучесть, так же как и сверхпроводимость, объясняется тем, что атомы гелия (частицы с целым спином) при сверхнизких температурах переходят в одно и то же квантовое состояние. Находясь в этом состоянии, атомы гелия не могут обмениваться энергией с атомами, находящимися в других квантовых состояниях. При повышении температуры в пределах между абсолютным нулем и  $\lambda$ -точкой возможно возбуждение некоторой части атомов гелия, и гелий-2 представляет собой как бы две компоненты жидкости – сверхтекучую и вязкую. Соотношение между ними изменяется с температурой: при абсолютном нуле вся жидкость сверхтекучая, при  $\lambda$ -точке – вязкая.

В настоящее время явления, в которых проявляются квантовые свойства частиц в макроскопических масштабах, широко используются в науке и технике. В частности, сверхпроводимость находит применение при создании сверхсильных магнитов, уникальных электротехнических и радиотехнических устройств, генераторов и детекторов электромагнитных колебаний.

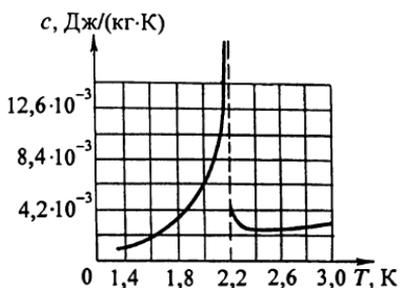


Рис. 11.16

## Заключение

Настоящий том завершает «Курс общей физики». Выбор структуры курса, где молекулярная физика является заключительным разделом, имеет под собой глубокую идейную основу – последовательное развитие основных физических моделей, созданных наукой для описания сложных материальных объектов. Таких моделей в классической физике было две – частица (материальная точка) и волна; ими описывались системы с сосредоточенными и распределенными в пространстве параметрами. При этом на первом этапе вещество рассматривалось как собрание материальных частиц, которые движутся в пространстве и времени, имеющих абсолютный характер. Волна же являлась характеристикой переменного поля, также существующего в абсолютном пространстве и абсолютном времени. Эти модели плодотворно использовались в механике, электродинамике, оптике и атомной физике. Однако в ряде случаев для правильного отражения свойств природы принятые модели пришлось существенно усложнить. В квантовой физике мы столкнулись как с ограниченностью, так и со взаимной дополняемостью этих моделей, с тем обстоятельством, что, например, такое сложное явление, как свет, – это «ни волна, ни частица». Выяснилось также, что частицы вещества обладают волновыми свойствами, так что вещество – это «ни частица, ни волна». В атомной и ядерной физике было установлено, что волновые свойства частиц носят статистический характер, описывая вероятность нахождения частицы в данной точке пространства или вероятность того, что данная характеристика частицы (энергия, импульс) имеет определенное значение. Во всех случаях здесь основное внимание уделялось индивидуальным свойствам отдельных объектов – частицы или волны – или их взаимодействиям. Исследование некоторых особенностей распространения света в движущихся средах, излучение света движущимися источниками и движение частиц со скоростями, близкими к скорости света, привело к созданию специальной и общей теории относительности, причем оказалось, что сами свойства пространства и времени зависят от распределения материи и от движения наблюдателя, т. е.

пространство и время не являются абсолютными – абсолютно лишь их объединение («интервал» специальной теории относительности; см. «Механику», § 4.4), а масса оказалась неразрывно связанной с энергией.

Многие закономерности поведения макроскопических тел при теплообмене были установлены в XIX в. термодинамикой. Но объяснение этих свойств оказалось под силу только молекулярной физике, где мы встретились с третьей моделью – системой из большого числа объектов, – моделью идеального газа и ее применением для описания как газообразных, так и конденсированных сред, а также поля излучения. Их свойства были объяснены благодаря введению понятий о газе молекул, электронов, фотонов, наконец, квазичастиц – дырок, фононов. В описании систем из большого числа физических объектов совершенно разной природы оказалось так много общего, что статистический подход позволил построить единую картину для весьма различных явлений переноса – теплопроводности и электропроводности, диффузии и внутреннего трения и т.п.

