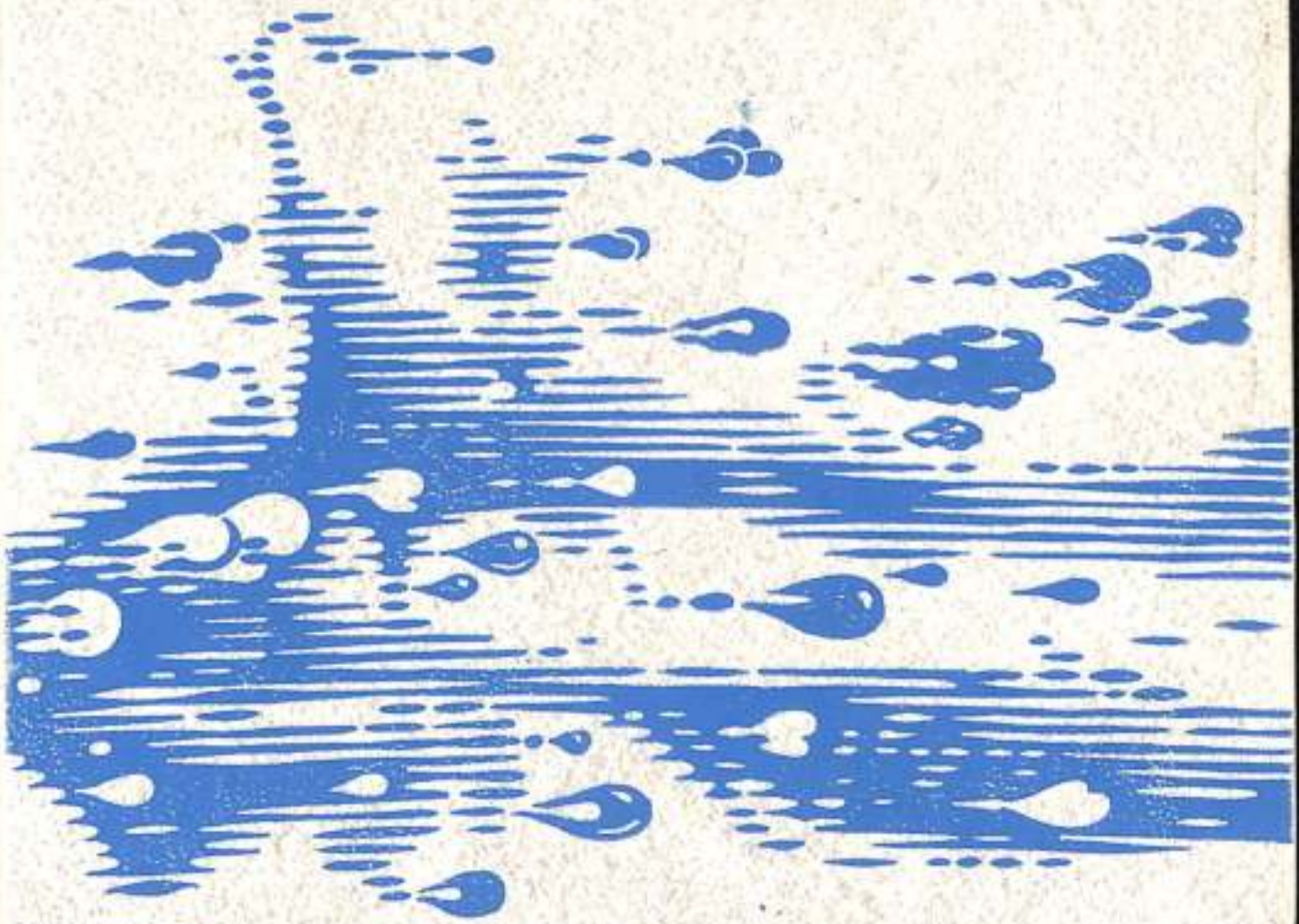
А.Н. МАТВЕЕВ

Молекулярная физика



А.Н. МАТВЕЕВ

Молекулярная физика

Издание второе,
переработанное и дополненное

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника
для студентов физических
специальностей вузов

Москва «Высшая школа» 1987

ББК 22.36
М33
УДК 539.1

539.1
М-333

Рецензент — акад. АН БССР М.А. Ельяшевич

Матвеев А.Н.
М33 Молекулярная физика: Учеб. для физ. спец. вузов.–2-е изд., перераб. и доп.–М.: Высш. шк., 1987.–360 с.: ил.

Учебник представляет собой второй том курса общей физики. Второе издание первого тома «Механика и теория относительности» вышло в 1986 г. В книге дается изложение основных фундаментальных понятий и закономерностей статистической физики и термодинамики на примере молекулярных систем. Подробный анализ классического распределения Максвелла–Больцмана и его следствий проводится в рамках микроканонического ансамбля систем. Каноническое распределение рассматривается как факультативный материал. В книге имеются также необходимые математические сведения, примеры решения задач и задачи для самостоятельного решения с ответами.

М 1704060000(4309000000)–222 / 001(01)–87 — 131–87

ББК 22.36
530.3

© Издательство «Высшая школа», 1981
© Издательство «Высшая школа», 1987, с изменениями

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА СвиГУ

Оглавление

Предисловие 7

1 СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 1. Методы рассмотрения систем многих частиц 10
Границы применимости модели материальной точки и абсолютно твердого тела. Модель материального тела. Массы атомов и молекул. Количество вещества. Агрегатные состояния вещества. Основные признаки агрегатных состояний. Модель идеального газа. Динамический метод. Статистический метод. Термодинамический метод.

§ 2. Математические понятия 17
Постановка задачи. Случайные события. Случайные величины. Вероятность. Частотное определение вероятности. Плотность вероятности. Сложение вероятностей взаимно исключающих событий. Нормировка вероятности. Сложение вероятностей в общем случае. Условная вероятность. Независимые события. Формула умножения вероятностей для многих событий. Среднее значение дискретной случайной величины. Среднее значение непрерывно изменяющейся величины. Дисперсия. Функция распределения вероятностей. Распределение Гаусса

§ 3. Макроскопическое и микроскопическое состояния системы 32
Определения. Макроскопическое состояние. Микроскопическое состояние. Равновесное состояние. Статистический ансамбль систем. Микроканонический ансамбль

§ 4. Постулат равновероятности и эргодическая гипотеза 36
Различие микросостояний. Постулат равновероятности. Вычисление средних по ансамблю. Вычисление средних по времени. Эргодическая гипотеза. Связь постулата вероятности и эргодической гипотезы

§ 5. Вероятность макросостояния 42
Вероятность макросостояния. Формулы элементарной комбинаторики. Расчет вероятности макросостояния. Формула Стирлинга. Формула для вероятности макросостояния. Наиболее вероятное число частиц. Биномиальное распределение. Предельные формы биномиального распределения. Распределение Пуассона

§ 6. Флуктуации 54
Среднее число частиц в объеме. Флуктуации. Относительная величина флуктуаций

§ 7. Распределение Максвелла 58
Распределение молекул по скоростям. Средняя кинетическая энергия молекул. Температура. Распределение Максвелла. Характерные скорости распределения Максвелла. Частота ударов молекул о стенку. Число молекул в различных участках распределения Максвелла. Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Принцип детального равновесия

§ 8. Кинематические характеристики молекулярного движения 66
Поперечное сечение. Средняя длина свободного пробега. Экспериментальное определение поперечного сечения столкновений. Частота столкновений. Поперечное сечение столкновений в модели твердых сфер. Средняя длина свободного пробега молекул в данном направлении после последнего столкновения

§ 9. Давление 72
Основное уравнение кинетической теории идеальных газов. Уравнение Клапейрона–Менделеева. Закон Дальтона. Закон Авогадро. Измерение давления. Молярные и удельные величины

§ 10. Температура 77
Термометрическое тело и термометрическая величина. Эмпирическая шкала температур. Зависимость эмпирической температуры от термометрического тела и термометрической величины. Абсолютная термодинамическая шкала температур. Термометры. Международная практическая шкала температур. Связь абсолютной термодинамической шкалы со шкалой Цельсия. Нуль кельвин

§ 11. Распределение Больцмана 84
Независимость температуры от внешнего потенциального поля. Распределение Больцмана. Смесь газов в сосуде. Соотношение распределений Максвелла и Больцмана. Атмосфера планет. Экспериментальная проверка распределения Больцмана. Барометрическая формула. Подъемная сила

§ 12. Распределение энергии по степеням свободы 93
Число степеней свободы. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы. Степени свободы, связанные с потенциальной энергией

§ 13. Броуновское движение 95
Сущность броуновского движения. Случайное блуждание. Расчет движения броуновской частицы. Вращательное броуновское движение

§ 14. Распределение Максвелла–Больцмана 99
Модель Максвелла–Больцмана. Неразличимость частиц. Модели Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака. Фор-

DENOVA TASKORIN
VA PEDAGOGIKA
INSTITUTI ARM
№ 10368

мулы статистики Максвелла – Больцмана как предельный случай формул статистик Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Распределение различимых между собой частиц по энергиям. Распределение Максвелла – Больцмана

§ 15*. Распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна 104

Квантовые аспекты распределения. Подсчет числа состояний в модели Ферми – Дирака. Распределение Ферми – Дирака. Предельный переход к распределению Максвелла – Больцмана. Определение параметра β. Определение параметра α. Подсчет числа состояний в распределении Бозе – Эйнштейна. Распределение Бозе – Эйнштейна

§ 16*. Электронный газ 107

Свободные электроны в металлах. Определение параметра α для электронного газа. Анализ распределения Ферми – Дирака. Энергия Ферми. Характеристическая температура. Распределение импульсов электронов. Распределение электронов по скоростям. Распределение электронов по энергиям. Средняя энергия электронов. Внутренняя энергия и теплоемкость

§ 17*. Фотонный газ 113

Излучение черного тела. Распределение фотонов. Распределение фотонов по частотам. Формула Планка. Закон Стефана – Больцмана. Закон смещения Вина

§ 18*. Канонический ансамбль. Распределение Гиббса 117

Скоростные и энергетические микросостояния. Определение канонического ансамбля. Распределение Гиббса, или каноническое распределение. Нормировка распределения. Вычисление средних. Статистическая сумма. Флуктуации. Вывод распределения Максвелла на основании распределения Гиббса. Температура. Вывод распределения Больцмана исходя из распределения Гиббса. Доказательство теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы

Задачи 131

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 19. Первое начало термодинамики 134

Задачи термодинамики. Работа. Теплота. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики

§ 20. Дифференциальные формы и полные дифференциалы 139

Дифференциальные формы. Полный дифференциал

§ 21. Обратимые и необратимые процессы 142

Процессы. Неравновесные процессы. Равновесные процессы. Обратимые и необратимые процессы

§ 22. Теплоемкость 145

Определение. Внутренняя энергия как функция состояния. Теплоемкость при постоянном объеме. Теплоемкость при постоянном давлении. Соотношение между теплоемкостями. Соотношение между теплоемкостями идеального газа. Теплоемкость идеального газа. Расхождение теории теплоемкостей идеального газа с экспериментом. Качественное объяснение зависимости теплоемкости молекулярного водорода от температуры

§ 23. Процессы в идеальных газах 151

Изобарный процесс. Изохорный процесс. Изотермический процесс. Адиабатный процесс. Работа при адиабатном процессе. Политропный процесс. Уравнение политропы

§ 24. Энтропия идеального газа 157

Определение. Физический смысл энтропии. Расчет изменения энтропии в процессах идеального газа. Специфичность теплоты как формы энергии

§ 25. Циклические процессы 161

Определение. Работа цикла. Коэффициент полезного действия. Цикл Карно. Коэффициент полезного действия цикла Карно. Вычисление к.п.д. с помощью энтропии. Формулировка Кельвина второго начала термодинамики. Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики. Эквивалентность формулировок Кельвина и Клаузиуса. Холодильная машина и нагреватель. О других возможных циклах

§ 26. Абсолютная термодинамическая шкала температур 171

К.п.д. обратимых машин, работающих по циклу Карно с одинаковыми теплоотдатчиками и теплоприемниками. Абсолютная термодинамическая шкала температур. Отрицательная абсолютная термодинамическая температура

§ 27. Второе начало термодинамики 176

Вторая теорема Карно. Неравенство Клаузиуса. Энтропия. Второе начало термодинамики. Статистический характер второго начала термодинамики. Изменение энтропии в необратимых процессах. Роль энтропии в производстве работы

§ 28*. Термодинамические потенциалы и условия термодинамической устойчивости 189

Некоторые формулы математики. Определение термодинамической функции. Термодинамическое тождество. Свободная энергия, или функция Гельмгольца. Термодинамическая функция Гиббса. Соотношения Максвелла. Термодинамические потенциалы. Другой вид дифференциалов внутренней энергии, энтальпии и энтропии. Формулы для теплоемкостей. Экспериментальные данные, необходимые для полного термодинамического описания вещества. Основной критерий термодинамической устойчивости. Критерий устойчивости для системы с постоянным объемом и энтропией. Критерий устойчивости для системы с постоянными давлением и энтропией. Критерий устойчивости для системы с постоянным объемом и температурой. Критерий устойчивости для системы с постоянными температурой и давлением. Принцип Ле Шателье-Брауна. Выражение термодинамических потенциалов через статистическую сумму

Задачи 198

3 ГАЗЫ С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ И ЖИДКОСТИ

§ 29. Силы взаимодействия 200

Силы связи в молекулах. Ионная связь. Ковалентная связь. Межмолекулярные силы в твердых телах. Структура жидкостей. Силы Ван-дер-Ваальса. Потенциал межмолекулярного взаимодействия. Системы молекул. Жидкое и газообразное состояния

§ 30. Переход из газообразного состояния в жидкое 208

Экспериментальные изотермы. Критическое состояние. Область двухфазных состояний. Насыщенный пар. Плотность насыщенного пара. Правило рычага. Свойства вещества в критическом состоянии. Критическая опалесценция. Поведение двухфазной системы при изменении температуры при постоянном объеме. Теплота фазового превращения. Фазовые переходы первого рода

§ 31. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса 213

Вывод уравнения. Фазовая диаграмма. Область применимости. Приближенный интеграл уравнения Клапейрона – Клаузиуса

§ 32. Уравнение Ван-дер-Ваальса 215

Отклонение свойств газов от идеальных. Сжимаемость. Вириальное уравнение состояния. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Вириальная форма уравнения Ван-дер-Ваальса. Свойства многочленов третьей степени. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса. Метастабильные состояния. Критические параметры. Закон соответственных состояний. Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с экспериментальными данными. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Об интерпретации величин, входящих в уравнение Ван-дер-Ваальса. Уравнение состояния на основе теоремы вириала. Численные эксперименты

§ 33. Эффект Джоуля – Томсона 229

Физическая сущность эффекта. Расчет дифференциального эффекта Джоуля – Томсона. Интегральный эффект. Эффект Джоуля – Томсона в газе Ван-дер-Ваальса. Сжижение газов. Свойства вещества вблизи ОК

§ 34. Поверхностное натяжение 236

Свободная поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. Механизм возникновения поверхностного натяжения. Простые проявления поверхностного натяжения. Условия равновесия на границе раздела двух жидкостей. Условия равновесия на границе жидкость – твердое тело. Давление под искривленной поверхностью. Капиллярные явления. Поверхностно-активные вещества

§ 35. Испарение и кипение жидкостей 245

Испарение. Динамическое равновесие. Система пар – жидкость. Давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности жидкости. Кипение. Перегретая жидкость. Пузырьковые камеры. Переохлажденный пар. Камера Вильсона

§ 36. Структура жидкостей. Жидкие кристаллы 252

Парная функция распределения. Вычисление потенциальной энергии. Зависимость свойств жидкости от строения молекул. Жидкие кристаллы. Виды жидких кристаллов. Смектики. Нематики. Холестерики. Свойства и применения жидких кристаллов

§ 37. Жидкие растворы 258

Определение. Количественные характеристики. Растворимость. Теплота растворения. Идеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри. Зависимость растворимости от температуры. Диаграммы состояний раствора

§ 38. Кипение жидких растворов 262

Особенности кипения растворов. Диаграммы состояний бинарных смесей. Разделение компонентов раствора. Повышение точки кипения раствора

§ 39. Осмотическое давление 265

Механизм возникновения. Закономерности осмотического давления. Проявление осмотического давления

§ 40*. Химический потенциал и равновесие фаз 266

Химический потенциал. Условия равновесия.

§ 41*. Правило фаз 268

Правило фаз. Диаграммы состояний

Задачи 269

4 ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

§ 42. Симметрия твердых тел 272

Твердые тела. Определение симметрии. Ось симметрии n-го порядка. Плоскость симметрии. Центр симметрии. Зеркально-поворотная ось симметрии n-го порядка. Точечные группы симметрии. Зеркальные изомеры

§ 43. Кристаллические решетки 274

Необходимость периодической структуры. Примитивная решетка. Неоднозначность выбора базиса примитивной решетки. Трансляционная симметрия. Пространственные группы. Элементы симметрии решетки. Кристаллические классы. Симметрия сложных решеток. Кристаллографические системы координат. Обозначение атомных плоскостей. Обозначение направлений

§ 44. Дефекты кристаллических решеток и механические свойства твердых тел 281

Определение. Точечные дефекты. Дислокации. Деформации. Тензор деформаций. Упругие напряжения. Коэффициент Пуассона. Всестороннее растяжение и сжатие. Связь между модулем объемного сжатия и модулем Юнга. Связь между модулем сдвига и модулем Юнга. Пластическая деформация. Текучесть. Предел прочности. Молекулярный механизм прочности

§ 45. Теплоемкость твердых тел 289

Классическая теория. Теплоемкость при низкой температуре по классической теории. Модель Эйнштейна. Температура Эйнштейна. Недостаточность теории Эйнштейна. Элементарные возбуждения. Нормальные моды. Фононы. Модель Дебая. Дисперсионное соотношение. Определение числа мод. Температура Дебая. Теплоемкость при произвольной температуре. Вывод формулы теплоемкости исходя из представлений о фононах. Теплоемкость металлов

§ 46. Кристаллизация и плавление 300

Определение. Кристаллизация и сублимация. Фазовые диаграммы. Азотные вещества. Поверхности в координатах p, V, T. Жидкий гелий. Полиморфизм. Фазовые переходы первого и второго рода

§ 47. Сплавы и твердые растворы 309

Определение. Сплавы. Твердые растворы

§ 48. Полимеры 311

Введение. Макромолекулы. Классификация макромолекул. Образование макромолекул. Конформация макромолекул. Кристаллическая структура полимеров. Складывание цепей. Форма макромолекулярных кристаллов. Дефекты макромолекулярных кристаллов

Задачи 318

5 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

§ 49. Виды процессов переноса 320

Время релаксации. Теплопроводность. Диффузия. Вязкость

§ 50. Процессы переноса в газах 321

Общее уравнение переноса. Теплопроводность. Вязкость. Самодиффузия. Связь между коэффициентами, характеризующими процессы переноса. Взаимодиффузия в газе из различных молекул. Термическая диффузия. Парадокс Гиббса

§ 51. Времена релаксации 330

Постановка задачи. Уравнение диффузии, зависящее от времени. Уравнение теплопроводности, зависящее от времени. Время релаксации. Время релаксации для концентрации. Время релаксации для температуры. Стационарные и нестационарные задачи теплопроводности и диффузии

§ 52. Физические явления в разреженных газах 333

Вакуум. Теплопередача при малых давлениях. Диффузия при малых давлениях. Трение при малых давлениях. Сосуды, сообщающиеся через пористую перегородку. Обмен молекулами различных сортов через пористую перегородку. Взаимодействие молекул с поверхностью твердого тела

§ 53. Явления переноса в твердых телах 339

Диффузия. Теплопроводность. Внешняя теплопроводность

§ 54. Явления переноса в жидкостях 341

Диффузия. Теплопроводность. Вязкость

§ 55*. Элементы термодинамики необратимых процессов 343

Задачи термодинамики необратимых процессов. Потоки и действующие силы. Связанные потоки. Соотношения взаимности Онзагера. Производство энтропии. Выбор потоков и действующих сил. Производство энтропии в тепловом потоке. Производство энтропии электрическим током. Уравнения для термоэлектрических явлений. Эффект Зеебека. Связанные электрический ток и тепловой поток. Эффект Пельтье. Эффект Томсона. Термопара. О неравновесной статистической механике. Проблема необратимости

Задачи 352

Заключение 353

Приложение 355

Предметный указатель 358

Предисловие

Предметом молекулярной физики является изучение молекулярной формы движения, т. е. движения больших совокупностей молекул. При этом одинаково существенными являются две стороны вопроса: 1) изучение особенностей молекулярной формы движения самой по себе и 2) овладение методами изучения систем многих частиц и соответствующими понятиями. Вторая сторона вопроса выходит далеко за рамки ее применения к молекулярной форме движения. Однако с основными понятиями статистической физики и термодинамики целесообразно ознакомиться именно на молекулярных системах, поскольку с ними приходится сталкиваться в повседневной практике в первую очередь. Это важное методическое обстоятельство, потому что трудность изучения многих вопросов не в том, что они сложны по своей сути, а в том, что они не возникают в повседневном опыте, в рамках которого были выработаны основные физические понятия и представления о пространстве и времени. Например, классическая механика считается простой, а квантовая – сложной. Однако по своей сути проблема инерции безусловно сложнее проблемы квантования, а понять, почему два твердых тела не могут занимать одно и то же место в пространстве, отнюдь не проще, чем понять, почему два фермиона не могут иметь одинакового набора квантовых чисел.

Когда молекулярная физика закреплялась в преподавании как раздел физики, главное внимание уделялось изучению особенностей молекулярной формы движения как таковой. В последующем центр тяжести неизменно перемещался в сторону изучения статистических закономерностей и термодинамического метода на примере молекулярных систем. Молекулярная форма движения при этом становится частной формой, на которой иллюстрируются общие закономерности. Эти тенденции нашли свое выражение в соответствующих программах для вузов. Предлагаемая вниманию читателя книга написана с учетом этих тенденций.

Из сказанного о сравнительной трудности квантовых и классических понятий следует, что когда в курсе встречается экспериментальный материал, позволяющий ввести те или иные квантовые представления или понятия, то это безусловно необходимо делать. Речь при этом идет, конечно, не о количественном решении соответствующей квантово-механической задачи, а об истолковании результатов эксперимента в рамках квантово-механических представлений. Например, после того как изучена классическая теория теплоемкостей идеального газа, экспериментальная зависимость теплоемкости молекулярного водорода от температуры не менее удобна для этой цели, чем результаты опытов Штерна – Герлаха в атомной физике.

Другим принципиальным обстоятельством, обусловливающим необходимость использования квантовых понятий, является требование достаточно строгого обоснования статистической физики, которое возможно лишь в рамках квантово-механических понятий. Естественно говорить об энтропии в связи с термодинамической вероятностью и квантовой дискретностью состояния. Это важно и в чисто методическом отношении – студент полностью осознает, что общий курс физики является не предварительным курсом, который в последующем будет уточнен, а окончательным и полным в рамках своих задач курсом современной физики.

Второе издание по сравнению с первым (1981) имеет новое назначение – оно является не учебным пособием, а учебником для студентов физических специальностей вузов. В связи с этим учебник содержит основной текст и дополнительный факультативный, предназначенный для более углубленного изучения курса общей физики. Основной материал может изучаться без обращения к факультативному тексту. Факультативный текст, составляющий целый параграф, обозначен звездочкой у номера параграфа, в остальных случаях он набран петитом.

Принципиальное отличие данного издания от первого заключается в том, что распределение Гиббса исключено в качестве основы рассмотрения распределений. Даны новые выводы распределений Максвелла и Больцмана, анализ которых существенно дополнен новым параграфом «Распределение Максвелла – Больцмана». Глава «Электронный и фотонный газ» исключена, поскольку этот материал в таком виде не предусмотрен программой молекулярной физики. Однако необходимые сведения из этой главы сохранены и изложены в других местах в виде факультативного материала.

Дидактические приемы представления материала, применяемые в первом издании, полностью сохранены во втором. В некоторых случаях они усовершенствованы в соответствии с требованиями учебника.

Об изложении материала на лекциях, сочетании индуктивного и дедуктивного методов изложения и других аналогичных вопросах говорится в «Механике и теории относительности»[1]. Сказанное там сохраняет, разумеется, свою силу и для этой книги.

Автор благодарен академику АН БССР М.А. Ельяшевичу за внимательное рецензирование рукописи и ценные замечания.

[1] См.: *Матвеев А.Н.* Механика и теория относительности. М., 1986.

Автор

1 Методы рассмотрения систем многих частиц
2 Математические понятия
3 Макроскопическое и микроскопическое состояния системы
4 Постулат равновероятности и эргодическая гипотеза
5 Вероятность макросостояния
6 Флуктуации
7 Распределение Максвелла
8 Кинематические характеристики молекулярного движения
9 Давление
10 Температура
11 Распределение Больцмана
12 Распределение энергии по степеням свободы
13 Броуновское движение
14 Распределение Максвелла–Больцмана
15* Распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна
16* Электронный газ
17* Фотонный газ
18* Канонический ансамбль. Распределение Гиббса

1

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Динамическое описание системы многих частиц неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения. Система многих частиц характеризуется статистическими закономерностями и описывается посредством величин, имеющих вероятностный характер. Математическим аппаратом является теория случайных величин и процессов.

1. Методы рассмотрения систем многих частиц

Дается характеристика агрегатных состояний вещества и описываются модели систем многих частиц. Выявляется непригодность динамического описания систем многих частиц с теоретической, неосуществимость с технической и бесполезность с практической точек зрения. Излагаются основные особенности статистического и термодинамического методов.

Границы применимости моделей материальной точки и абсолютно твердого тела. В механике рассматривается движение материальных тел, свойства которых могут быть смоделированы в виде понятий материальной точки и абсолютно твердого тела. Это означает, что в первом случае не принимались во внимание внутренняя структура и пространственная протяженность материального тела, во втором – их учет сводился лишь к распределению свойства инертности (плотности) в объеме, занимаемом материальным телом, для частного случая, когда это распределение неизменно во времени. Таким образом, и во втором случае не исследуются внутренние свойства и внутренние движения материальных тел. Распределение плотности считается заданным при движении абсолютно твердого тела как целого. Тогда модели материальной точки и абсолютно твердого тела неприменимы для изучения внутренних свойств материальных тел, когда существенны их структура и движение частей тела относительно друг друга.

Модель материального тела. Известно, что материальные тела состоят из атомов и молекул. Известно также и строение последних. Поэтому моделью материального тела является совокупность атомов и молекул, взаимодействующих между собой по некоторым законам и соответствующим образом движущихся. Сами атомы и молекулы, входящие в материальные тела, могут быть представлены различными моделями в зависимости от обстоятельств и характера рассматриваемых явлений. В одних случаях их можно считать материальными точками, в других – абсолютно твердыми материальными телами, в третьих необходимо принять во внимание их внутреннюю структуру и внутреннее движение. Квантовая механика позволяет полностью изучить строение атомов и молекул, и поэтому все их свойства могут считаться известными, а следовательно, известны и характеристики тех моделей, которыми они в конкретной ситуации представлены.

Взаимодействие атомов и молекул и их движение также в принципе известны. В одних случаях это движение рассматривается чисто классически такими же методами, как и движение материальных точек и твердых тел, в других случаях необходимо учесть квантовые закономерности, характерные для движения микрочастиц. Эти законы известны в квантовой механике. Здесь не столь существенно их содержание; важно лишь, что они известны и позволяют изучить взаимодействие и движение атомов и молекул, входящих в материальные тела. Поэтому

Моделью материального тела является совокупность атомов и молекул, свойства, законы движения и взаимодействия которых известны.

Массы атомов и молекул. В молекулярной физике принято характеризовать массы атомов и молекул не их абсолютными значениями, а относительными безразмерными величинами, называемыми *относительной атомной массой* A_r и *относительной молекулярной массой* M_r.

В качестве единичной атомной массы m_u принимается $^1/_{12}$ массы изотопа углерода ^{12}C:

$$m_u = \frac{\text{масса изотопа углерода } ^{12}C}{12} = 1{,}66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (1.1)$$

Относительная молекулярная масса, или относительная масса молекулы, определяется формулой

$$M_r = \frac{m_{мол}}{m_u} = \frac{\text{масса молекулы}}{\text{масса } ^{12}C} \cdot 12, \quad (1.2)$$

где $m_{мол}$ – абсолютное значение массы молекулы, кг. Аналогичной формулой определяется и относительная атомная масса, надо лишь под $m_{мол}$ в (1.2) понимать абсолютное значение массы атома.

Абсолютные значения атомных масс по порядку величины заключены примерно в пределах $10^{-25}-10^{-27}$ кг, а относительные атомные массы – в пределах $1-10^2$. Пределы значений относительных молекулярных масс значительно шире и простираются от единицы до сотен тысяч единиц.

Количество вещества. В СИ количество вещества характеризуется числом его структурных элементов. Оно выражается в *молях*.

Моль равен количеству вещества рассматриваемой системы, которое содержит столько же структурных элементов, сколько структурных элементов (атомов) содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C.

Таким образом, моль любого вещества содержит, по определению, одинаковое число структурных элементов. Это число называют постоянной Авогадро:

$$N_A = \frac{0{,}012 \text{ кг}}{12 m_u} \text{ моль}^{-1} = \frac{10^{-3} \text{ кг}}{m_u} \text{ моль}^{-1} = 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \quad (1.3)$$

Из (1.3) следует

$$m_u N_A = 10^{-3} \text{ кг/моль}. \quad (1.4)$$

Понятие моля относится к числу структурных элементов вещества. Поэтому они всегда должны быть указаны, иначе определение количества вещества в молях теряет смысл. Например, неправильно говорить, что в сосуде содержится 2 моль воды. Правильно сказать, что в сосуде содержится 2 моль молекул воды. Это означает, что в сосуде имеется $2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O. Если, например, в некотором объеме содержится 10^{24} свободных электронов, то можно сказать, что в этом объеме содержится $10^{24}/(6{,}02 \cdot 10^{23}) = 1{,}66$ моль электронов. Если некоторое количество воды содержит, например, 1 моль молекул воды H_2O, то оно содержит 2 моль атомов водорода и 1 моль атомов кислорода, или 10 моль протонов, 8 моль нейтронов и 10 моль электронов (молекулы тяжелой воды и изотопы не учитываются).

В молекулярной физике пользуются также понятием *молярной массы*, которая определяется как масса 1 моль вещества:

$$M = m_{мол} N_A. \quad (1.5)$$

где $m_{мол}$ – масса молекулы. Молярная масса выражается в килограммах на моль (кг/моль). С учетом (1.2) и (1.4) формула (1.5) принимает вид

$$M = m_{мол} \cdot 10^{-3} m_u = 10^{-3} M_r \text{ кг/моль}, \quad (1.6)$$

где M_r – безразмерная относительная масса, определенная в (1.2).

В частности, молярная масса вещества, состоящего из изотопов углерода ^{12}C, равна $12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Относительные атомные массы приведены в таблице Менделеева. Относительные молекулярные массы могут быть с достаточной точностью найдены в виде суммы относительных масс атомов, составляющих молекулу, поскольку энергия химической связи атомов в молекуле и соответствующий этой связи дефект масс малы.

Число ν молей связано с числом n структурных элементов (молекул) некоторого количества вещества формулой

$$\nu = n/N_A. \qquad (1.7)$$

Умножая числитель и знаменатель правой части (1.7) на массу молекулы и принимая во внимание, что $m_{мол} n = m$ – масса вещества, с учетом (1.5) находим

$$\nu = m/M. \qquad (1.8)$$

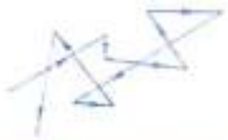
Агрегатные состояния вещества. Изучение взаимодействия между атомами и молекулами показало, что на сравнительно больших расстояниях между ними действуют силы притяжения, а на малых расстояниях – силы отталкивания. По своей природе они являются силами электромагнитного происхождения. Существование сил отталкивания на малых расстояниях есть просто констатация того факта, что атомы и молекулы занимают какое-то место в пространстве и, следовательно, препятствуют другим атомам и молекулам занимать то же место.

Атомы и молекулы находятся в движении и, следовательно, обладают определенной кинетической энергией. Очевидно, что силы притяжения стремятся связать атомы и молекулы в единое целое, а наличие кинетической энергии у молекул и атомов препятствует этой тенденции сцепления между ними. Окончательный результат противоборства этих двух тенденций зависит от их относительной интенсивности. Если тенденция к разъединению много интенсивнее тенденции к связи, то вещество находится в газообразном состоянии, если же интенсивнее тенденция к связи, то вещество находится в твердом состоянии. Когда интенсивности тенденций примерно одинаковы, образуется жидкое состояние. Сказанное выше имеет качественный характер, поскольку не было дано количественной меры понятия «интенсивность». Этой количественной мерой являются потенциальная энергия притяжения молекул и их кинетическая энергия. Если суммарная кинетическая энергия атомов и молекул много больше суммарной потенциальной энергии их взаимного притяжения (по абсолютному значению, потому что потенциальная энергия притяжения отрицательна), то вещество находится в газообразном состоянии; если много меньше, то в твердом. Жидкое состояние образуется при примерном равенстве этих энергий.

Агрегатное состояние вещества определяется соотношением между средней кинетической энергией и средней потенциальной энергией взаимодействия молекул: у газов средняя кинетическая энергия много больше модуля средней потенциальной энергии взаимодействия молекул, у жидкостей они примерно равны, а у твердых тел модуль средней потенциальной энергии взаимодействия молекул много больше их средней потенциальной энергии взаимодействия. (Помните, что потенциальная энергия взаимодействия при притяжении отрицательна!)

Объяснение свойств вещества исходя из представлений о его молекулярном строении, движении и взаимодействии молекул составляет предмет молекулярно-кинетической теории строения вещества. Она создавалась постепенно в течение многих столетий. Выдающийся вклад в ее развитие внес М. В. Ломоносов.

Основные признаки агрегатных состояний. Поскольку газообразное состояние образуется в результате полного подавления тенденции молекул к сцеплению, вещество в газообразном состоянии не сохраняет ни формы, ни объема. Его объем и форма определяются сосудом, в который оно помещено. При отсутствии сосуда вещество стремится заполнить все пространство. Картина молекулярного движения в газах выглядит так: бóльшую часть времени каждая молекула движется без взаимодействия, затем в небольшой области меняет направление своего движения в результате столкновения с другой молекулой. Расстояние, пролетаемое молекулой между столкновениями, в сотни и тысячи раз больше диаметра молекул. Одновременные столкновения трех молекул и больше случаются редко. Траектория отдельной молекулы выглядит так:



В твердом состоянии молекулы и атомы сильно сцеплены друг с другом.

Вещество в твердом состоянии сохраняет как форму, так и объем.

При деформации (изменении формы или объема) возникают силы, стремящиеся восстановить и форму, и объем. Молекулы или атомы твердого тела располагаются в определенных местах и образуют кристаллическую решетку. Они колеблются около некоторых средних положений, называемых *узлами кристаллической решетки*; покидать небольшую область вблизи узлов они, как правило, не могут. Линия, вдоль которой происходят колебания, и амплитуда колебаний меняются с течением времени, но за бóльшие по сравнению с периодом колебаний промежутки времени. Вдоль фиксированной линии совершается достаточно много колебаний, прежде чем направление линии колебаний изменится.

С учетом этого траекторию отдельной молекулы можно изобразить как последовательность линейных колебаний с различными амплитудами и в различных направлениях:



Жидкое состояние характеризуется тем, что вещество стремится сохранить объем, но не сохраняет формы.

Отметим, что шарообразная форма жидкостей в условиях невесомости не противоречит этому утверждению. Жидкость всегда принимает ту форму, которая соответствует действующим на нее силам. В условиях невесомости на нее действуют силы поверх-



Ломоносов Михаил Васильевич (1711–1765) великий русский ученый-естествоиспытатель, поэт, заложивший основы современного русского языка, художник, историк. В физике развил атомно-молекулярные представления о строении вещества, сформулировал принцип сохранения материи и движения, выдвинул учение о цвете, создал ряд оптических приборов. Сделал ряд выдающихся открытий и работ в других областях естествознания. Инициатор основания Московского университета

ностного натяжения и шарообразная форма соответствует общему условию устойчивости. Молекулы в жидкости находятся близко друг к другу, как бы соприкасаясь. Однако их относительные положения не фиксированы и они сравнительно медленно меняют положения друг относительно друга. Траекторию молекулы можно представить примерно так:



Иногда молекулы соединяются в агрегаты, состоящие из большого числа молекул, причем агрегатное расположение их определенным образом упорядочено. В этом случае жидкости обладают некоторыми свойствами, характерными для твердых кристаллических тел (жидкие кристаллы). В настоящее время сравнительно хорошо разработаны теории газообразного и твердого состояний. Теория жидкого состояния наименее разработана.

Модель идеального газа. Наиболее простой моделью системы многих частиц является *идеальный газ*.

По определению, это газ, состоящий из точечных материальных частиц с конечной массой, между которыми отсутствуют силы, действующие на расстоянии, и которые сталкиваются между собой по законам соударения шаров. Необходимо отметить, что частицы сталкиваются между собой именно по законам соударения шаров, потому что точечные частицы, строго говоря, испытывают только лобовые столкновения, которые приводят лишь к изменению направления скоростей сталкивающихся частиц на обратное и не изменяют направления их скоростей на какие-то другие углы. Наиболее близко свойствам идеального газа соответствуют достаточно разреженные газы.

Простота модели идеального газа делает ее удобной для ознакомления с методами изучения систем многих частиц и соответствующими понятиями.

Динамический метод. Между столкновениями частицы движутся по прямым линиям. Законы столкновений и ударов о стенки сосуда, в который заключен газ, известны. Поэтому, зная положения и скорости всех частиц газа в некоторый момент времени, можно вычислить их положение и скорости во все последующие моменты времени. Если есть необходимость, то нетрудно, в принципе, найти также положения и скорости всех частиц во все предшествующие моменты времени. Положения и скорости всех частиц в любой момент времени дают наиболее полную и детальную информацию о системе частиц.

Однако вся эта информация в своем непосредственном виде необозрима для нашего мысленного взгляда и даже простая ее фиксация превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже о технической неосуществимости ее обработки.

В самом деле, при нормальных условиях в 1 см^3 воздуха содержится примерно $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул. Это означает, что для записи в некоторый момент времени положений и скоростей всех молекул потребовалось бы зафиксировать $6 \cdot 2{,}7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если бы некоторое устройство фиксировало их со скоростью 1 млн. чисел в секунду, то потребовалось бы $6 \cdot 2{,}7 \cdot 10^{13}$ с ≈ 6 млн. лет. Если по этим данным необходимо вычислить, например, кинетическую энергию частиц, причем счет вести со скоростью 1 млн. операций в секунду, то потребуется примерно 21 млн. лет, не считая 2 млн. лет на фиксацию значений кинетической энергии для всех молекул. И это только для одного момента времени для молекул в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях. Ясно, что такая задача технически неосуществима.

Однако не только это обстоятельство делает динамическое рассмотрение невозможным и бесперспективным. Дело в том, что

сама по себе информация об отдельных частицах в своей непосредственной форме непригодна для теоретического анализа.

Например, 1 млрд. молекул в этом объеме в числовом отношении означает меньше, чем один человек в отношении всего населения Земного шара. Поэтому если бы мы имели подробную информацию о всех людях, живущих на Земле, то потеря информации об одном человеке была бы более существенной, чем потеря информации об 1 млрд. молекул в рассматриваемой системе. Ясно, что для изучения системы частиц в целом такой объем информации сам по себе несуществен. Это важно для оценки роли элементов информации, которую дает динамическое описание. Но еще более важным является непосредственное следствие из этого обстоятельства. Пусть у миллиарда молекул произведены некоторые изменения направлений скоростей. Ясно, что они столь же несущественны для системы частиц в целом, сколь несущественно, например, для человечества в целом возникновение острой зубной боли у одного из людей. Однако несущественные изменения уже через доли секунды приведут к полному изменению положений и скоростей всех частиц и, следовательно, к полному изменению всей информации в той форме, которая рассматривается. Это обусловлено тем, что при нормальных условиях каждая из молекул испытывает примерно 10^9 столкновений в секунду. Поэтому если немного изменить направление скорости у одной из молекул, то уже через $n \cdot 10^{-9}$ с изменятся скорости у 2^n других молекул, а следовательно, изменятся и их положения в пространстве по сравнению с теми, которые они имели бы, если бы у первоначальной молекулы скорость не изменялась. А это и означает, что небольшое изменение, например, направления скорости у одной молекулы очень скоро приведет к изменению скоростей и положений всех молекул. Это показывает, что такая форма информации непригодна для теоретического анализа поведения системы в целом и является бесполезной с практической точки зрения.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что динамическое описание системы многих частиц неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Статистический метод. Сказанное о динамическом описании позволяет сразу же сделать вывод, что для изучения системы многих частиц информация должна иметь обобщенный характер и относиться не к отдельным частицам, а к совокупности большого числа частиц. Соответствующие понятия также должны относиться не к отдельным частицам, а к большим совокупностям частиц. Новая форма

8* Идеальный газ существует лишь в идее, в реальном мире он в принципе не может существовать: допущение точечности молекул и отсутствие у них взаимодействия эквивалентно признанию их существования вне пространства и времени, т.е. их несуществованию.

информации и новые понятия требуют иного метода рассмотрения. Этот метод называется *статистическим*. Законы поведения совокупностей большого числа частиц, исследуемые статистическими методами, называются *статистическими закономерностями*.