В ряде случаев принципиально важным в этом рассмотрении оказался учет квантовых свойств системы из большого числа объектов, например электронного газа в твердых телах; сочетание статистического и квантового подходов позволило объяснить ряд сложных и непонятных с позиций классической физики явлений – отличие в теплоемкости и теплопроводности диэлектриков и металлов, электропроводность металлов, диэлектриков и полупроводников. Квантовые свойства излучения (фотонного газа) оказались необходимыми для объяснения излучения черного тела, которое невозможно в рамках классической физики.

Одним из важнейших достижений статистической физики явилось построение теории флуктуаций, которые существуют во всех физических системах из большого числа объектов и имеют большое значение в физических измерениях.

Однако несмотря на успехи молекулярной и статистической физики и полную ясность в понимании электронного взаимодействия атомов и молекул, определяющего их природу, ряд проблем, в частности создание строгой теории для сред с сильным взаимодействием большого числа объектов, например теории жидкого состояния, трения тел, не решен до настоящего времени.

В курсе общей физики рассматриваются в основном лишь полностью устоявшиеся в науке вопросы, важнейшие экспериментальные данные и физические теории определенного уровня. Дальнейшее развитие физической теории и более глубокое обобщение опытных фактов – предмет теоретической физики, где изложение носит значительно более ярко выраженный дедуктивный

характер, в то время как курс экспериментальной физики нацелен прежде всего на первичный анализ данных экспериментов и поиск соответствующих моделей.

Физика – быстро развивающаяся наука. Поэтому ни одно учебное пособие, никакой учебный курс не могут (и не должны) претендовать на полноту излагаемых сведений. Читатель, получив основы физического образования, должен быть готов в своей практической деятельности продолжать учиться всю жизнь. В ряде случаев новые открытия науки не просто развивают старое, а заставляют переучиваться. В этом смысле ряд затронутых в курсе вопросов истории физики крайне поучителен, однако не надо забывать, что «история» физики творится и сейчас.

Приведем несколько примеров.

Важнейшим достижением физических теорий, изучаемых в нашем курсе, явилось установление (на основе обобщения экспериментальных данных) немногих фундаментальных взаимодействий (гравитационного, электромагнитного, слабого и сильного ядерных), законов связи пространства, времени и вещества в частной и общей теории относительности и законов сохранения. Сейчас физика стоит на пороге следующего обобщения – построения единой теории, объединяющей все взаимодействия, чему Эйнштейн посвятил последние десятилетия жизни.

Характерное для конца XIX в. противопоставление вещества и поля (частиц и волн) оказалось ограниченным: при подходящих условиях исчезновение фотонов приводит к рождению электронов и других частиц. В свою очередь взаимодействие частиц и античастиц приводит к их исчезновению, сопровождающемуся рождением фотонов (этот процесс принципиально отличается от излучения фотонов при переходе частиц из возбужденного состояния в нормальное).

В настоящее время ведется поиск модели, объединяющей модель частицы и волны. Некоторые успехи достигнуты в волновой механике, но полностью эта задача еще не решена.

Далек от разрешения и вопрос о структуре элементарных частиц – один из основных вопросов современной физики. Здесь накоплен громадный экспериментальный материал и имеются существенные теоретические достижения. Но достаточного понимания накопленного материала пока еще нет.

Независимость ряда законов сохранения, рассматривавшихся как отдельные «постулаты», сейчас дискутируется. В частности, начала термодинамики, статистические закономерности, повидимому, являются предельными следствиями детерминированного движения каждой частицы из конечного, но очень большого числа частиц. Мало того, в последнее время возникло предполо-

жение, что хаотическое, случайное поведение возможно даже в очень простых динамических системах. Это исключительно важно, например, для выяснения природы турбулентности, погодных явлений и др.

Этот перечень новых результатов можно было бы продолжить, но мы ограничимся еще только одним, замечательно иллюстрирующим важность новых открытий в физике.