Статистические методы в физике имеют более широкое применение, чем динамические. Это связано с тем, что динамический метод эффективен только в применении к системам с небольшим числом степеней свободы. Большинство же физических систем имеют громадное число степеней свободы и могут изучаться только статистическими методами. Кроме того, квантово-механические закономерности по своей природе являются статистическими.

Поэтому статистические методы необходимо использовать также и для изучения систем с небольшим числом степеней свободы, если только в поведении этих систем существенны квантовые эффекты. Все это указывает на громадную роль статистических методов и статистических закономерностей в физике.

Термодинамический метод. Систему многих частиц можно рассматривать по-другому, не интересуясь ее внутренней структурой. При таком подходе нужно использовать понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом. Например, модель идеального газа в состоянии равновесия при таком подходе характеризуется объемом, давлением и температурой. Экспериментальные исследования призваны установить связи между этими величинами, а теория должна строиться на некоторых общих положениях (например, закон сохранения энергии) и с их помощью объяснять эти связи. Такая теория по своему характеру является феноменологической. Она не интересуется внутренними механизмами процессов, определяющих поведение изучаемой системы в целом; такой метод изучения систем многих частиц называется *термодинамическим*.

Статистический и термодинамический методы изучения систем многих частиц дополняют друг друга. Термодинамический метод характеризуется своей общностью и позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов. Статистический метод помогает понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц и подсистем. Их комбинированное применение способствует наиболее эффективному решению той или иной научной проблемы.

Пример 1.1. Какова молярная масса воды H_2O? Сколько молекул воды содержится в 1 кг воды? Сколько молекул воды содержится в 1 г воды? Какова масса молекулы воды?

Относительная масса молекулы воды $M_r = 18$. Поэтому молярная масса воды $M = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Число молей в 1 кг воды $\nu = 1$ кг/(18 × $\times 10^{-3}$ кг/моль) = $10^3/18$ моль = = 55,6 моль. Масса молекулы воды $m_{мол} = M_r m_0 = 18 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг = $= 2{,}99 \cdot 10^{-26}$ кг. В массе воды $m =$ $= 1$ г $= 10^{-3}$ кг содержится $n = m/m_{мол} = 10^{-3}/(2{,}99 \cdot 10^{-26}) = 3{,}34 \times$ $\times 10^{22}$ молекул.

Иначе число молекул в 1 г воды можно найти с помощью постоянной Авогадро. Масса воды 10^{-3} кг составляет $\nu = [10^{-3}/(18 \cdot 10^{-3})]$ моль = = 0,0556 моль, поэтому число молекул $n = \nu N_A = 0{,}0556 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} =$ $= 3{,}34 \cdot 10^{22}$.

Пример 1.2. Известно, что объем, занимаемый одной молекулой воды, $V_0 \approx 3 \cdot 10^{-29}$ м^3. Найти плотность воды.

Поскольку масса молекулы воды $m_{мол} = 2{,}99 \cdot 10^{-26}$ кг, то ее плотность $\rho = m_{мол}/V_0 = 10^3$ кг/м^3. (молекулы можно считать плотно упакованными).

2. Математические понятия

Рассматриваются основные понятия теории вероятностей и методы изучения случайных событий. Анализируются основные характеристики случайных величин.

Постановка задачи. В § 1 было показано, что, с одной стороны, информация о положениях и скоростях всех отдельных частиц системы идеального газа является наиболее полной мыслимой информацией, а с другой стороны, в своей непосредственной форме она неприменима для анализа свойств и поведения системы. Чтобы содержащуюся в этих сведениях информацию можно было использовать, необходимо свести ее к некоторым обобщенным характеристикам совокупности частиц таким образом, чтобы они отражали наиболее существенные свойства этой совокупности, были бы легко обозримыми и сформулированными математически. Эти вопросы разработаны в теории вероятностей и математической статистике. Полному изложению этих вопросов посвящены большие математические курсы. В этой книге сообщены лишь минимально необходимые математические сведения. Физическая конкретизация математических понятий проводится главным образом на примере идеального газа. Для более детального изучения математической стороны дела читателю следует обратиться к соответствующим курсам.

Случайные события. Отказ от динамического описания движения системы многих частиц приводит к изменению постановки вопроса о задачах описания. Если в объеме, занимаемом идеальным газом, выделить некоторую небольшую пространственную область, то на вопрос, когда данная частица при своем движении будет находиться внутри этой области, нельзя дать определенного ответа. На вопрос о том, будет ли эта частица находиться в рассматриваемой области в некоторый конкретный промежуток времени, также нельзя дать определенного ответа. Поэтому нахождение частицы в некоторой области пространства является случайным событием.

Случайный характер некоторых событий субъективен, т. е. обусловливается недостаточностью наших знаний или технических возможностей для точного их предсказания. Но чаще их случайный характер объективен, принципиален, а сама постановка вопроса о точном предсказании событий лишена физического смысла.

Рассмотрим, например, «событие», состоящее в том, что в некоторой

** Динамическое описание системы многих частиц неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

* Статистический и термодинамический методы изучения систем многих частиц дополняют друг друга.

Перечислите основные элементы модели вещества в молекулярной физике.

В чем состоят основные признаки различных агрегатных состояний вещества?

Почему динамическое описание системы многих частиц неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения?

В чем (в общих чертах) состоит термодинамический метод описания системы многих частиц?

Фундаментальная БИБЛИОТЕКА СамГУ
TOSHKENT DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI ARXIVI № 10368

области пространства, на некоторой улице, происходит «столкновение» человека с автомашиной. Это столкновение явилось следствием некоторой последовательности событий, завершившихся прибытием автомашины в точку происшествия в соответствующий момент времени. Другая цепь событий связана с человеком и завершилась приходом человека в точку происшествия в тот же момент времени. Цепи событий, связанные с автомашиной и человеком, между собой физически не связаны, т.е. изменения в цепи событий, связанных с автомашиной, не приводят к каким-либо изменениям в цепи событий, связанных с человеком. Поэтому в принципе нельзя точно предсказать наезд некоторой автомашины на некоторого человека. Такая постановка задачи не имеет физического смысла по самой внутренней сути рассматриваемых событий. Это событие является случайным в объективном смысле, а не потому, что у нас не хватает знаний и технических возможностей для его предсказания.

Движение микрочастиц описывается законами квантовой механики. Их местоположение в принципе не может быть точно предсказано. Поэтому положение микрочастицы в некоторой области пространства является случайным событием по своей природе, а не из-за недостатка наших знаний или технических возможностей. Это подтверждает высказанное выше утверждение о том, что большинство событий в системе многих частиц являются случайными.

Для случайных событий необходимо пользоваться специальными понятиями и соответствующим математическим аппаратом. Этим занимается теория вероятностей.

Случайные величины. В идеальном газе координаты и скорости отдельных молекул в некоторый момент времени не могут приниматься за числа, точное значение которых можно заранее предсказать. Они являются *случайными величинами*. Закономерности, связанные со случайными величинами, изучаются *теорией вероятности и математической статистикой*.

Вероятность. В науке и практике исследуется громадное разнообразие случайных событий, но наиболее общий результат изучения всегда формулируется в одном и том же виде: событие либо произошло, либо не произошло. Задача теории по предсказанию случайных событий сводится к нахождению количественной характеристики этих возможностей «либо…либо» и осуществляется с помощью понятия *вероятности*.

Частотное определение вероятности. Разделим объем, который занят идеальным газом, на две равные части. Будем считать, что можем различать частицы и следить за положением отдельной частицы, не оказывая актом наблюдения существенного влияния на ее движение и состояние наблюдаемой системы в целом. Допустим, что система находится в неизменных внешних условиях (см. § 3). Рассмотрим событие, состоящее в том, что изучаемая частица находится в одной из половин объема. Тогда результат каждого наблюдения сводится к утверждению, что событие либо произошло, т.е. частица находится в данной половине объема, либо не произошло, т.е. ее в этой половине нет. Обозначим: N – общее число наблюдений или «испытаний»; N_A – число испытаний, когда событие произошло, т.е. частица находилась в рассматриваемой половине объема;

A – само событие. Вероятность наступления события A определяется формулой

$$\mathscr{P}(A) = \lim_{N \to \infty} \frac{N_A}{N}. \qquad (2.1)$$

Здесь существенно очень большое ($N \to \infty$) число испытаний в системе, находящейся в неизменных условиях. Вместо требования испытаний над одной и той же системой в неизменных условиях можно говорить о совокупности отдельных испытаний над большим числом одинаковых систем. Это большое число одинаковых систем называется *ансамблем систем*. Поэтому в формуле (2.1) число N_A является числом систем в ансамбле, в которых частица оказалась в данной половине объема, а N – общее число систем в ансамбле. Конечно, оба эти определения совершенно эквивалентны. Однако при теоретическом вычислении вероятностей в конкретных условиях одно из них может оказаться более удобным, чем другое.

Если произвести достаточно большое число испытаний, то вычисление вероятностей по формуле (2.1) является простой математической операцией. Но если с помощью этой формулы попытаться теоретически вычислить вероятность некоторого события, то дело оказывается очень сложным, потому что не ясно, как предсказать число испытаний N_A, в которых это событие произойдет. Однако именно к этому и сводится задача при изучении тех или иных процессов, описываемых вероятностью. Часто при рассмотрении таких задач помогает *комбинаторика*. С ее помощью «подсчитывают» факторы, «благоприятствующие» наступлению некоторого события в ряду всех событий. При этом исходным является интуитивное понятие о равновозможных событиях, математическим выражением которого является просто утверждение о равной частоте их появления, что иногда позволяет вычислить число N_A в формуле (2.1) и тем самым определить вероятность. Этот метод будет неоднократно применяться в последующем. А сейчас проиллюстрируем его на самых элементарных примерах.

В случае движения частицы в объеме, мысленно разделенном на две равные части, нет никаких физических факторов, которые делали бы для частицы более предпочтительным нахождение в какой-либо одной из половин объема по сравнению с другой. Поэтому нахождение в каждой из половин является равновозможным и равновозможно обнаружить частицу в любой половине объема при каждом данном наблюдении или испытании. Поэтому при большом числе наблюдений N в половине случаев частица будет наблюдаться в одной части объема, а в половине – в другой, и, следовательно, $N_A = N/2$, а $\mathscr{P}(A) = 1/2$. Аналогичные соображения можно применить к анализу бросания монеты и выпаданию «орла», бросанию костей и т.д. Во всех случаях вопрос сводится к подсчету равновозможных результатов испытаний. Поэтому вычисление вероятности по формуле (2.1) с помощью комбинаторных методов производится следующим образом: если испытание может приводить к N равновозможным исходам и из этих N исходов N_A раз наступило событие A, то его вероятность дается формулой (2.1). Например, в случае бросания шестигранных костей, на гранях которых нанесены числа 1, 2, 3, 4, 5, 6, равновозможными исходами при

N бросаниях кости является наличие на верхней грани любого из этих чисел. В $N/6$ исходах имеет место, например, появление числа 1. Следовательно, для этого события $N_1 = N/6$ и вероятность $\mathscr{P}(1) = {}^1/_6$. Аналогично вычисляются вероятности появления двойки, тройки и т.д.:

$$\mathscr{P}(1) = \mathscr{P}(2) = \ldots = \mathscr{P}(6) = {}^1/_6.$$

Отметим, что в этом случае статистической системой является отдельная кость, а ансамблем – совокупность N одинаковых костей.

Плотность вероятности. Если событие характеризуется непрерывно изменяющимися величинами, то определение вероятности с помощью формулы (2.1) лишено смысла. Например, лишено смысла спрашивать, какова вероятность того, что скорость частицы равна 10 м/с. Это обусловлено тем, что «число» всех возможных скоростей не может быть сосчитано, поскольку скорость – непрерывная величина. Множество событий в этом случае не является счетным, и их вероятностное описание осуществляется с помощью плотности вероятности.

Представим себе замкнутый сосуд с газом, находящийся в неизменных внешних условиях. Молекулы газа беспорядочно движутся в сосуде, хотя это, конечно, не означает, что все части объема сосуда для них равнозначны. Например, если сосуд находится в поле тяжести, нижние части сосуда для молекул более «предпочтительны», чем верхние, но тем не менее молекулы находятся во всех частях объема. Допустим, что некоторым способом можно определять местоположение в пространстве какой-то выделенной среди других молекулы, не возмущая ее движения и не изменяя ее местоположения актом измерения. При различных актах наблюдения молекула оказывается в различных точках. Разделим все пространство, в том числе и вне объема сосуда, на небольшие объемы ΔV_i. Очевидно, что число таких объемов бесконечно ($i = 1, 2, \ldots$). Число актов наблюдения обозначим N. При каждом акте молекула окажется обнаруженной в каком-то объеме ΔV_i. Пусть при N актах наблюдения ($N \to \infty$) молекула обнаружена N_i раз в объеме ΔV_i. Тогда в соответствии с определением (2.1) вероятность обнаружения молекул в объеме ΔV_i при очередном наблюдении

$$\mathscr{P}(\Delta V_i) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N}.$$

Если речь идет о замкнутом сосуде, то во всех объемах ΔV_i вне сосуда молекула не была обнаружена ни разу, т.е. $N_i = 0$ для этих объемов и вероятность обнаружения молекул в объемах вне сосуда $\mathscr{P}(\Delta V_i) = 0$.

Внутри сосуда эта вероятность, вообще говоря, отлична от нуля и даже при равных объемах ΔV_i не постоянна. Например, если сосуд находится в поле тяжести, то эта вероятность у дна сосуда несколько больше, чем в его верхней части. Эта вероятность зависит, однако, от объема ΔV_i и поэтому неудобна для использования в качестве первоначального понятия. Поэтому пользуются понятием

** Вопрос о том, почему из двух равновероятных событий осуществляется в данном эксперименте одно, а не другое, не имеет смысла. В средние века обсуждалась такая проблема. Перед глазами осла (обувидимо расположены две совершенно одинаковые порции сена, так что нет обстоятельств, которые заставили бы осла предпочесть одну порцию сена другой. Что произойдет с ослом? Некоторые утверждали, что осел умрет с голоду. Осел с такой логикой не согласен. Наука тоже.

плотности вероятности, определяемой равенством

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \to 0} \frac{\mathscr{P}(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\substack{\Delta V_i \to 0 \\ N\to\infty}} \frac{N_i}{\Delta V_i N}, \tag{2.2a}$$

где x, y, z – координаты точки, к которой стягивается бесконечно малый объем ΔV_i. Таким образом, плотность вероятности является вероятностью нахождения молекулы в бесконечно малом объеме, отнесенной к объему, т.е. она определяется так же, как другие «плотности», например плотность массы $\rho = \lim_{\Delta V\to 0} (\Delta m/\Delta V)$. Аналогично (2.2а) можно определить плотность вероятности на двумерном многообразии (поверхность), одномерном или многомерном с числом измерений более трех.

Из (2.2а) следует, что если произвести N_0 наблюдений, то в объеме dV в окрестности точки (x, y, z) молекула будет обнаружена в

$$dN = N_0 f(x, y, z)dV = N_0 f(x, y, z)dxdydz$$

случаях. В конечном объеме V_1 молекула окажется обнаруженной

$$N(V_1) = N_0 \int_{V_1} f(x, y, z)dxdydz$$

раз. Отсюда следует, что вероятность $\mathscr{P}(V_1)$ быть обнаруженной при наблюдении в объеме V_1 для молекулы равна

$$\mathscr{P}(V_1) = \frac{N(V_1)}{N_0} = \int_{V_1} f(x, y, z)dxdydz.$$

Таким образом, знание плотности вероятности позволяет найти вероятность для любой области, в которой определена плотность. Для газа в замкнутом сосуде плотность вероятности в точках вне сосуда равна нулю.

Если в качестве V_1 взять все пространство $V_1 \to \infty$, то при каждом испытании частица окажется в какой-то точке пространства и, следовательно, число наблюдений частицы в объеме $V_1 \to \infty$ равно числу испытаний N_0, т.е. $N(V_1 \to \infty) = N_0$. Вероятность нахождения частицы в объеме $V_1 \to \infty$ (т.е. в какой-то точке пространства)

$$\mathscr{P}(V_1 \to \infty) = \frac{N(V_1 \to \infty)}{N_0} = 1 =$$

$$= \int_{V_1\to\infty} f(x, y, z)dxdydz.$$

Условие

$$\int_{V_1\to\infty} f(x, y, z)dx\,dy\,dz = 1 \tag{2.2б}$$

называется *условием нормировки плотности вероятности*. Оно показывает, что при каждом наблюдении молекула будет обнаружена в какой-то точке пространства, т.е. выражает факт существования молекулы.

Если известно, что молекула находится в замкнутом объеме V, ограниченном стенками сосуда, то условие нормировки принимает вид

$$\int_V f dV = 1.$$

Допустим, что нет факторов, которые делали бы для молекул неравноценными различные области внутри сосуда. Например, сосуд находится при определенной температуре в инерциальной системе координат (т.е. полей тяготения нет). В этом случае очевидно, что плотность вероятности равна постоянной величине: $f_0 = \text{const}$. Ее значение находится из условия нормировки

$$\int_V f_0 dV = f_0 \int_V dV = f_0 V = 1.$$



Континуальная интерпретация вероятностей

Следовательно, плотность вероятности в этом случае

$f_0 = 1/V$.

Если теперь взять объем V_1, составляющий часть объема V, то при N_0 наблюдениях молекула будет обнаружена в этом объеме

$$N(V_1) = N_0 \int_{V_1} f_0 \mathrm{d}V = N_0 \frac{1}{V} \int_{V_1} \mathrm{d}V = N_0 \frac{V_1}{V}$$

раз. Поэтому вероятность обнаружения молекулы в объеме V_1 равна

$$\mathscr{P}(V_1) = [N(V_1)/N_0] = V_1/V. \qquad (2.2в)$$

Эта формула справедлива лишь при постоянной плотности вероятности внутри объема V и если известно, что молекула наверняка находится в этом объеме. Однако ввиду наглядности удобно с ее помощью иллюстрировать общие теоремы теории вероятности. Строгое доказательство теорем будет проводиться на основе общего определения вероятности (2.1).

Сложение вероятностей взаимно исключающих событий. Пусть имеются два события, взаимно исключающие друг друга. Например, если в объеме V имеются два непересекающихся объема V_1 и V_2 (рис. 1), то нахождение частицы в объеме V_1 исключает ее нахождение в объеме V_2. следовательно, нахождение частицы в объеме V_1 и ее присутствие в объеме V_2 являются взаимно исключающими событиями.

Рассмотрим событие, заключающееся в том, что частица находится либо в объеме V_1, либо в объеме V_2. Вероятность этого события

$$\mathscr{P}(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = \mathscr{P}(V_1) + \mathscr{P}(V_2), \qquad (2.3)$$

т.е. является суммой вероятностей нахождения частицы в объемах V_1 и V_2. Формула (2.3) выражает правило сложения вероятностей для взаимно исключающих друг друга событий.

Применим это правило к бросанию костей. Выпадания на верхней грани чисел 1, 2, ... являются взаимно исключающими событиями. Поэтому вероятность того, что на верхней грани выпадет, например, либо 1, либо 2, равна

$$\mathscr{P}(1 + 2) = \mathscr{P}(1) + \mathscr{P}(2).$$

Таким образом, общая формула для сложения вероятностей взаимно исключающих событий A и B имеет вид

Признание случайного характера событий не означает отсутствия причинной связи между ними. Причинная взаимосвязь событий универсальна, а характер детерминированности может быть различным, в частности детерминированность может быть лишь статистической. Случайный характер событий не означает их неуправляемости и бесконтрольности. Чтобы повысить шансы выиграть в лотерее, надо закупить побольше билетов. Возможность воздействия на случайные события давно была выражена поговоркой: «На бога надейся, но сам не плошай».

$$\mathscr{P}(A + B) = \mathscr{P}(A) + \mathscr{P}(B). \qquad (2.4)$$

где $\mathscr{P}(A + B)$ – вероятность того, что происходит либо событие A, либо событие B. Одновременное наступление событий A и B исключается, одновременное же отсутствие событий A и B допускается.

Нормировка вероятности. Пусть известны все равновозможные исходы испытаний в данной системе, которые составляют в совокупности некоторое число различных взаимно исключающих событий (случаев), которые удобно нумеровать индексами 1, 2, ..., n. Обозначим N_i число исходов испытаний, в которых осуществилось событие, обозначенное индексом i. В соответствии с этим

$$N_1 + N_2 + \ldots + N_n = \sum_{i=1}^{n} N_i = N. \qquad (2.5)$$

Следовательно,

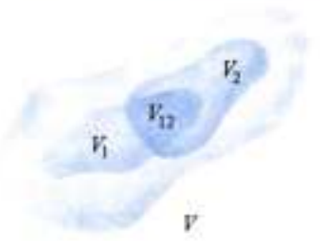
$$\sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^{n} \mathscr{P}_i = 1,$$

где $\mathscr{P}_i = N_i/N$ – вероятность i-го события. Формула

$$\sum_{i=1} \mathscr{P}_i = 1 \qquad (2.6)$$

называется *условием нормировки вероятностей*. Она утверждает, что рассматриваемая совокупность взаимно исключающих событий является полной, т.е. каждый исход испытаний принадлежит этой совокупности.

Сложение вероятностей в общем случае. Если условия таковы, что возможно одновременное наступление



К определению сложения вероятностей и условной вероятности

событий A и B, то формула (2.4) для сложения вероятностей должна быть изменена. Пусть общее число испытаний N. В исходах этих испытаний в N_A случаях наступило событие A, а в N_B случаях – событие B. Во всех остальных исходах ни событие A, ни событие B не наступили. Однако среди случаев наступления событий N_A и N_B имеются такие, когда одновременно наступили и событие A, и событие B. Обозначим число таких событий N_{AB}. Эти исходы учитывались дважды: один раз – вместе с событием A, а другой – вместе с событием B. Поэтому общее число событий A либо B равно

$$N_{A+B} = N_A + N_B - N_{AB}.$$

Разделив обе части этого равенства на N, получим

$$\mathscr{P}(A + B) = \mathscr{P}(A) + \mathscr{P}(B) - \mathscr{P}(AB), \qquad (2.7)$$

где

$$\mathscr{P}(AB) = N_{AB}/N \qquad (2.8)$$

– вероятность совместного наступления событий A и B. Если она равна нулю, т.е. события взаимно исключающие, то формула (2.7) переходит в (2.4).

Особенно наглядный вид формула (2.7) принимает в случае континуальной интерпретации вероятности [см. (2.2в)]. Пусть области V_1 и V_2 пересекаются (рис. 2). Обозначим область их пересечения V_{12}. Объем области, которая получилась в результате сложения V_1 и V_2, равен $V_1 + V_2 - V_{12}$. Следовательно, вероятность того, что частица находится в этом объеме, равна

$$\mathscr{P}(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2 - V_{12}}{V} =$$

$$= \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} - \frac{V_{12}}{V} =$$

$$= \mathscr{P}(V_1) + \mathscr{P}(V_2) - \mathscr{P}(V_{12}),$$

где $\mathscr{P}(V_{12}) = V_{12}/V$ – вероятность нахождения частицы в области пересечения объемов.

Условная вероятность. Вероятность наступления события A при условии, что произошло событие B, называется *условной вероятностью наступления события* A и обозначается $\mathscr{P}(A/B)$.

Поскольку общее число исходов испытаний, при которых произошло событие B, равно N_B и из этого общего числа в N_{AB} случаях произошло событие A, то

$$\boxed{\mathscr{P}(A/B) = N_{AB}/N_B.} \qquad (2.9)$$

При континуальном определении вероятности условная вероятность $\mathscr{P}(V_1/V_2)$ нахождения частицы в объеме V_1 в случае, если она находится в объеме V_2, сводится к вычислению вероятности нахождения частицы в объеме V_{12} в случае, если она находится в объеме V_2, поэтому

$$\mathscr{P}(V_1/V_2) = V_{12}/V_2.$$

Формулу (2.9) удобно преобразовать, разделив числитель и знаменатель правой части на N:

$$\mathscr{P}(A/B) = \frac{N_{AB}/N}{N_B/N} = \frac{\mathscr{P}(AB)}{\mathscr{P}(B)}, \qquad (2.10)$$

где $\mathscr{P}(AB)$ – вероятность совместного наступления событий A и B, определенная (2.8).

Выражение (2.10), переписанное в виде

$$\boxed{\mathscr{P}(AB) = \mathscr{P}(B)\mathscr{P}(A/B) = \mathscr{P}(A)\mathscr{P}(B/A)} \qquad (2.11)$$

называется *формулой умножения вероятностей*.

Независимые события. События называются *независимыми*, если вероятность наступления одного из них не зависит от того, наступило или не наступило другое событие. Это означает, что если, например, событие A не зависит от события B, то $\mathscr{P}(A/B) = \mathscr{P}(A)$. Для независимых событий формула (2.11) принимает вид

$$\mathscr{P}(AB) = \mathscr{P}(A)\mathscr{P}(B). \qquad (2.12)$$

Она часто применяется как для вычисления вероятности совместного наступления независимых событий, так и для проверки независимости исследуемых событий.

Формула умножения вероятностей для многих событий. Эта формула получается непосредственно из выражения (2.11). Например, вероятность одновременного наступления событий A, B, C задается выражением

$$\boxed{\mathscr{P}(ABC) = \mathscr{P}(AB)\mathscr{P}(C/AB) = \mathscr{P}(A)\mathscr{P}(B/A)\mathscr{P}(C/AB).} \qquad (2.13)$$

В случае независимых событий

$$\mathscr{P}(ABC) = \mathscr{P}(A)\mathscr{P}(B)\mathscr{P}(C). \qquad (2.14)$$

Это равенство выражает необходимое и достаточное условие независимости трех событий.

Среднее значение дискретной случайной величины. Если случайная величина X принимает ряд значений x_1, x_2, ..., x_N, то ее среднее значение определяется равенством

$$\boxed{\langle x \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i.} \qquad (2.15)$$

Среди значений x_i могут быть одинаковые, поэтому сумму по i в правой части (2.15) надо перегруппировать, чтобы в нее входили только разные x_i:

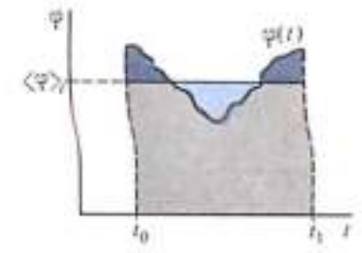
$$\langle x \rangle = \sum_j (N_j/N) x_j, \qquad (2.16)$$

где $N = \sum_j N_j$, причем N_j – число одинаковых членов в сумме (2.15), имеющих одинаковое значение x_j. Так как $N_j/N = \mathscr{P}_j$ – вероятность того, что X принимает значение x_j, то формулу (2.16) для среднего значения можно записать в виде

$$\boxed{\langle x \rangle = \sum_j \mathscr{P}_j x_j.} \qquad (2.17)$$

Дайте определение вероятности. Какое свойство совокупности событий делает возможным нормировку вероятности? Каков смысл величины, отличающей формулу сложения вероятностей в общем случае от формулы для взаимно исключающих событий?

Зависит ли среднее значение величины от переменной, по которой производится усреднение? Приведите примеры, подтверждающие ваш ответ.



3

Геометрический смысл среднего значения: площадь под прямой $\langle\varphi\rangle$ между t_0 и t_1 равна площади под кривой $\varphi(t)$

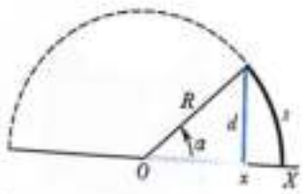
Эта формула определяет *математическое ожидание случайной величины с учетом вероятности*.

Среднее значение непрерывно изменяющейся величины. Оно вычисляется по формуле, аналогичной (2.15). Пусть $\varphi(t)$ является функцией от t. Тогда ее среднее значение в интервале от t_0 до t_1 задается формулой

$$\boxed{\langle \varphi \rangle_t = \frac{1}{t_1 - t_0}\int_{t_0}^{t_1} \varphi(t)\,dt,}$$

причем индекс t у угловых скобок, характеризующих усреднение, показывает, по какой величине производится усреднение. Если необходимо указать интервал времени (t_0, t_1), на котором находится среднее, то это также может быть указано в левой части равенства у знака среднего. Однако в большинстве случаев усреднения переменная, по которой производится усреднение, хорошо известна и не обозначается соответствующими значками. Геометрическая интерпретация среднего значения $\langle\varphi\rangle_t$ указана на рис. 3.

Следует отметить, что среднее значение зависит от переменной, по которой производится усреднение.



4

К доказательству зависимости среднего значения от переменной, по которой производится усреднение

Например, при движении материальной точки по полуокружности ее среднее расстояние от диаметра будет различным (рис. 4) при усреднении по пути вдоль полуокружности и при усреднении по пути движения проекции этой точки по диаметру окружности:

$$\langle d\rangle_s = \frac{1}{\pi R}\int_0^{\pi R} R\sin\left(\frac{s}{R}\right)\mathrm{d}s = \frac{2R}{\pi},$$

$$\langle d\rangle_x = \frac{1}{2R}\int_{-R}^{R}\sqrt{R^2-x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{\pi R}{4}.$$

Выражение (2.17) обобщается для непрерывно изменяющейся случайной величины формулой

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x)\mathrm{d}x, \tag{2.18}$$

где $f(x)$ – *плотность вероятности распределения величины* x.

Дисперсия. «Разброс» величины около ее среднего значения характеризуется дисперсией. Она определяется средним квадратом отклонения рассматриваемой величины от ее среднего значения и задается формулой

$$\sigma^2 = \langle (x-\langle x\rangle)^2\rangle = \langle [x^2 - 2x\langle x\rangle + (\langle x\rangle)^2]\rangle = \langle x^2\rangle - (\langle x\rangle)^2. \tag{2.19а}$$

Корень квадратный из дисперсии называется *стандартным или среднеквадратичным отклонением*.

С учетом (2.17) и (2.18) формула (2.19а) может быть расписана более подробно:

а) для дискретной случайной величины

$$\sigma^2 = \sum_j (x_j - \langle x\rangle)^2 \mathscr{P}_j; \tag{2.19б}$$

б) для непрерывной случайной величины

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\langle x\rangle)^2 f(x)\mathrm{d}x. \tag{2.19в}$$

Функция распределения вероятностей. Вероятность того, что случайная величина x принимает значения, меньшие некоторого заданного числа x_0, т.е. $x < x_0$, задается формулой

$$\mathscr{P}(x < x_0) = F(x_0) = \sum_{x_j < x_0} \mathscr{P}_j. \tag{2.20}$$

Определяемая в (2.20) функция $F(x_0)$ называется *функцией распределения вероятностей*.

Для непрерывно изменяющейся величины функция распределения вероятностей в соответствии с (2.20) выражается через плотность вероятности $f(x)$ формулой

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} f(x)\mathrm{d}x. \tag{2.21}$$

Из (2.21) следует, что

$$f(x) = \mathrm{d}F(x)/\mathrm{d}x. \tag{2.22}$$

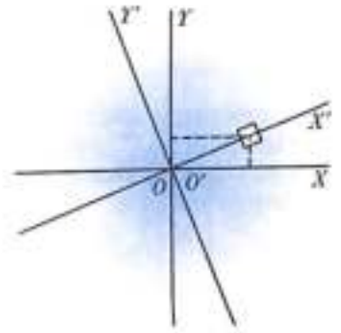
С помощью этой формулы выражения, в которые входит $f(x)\mathrm{d}x$, могут быть переписаны с учетом $\mathrm{d}F(x) = f(x)\mathrm{d}x$. Например, формула (2.18) может быть представлена в виде

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{d}F(x). \tag{2.23}$$

С учетом (2.20) и (2.21) вероятность того, что случайная величина x принимает значение, лежащее в интервале $x_1 < x < x_2$, выражается формулой

$$\mathscr{P}(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\mathrm{d}x = \int_{x_1}^{x_2} \mathrm{d}F(x) = F(x_2) - F(x_1). \tag{2.24}$$

Характеристика распределения вероятностей с помощью функции, определяемой равенствами (2.20) и (2.21), используется в математике. В физике принято характеризовать распределение вероятностей посредством плотности вероятности. При этом слова «плотность» и «вероятность» опускаются и говорится просто о распределении. Например, функция $f(x, y, z)$ в (2.2а) называется просто функцией распределения координат. Можно говорить о функциях распределения скоростей, импульсов и т.д. Вид функции распределения зависит, вообще говоря, от физических условий, свойств частиц и т.д. Однако имеются наиболее типичные распределения, которые реа-



К выводу распределения Гаусса

лизуются при весьма общих физических условиях. Эти распределения играют особенно большую роль в физике, и о них будет говориться в последующих параграфах. Чрезвычайно важным распределением является распределение Гаусса.

Распределение Гаусса. Пусть из точки O декартовой системы координат начинает скачками («шагами») двигаться точка (рис. 5). Каждый шаг предполагается равновероятным по всем направлениям, а его величина распределена по произвольному закону. Шаги независимы между собой. Спрашивается: каково распределение координат точки после достаточно большого числа шагов?

Ясно, что все направления эквивалентны, а смещения точки по осям X и Y независимы друг от друга. Поскольку смещения точки в положительном и отрицательном направлениях оси X равновероятны, плотность вероятности для точки иметь координату x зависит от x^2, т.е. равна $\varphi(x^2)$. Аналогично, плотность вероятности для точки иметь координату y выражается функцией $\varphi(y^2)$. Вероятность того, что точка находится на элементе площади $\mathrm{d}S = \mathrm{d}x\mathrm{d}y$,

имеющем координаты (x, y), равна

$$d\mathscr{P} = \varphi(x^2)\varphi(y^2)dS. \quad (2.25)$$

Теперь повернем систему координат так, чтобы ось X' прошла через рассматриваемую площадку. В этой системе координат

$$d\mathscr{P} = \varphi(x'^2)dS. \quad (2.26)$$

Ясно, что это та же величина, что и в (2.25), поэтому

$$\varphi(x^2)\varphi(y^2) = \varphi(x'^2) = \varphi(x^2 + y^2)$$

– функциональное уравнение для определения вида функции φ. Оно должно быть справедливо при произвольных независимых изменениях x и y. Прологарифмируем обе части выражения и найдем их дифференциалы:

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)}2xdx + \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)}2ydy =$$

$$= \frac{\varphi'(x^2 + y^2)}{\varphi(x^2 + y^2)}(2xdx + 2ydy),$$

или

$$\left[\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} - \frac{\varphi'(x^2 + y^2)}{\varphi(x^2 + y^2)}\right]xdx +$$

$$+\left[\frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} - \frac{\varphi'(x^2 + y^2)}{\varphi(x^2 + y^2)}\right]ydy = 0.$$

Отсюда ввиду независимости дифференциалов следует

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} - \frac{\varphi'(x^2 + y^2)}{\varphi(x^2 + y^2)} = 0,$$

$$\frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} - \frac{\varphi'(x^2 + y^2)}{\varphi(x^2 + y^2)} = 0.$$

Тогда

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)},$$

что из-за независимости x и y возможно только в том случае, когда эти выражения равны одной и той же постоянной, т.е.

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} = \pm\alpha. \quad (2.27)$$

Интегрируя эти уравнения, находим

$$\varphi(x^2) = Ae^{\pm\alpha x^2}, \quad \varphi(y^2) = Ae^{\pm\alpha y^2}. \quad (2.28)$$

Функция со знаком плюс в экспоненте не подходит в качестве решения, поскольку он означает безграничное увеличение плотности вероятности при удалении от центра мишени, что невозможно.

Это распределение плотностей вероятностей называется *распределением Гаусса*.

Рассмотрим распределение по x. Максимум плотности вероятности в (2.28) приходится на $x = 0$. Если этот максимум приходится на $x = \mu$, то

$$f(x) = Be^{-\alpha(x-\mu)^2}. \quad (2.29)$$

Принимая во внимание значение интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi},$$

из условия нормировки

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = B\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x-\mu)^2}dx =$$

$$= \frac{B}{\sqrt{\alpha}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}d\xi = B\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

находим $B = \sqrt{\alpha/\pi}$, поэтому

$$f(x) = (\alpha/\pi)^{1/2}\exp[-\alpha(x-\mu)^2].$$

Вычислим среднее значение x и дисперсию σ^2:

$$\langle x\rangle = (\alpha/\pi)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} x\exp[-\alpha(x-\mu)^2]dx =$$

$$= (\alpha/\pi)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}(\xi+\mu)\exp(-\alpha\xi^2)d\xi = \mu;$$

$$\sigma^2 = \langle(x-\mu)^2\rangle = (\alpha/\pi)^{1/2}\times$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}(x-\mu)^2\exp[-\alpha(x-\mu)^2]dx = 1/(2\alpha).$$

Таким образом, $\alpha = 1/(2\sigma^2)$ и распределение плотности вероятности может быть записано в стандартной форме:

$$\boxed{f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right].} \quad (2.30)$$

На рис. 6 показаны это распределение и плотность при различных значениях σ. Максимум тем выше и уже, чем меньше среднеквадратичное отклонение σ.

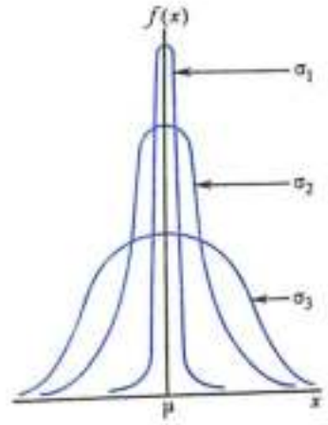
Функция распределения вероятностей в соответствии с математическим определением (2.21) имеет вид

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{x}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma}\right]dx. \quad (2.31)$$

Эта функция называется *гауссовым* или *нормальным законом распределения*. С помощью подстановки $z = (x-\mu)/\sigma$ имеем формулу

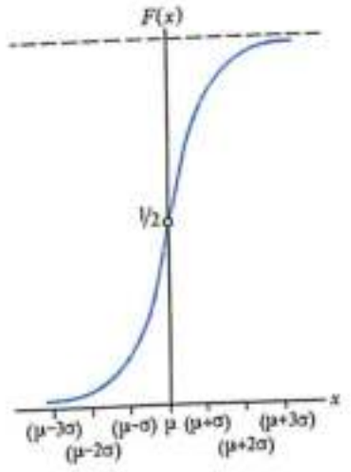
$$\boxed{\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{z} e^{-z^2/2}dz,} \quad (2.32)$$

называемую *стандартным нормальным законом распределения*. Имеются



6

Изменение вида гауссова распределения в зависимости от дисперсии



7

Распределение функции вероятностей Гаусса

таблицы значений $\Phi(z)$. Вид функции $F(x)$ показан на рис. 7.

Пример 2.1. В урне имеется $n = 30$ белых и $m = 10$ черных шаров, в остальном идентичных между собой. Шары хорошо перемешаны. Найти вероятности $\mathscr{P}$(ч) и $\mathscr{P}$(б) извлечения черного и белого шаров из

ящика при одном испытании. Проверить выполнение условия нормировки. Найти вероятности последовательного извлечения двух черных, двух белых, черного и белого, белого и черного шаров, если после первого испытания извлеченный шар возвращается в урну и если он не возвращается.

Поскольку какие-либо обстоятельства, обеспечивающие предпочтительные условия извлечения какого-либо конкретного шара (белого или черного), отсутствуют, вероятность извлечения при испытании для всех шаров одинакова и равна $1/(n+m)$. Следовательно, по формуле сложения вероятность извлечения при испытании какого-либо черного шара равна

$$\mathscr{P}(\text{б}) = \underbrace{\frac{1}{n+m} + \frac{1}{n+m} + \ldots + \frac{1}{n+m}}_{n \text{ раз}} = \frac{n}{n+m} = 0{,}75. \qquad (2.33\text{а})$$

Аналогично, вероятность извлечения белого шара

$$\mathscr{P}(\text{ч}) = m/(n+m) = 0{,}25. \qquad (2.33\text{б})$$

Поскольку эти два события составляют полный набор всех возможных исходов испытания, они должны удовлетворять условию нормировки вероятности. Проверка этого обстоятельства служит одновременно проверкой правильности проведенного расчета:

$$\mathscr{P}(\text{ч}) + \mathscr{P}(\text{б}) = n/(n+m) + m/(n+m) = 1. \qquad (2.33\text{в})$$

Если производится последовательное извлечение двух шаров, то возможных исходов событий четыре: белый – белый (бб), черный – черный (чч), белый – черный (бч), черный – белый (чб). Поскольку эти четыре исхода составляют полный набор возможных исходов, их вероятности должны удовлетворять условию нормировки

$$\mathscr{P}(\text{бб}) + \mathscr{P}(\text{чч}) + \mathscr{P}(\text{бч}) + \mathscr{P}(\text{чб}) = 1. \qquad (2.34)$$

Если после первого испытания извлеченный шар возвращается в урну, то вероятность извлечения шара определенного цвета при испытании такая же, как и при первом. Следовательно,

$$\mathscr{P}_1(\text{б}) = \mathscr{P}_2(\text{б}) = n/(n+m) = 0{,}75;$$
$$\mathscr{P}_1(\text{ч}) = \mathscr{P}_2(\text{ч}) = m/(n+m) = 0{,}25. \qquad (2.35)$$

Вероятность исхода второго испытания не зависит от результата первого испытания, т.е. события первого и второго испытания независимы. Поэтому для вероятности исхода двух последовательных испытаний по формуле умножения вероятностей получаем:

$$\mathscr{P}(\text{бб}) = \mathscr{P}_1(\text{б})\mathscr{P}_2(\text{б}) = [n/(n+m)]^2 = 0{,}5625;$$
$$\mathscr{P}(\text{чч}) = \mathscr{P}_1(\text{ч})\mathscr{P}_2(\text{ч}) = [m/(n+m)]^2 = 0{,}0625;$$

Нельзя наблюдать микросостояние системы многих частиц по тем же причинам, по которым невозможно динамическое описание их движения. Тем более невозможно следить за изменением микроскопических состояний. Как же доказать, что они существуют и изменяются? Мы можем наблюдать и измерять различные параметры, характеризующие состояние отдельных частиц и их взаимодействие с системой в целом. Отсюда делается заключение о существовании микросостояний системы частиц и об изменении микросостояний.

$$\mathscr{P}(\text{бч}) = \mathscr{P}_1(\text{б})\mathscr{P}_2(\text{ч}) = [n/(n+m)]\,[m/(n+m)] = 0{,}1875;$$
$$\mathscr{P}(\text{чб}) = \mathscr{P}_1(\text{ч})\mathscr{P}_2(\text{б}) = [m/(n+m)]\,[n/(n+m)] = 0{,}1875.$$

Условие нормировки имеет вид

$$\left(\frac{n}{n+m}\right)^2 + \left(\frac{m}{n+m}\right)^2 + \frac{nm}{(n+m)^2} + \frac{nm}{(n+m)^2} = 1.$$

Если после первого испытания извлеченный шар не возвращается в урну, то результат второго испытания зависит от того, что произошло при первом испытании, т.е. во втором испытании мы имеем дело с условной вероятностью. При первом испытании вероятности извлечения белого и черного шаров, так же как и в предыдущем случае, задаются формулами (2.25а, б). При втором испытании условия изменяются. Если в первом испытании был извлечен белый шар, то вероятность извлечения белого шара при втором испытании

$$\mathscr{P}_2(\text{б/б}) = (n-1)/(n+m-1) = 0{,}744, \qquad (2.36)$$

поскольку при втором испытании в урне находится всего $n+m-1$ шаров и из них $n-1$ белых. Аналогично, условные вероятности других исходов второго испытания задаются формулами

$$\mathscr{P}_2(\text{ч/ч}) = (m-1)/(n+m-1) = 0{,}2308;$$
$$\mathscr{P}_2(\text{б/ч}) = n/(n+m-1) = 0{,}7692;$$
$$\mathscr{P}_2(\text{ч/б}) = m/(n+m-1) = 0{,}2564.$$

Условные вероятности при втором испытании не удовлетворяют условию нормировки, потому что соответствующие события не являются взаимно исключающими. Например, белый шар может быть вынут как после черного шара, так и после белого.