В «Опике и атомной физике» одной из элементарных частиц – нейтрино – была приписана нулевая масса покоя. Однако эксперименты, проведенные советскими физиками в 1975–1980 гг., привели ученых к выводу о наличии у нейтрино массы покоя, примерно в 20 000 раз меньшей, чем у электрона ( $\approx 30$  эВ). Если это так, то вследствие существования огромного количества нейтрино масса вещества во Вселенной должна оказаться примерно в 30 раз больше, чем предполагали. Поэтому должны кардинально измениться представления об эволюции Вселенной, и в частности столь важного для нас Солнца. Изучение вопроса о массе нейтрино продолжается.

Обогащенная опытом последних десятилетий, физика готова к таким сюрпризам – необходимости пересмотра даже основных представлений, если этого требуют новые экспериментальные данные. Высшим судьей и критерием истины в физике был и остается опыт.

Сказанное свидетельствует о бесконечности процесса познания мира и революционности физики как научной основы естествознания.

## Приложение

### Важнейшие физические постоянные

Наименование величины	Символ	Числовое значение	Наименование единицы	Число известных значащих цифр
Скорость света в вакууме	$c$	$2,99 \cdot 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	9
Постоянная Планка	$h$	$6,63 \cdot 10^{-34}$	Дж·с	7
Элементарный электрический заряд	$e$	$1,60 \cdot 10^{-19}$	Кл	8
Гравитационная постоянная	$G$	$6,67 \cdot 10^{-11}$	$\text{Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$	4
Масса покоя электрона	$m_e$	$9,11 \cdot 10^{-31}$	кг	7
Электрическая постоянная вакуума	$\epsilon_0$	$8,85 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$	8
Магнитная постоянная вакуума	$\mu_0$	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$\text{Гн} \cdot \text{м}^{-1}$	8
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,02 \cdot 10^{23}$	$\text{моль}^{-1}$	8
Постоянная Больцмана	$k$	$1,38 \cdot 10^{-23}$	Дж·К <sup>-1</sup>	7
Молярная газовая постоянная	$R$	8,31	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	6
Объем моля идеального газа при нормальных условиях	$V_m$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	7
Удельный заряд электрона	$e/m_e$	$1,76 \cdot 10^{11}$	Кл·кг <sup>-1</sup>	7
Магнетон Бора	$\mu_B$	$9,27 \cdot 10^{-24}$	Дж·Тл <sup>-1</sup>	5

Наименование величины	Символ	Числовое значение	Наименование единицы	Число известных значащих цифр
Постоянная Стефана – Больцмана	$\sigma$	$5,67 \cdot 10^{-8}$	Вт·м <sup>-2</sup> ·К <sup>-4</sup>	6
Постоянная Фарадея	$F$	$9,65 \cdot 10^4$	Кл·моль <sup>-1</sup>	7
Нормальное атмосферное давление	$p_0$	$1,01 \cdot 10^5$	Па	6

## Единицы тепловых величин и величин молекулярной физики

Величина		Единица	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Термодинамическая температура (абсолютная температура)	$T$	кельвин	К
Температура Цельсия	$t$	градус Цельсия	°С
Температурный коэффициент линейного расширения	$\alpha, \lambda$	кельвин в минус первой степени	К <sup>-1</sup>
Температурный коэффициент объемного расширения	$\alpha, \beta, \gamma$	»	»
Температурный коэффициент давления	$\beta$	»	»
Количество теплоты	$Q$	джоуль	Дж
Внутренняя энергия	$U, E$	»	»
Энтальпия	$H$	»	»
Свободная энергия	$F, A$	»	»
Теплоемкость системы	$C$	джоуль на кельвин	Дж/К
Удельная теплоемкость	$c$	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)
Молярная теплоемкость при постоянном объеме	$C_V$	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)
Молярная теплоемкость при постоянном давлении	$C_p$	»	»

Величина		Единица	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Энтропия системы	$S$	джоуль на кельвин	Дж/К
Теплопроводность	$\lambda, k$	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)
Коэффициент теплопередачи	$K$	ватт на квадратный метр-кельвин	Вт/(м <sup>2</sup> ·К)
Теплота фазового превращения	$L$	джоуль	Дж
Удельная теплота фазового превращения	$l, r$	джоуль на килограмм	Дж/кг
Коэффициент диффузии	$D$	квадратный метр на секунду	м <sup>2</sup> /с
Поверхностное натяжение	$\sigma$	ньютон на метр	Н/м
Модуль продольной упругости (модуль Юнга)	$E$	паскаль	Па
Количество вещества	$n, \nu$	моль	моль
Молярная масса	$M$	килограмм на моль	кг/моль
Постоянная Авогадро	$N_A$	моль в минус первой степени	моль <sup>-1</sup>
Молярный объем	$V_m$	кубический метр на моль	м <sup>3</sup> /моль
Молярная газовая постоянная (универсальная газовая постоянная)	$R$	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)
Постоянная Больцмана	$k$	джоуль на кельвин	Дж/К
Постоянная Фарадея	$F$	кулон на моль	Кл/моль

## Оглавление

Предисловие.....	3
Введение .....	5
<b>Глава 1. Основные представления молекулярно-кинетической теории вещества</b>	
1.1. Экспериментальное обоснование молекулярно-кинетической теории вещества .....	9
1.2. Макросистема, ее параметры и состояния. Функции и уравнения состояния .....	14
1.3. Газовые законы.....	18
1.4. Теплота и работа. Теплоемкость.....	22
1.5. Измерение температуры.....	26
<b>Глава 2. Идеальный газ</b>	
2.1. Молекулярно-кинетическая модель идеального газа.....	29
2.2. Уравнение состояния идеального газа Внутренняя энергия идеального газа.....	30
2.3. Распределение энергии хаотического движения молекул газа по степеням свободы в равновесном состоянии. Теплоемкость газов. ....	34
2.4. Основные сведения по теории вероятностей.....	38
2.5. Случайное и упорядоченное состояния идеального газа.....	44
2.6. Число микросостояний как функция состояния макросистемы .....	46
2.7. Энтропия – количественная мера беспорядка в макросистеме .....	50
2.8. Множитель Больцмана .....	52
2.9. Средние величины и флуктуации.....	54
<b>Глава 3. Функции распределения для идеального газа</b>	
3.1. Распределение Максвелла.....	59
3.2. Экспериментальная проверка распределения Максвелла .....	64
3.3. Распределение Максвелла–Больцмана. Распределение Больцмана. Барометрическая формула.....	65
3.4. Экспериментальная проверка распределения Больцмана. Определение постоянной Авогадро.....	69
3.5*. Функции распределения по энергиям для квантовых частиц .....	70
3.6*. Квантовые статистики .....	73
<b>Глава 4*. Статистическая теория излучения</b>	
4.1. Проблема излучения абсолютно черного тела. Постановка задачи.....	75
4.2. Определение числа степеней свободы для поля излучения абсолютно черного тела .....	76

4.3. Формула Рэлея – Джинса. Формула Планка.....	78
4.4. Уравнение состояния для равновесного излучения.....	81
4.5. Вывод формулы Планка по Эйнштейну. Спонтанное и вынужденное излучения.....	84
4.6. Принцип действия лазеров.....	86
<b>Глава 5. Явления переноса в газах</b>	
5.1. Столкновения молекул. Сечение рассеяния.....	90
5.2. Характеристики соударений.....	91
5.3. Диффузия.....	94
5.4. Диффузионный электрический ток. Соотношение Эйнштейна .....	97
5.5. Внутренняя теплопроводность .....	99
5.6. Вязкое трение .....	101
5.7. Газы в состоянии технического вакуума .....	103
5.8. Получение технического вакуума .....	106
<b>Глава 6. Основы термодинамики</b>	
6.1. Внутренняя энергия – функция состояния системы.....	110
6.2. Работа как функция процесса.....	112
6.3. Количество теплоты как функция процесса.....	113
6.4. Первое начало термодинамики .....	114
6.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам.....	115
6.6. Скорость звука в газе .....	120
6.7. Энтропия и приведенная теплота .....	121
6.8. Второе начало термодинамики.....	123
6.9. Тепловые машины .....	125
6.10. Цикл Карно .....	127
6.11. Теоремы Карно.....	129
6.12. Циклы Отто и Дизеля.....	130
6.13. Обращенный цикл Карно. Холодильные машины .....	133
6.14. Термодинамическая шкала температур. Третье начало термодинамики. Недостижимость абсолютного нуля .....	135
6.15. Свободная энергия.....	137
<b>Глава 7. Реальные газы и жидкости</b>	
7.1. Отступление реальных газов от законов для идеальных газов.....	139
7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	140
7.3. Сопоставление изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными изотермами.....	142
7.4. Критическое состояние.....	144
7.5. Внутренняя энергия реального газа .....	147
7.6. Эффект Джоуля–Томсона.....	147
7.7. Сжижение газов и получение низких температур.....	150
7.8. Фазовые переходы .....	152
7.9. Равновесие жидкости и пара .....	154
7.10. Свойства жидкого состояния.....	156