Вероятность того, что будет последовательно вынуто два белых шара, в соответствии с формулой (2.11) равна

$$\mathscr{P}(\text{бб}) = \mathscr{P}_1(\text{б})\mathscr{P}_2(\text{б/б}) = \frac{n}{n+m}\,\frac{n-1}{n+m-1} = 0{,}75 \cdot 0{,}7436 = 0{,}5577.$$

Аналогично,

$$\mathscr{P}(\text{чч}) = \mathscr{P}_1(\text{ч})\mathscr{P}_2(\text{ч/ч}) = [m/(n+m)]\,[(m-1)/(n+m-1)] = 0{,}25 \cdot 0{,}2308 = 0{,}0577;$$
$$\mathscr{P}(\text{бч}) = \mathscr{P}_1(\text{б})\mathscr{P}_2(\text{ч/б}) = [n/(n+m)]\,[m/(n+m-1)] = 0{,}75 \cdot 0{,}2564 = 0{,}1923;$$
$$\mathscr{P}(\text{чб}) = \mathscr{P}_1(\text{ч})\mathscr{P}_2(\text{б/ч}) = [m/(n+m)]\,[n/(n+m-1)] = 0{,}25 \cdot 0{,}7692 = 0{,}1923.$$

Совокупность событий двух испытаний составляет полную систему взаимно исключающих друг друга событий и должна удовлетворять условию нормировки. Проверим это:

$$\frac{n(n-1)}{(n+m)(n+m-1)} + \frac{m(m-1)}{(n+m)(n+m-1)} + \frac{nm}{(n+m)(n+m-1)} + \frac{nm}{(n+m)(n+m-1)} = 1.$$

Тем самым проверено также, что в расчете учтены все возможные исходы двух испытаний. Проверкой правильности числовых вычислений может служить равенство единице

суммы вероятностей отдельных испытаний:

$$0{,}5577 + 0{,}0577 + 0{,}1923 + 0{,}1923 = 1.$$

Поскольку белых шаров в урне примерно в три раза больше, чем черных, вероятность событий, когда из двух извлеченных шаров хотя бы один белый, существенно больше вероятности события, когда белый шар не извлекается, т.е. извлекаются два черных шара. Почти в 60% случаев будут извлечены два белых шара и почти в 40% случаев – черный и белый. Два черных шара будут извлечены меньше чем в одном из десяти случаев.

Пример 2.2. Многолетние наблюдения погоды в некоторой местности показали, что 20% дней в ноябре года безоблачная, а в 20% облачных дней идет дождь. Определить, сколько процентов в ноябре составляют дни, когда идет дождь, и какова вероятность того, что некоторый наперед заданный день дождлив.

Вероятность $\mathscr{P}$(б) безоблачного дня равна 0,2. Следовательно, вероятность облачного дня равна $\mathscr{P}$(о) = $= 1 - \mathscr{P}$(б) = 0,8. Дождливыми могут быть только облачные дни, поэтому вероятность дождливого дня в условии задачи является условной. Вероятность, что день дождливый, при условии, что он облачный, есть $\mathscr{P}$(д/о) = 0,2. Вероятность, что день дождливый, при условии, что он безоблачный, $\mathscr{P}$(д/б) = 0. Поэтому вероятность того, что день дождливый, по формуле умножения вероятностей равна

$$\mathscr{P}(\text{д}) = \mathscr{P}(\text{о})\,\mathscr{P}(\text{д/о}) = 0{,}8 \cdot 0{,}2 = 0{,}16,$$

т.е. дождливые дни в ноябре в этой местности составляют 16% всех дней.

3. Макроскопическое и микроскопическое состояния системы

Дается определение макроскопического и микроскопического состояний системы и анализируется соотношение между ними. Анализируется понятие статистического ансамбля систем и описывается микроканонический ансамбль.

Определения. *Системой* называется совокупность физических объектов исследования, заключенных в конечной области пространства. *Граница системы* может быть как материальной (например, стенка сосуда), так и воображаемой, проведенной в пространстве мысленно. Она может быть неподвижной или движущейся. Граница может быть проницаемой или непроницаемой для вещества, через нее либо невозможен, либо возможен транспорт энергии, причем в последнем случае она классифицируется по формам энергии, которые через нее могут транспортироваться.

Система характеризуется не только особенностями своей границы, но и физическими или химическими свойствами вещества, находящегося в занимаемой системой области пространства. Классификация систем по этим признакам будет даваться в книге по мере надобности. Первая система, с которой начинается рассмотрение, называется *идеальным газом*.

Под идеальным газом понимается совокупность точечных частиц конечной массы, столкновение между которыми происходит по законам абсолютно упругого удара шаров, причем других способов взаимодействия между частицами нет, т.е. силы взаимодействия на конечном расстоянии отсутствуют.

Макроскопическое состояние. Пусть в некотором объеме V заключен идеальный газ. Предположим, что удары частицы о стенки сосуда абсолютно упругие, а масса сосуда очень велика, благодаря чему состояние движения из-за ударов частиц по его стенкам не изменяется. Таким образом, заключенный в объеме V газ не обменивается энергией с находящимися вне объема V материальными телами, т.е. является изолированным. При этом условии газ в сосуде изолирован от каких-либо внешних воздействий и все, что с ним может произойти, происходит в результате внутренних причин.

По прошествии достаточного промежутка времени, в течение которого система предоставлена самой себе, состояние газа станет стационарным и не будет изменяться со временем. В этом утверждении не ясно, что имеется в виду под «достаточным промежутком времени» и под словами «состояние газа станет стационарным». Точная количественная характеристика этих выражений и соответствующих понятий может быть дана лишь позднее, в результате изучения поведения газа. В данный же момент достаточно ограничиться интуитивным представлением о том, что каковы бы ни были начальные распределения давления и температуры в газе, через некоторый промежуток времени они выравняются по всему объему газа и в дальнейшем будут оставаться постоянными, неизменными по времени, т.е. газ придет в стационарное состояние.

«Достаточный промежуток времени» – это тот промежуток времени, в течение которого произойдет выравнивание температур и давлений. Он может быть оценен в результате изучения явлений переноса. Сейчас лишь заметим, что выравнивание давления определяется скоростью звука $v_{зв}$. Если L – линейные размеры сосуда, то время выравнивания давления по порядку величины равно $L/v_{зв}$. Поскольку при нормальных атмосферных условиях $v_{зв} \approx 330$ м/с, это время для $L \approx 1$ м равно примерно $3 \cdot 10^{-3}$ с. Его можно считать малым, если исходить из нашего макроскопического ощущения времени. Но оно очень велико, если исходить из микроскопических характеристик движения молекул. Например, при нормальных условиях в 1 с данная молекула испытывает примерно 10^9 столкновений с другими молекулами. Поэтому «с ее точки зрения» промежуток $3 \cdot 10^{-3}$ с является очень большим, поскольку она за это время испытывает свыше миллиона столкновений с другими молекулами. Состояние газа, характеризуемое его давлением, температурой и объемом, называется *макроскопическим*.

Давление, температура и объем являются примерами макроскопических параметров, характеризующих макроскопическое состояние системы. Они могут быть внутренними и внешними. *Внутренними* называются параметры, определяемые физическими объектами системы, а *внешними* – определяемые физическими объектами, не входящими в состав системы.

Одна и та же величина в зависимости от обстоятельств может быть как внутренним, так и внешним параметром.

Микроскопическое состояние. Наиболее полная информация о газе содержится в констатации положений и скоростей всех его частиц (см. § 1). Пронумеруем частицы газа индексами $i = 1, 2, \ldots, n$, т.е. всего в рассматриваемом объеме имеется n частиц. Это число очень велико. Если объем $L^3 = 1$ см^3, то при нормальных атмосферных условиях $n = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ частиц.

Состояние газа, характеризуемое положениями и скоростями всех его частиц, называется *микроскопическим*.

Следовательно, микроскопическое состояние газа характеризуется $6n$ числами: $3n$ координатами (x_i, y_i, z_i) всех частиц и $3n$ проекциями (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) их скоростей. Эти числа (см. § 1) следует рассматривать как случайные величины.

Следовательно, микроскопическое состояние газа может быть описано лишь статистическими методами с использованием понятия вероятности. Координаты и скорости являются непрерывно изменяющимися величинами и статистически описываются с помощью плотности вероятности [см. (2.2а)], причем в качестве независимых переменных вместо скоростей частиц принято использовать их импульсы. Поэтому микроскопическое состояние можно изобразить в виде точки в $6n$-мерном пространстве ($3n$ координат и $3n$ проекций импульсов частиц), называемом *фазовым*. Плотность вероятности называется *функцией распределения микроскопических состояний*. Удобно обозначить: $(X, \mathscr{P})$ – совокупность $3n$ координат и $3n$ проекций импульсов частиц, $\{dX d\mathscr{P}\}$ – произведение дифференциалов соответствующих $3n$ координат и $3n$ проекций импульсов частиц (см. § 12). Функция распределения нормируется на единицу [см. (2.2б)], и $f_n\{dX d\mathscr{P}\}$ есть вероятность того, что точка, описывающая микросостояние, характеризуемое значениями переменных $(X, \mathscr{P})$, находится в элементе $\{dX d\mathscr{P}\}$ объема фазового пространства в окрестности точки $(X, \mathscr{P})$. Функция распределения зависит, вообще говоря, не только от $(X, \mathscr{P})$, но и от времени, внешних параметров и полной энергии системы.

Среднее значение функции $Q(X, \mathscr{P})$ определяется, аналогично (2.18), формулой

$$\langle Q(\ldots)\rangle = \int Q(X, \mathscr{P}) f_n(X, \mathscr{P}, \ldots)\{dX d\mathscr{P}\}, \quad (3.1)$$

где точками обозначены величины, от которых помимо $(X, \mathscr{P})$ зависит функция распределения. Оно является внутренним макроскопическим параметром системы. Из (3.1) видно, что внутренние макроскопические параметры зависят, вообще говоря, от внешних параметров.

Часто для наглядности рассуждений и удобства расчетов целесообразно от непрерывно изменяющихся переменных $(X, \mathscr{P})$ перейти к дискретно изменяющимся переменным, т.е. считать, что координаты и импульсы частиц изменяются скачками и принимают дискретный ряд значений. Благодаря этому микросостояние может быть описано заданием $6n$ чисел и его вероятностью (а не плотностью вероятности). Соотношение между таким описанием микросостояний и описанием с помощью функции распределения аналогично соотношению вероятностных описаний дискретных и непрерывных случайных величин, достаточно подробно рассмотренных в § 2. В зависимости от обстоятельств в книге используют оба подхода.

Равновесное состояние. Стационарное макроскопическое состояние газа, находящегося в изолированном от внешней среды объеме V, называется равновесным. При этом его макроскопические характеристики – давление, температура, объем – сохраняют свои постоянные значения во времени, причем давление и температура имеют постоянные значения во всех частях объема. Под частями объема имеют в виду достаточно большие части, в которых содержится очень большое число частиц.

В определении равновесного состояния оговорка об изолированности системы существенна. Если система не изолирована, то возможно стационарное состояние, которое не является равновесным.

Если, например, различные части стенки сосуда, в котором заключен газ, с помощью внешних источников теплоты поддерживать при различной, но постоянной температуре, то в газе установится стационарное состояние, т.е. состояние, не изменяющееся со временем, однако оно не равновесное. В этом случае давление во всех частях объема одинаково, а температура во всех частях объема различна.

** Если система не изолирована, то возможны стационарные состояния, которые не являются равновесными.

* Микроканоническим ансамблем называется совокупность одинаковых изолированных систем с одинаковой энергией.

Как можно оценить порядок промежутка времени выравнивания давления в газе?
Какими величинами характеризуются макро- и микроскопические состояния газа?
Каков общий характер соотношения между макро- и микроскопическими состояниями?

Ясно, что функция распределения равновесного состояния не зависит от времени. Она может быть лишь функцией от $(X, \mathscr{P})$, внешних макроскопических параметров и полной энергии системы. Следовательно [см. (3.1)], внутренние параметры системы не зависят от времени, а являются лишь функциями внешних параметров и полной энергии системы. О таком равновесии говорят как о статистическом.

Если система не изолирована и возможен обмен энергией с внешними относительно системы телами, то функция распределения микросостояний системы, вообще говоря, является функцией не только внешних макроскопических параметров, но и координат и импульсов частиц, не входящих в систему. Однако если энергия взаимодействия системы с внешними телами много меньше энергии системы, этой зависимостью можно пренебречь и считать, что функция распределения микросостояний системы является функцией $(X, \mathscr{P})$, внешних макроскопических параметров и температуры окружающих тел (а не полной энергии системы!). От времени функция распределения не зависит, поскольку состояние стационарно. Следовательно, внутренние макроскопические параметры системы в этом случае будут функциями лишь внешних параметров и температуры. О таком равновесии говорят как о термодинамическом, а о внутренних макроскопических параметрах – как о термодинамических.

Статистическое и термодинамическое равновесные состояния различаются переменными, от которых зависят их функции распределения: в одном случае это полная энергия системы, в другом – температура. Внутренние макроскопические параметры, описывающие статистическое и термодинамическое равновесные состояния, также функции различных переменных, независимые от времени. Это позволяет доказать стационарность соответствующих функций распределения. А это означает, что понятия статистического и термодинамического равновесия эквивалентны и поэтому часто говорят просто о равновесном состоянии системы, не конкретизируя, о каком равновесии идет речь.

Статистический ансамбль систем. Метод ансамбля систем (см. § 2) удобен для анализа вопросов статистической физики. Возьмем очень большое число N совершенно одинаковых сосудов, каждый из которых имеет объем V. В каждом из сосудов находится одинаковое число n одинаковых частиц.

Сосуд с заключенными в нем частицами называется *статистической системой*.

Совокупность одинаковых статистических систем называется *статистическим ансамблем*.

Нас не интересует, как движутся частицы и в каких точках соответствующего сосуда они находятся в некоторый начальный момент времени. Задача заключается в том, чтобы изучить микро- и макросостояния отдельных систем ансамбля через некоторый достаточно большой промежуток времени, причем «достаточный промежуток времени» понимается в только что разъясненном смысле.

Из изложенного ясно, что одно и то же макроскопическое состояние осуществляется в большом числе систем ансамбля, находящихся в различных микроскопических состояниях.

Микроканонический ансамбль. Он состоит из одинаковых изолированных систем с одинаковой энергией. Кроме микроканонических в статистической физике рассматриваются также канонические (см. § 7) и некоторые другие ансамбли. Метод ансамблей был введен в статистическую физику в 1902 г. американским физиком Гиббсом (1839–1903).

4. Постулат равновероятности и эргодическая гипотеза

Анализируются аргументы в пользу справедливости постулата равновероятности. Разбирается физическое содержание эргодической гипотезы. Выявляется связь постулата равновероятности и эргодической гипотезы.

Различие микросостояний. При нахождении в одном и том же макросостоянии система беспрерывно меняет свои микросостояния. Так как микросостояния системы характеризуются непрерывно изменяющимися значениями координат и скоростей частиц, то возникает вопрос: на сколько должны измениться эти величины, чтобы микросостояние можно было считать изменившимся? Что значит «система находится в данном состоянии», если это относится лишь к одному моменту времени, который сам не обладает продолжительностью по времени, а лишь разделяет прошедшее с будущим? Ясно, что такое представление равнозначно исследованию системы, которая находится вне времени и не согласуется с нашими физическими представлениями о развитии процессов в пространстве и времени. Нетрудно видеть, что поставленные вопросы по своему значению эквивалентны тем, которые были выдвинуты древнегреческим мудрецом Зеноном относительно невозможности движения. Парадоксы, или апории, Зенона явились предметом многочисленных дискуссий и размышлений наиболее выдающихся мыслителей в течение более чем двух тысяч лет. Их смысл был прояснен лишь с появлением математической теории множеств и квантовой механики. Трудность в различении микросостояний находит свое удовлетворительное решение лишь в рамках квантово-механических представлений. Сейчас же она будет преодолена несколько искусственным и не полностью удовлетворительным методом, который был использован в классической статистической физике. Оправданием такого подхода является то, что он уже в рамках классической статистической физики привел к важным результатам, которые позднее были более удовлетворительно подтверждены в рамках квантовой статистики.

Хорошо известно, что атомы и молекулы имеют определенные размеры. Их диаметр имеет порядок $d \approx 10^{-10}$ м, т.е. каждая молекула или атом занимает объем $d^3 \approx 10^{-30}$ м^3. Выражение «занимает объем» означает, что если в этом объеме находится какая-то частица, то другая в том же объеме находиться не может. Поэтому считается, что частица изменила свое пространственное положение, если она из одного объема, который она занимает, перешла в другой объем, который может занимать. При таком представлении весь объем V, который занимает газ, следует представлять себе разбитым на ячейки объемом d^3, которые могут быть занятыми отдельными частицами. Движение частиц состоит в скачкообразном переходе из одной ячейки в другую. В каждой из ячеек частица пребывает в течение интервала времени, по порядку величины равному d/v, где v – скорость частицы.

****** Хотя все частицы по своим внутренним характеристикам одинаковы, в системе частиц в каждый момент времени существует определенная «иерархия». Однако в течение достаточно большого промежутка времени каждая частица побывает на всех ступенях «иерархической» лестницы, причем все частицы на каждой ступени находятся в среднем одинаковый промежуток времени.

Теперь возможно различать между собой микросостояния по положениям частиц. Микросостояние по пространственным положениям характеризуется тем, что все частицы распределены определенным образом по ячейкам, на которые разбит рассматриваемый объем. Переходы частиц из одной ячейки в другую и составляют смысл изменения микросостояний системы. Чтобы пользоваться таким представлением, не обязательно полагать, что частицы газа действительно имеют геометрические размеры порядка d. Можно по-прежнему принять, что частицы идеального газа имеют нулевые геометрические протяженности, но законы движения таковы, что в одной ячейке может одновременно находиться только одна частица. Именно таким представлением мы и будем пользоваться в последующем при изложении вопросов об идеальном газе.

В соответствии со сказанным в 1 м^3 имеется всего $N = 1/d^3 \approx 10^{30}$ ячеек. С другой стороны, при нормальных атмосферных условиях в 1 м^3 находится $n = 2{,}7 \cdot 10^{25}$ частиц. Это означает, что в типичных условиях одна частица приходится на $N/n \approx 4 \cdot 10^4$ ячеек. Следовательно, основная часть ячеек пустая и лишь немногие из ячеек заняты частицами. Если ячейки группированы в виде кубов из ячеек, то одна частица занимает куб, в котором содержится 40 000 ячеек. Вдоль ребра такого куба располагается свыше 30 ячеек. Таким образом, среднее расстояние между занятыми ячейками более чем в 30 раз превосходит линейные размеры ячейки.