7.11. Поверхностный слой. Поверхностное натяжение.....	161
7.12. Смачивание .....	163
7.13. Формула Лапласа. Капиллярные явления.....	165
7.14. Осмотическое давление. Растворы.....	170
<b>Глава 8. Газодинамика</b>	
8.1. Связь газодинамики с гидродинамикой. Основные уравнения газодинамики .....	174
8.2. Движение со сверхзвуковой скоростью. Число Маха .....	177
8.3. Ударные волны .....	179
<b>Глава 9. Понятие о плазме</b>	
9.1. Плазма. Методы получения и основные характеристики плазмы .....	183
9.2. Экспериментальные методы определения параметров плазмы .....	188
9.3. Поведение плазмы в электрических и магнитных полях .....	191
9.4. Некоторые применения плазмы .....	192
<b>Глава 10*. Твердые тела</b>	
10.1. Аморфные и кристаллические тела. Кристаллические решетки.....	195
10.2. Классификация кристаллов по типу связей. Анизотропия кристаллов .....	199
10.3. Дефекты в кристаллах .....	201
10.4. Механические свойства кристаллов.....	203
10.5. Тепловые свойства кристаллов. Тепловое расширение .....	210
10.6. Плавление и кристаллизация. Диаграмма равновесия твердой, жидкой и газовой фаз.....	214
10.7. Жидкие кристаллы.....	215
10.8. Теплоемкость кристаллов (классическая теория).....	217
10.9. Теплоемкость кристаллов по Эйнштейну.....	218
10.10. Теплоемкость кристаллов по Дебаю.....	220
10.11. Понятие о фононах. Теплопроводность диэлектрических кристаллов .....	224
<b>Глава 11*. Электроны в твердом теле</b>	
11.1. Теплоемкость металлических кристаллов .....	226
11.2. Электропроводность и теплопроводность металлов. Закон Видемана–Франца .....	230
11.3. Понятие о зонной теории твердого тела.....	232
11.4. Собственная и примесная проводимость полупроводников .....	237
11.5. Контактные явления в металлах.....	240
11.6. Контактные явления в полупроводниках .....	243
11.7. Зонная теория и оптические свойства твердых тел .....	246
11.8. Квантовые явления при низких температурах. Сверхпроводимость. Сверхтекучесть .....	248
Заключение .....	256
Приложение .....	260

*Учебное издание*

**Гершензон Евгений Михайлович,  
Малов Николай Николаевич,  
Мансуров Андрей Николаевич**

## **Молекулярная физика**

*Учебное пособие*

**Редактор В. А. Обмелина**  
**Оформление серии: В. И. Феноменов**  
**Технический редактор Р. Ю. Волкова**  
**Компьютерная верстка: Е. В. Поляченко**  
**Корректор Э. Г. Юрга**

Подписано в печать 18.10.99. Формат 60x88/16. Гарнитура «Таймс»  
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,66. Тираж 30000 экз.  
(1-й завод 1-8000 экз.). Заказ № 2051

ЛР № 071190 от 11.07.95. Издательский центр «Академия», 105043, Москва,  
ул. 8-я Парковая, 25. Тел./факс: (095) 165-4666, (095) 367-0798, (095) 305-2387

Отпечатано в ГУП Издательско-полиграфический комплекс «Ульяновский  
Дом печати», 432601, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14