Теперь необходимо найти способ различения микросостояний по скоростям. Вопрос сводится к нахождению такого изменения скорости, при котором состояние движения частицы считается изменившимся. Другими словами, надо для скоростей образовать такие же «ячейки скоростей», как и для координат. Эту задачу классическая теория не могла разрешить. Она была решена лишь с появлением квантовой механики. Классическая механика удовлетворилась предположением, что такое разграничение состояний по скоростям (или импульсам) реально и можно в принципе подсчитать число состояний, но не указала, как это сделать. Во многих случаях такое представление достаточно, поскольку в окончательных результатах «число микросостояний по импульсам» либо вообще удавалось исключить, либо переходом к пределу удавалось заменить дискретный счет интегрированием по непрерывным переменным.

Квантовая механика прежде всего показала, что частица не занимает какой-то объем в пространстве и какой-то «объем» по скоростям. Ее пространственные и скоростные характеристики связаны между собой и не могут быть разделены, причем движение частицы определяется не ее скоростью $\mathbf{v}$, а импульсом $\mathbf{p}$. Объем ячеек, который может занимать одна частица, определяется не в пространстве координат или импульсов, а в пространстве координат-импульсов, называемом фазовым. Объем ячейки, занимаемый в этом пространстве одной частицей, равен

$$(\Delta x \Delta y \Delta z)_0 (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z)_0 = (2\pi\hbar)^3. \qquad (4.1)$$

где $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка. Заметим, что в оптике и спектроскопии чаще вместо $\hbar$ используется постоянная Планка $h = 2\pi\hbar$, поскольку ею удобнее пользоваться, если вместо круговой частоты

оперировать частотой $\nu = \omega/(2\pi)$, ввиду того что $\hbar\omega = h\nu$.

Квантовый подход к учету микросостояний, выражаемый формулой (4.1), будет использован в этой книге несколько позднее. Сначала ограничимся анализом различных микросостояний в обычном пространстве, избегая в явном виде анализа состояний в импульсном пространстве и довольствуясь лишь убеждением, что при желании это можно сделать. Используемые при этом методы и понятия достаточно ясны и наглядны, с одной стороны, а с другой – они легко переносятся на фазовое пространство.

Постулат равновероятности. Частицы, входящие в каждую систему микроканонического ансамбля, считаются пронумерованными, пронумерованы также и ячейки, в которых могут находиться частицы. В некоторый момент времени некоторая частица находится в различных системах ансамбля в различных ячейках. Если от начального момента прошло достаточно много времени и все системы ансамбля «забыли» свое начальное состояние, ячейка, в которой очутилась конкретная частица в данной системе, является случайной. Для рассматриваемой частицы нет никаких предпочтительных оснований находиться в какой-то конкретной ячейке по сравнению с другой. Все ячейки равноценны, и все местоположения частицы равновозможны. Если ансамбль содержит очень большое число систем N_a, то число систем, в которых рассматриваемая частица окажется в ячейке 1, равно числу систем, в которых она оказалась в ячейке 2, и т. д. Другими словами, для данной частицы все возможные положения равновероятны. Микросостояние характеризуется положением всех n частиц, входящих в систему, т. е. конкретным распределением этих частиц по ячейкам, на которые разбит объем.

Поскольку все ячейки для каждой из частиц равновозможны, логично заключить, что все распределения частиц по ячейкам также равновозможны. А это означает, что все микросостояния равновероятны. Поэтому, например, система, в которой все частицы собрались в одном углу рассматриваемого объема и заняли в этом углу все n ячеек определенным образом, будет встречаться в ансамбле столько же раз, сколько система, в которой частицы встречаются во всех точках объема и занимают соответствующие n ячеек также определенным образом.

Утверждение о равновероятности микросостояний называется *постулатом равновероятности*.

Проведенные рассуждения не являются, конечно, доказательством этого утверждения.

Такого общего доказательства в настоящее время не существует, поэтому данное утверждение и называется постулатом. Оно играет большую роль в статистической механике.

Вычисление средних по ансамблю. Возьмем некоторую величину, связанную с конкретной частицей, например квадрат ее координаты. Расположение системы координат может быть произвольным, необходимо лишь, чтобы оно было одинаковым относительно всех систем ансамбля (рис. 8). Будем индексом i нумеровать координату частицы в i-й системе статистического ансамбля. Тогда, по определению средней величины, получим

$$\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} x_i^2 . \tag{4.2}$$

В этом равенстве индекс a показывает, что вычисляемая величина является средней по ансамблю, N_a – число систем в ансамбле, x_i – координата частицы в i-й системе ансамбля. Число ячеек в каждой системе ансамбля равно $N \approx 10^{30}$, а число систем N_a в ансамбле предполагается значительно бо́льшим этой величины ($N_a \gg N$). Поэтому можно допустить, что число систем ансамбля, в которых частица находится в j-й ячейке, велико. Пусть это число равно N_{aj}. Тогда в соответствии с частотным определением вероятности (2.1) вероятность нахождения частицы в j-й ячейке

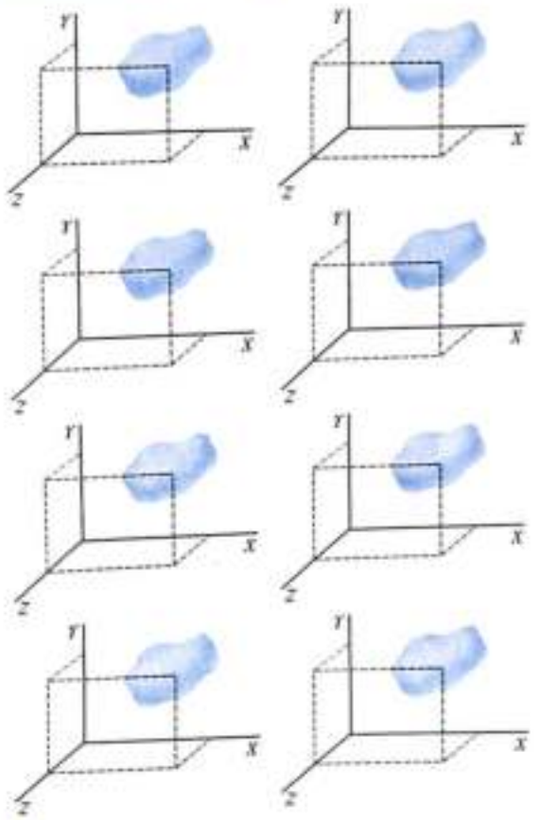
$$\mathscr{P}_j = N_{aj}/N_a . \tag{4.3}$$

Преобразуем сумму в (4.2) так, чтобы сгруппировать члены, относящиеся к одной и той же ячейке, в различных системах ансамбля. Поскольку, как это было уже отмечено, в j-й ячейке частица находится в N_{aj} системах ансамбля,

$$\sum_{i=1}^{N_a} x_i^2 = \sum_{j=1}^{N} N_{aj} x_j^2 , \tag{4.4}$$

где x_j – x-я координата j-й ячейки; N_{aj} – число систем в ансамбле, в которых в j-й ячейке находится частица; N – число ячеек в каждой системе статистического ансамбля.

С учетом (4.4) и (4.3) выражение (4.2) может быть представлено в виде



8 Статистический ансамбль

$$\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^{N} N_{aj} x_j^2 = \sum_{j=1}^{N} \mathscr{P}_j x_j^2 , \tag{4.5}$$

где x_j – x-я координата j-й ячейки; $\mathscr{P}_j$ – вероятность того, что частица находится в этой ячейке. Это выражение соответствует формуле (2.17) математического ожидания случайной величины. В ее правой части в явном виде нет упоминания об ансамбле систем. Представление об ансамбле в этой формуле зафиксировано в неявном виде наличием вероятности $\mathscr{P}_j$ нахождения частицы в j-й ячейке.

** Постулатом равновероятности называется утверждение о равновероятности различных микросостояний. Вероятности же различных макросостояний резко отличаются друг от друга.
Эргодическая гипотеза утверждает, что в состоянии равновесия средняя величина по ансамблю равна средней величине по временам.

Иногда с помощью формулы (4.5) рассуждения о вычислении средних по ансамблю оказываются проще, чем с помощью формулы (4.2), хотя, конечно, обе формулы эквивалентны.

Справедливость формулы (4.5) не ограничивается микроканоническими ансамблями, поскольку при ее выводе использовались лишь общие соотношения теории вероятности.

Вычисление средних по времени. Проследим за положением рассматриваемой частицы в одной из систем ансамбля в течение очень большого промежутка времени ($T \to \infty$) и найдем среднее значение квадрата x-й координаты этой частицы. В нашей модели координата $x(t)$ этой частицы изменяется скачками при переходе частицы из одной ячейки в другую. Тогда, по определению среднего по времени,

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t)\,dt. \tag{4.6}$$

Обозначим последовательные скачки частицы индексом i; x_i – координату ячейки, в которую при своем движении частица переходит после i-го скачка, а Δt_i – время пребывания частицы в этой ячейке после прибытия туда при i-м скачке. На основании сказанного интеграл в (4.6) можно преобразовать:

$$\int_0^T x^2(t)\,dt = \sum_{i=1}^{m} x_i^2 \Delta t_i, \tag{4.7a}$$

где m – число скачков в течение времени T:

$$\sum_{i=1}^{m} \Delta t_i = T. \tag{4.7б}$$

При $T \to \infty$ частица много раз попадает в каждую ячейку. Таким образом, за время T она в j-й ячейке проведет время

$$T_j = \sum \Delta t_i, \tag{4.8}$$

где сумма берется по всем i, соответствующим j-й ячейке.

С учетом (4.8) формула (4.7б) приобретает вид

$$T = \sum_{j=1}^{N} T_j. \tag{4.9}$$

Перепишем равенство (4.6) с учетом (4.7а, б) и (4.8):

$$\boxed{\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{N} T_j x_j^2 = \sum_j \tilde{\mathscr{P}}_j x_j^2,} \tag{4.10}$$

где

$$\boxed{\tilde{\mathscr{P}}_j = \lim_{T\to\infty} (T_j/T).} \tag{4.11}$$

Это продолжительность пребывания частицы в j-й ячейке относительно всего времени. В соответствии с определением вероятности (2.2в) $\mathscr{P}_j$ является вероятностью пребывания частицы в j-й ячейке.

Эргодическая гипотеза. Спрашивается: равна ли вероятность (4.11) вероятности (4.3)? На этот вопрос приведенные рассуждения не могут дать ответ, однако интуитивно представляется очевидным, что это так. Утверждение

$$\boxed{\tilde{\mathscr{P}}_j = \mathscr{P}_j.} \tag{4.12}$$

[где $\mathscr{P}_j$ определяется формулой (4.3), а $\tilde{\mathscr{P}}_j$ – формулой (4.11)] называется *эргодической гипотезой*. Ее можно выразить в ином виде, если на основании (4.10), (4.5) и (4.12) написать

$$\boxed{\langle x^2 \rangle_a = \langle x^2 \rangle_t.} \tag{4.13}$$

т.е. среднее по ансамблю равно среднему по времени. Доказательство справедливости этой гипотезы для общего случая до настоящего времени отсутствует. Она является одним из основополагающих допущений статистической физики.

Впервые эта гипотеза была высказана в 1871 г. Л. Больцманом (1844–1906). Затем Дж. Максвелл в 1879 г. проанализировал возможность замены средних по времени средними по ансамблю.

Мы проиллюстрировали основное содержание эргодической гипотезы на искусственном примере «состояний одной частицы», чтобы выявить наиболее наглядно ее сущность. Однако в действительности речь идет о состоянии системы, состоящей из громадного числа n частиц. В этом случае ансамбль систем, взятый в некоторый момент времени, представляет совокупность микросостояний системы. Эргодическая гипотеза предполагает, что в этой совокупности имеются все возможные микросостояния системы, которые только совместимы с пространственными возможностями движения частиц и с законом сохранения энергии (если рассматриваются также и распределения частиц по импульсам). Любая из систем ансамбля в течение достаточно продолжительного промежутка времени пройдет все возможные микросостояния, причем ее относительное время пребывания в каждом из микросостояний равно относительному числу систем в ансамбле, находящихся в этом микросостоянии. Следствием этих двух допущений является положение о том, что средние по ансамблю равны средним по времени. Оно само может быть принято в качестве формулировки содержания эргодической гипотезы.

Другими словами, эргодическая гипотеза может быть выражена в виде утверждения, что, начиная свое движение из любого состояния, система обязательно достигнет состояния, сколь угодно близкого к любому другому состоянию, совместимому с законом сохранения энергии.

Оговорка о том, что система достигнет не любого возможного состояния, а состояния, сколь угодно близкого к любому возможному, весьма существенна. Возьмем, например, идеальный газ, для которого эргодическая гипотеза, вероятно, выполняется и тем не менее можно указать состояния этой системы, которые наверняка не достигаются. Пусть газ помещен в кубический сосуд и все частицы газа движутся параллельно одному из ребер и распределены в пространстве так, что не сталкиваются друг с другом, а сталкиваются последовательно лишь с двумя противоположными гранями куба. Система в этом состоянии движения будет пребывать бесконечно долго, и не может случиться, чтобы хотя бы одна из частиц стала двигаться не параллельно избранной грани куба. Поскольку движение частиц управляется уравнениями механики, которые обратимы по времени, следует, что система не может прийти

* Какую модель расположения и движения молекул газа приходится принять, чтобы придать определенный смысл представлению об изменении микроскопического состояния? Разъясните смысл различных формулировок эргодической гипотезы. Приведите пример недостижимого состояния, которое, однако, совместимо с законом сохранения энергии. Каков источник трудности подсчета числа микросостояний в доквантовой физике?

в это состояние движения из других состояний, где частицы имели скорости, не коллинеарные рассматриваемой грани куба. А это и означает, что для системы идеального газа, принятой за эргодическую, имеются недостижимые состояния. Однако система обязательно подойдет сколь угодно близко к этим недостижимым состояниям.

Связь постулата равновероятности и эргодической гипотезы. Если считать эргодическую гипотезу справедливой, то, пользуясь в классическом случае теоремой Лиувилля, а в квантовом случае – принципом детального равновесия, можно доказать постулат равновероятности. Однако это доказательство выходит за рамки материала книги.

5. Вероятность макросостояния

Определяется понятие термодинамической вероятности на основе общей связи между макро- и микроскопическими состояниями. Вычисляется вероятность макросостояния. Выясняется связь между равновесными и наиболее вероятными состояниями. Выводится биномиальное распределение и распределение Пуассона.

Вероятность макросостояния. Макросостояние осуществляется посредством большого числа микросостояний. Если известны признаки, которыми характеризуется данное макросостояние, то можно, в принципе, перечислить все микросостояния, совместимые с этими признаками, и подсчитать их число. Обозначим Γ_α число микросостояний, где индекс α характеризует макросостояние. Можно, конечно, признак макросостояния, к которому относится Γ, отмечать в виде аргумента у Γ, например $\Gamma(\alpha)$, или каким-либо другим наиболее удобным в конкретных условиях способом. Обозначим Γ_0 общее число состояний, достижимых для системы в соответствии с гипотезой эргодичности. Тогда на основании постулата равновероятности для микросостояний и определения получаем, что вероятность рассматриваемого макросостояния

$$\mathscr{P}_\alpha = \Gamma_\alpha/\Gamma_0. \qquad (5.1)$$

Число микросостояний Γ_α называется также термодинамической вероятностью макроскопического состояния. Это число не является вероятностью в математическом смысле, поскольку она всегда или равна, или меньше единицы, число же Γ_α очень большое. Тем не менее оно получило название вероятности (термодинамической), поскольку с его помощью по формуле (5.1) находится вероятность соответствующего макросостояния.

Задачей теории является определение числа состояний, входящих в формулу (5.1). Конечно, прямой подсчет числа состояний возможен лишь в редких случаях. Поэтому задача теории в большинстве случаев заключается в том, чтобы найти число состояний, не пересчитывая их, или даже найти сразу вероятность $\mathscr{P}_\alpha$, не зная числа состояний.

Различные приемы, с помощью которых это достигается, рассмотрены в последующем. В случае идеального газа сравнительно легко осуществить прямой подсчет числа микросостояний по пространственным переменным. Отметим, что пренебрежение состояниями, которые обусловлены распределением частиц по импульсам, не есть ограничение на справедливость анализа пространственного распределения частиц. Очевидно, что распределения частиц по

координатам (пространственным ячейкам) и импульсам (импульсным ячейкам) можно рассматривать как независимые. Поэтому полное число микросостояний системы равно произведению числа пространственных микросостояний на число импульсных микросостояний.

При вычислении вероятности некоторого макроскопического пространственного распределения число импульсных состояний одинаково как при вычислении числа микроскопических состояний, посредством которых осуществляется данное макроскопическое состояние, так и при вычислении полного числа микросостояний системы. Следовательно, число импульсных состояний войдет сомножителем в числитель и знаменатель формулы (5.1) и сократится. Тогда в формуле при вычислении вероятности макроскопического пространственного состояния под Γ_α и Γ можно понимать только число пространственных микросостояний.

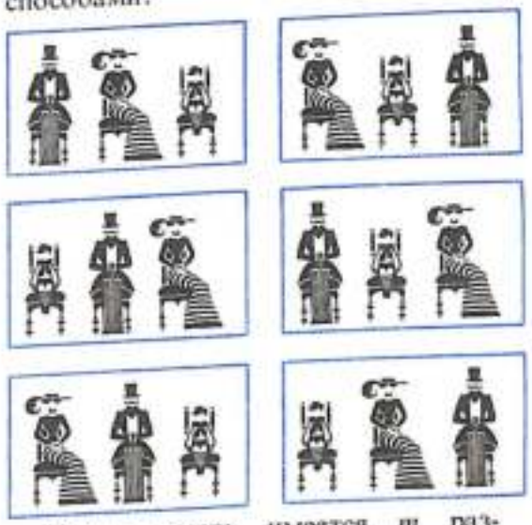
Формулы элементарной комбинаторики. Для прямого расчета числа микросостояний необходимы некоторые математические формулы теории размещений.

Пусть имеется n мест и n различных предметов. Спрашивается: сколькими способами эти n различных предметов можно разместить по n местам? Возьмем какой-либо предмет из n различных предметов. Его можно разместить на n имеющихся мест n способами. Второй предмет при каждом из n положений первого предмета может быть помещен в $n-1$ мест и, следовательно, два предмета могут быть размещены на n местах $n(n-1)$ различными способами. При каждом из $n(n-1)$ размещений третий предмет может быть помещен на $n-2$ мест и, следовательно, три предмета на n местах могут быть размещены $n(n-1)(n-2)$ способами и т.д. Таким образом, n предметов могут быть размещены на n местах

$$n(n-1)(n-2)\ldots 1 = n! \qquad (5.2)$$

различными способами. Например, пусть имеется n одинаковых стульев, стоящих в ряд, и n различных людей, которые могут сидеть на этих стульях. Число $n!$ дает число различных фотографий, которые можно получить, рассаживая различными способами этих людей по стульям.

Существенно отметить, что в формуле (5.2) предполагалась одинаковость (неразличимость) всех n мест, по которым распределяются n различных предметов. Например, три человека (мужчина, женщина, ребенок) можно рассадить на три стула $3! = 6$ способами:



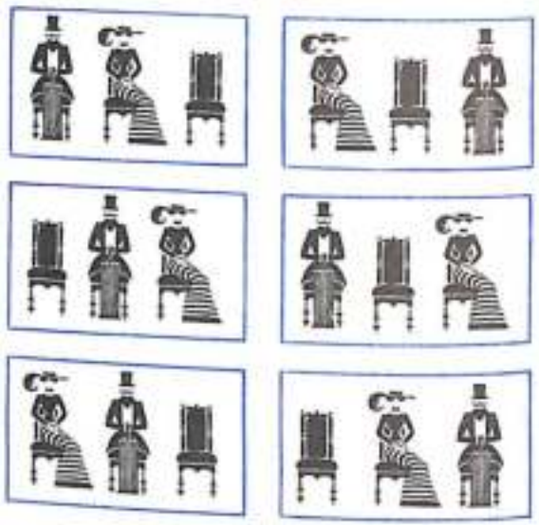
Пусть теперь имеется m различных предметов. Спрашивается: сколькими способами их можно разместить по n местам? При каждом размещении m предметов $n-m$ мест будут свободными. Если бы эти $n-m$

мест были заняты различными предметами, то при каждом фиксированном расположении m предметов их можно было бы разместить $(n-m)!$ различными способами. Если перебрать все возможные размещения m предметов по n местам и при каждом из них произвести $(n-m)!$ размещений $n-m$ других предметов на оставшихся $n-m$ местах, то всего получается число различных размещений $m+(n-m)=n$ различных предметов по n различным местам, т.е. $n!$

Следовательно, искомое число способов размещения m предметов по n различным местам

$$\mathscr{P}(n, n-m) = n!/(n-m)! \tag{5.3}$$

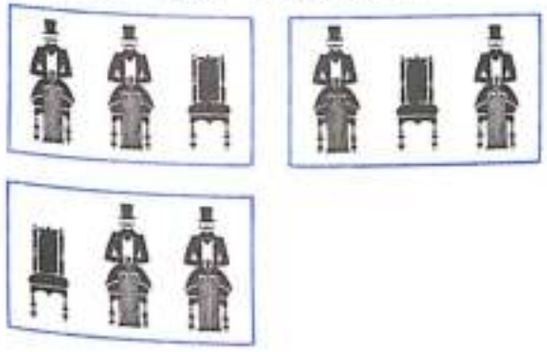
Необходимо себе представить, что́ при этом понимается под различными способами размещения. Возвращаясь к примеру с фотографиями, мы под m должны понимать число различных людей, а под n – число стульев, на которых они могут сидеть. Тогда $\mathscr{P}(n, n-m)$ означает число различных фотографий, причем различными считаются не только те фотографии, на которых, например, неодинакова последовательность, в которой сидят люди, но и те, на которых они сидят в той же последовательности, но на других стульях. Поэтому фотография, на которой они сидят рядом друг с другом в определенной последовательности слева направо и занимают стулья с 1-го по m-й (стулья стоят в один ряд), отлична от фотографии, где они сидят точно так же, но занимают стулья со 2-го по $(m+1)$-й. Например, на трех стульях ($n=3$) два человека (мужчина и женщина) могут быть рассажены $3!/[(3-2)!] = 6$ способами:



Предположим, что m предметов, о размещении которых по n местам идет речь, одинаковы и неразличимы между собой. Поэтому два размещения, отличающиеся один от другого только тем, что в них поменялись местами два предмета, принимаются одинаковыми. В этом случае при каждом размещении m предметов можно произвести $m!$ перестановок, которые не изменяют размещения. Следовательно, на основании (5.3) искомое число способов

$$C(n, m) = n!/[m!(n-m)!]. \tag{5.4}$$

В этом случае размещения различны, если заняты различные комбинации мест, независимо от того, какой комбинацией из m предметов эти места заняты. Поэтому фотография, на которой m людей занимают места с 1-го по m-е, отлична от фотографии, на которой они занимают места со 2-го по $(m+1)$-е, но одинакова с фотографией, на которой они по-прежнему занимают места с 1-го по m-е, но порядок их рассадки по этим местам изменился. Например, двое одинаковых мужчин ($m=2$) на трех стульях могут быть рассажены $3!/[2!(3-2)!] = 3$ способами:



Наконец, остается ответить еще на один вопрос. Пусть имеется n различных предметов. Спрашивается: сколькими способами можно выбрать из них группу из m предметов, чтобы все группы были разными (отличаются составом предметов)? Порядок предметов в группе не играет роли. Эту задачу можно решить следующим образом. Если в группу входит один предмет, то из n предметов можно образовать n различных групп. Различные группы из двух предметов образуются так: каждый из различных n предметов комбинируется оставшимися $n-1$ предметами, т.е. общее число комбинаций $n(n-1)$.

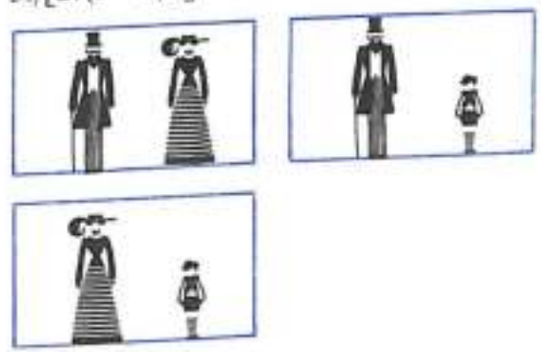
Однако комбинации, отличающиеся лишь порядком, считаются одинаковыми. Число перестановок для двух предметов равно 2!, и, следовательно, общее число различных групп по два предмета, которые можно образовать из n предметов, равно $n(n-1)/2!$ Продолжая эти рассуждения, приходим к выводу, что число способов, которыми можно выбрать m различных предметов из n различных предметов,

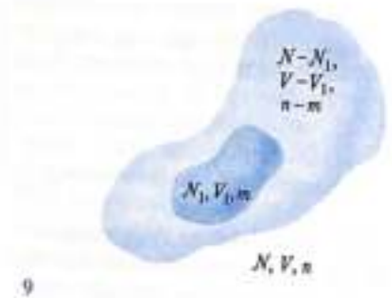
$$C(n, m) = \frac{n(n-1)(n-2)\ldots[n-(m-1)]}{m!} = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \tag{5.5}$$

Эта формула по виду совпадает с (5.4), но ее смысл и значение входящих в нее величин совершенно другие. Пусть имеется группа из трех человек ($n=3$) – мужчина, женщина, ребенок, образующие группу «предметов», из которой производится выборка подгруппы:



Ясно, что группа «предметов» полностью удовлетворяет условиям применимости формулы (5.5). Напомним еще раз, что как в полной группе, так и в выборках по подгруппам порядок следования «предметов» или их взаимное расположение не имеет значения. Из них можно сформировать группы по $m=2$ человека. Число различных групп равно $3!/[2!(3-2)!] = 3$:





9

К вычислению вероятностей микросостояния

Расчет вероятности макросостояния. Обозначим: V–объем, занимаемый идеальным газом, n–число частиц, находящихся в нем. Число ячеек, которые могут занимать частицы, $N = V/d^3$, где $d^3 \approx 10^{-30}$ м^3.

Это число очень велико, и всегда соблюдается условие $N \gg n$. Найдем вероятность $\mathscr{P}(V_1, m)$ такого макроскопического состояния системы, при котором в некотором фиксированном объеме V_1, составляющем часть объема V, находится m частиц (рис. 9). По условию задачи, $V_1 \leqslant V$, $m \leqslant n$. Но, кроме того, объем V_1 не должен быть слишком малым и должен содержать по крайней мере m ячеек, в которых могли бы помещаться m частиц. Число ячеек в объеме V_1 равно $N_1 = V_1/d^3$, поэтому $N_1 \geqslant m$.

Общее число микросостояний равно, очевидно, числу способов, которыми можно разместить n частиц по N ячейкам.

Предполагается, что частицы отличимы друг от друга (например, пронумерованы). Это означает, что два микросостояния, в которых частицами заняты одни и те же ячейки, различны, если, например, две частицы поменялись местами в каких-то ячейках. Здесь следует обратить внимание на то, что рассматриваемые частицы совершенно одинаковы по свойствам. Поэтому свойства двух микросостояний, в которых частицы обменялись местами, должны быть совершенно одинаковыми; тем не менее мы считаем эти микросостояния различными.

Это имеет вполне определенный физический смысл. Например, системе требуется определенное время для того, чтобы пройти эти кажущиеся одинаковыми микросостояния. Поэтому для полного числа микросостояний системы в соответствии с формулой (5.3) получаем

$$\Gamma_0 = N!/(N-n)! \tag{5.6}$$

Вычислим число микросостояний, посредством которых реализуется рассматриваемое макросостояние, когда в объеме V_1 содержится m частиц. Обозначим это число $\Gamma(V_1, m)$. Если в объеме V_1 имеется m каких-то частиц, то общее число микросостояний для них

$$\gamma(V_1, m) = N_1!/(N_1-m)! \tag{5.7}$$

В остальной части объема $V - V_1$ содержится $n-m$ остальных частиц. Число микросостояний, которые для них доступны,

$$\gamma(V-V_1, n-m) = (N-N_1)!/[N-N_1-(n-m)]! \tag{5.8}$$

Таким образом, для конкретных m частиц, находящихся в объеме V_1, общее число микросостояний, которые реализуют макросостояние, равно $\gamma(V_1, m)\gamma(V-V_1, n-m)$, поскольку с каждым из микросостояний в V_1 комбинируются все состояния в объеме $V - V_1$. Однако произведение $\gamma(V_1, m)\gamma(V-V_1, n-m)$ не дает всех возможных микросостояний, посредством которых реализуется макросостояние. Это только то число микросостояний, которое соответствует некоторому конкретному набору частиц m в объеме V_1. Но m частиц из общего числа n частиц можно выбрать $n!/[m!(n-m)!]$ способами [см. (5.4)]. Поэтому общее число микросостояний, посредством которых реализуется макросостояние,

$$\Gamma(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \times \times \gamma(V_1, m)\gamma(V-V_1, n-m). \tag{5.9}$$

Следовательно, на основании (5.1) для вероятности макросостояния получим формулу

$$\mathscr{P}(V_1, m) = \frac{\Gamma(V_1, m)}{\Gamma_0} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \times \times \frac{N_1!(N-N_1)!(N-n)!}{(N_1-n)![N-N_1-(n-m)]!N!}. \tag{5.10}$$

Итак, вопрос об определении вероятности макросостояния решен, поскольку все величины в правой части формулы (5.10) известны. Однако, чтобы сделать эту формулу наглядной, необходимо привести ее к более простому виду. Это можно сделать, пользуясь тем, что входящие в нее числа весьма велики. В самом деле, если газ находится при нормальных атмосферных условиях, то при $V = 1$ см^3, $n \approx 10^{19}$, $N \approx 10^{24}$, $N_1 = 10^{24}$ (V_1/V). Поэтому число ячеек в V_1 также чрезвычайно велико, даже если V_1 составляет небольшую часть объема V. Для интересующих нас условий можно также предположить, что $N_1 \gg m$. При этом формула (5.10) значительно упрощается.

Формула Стирлинга. При больших n выполняется равенство

$$n! \approx (n/e)^n. \tag{5.11}$$

Эта *формула Стирлинга* доказывается исходя из равенства

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln n = \sum_{n=1}^{n} \ln n \Delta n, \quad \Delta n = 1. \tag{5.12}$$

Так как Δn при больших n считается малой величиной, то можно в (5.12) от суммы перейти к интегралу

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln n \, dn = n \ln n - n, \tag{5.13}$$

где в правой части отброшена единица, которая мала по сравнению с n. Потенцируя (5.13), приходим к (5.11).

Формула для вероятности макросостояния. Все факториалы в (5.10) необходимо выразить через степени по формуле (5.11). При использовании формулы Стирлинга необходимо принять во внимание, что $N_1 \gg m$, $N - N_1 \gg n - m$, $N \gg n$. Например,

$$(N_1-m)! = \left(\frac{N_1-m}{e}\right)^{N_1-m} = \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1-m}\left(1-\frac{m}{N_1}\right)^{N_1-m} = \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1-m} e^{-m},$$

где $\lim_{n\to\infty} (1 + x/n)^n = e^x$.

Аналогично вычисляются другие факториалы. В результате формула (5.10) принимает вид

$$\mathscr{P}(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!}\frac{N_1^m (N-N_1)^{n-m}}{N^n} = \frac{n!}{m!(n-m)!}\left(\frac{N_1}{N}\right)^m\left(1-\frac{N_1}{N}\right)^{n-m}. \tag{5.14}$$

Она имеет очень простой смысл: $p = (N_1/N) = (V_1/V)$–вероятность на-

хождения частицы в объеме V_1; $q = 1 - N_1/N = 1 - p$ – вероятность нахождения частицы в остальной части объема $V - V_1$. Как и должно быть, $p + q = 1$, потому что частица находится либо в V_1, либо в $V - V_1$. Формулу (5.14) удобно записать с помощью вероятностей p и q нахождения отдельной частицы в объемах V_1 и $V - V_1$:

$$\mathscr{P}(V_1, m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}. \quad (5.15a)$$

Это распределение называется *биномиальным*. В определении (5.15a) биномиального распределения объем V_1 не имеет значения, поскольку он выбран лишь для того, чтобы придать наглядный смысл вероятности p для отдельной частицы, находящейся в этом объеме. Содержание этого определения не зависит от выбора объема V_1, что отражено и в форме записи (5.15a) отсутствием V_1 в явном виде в правой части.

Поэтому дадим другое, более общее определение биномиального распределения. Пусть производится испытание на появление некоторого события, причем в каждом испытании событие может либо наступить, либо не наступить. Другого исхода не может быть. Рассмотрим пример. В урне имеется какое-то число шаров различного цвета. Испытание сводится к извлечению шара наугад. После фиксации цвета шар возвращается обратно и шары перемешиваются, чтобы последующее испытание происходило в тех же условиях, что и предыдущее. Другими словами, исход каждого последующего испытания не должен зависеть от результатов предыдущих и вероятность результатов отдельного испытания должна быть неизменной.

Пусть изучаемым событием является вытаскивание шара определенного цвета, например черного. Обозначим p вероятность его извлечения при отдельном испытании. Тогда вероятность того, что шар при испытании не будет извлечен, равна $q = 1 - p$.

Найдем вероятность того, что при n испытаниях рассматриваемое событие наступит m раз. Прежде всего вычислим вероятность того, что событие наступит m раз в определенной последовательности, например такой:

$$\underbrace{(+)(+)(-)(+)(-)(-)(-)(-)\ldots}_{m \text{ событий, } n \text{ испытаний}} \quad (*)$$

где $(+)$ означает, что событие наступило, а $(-)$ – не наступило в соответствующем испытании. Вероятность осуществления последовательности $(*)$ по общему правилу умножения вероятностей равна

$$pp(1-p)p(1-p)(1-p)(1-p)p\ldots = p^m(1-p)^{n-m},$$

поскольку изучаемое событие в ряду из n событий наступает m раз. Однако оно может наступить m раз не только в указанной в $(*)$ последовательности, но и во многих других последовательностях, общее число которых было вычислено в (5.5). Поэтому вероятность того, что в последовательности n испытаний рассматриваемое событие наступит m раз, равна

$$\mathscr{P}_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m}. \quad (5.15б)$$

В формуле (5.15a) «испытанием» является фиксация местонахождения

частицы. Результат испытания – частица либо находится в объеме V_1 (вероятность $p = V_1/V$), либо не находится. Общее число испытаний равно общему числу частиц, местоположение которых фиксировано.

Рассуждения, которые привели к (5.15б), можно обобщить на случай нескольких независимых событий A_1, A_2, ..., вероятность наступления которых в отдельном испытании p_1, p_2, ... Поскольку события независимы, то $p_1 + p_2 + \ldots = 1$. Вероятность того, что в некоторой серии из n испытаний события произошли в какой-то конкретной последовательности $A_{i_1}, A_{i_2}, A_{i_3}, \ldots$, равна $p_{i_1} \cdot p_{i_2} \cdot p_{i_3} \ldots$. Вероятность того, что в этой последовательности событие A_1 встретилось m_1 раз, событие A_2 – m_2 раз и т. д., равна

$$\mathscr{P}_n(m_1, m_2, \ldots) = \frac{n!}{m_1!m_2!\ldots} p_1^{m_1} p_2^{m_2} \ldots, \quad (5.15в)$$

где множитель $n!/(m_1!m_2!\ldots)$ учитывает число способов, которыми m_1 событий A_1, m_2 событий A_2 и т. д. могут расположиться в последовательности событий. Значение $\mathscr{P}_n(m_1, m_2, \ldots)$ является вероятностью того, что в серии из n испытаний независимое событие A_1 произойдет m_1 раз и т. д. Биномиальное распределение (5.15б) является частным случаем формулы (5.15в). При этом рассматриваемое событие может либо наступить с вероятностью $p_1 = p$, либо не наступить с вероятностью $p_2 = 1 - p$. Поэтому вероятность того, что в серии n испытаний это событие наступит m раз и, следовательно, не наступит $n - m$ раз, по формуле (5.15в) равна

$$\mathscr{P}_n(m, n-m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m},$$

что совпадает с (5.15б).

Наиболее вероятное число частиц. При очень малых $m \to 0$ и при очень больших $m \to n$ значение $\mathscr{P}(V_1, m)$ очень мало:

$$\mathscr{P}(V_1, m \to 0) \approx q^n \to 0,$$

$$\mathscr{P}(V_1, m \to n) \approx p^n \to 0,$$

поскольку q и p меньше единицы, а n велико. При некотором промежуточном значении m $\mathscr{P}(V_1, m)$ достигает максимума. Чтобы его найти, необходимо решить уравнение $d\mathscr{P}(V_1, m)/dm = 0$.

Вычислим эту производную для случая, когда V_1 и p достаточно малы, а q близко к единице. Но, с другой стороны, объем V_1 не должен быть слишком малым, когда p становится ничтожно мало. В этом случае член p^m настолько мал, что множитель из факториалов в формуле (5.15а) перестает играть какую-либо роль. При этих условиях максимум достигается при достаточно больших значениях m, а факториалы в (5.15а, б) можно преобразовать по формуле Стирлинга (5.11), однако при этом не во всех случаях можно отбросить m по сравнению с n. Тогда

$$\frac{n!}{m!(n-m)!} \approx \frac{(n/e)^n}{(m/e)^m[(n-m)/e]^{n-m}} \approx$$

$$\approx \left(\frac{n}{m}\right)^m \frac{(1-m/n)^m}{(1-m/n)^n}. \quad (5.16)$$

Так как $n \to \infty$, то $(1 - m/n)^n = e^{-m}$. Поэтому формула (5.15а) принимает вид

$$\mathscr{P}(V_1, m) \approx \left(\frac{ne}{m}\right)^m p^m q^{n-m} = \left(\frac{nep}{mq}\right)^m q^n. \quad (5.17)$$

Дифференцируя это выражение по m и приравнивая производную к нулю, получаем уравнение для определения значения m_0, при котором достигается максимум:

$$\ln \frac{nep}{m_0 q} - 1 = 0, \quad (5.18) \qquad m_0 \approx np/q \approx np, \quad (5.19)$$

так как $q \approx 1$. Поскольку весь расчет произведен приближенно, можно говорить о равенстве (5.19) лишь как о приблизительном. Более точные оценки показывают, что оно соблю-

дается с громадной точностью при большом числе частиц n в объеме V и при не слишком малом объеме V_1. Смысл этого результата прост: $n/V = n_0$ – концентрация частиц в объеме, если бы они были распределены равномерно по всему объему; $n_{макс} = m_0/V_1$ является, очевидно, наиболее вероятной концентрацией частиц в объеме V_1. Учитывая, что $p = V_1/V$, можно равенство (5.19) представить в виде

$$n_{макс} = n_0, \tag{5.20}$$

т. е. наиболее вероятной концентрацией частиц в объеме V_1 является такая, которая соответствует равномерному распределению частиц по всему объему.

Поскольку положение объема V_1 произвольно и может быть выбрано в любой области объема V, заключаем, что наиболее вероятным распределением концентрации частиц в объеме является равномерное распределение. Такое состояние замкнутой системы является стационарным и равновесным (по определению). Поэтому полученный результат можно выразить по-другому:

равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.

Биномиальное распределение. Формула (5.15а) называется *биномиальным распределением* по ее связи с формулой бинома Ньютона, имеющей вид

$$(q+p)^n = q^n + \frac{n}{1!}pq^{n-1} + \frac{n(n-1)}{2!}p^2q^{n-2} + \ldots + \frac{n(n-1)\ldots[n-(m-1)]}{\mu!}p^mq^{n-m} + \ldots + p^n. \tag{5.21}$$

Если принять во внимание (5.5), то становится очевидным, что вероятности (5.15а) совпадают с отдельными членами бинома (5.21), когда p и q интерпретируются как вероятности. При этом $p+q=1$ и формула (5.21) превращается в условие нормировки вероятностей:

$$\sum_{m=0}^{n} \mathscr{P}(V_1, m) = 1.$$

Зависимость $\mathscr{P}(V_1, m)$ от m показана на рис. 10 в виде сплошной кривой, поскольку в масштабе, который приходится использовать, значения m очень большие и отдельные точки как бы сливаются в непрерывную кривую, хотя, конечно, это обычный результат чертежной процедуры, а отнюдь не возможность построения непрерывной кривой из отдельных точек. Кривая представляет собой очень высокий и узкий пик, максимум которого находится при $m_{макс} = n/V$. Высота и ширина пика между собой связаны условием нормировки

$$\Delta m \mathscr{P}(V_1, m_{макс}) \sim 1, \tag{5.22}$$

где Δm – ширина пика.

Таким образом, вероятность того, что число частиц в объеме V_1 отклонится даже незначительно от $m_{макс}$, совершенно ничтожна и очень быстро убывает с увеличением отклонения. Но тем не менее число частиц не равно все время строго $m_{макс}$, а колеблется около этой величины. Эти отклонения называются *флуктуациями*.

Предельные формы биномиального распределения. При числе испытаний $n \to \infty$ распределение (5.15б) стремится к предельному виду, зависящему от условий стремления к бесконечности.

Имеется два важнейших предельных случая:

1) при $n \to \infty$ $p = \text{const}$ – *нормальное распределение* (см. § 2);

2) при $n \to \infty$ $np = \text{const}$ – *распределение Пуассона*.

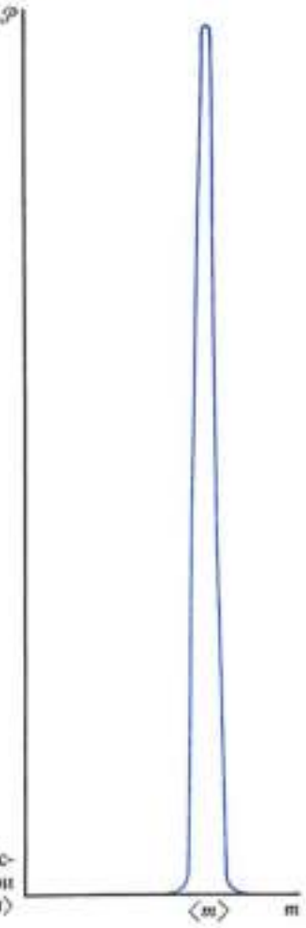
Распределение Пуассона. Обозначим $\langle m \rangle$ среднее число частиц в объеме V_1, который рассматривался в связи с выводом формулы (5.15а). Так как n/V есть средняя концентрация частиц во всем объеме, то $\langle m \rangle / V_1 = n/V$ или $V_1/V = \langle m \rangle / n$. Подставляя это значение для $V_1/V = p = \langle m \rangle / n$ в (5.15в), получаем

$$\mathscr{P}_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!}\left(\frac{\langle m \rangle}{n}\right)^m \times \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^{n-m}.$$

Преобразуем правую часть:

$$\mathscr{P}_n(m) = \frac{n(n-1)\ldots(n-m+1)}{m!}\frac{\langle m \rangle^m}{n^m} \times \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n}\right)^{n-m} = 1\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(1-\frac{2}{n}\right)\ldots\left(1-\frac{m-1}{n}\right)\frac{\langle m \rangle^m}{m!}\frac{(1-\langle m \rangle/n)^n}{(1-\langle m \rangle/n)^m}.$$

Отсюда при $n \to \infty$ получается



10

Биномиальное распределение при больших n и $\langle m \rangle$

предельная формула биномиального распределения

$$\mathscr{P}(m) = \lim_{n\to\infty} \mathscr{P}_n(m) = \frac{(\langle m \rangle)^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}, \tag{5.23}$$

где учтено значение хорошо известного предела $\lim_{n\to\infty}(1-\alpha/n)^n = e^{-\alpha}$. Формула (5.23) называется *распределением Пуассона*.

** Система «не знает», какое макросостояние является наиболее вероятным. Она переходит из одного макросостояния в другое, не отдавая предпочтения какому-либо из них. Однако подавляющее число переходов осуществляется в направлении равновесного состояния просто потому, что в принципе число таких возможностей подавляюще велико в сравнении с другими возможностями. В результате полностью хаотичные переходы из одного макросостояния в другое создают упорядоченное закономерное движение системы в направлении равновесного состояния.

По ходу вывода ясен смысл распределения: если в некотором объеме, интервале времени и т.д. наблюдается в среднем $\langle m\rangle$ событий, то вероятность обнаружить в наблюдении m событий равна $\mathscr{P}(m)$.

Применение этой формулы к расчету числа частиц в объеме V_1, если известно, что среднее число частиц в этом объеме равно $\langle m\rangle$, очевидно. В качестве другого примера рассмотрим истечение газа из сосуда через небольшое отверстие в тонкой стенке. Чтобы обеспечить независимость вылета отдельных молекул из сосуда от движения других молекул, будем считать, что вне сосуда вакуум, а внутри сосуда газ очень разреженный и молекулы сталкиваются между собой сравнительно редко: во всяком случае, в отверстии при вылете из сосуда они не сталкиваются между собой. Кроме того, чтобы обеспечить неизменность условий в сосуде при вылете из него молекул, будем считать объем сосуда и число молекул в нем достаточно большими, а отверстие и число вылетевших в процессе эксперимента молекул – достаточно малыми.

Ясно, что число вылетевших через отверстие молекул пропорционально интервалу времени. Подсчитаем число молекул, вылетающих из сосуда за интервал времени Δt. Проведя достаточное число опытов, найдем это среднее число, которое пропорционально Δt, т.е. имеет вид $\mu\Delta t$, где μ определяется условиями эксперимента. Спрашивается: какова вероятность того, что при подсчете молекул в очередном интервале времени Δt будет найдено m молекул? Эта вероятность дается распределением Пуассона

$$\mathscr{P}(m)=\frac{(\mu\Delta t)^m}{m!}e^{-\mu\Delta t}. \qquad (5.24)$$

Соблюдение условия нормировки распределения Пуассона следует из очевидного равенства

$$\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(\langle m\rangle)^m}{m!}=e^{\langle m\rangle}.$$

Полезно также заметить, что при больших значениях $\langle m\rangle = m$

$$\mathscr{P}(m)=\frac{m^m}{m!}e^{-m}\approx\left(\frac{e}{m}\right)^m\left(\frac{m}{e}\right)^m\approx 1,$$

где использована формула Стирлинга $m!\approx(m/e)^m$. Это означает, что при больших m вероятность $\mathscr{P}(m\neq\langle m\rangle)\approx 0$ распределения вероятностей вблизи $m=\langle m\rangle$ быстро убывает от своего пикового значения при $m=\langle m\rangle$ (см. рис. 7).

Пример 5.1. В урне находится 10 белых и 5 черных шаров. Производится 5 извлечений шаров из урны, причем после извлечения шар каждый раз возвращается обратно. Какова вероятность того, что при этом белый шар будет извлечен 3, а черный – 2 раза?

Это типичная задача на применение распределения (5.15в). Имеем

$$\mathscr{P}_5(3,2)=\frac{5!}{3!2!}\left(\frac{10}{15}\right)^3\left(\frac{5}{15}\right)^2=$$

$$=10\left(\frac{2}{3}\right)^3\left(\frac{1}{3}\right)^2\approx 0{,}329.$$

Пример 5.2. На одной из станций метро в результате длительных наблюдений установили, что в определенный день недели в течение 5 мин с 8 ч 45 мин до 8 ч 50 мин 70% пассажиров проходят через автоматические двери, пользуясь пятикопеечными монетами, 20% используют проездные сезонные билеты и 10% покупают разовые билеты в кассе. Какова вероятность того, что из 10 наугад взятых пассажиров в этот период времени 7 воспользуются автоматическими дверьми, 2 используют сезонные билеты и 1 пройдет с разовым билетом, купленным в кассе?

Поскольку для каждого из пассажиров эти три возможности составляют полную систему возможностей, находим

$$\mathscr{P}_{10}(7,2,1)=$$

$$=\frac{10!}{7!2!1!}\left(\frac{7}{10}\right)^7\left(\frac{3}{10}\right)^2\left(\frac{1}{10}\right)^1=0{,}0800.$$

Пример 5.3. Изучение работы машинистки показало, что она в течение 20% рабочих дней в году делает меньше четырех опечаток, в течение 50% число опечаток от 5 до 10 и в оставшиеся 30% дней число опечаток превышает 10. Определить вероятность того, что в течение трех дней из пяти она сделает больше 10 опечаток в день.

Вероятности того, что она сделает в течение дня меньше 4, от 5 до 10 и больше 10 ошибок, соответственно равны

$$p_1=0{,}2;\quad p_2=0{,}5;\quad p_3=0{,}3.$$

Машинистка делает в течение трех дней больше 10 ошибок в трех различных случаях:

1) два дня меньше 4 опечаток, три дня больше 10 опечаток:

$$\mathscr{P}_5(2,0,3)=\frac{5!}{2!3!}(0{,}2)^2(0{,}3)^3,$$

причем в аргументе у $\mathscr{P}_5$ показано число дней, когда реализуется число ошибок, соответствующее вероятности p_1, p_2 и p_3;

2) два дня число опечаток от 5 до 10 и три дня больше 10 опечаток:

$$\mathscr{P}_5(0,2,3)=\frac{5!}{2!3!}(0{,}5)^2(0{,}3)^3;$$

3) один день число опечаток меньше 4, один день – от 5 до 10 и три дня – больше 10:

$$\mathscr{P}_5(1,1,3)=\frac{5!}{3!}0{,}2\cdot 0{,}5\cdot(0{,}3)^3.$$

Эти три случая исчерпывают все возможности, при которых машинистка в течение трех дней делает больше 10 ошибок каждый день. Полная вероятность того, что в течение недели будут существовать три дня, когда машинистка сделает больше 10 ошибок в каждый из дней, равна сумме вероятностей:

$$\mathscr{P}=\mathscr{P}_5(2,0,3)+\mathscr{P}_5(0,2,3)+\mathscr{P}_5(1,1,3)=$$

$$=\frac{5!}{2!3!}(0{,}3)^3\left[(0!2)^2+(0{,}5)^2+2\cdot 0{,}2\cdot 0{,}5\right]=$$

$$=0{,}132,$$

т.е. примерно в 13% случаев машинистка в течение трех дней делает больше 10 ошибок.

Число микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью макросостояния. Это число очень велико. Вероятностью макроскопического состояния системы называется отношение его термодинамической вероятности к общему числу возможных микросостояний системы. Наиболее вероятным состоянием изолированной системы, предоставленной самой себе, является равновесное.

6. Флуктуации

На примере частиц в объеме рассматривается вопрос о флуктуациях физических величин. Вычисляются флуктуации в рамках биномиального распределения. Дается общий вывод формулы, выражающей математическую зависимость относительной флуктуации от числа частиц в системе.

Среднее число частиц в объеме. В соответствии со сказанным можно заключить, что с течением времени число частиц в некотором объеме не остается постоянным, а все время изменяется в небольших пределах. Большие отклонения в принципе также возможны, но мало вероятны и поэтому встречаются чрезвычайно редко. Зависимость числа частиц в объеме V_1 от времени показана на рис. 11. Среднее число частиц в объеме V_1, по определению, равно

$$\langle m\rangle_t = \frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T} m(t)\,dt \tag{6.1}$$

при $T\to\infty$. Зависимость m от t неизвестна и вычислить среднее нельзя. Однако можно воспользоваться эргодической гипотезой (4.13), свести среднее по времени к среднему по ансамблю и воспользоваться формулой (4.5). Тогда

$$\langle m\rangle_t = \langle m\rangle_a = \sum_{m=0}^{n} m\mathscr{P}(V_1, m) =$$

$$= \sum_{m=0}^{n} \frac{n!m}{m!(n-m)!}p^m q^{n-m}. \tag{6.2}$$

Эту величину можно вычислить следующим образом:

$$\sum_{m=0}^{n} \frac{mn!}{m!(n-m)!}p^m q^{n-m} =$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p}\sum \frac{n!}{m!(n-m)!}p^m q^{n-m} =$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^n = pn(p+q)^{n-1}. \tag{6.3}$$

Так как $p+q=1$, то

$$\langle m\rangle_t = \langle m\rangle_a = pn. \tag{6.4}$$

Следовательно, средняя плотность в V_1 равна средней плотности во всем объеме V. В дальнейшем у знака среднего нет необходимости указывать, о каком усреднении идет речь, потому что мы используем эргодическую гипотезу.

Флуктуации. Говорят, что величина флуктуирует, если ее значение колеблется около среднего. В общем смысле понятие флуктуации является чисто математическим и не обязательно связано со статистическим или термодинамическим равновесием, как это, например, видно в примере 6.1. Однако в молекулярной физике обычно имеются в виду флуктуации внутренних параметров в состоянии термодинамического равновесия. Мерой флуктуаций является стандартное отклонение от среднего значения, которое определено равенством (2.19). При вычислении этой величины усреднение по времени можно заменить усреднением по ансамблю. Формула (2.19) показывает, что для нахождения стандартного отклонения наряду с $\langle m\rangle$ необходимо также вычислить $\langle m^2\rangle$:

$$\langle m^2\rangle = \sum_{m=0}^{n} \frac{n!m^2}{m!(n-m)!}p^m q^{n-m}. \tag{6.5}$$

Воспользуемся тем же приемом, что и при вычислении (6.3):

$$\sum_{m=0}^{n} \frac{n!m^2}{m!(n-m)!}p^m q^{n-m} =$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p}p\frac{\partial}{\partial p}\sum \frac{n!}{m!(n-m)!}p^m q^{n-m} =$$

$$= p\frac{\partial}{\partial p}p\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^n =$$

$$= p\left[n(p+q)^{n-1} + pn(n-1)(p+q)^{n-2}\right]. \tag{6.6}$$

С учетом того, что $p+q=1$, получаем

$$\langle m^2\rangle_a = npq + n^2p^2. \tag{6.7}$$

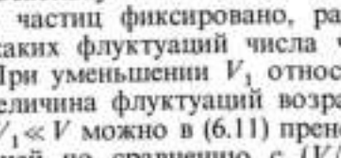
Отсюда по формуле (2.19а) для дисперсии находим

$$\langle(\Delta m)^2\rangle = \langle m^2\rangle - (\langle m\rangle)^2 = npq. \tag{6.8}$$

Следовательно, стандартное отклонение равно

$$\sigma = \sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle} = \sqrt{npq}. \tag{6.9}$$

Это равенство показывает, что стандартное отклонение растет медленнее, чем общее число частиц в системе, в то время как среднее (6.4) растет пропорционально числу частиц в системе. Следовательно, относительное стандартное отклонение убывает с ростом числа частиц в системе:



11

Флуктуации числа частиц

$$\boxed{\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{\langle m\rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}}\frac{1}{\sqrt{n}}.} \tag{6.10}$$

Физическое содержание формулы (6.10) чрезвычайно важно. Перепишем эту формулу для данного случая в виде

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{\langle m\rangle} = \sqrt{\frac{V}{V_1}-1}\frac{1}{\sqrt{n}}. \tag{6.11}$$

При $V_1\to V$ относительная величина флуктуаций стремится к нулю и при $V_1 = V$ становится равной нулю, поскольку во всем объеме полное число частиц фиксировано, равно n и никаких флуктуаций числа частиц нет. При уменьшении V_1 относительная величина флуктуаций возрастает. При $V_1 \ll V$ можно в (6.11) пренебречь единицей по сравнению с $(V/V_1)\gg 1$ и написать формулу в виде

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{\langle m\rangle} = \sqrt{\frac{V}{V_1}}\frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{\langle m\rangle}}, \tag{6.12}$$

где $n = \langle m\rangle V/V_1$. Из (6.12) видно, что относительная роль флуктуаций возрастает с уменьшением области, в которой эти флуктуации рассматриваются.

Например, если взять область, в которой в среднем находится всего несколько частиц, то относительная величина флуктуаций составляет весьма заметную долю числа частиц. Если область столь мала, что в среднем

** Находясь в равновесном состоянии, система пребывает в постоянном изменении, совершая переходы из одного микросостояния в другое. При этом изменяются, вообще говоря, и макроскопические параметры, характеризующие систему. Равновесное состояние характеризуется средними значениями этих макроскопических параметров. Отсюда следует, что в равновесном состоянии макроскопические параметры системы не являются, вообще говоря, постоянными величинами, равными их средним равновесным значениям, а изменяются в окрестности этих средних значений или, как говорят, флуктуируют.

в ней находится всего 10 частиц, то относительное стандартное отклонение достигает примерно 1/3. Если же при нормальных атмосферных условиях взять объем 1 мм$^3 = 10^{-3}$ см^3, то в нем в среднем содержится $\langle m\rangle = 2{,}7\cdot 10^{16}$ частиц, а относительное стандартное отклонение меньше 10^{-8}, т.е. является очень малой величиной. Поэтому в макроскопических системах статистические флуктуации незначительны. Можно с большой точностью считать, что величины равны своим средним значениям.

Рассчитаем относительную величину флуктуации с помощью распределения Пуассона:

$$\langle m^2\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m^2\langle m\rangle^m}{m!} e^{-\langle m\rangle} =$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[m(m-1)+m]\langle m\rangle^m}{m!} e^{-\langle m\rangle} =$$

$$= \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\langle m\rangle^m}{(m-2)!} e^{-\langle m\rangle} +$$

$$+ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle m\rangle^m}{(m-1)!} e^{-\langle m\rangle} = \langle m\rangle^2 + \langle m\rangle$$

и, следовательно, $\langle(\Delta m)^2\rangle = \langle m^2\rangle - \langle\langle m\rangle\rangle^2 = \langle m\rangle$,

$$\boxed{\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{\langle m\rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle m\rangle}}.}$$

что, как это и должно быть, совпадает с (6.12).

Все только что сказанное относительно флуктуаций в системе идеального газа применимо также и ко всем другим системам невзаимодействующих или достаточно слабо взаимодействующих частиц.

Относительная величина флуктуаций. Пусть F характеризует систему n частиц, являясь суммой соответствующих величин, относящихся к частицам системы:

$$F = \sum_{i=1}^{n} f_i, \qquad (6.13)$$

где f_i – значение f для i-й частицы. Например, если F – кинетическая энергия всех частиц системы, то f_i – кинетическая энергия i-й частицы.

Среднее значение величин, входящих в формулу (6.13), можно вычислять как по времени, так и по ансамблю. Согласно эргодической гипотезе, результат будет одинаков. Поэтому усреднение обозначим, как обычно, знаком $\langle\ \rangle$ без указания переменных, по которым производится усреднение. Из (6.13) следует

$$\langle F\rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle f_i\rangle. \qquad (6.14)$$

Отметим, что $\langle F\rangle$ здесь не есть сумма энергий всех частиц какой-то системы в некоторый момент времени, деленная на число частиц. Эта величина является именно либо средней по времени от суммарной кинетической энергии всех частиц данной системы, либо средней по ансамблю систем частиц (число систем в ансамбле $N\to\infty$). Аналогичное замечание относится и к $\langle f_i\rangle$.

Все частицы в системе равноправны, поэтому $\langle f_i\rangle$ для всех частиц одинаковы:

$$\langle f_1\rangle = \langle f_2\rangle = \ldots = \langle f\rangle, \qquad (6.15)$$

а (6.14) записывается в виде

$$\langle F\rangle = n\langle f\rangle. \qquad (6.16)$$

Рассчитаем среднеквадратичное отклонение F от $\langle F\rangle$. По определению,

$$\Delta F = F - \langle F\rangle = \sum_{i=1}^{n} (f_i - \langle f\rangle) = \sum_{i=1}^{n} \Delta f_i. \qquad (6.17)$$

Возводя обе части (6.17) в квадрат и усредняя полученное выражение, находим

$$\langle(\Delta F)^2\rangle = \Big\langle \sum_{i,j=1}^{n} \Delta f_i\,\Delta f_j\Big\rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \langle(\Delta f_i)^2\rangle + \sum_{i\neq j} \langle\Delta f_i\,\Delta f_j\rangle. \qquad (6.18)$$

Сумма в правой части (6.18) разбита на две части. Первая сумма объединяет члены с одинаковыми индексами, а вторая – с различными. Предполагая, что Δf_i и Δf_j при $i\neq j$ не коррелированы между собой, имеем $\langle\Delta f_i\,\Delta f_j\rangle = 0$. В первой же сумме $\langle(\Delta f_i)^2\rangle$ у всех частиц одинаковы ввиду равноправности частиц. Поэтому (6.18) принимает вид

$$\langle(\Delta F)^2\rangle = n\langle(\Delta f)^2\rangle. \qquad (6.19)$$

Из (6.16) и (6.19) для относительного стандартного отклонения получаем

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta F)^2\rangle}}{\langle F\rangle} = \frac{\sqrt{\langle(\Delta f)^2\rangle}}{\langle f\rangle}\,\frac{1}{\sqrt{n}}. \qquad (6.20)$$

Формула (6.20) доказывает в общем виде, что относительное стандартное отклонение величины, относящейся к системе частиц, убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц и при большом числе частиц становится ничтожно малым. Поэтому поведение системы большого числа частиц можно описывать с помощью средних величин, характеризующих систему.

Подчеркнем, что вывод формулы (6.20) был сделан в предположении отсутствия какой-либо существенной корреляции между Δf_i и Δf_j.

Пример 6.1. В сосуде с сильно разреженным газом проделано очень маленькое отверстие площадью $S = 10^{-10}$ м^2, через которое молекулы газа выходят наружу. Отверстие столь мало, что молекулы пролетают его, не сталкиваясь друг с другом, и своим движением не нарушают заметно состояния газа внутри сосуда. Средняя частота ударов молекул о стенку сосуда $\nu = 10^{26}$ с$^{-1}$/м$^{-2}$.

Вне сосуда измеряется число вылетевших молекул в последовательные интервалы времени продолжительностью $\tau = 10^{-2}$ с. Найти относительную флуктуацию числа вылетевших в интервале времени молекул.

Среднее число вылетевших в интервале τ молекул равно $\langle n\rangle = \nu S\tau$, и, следовательно, относительная флуктуация числа вылетевших частиц равна

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta n)^2\rangle}}{\langle n\rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n\rangle}} = \frac{1}{\sqrt{\nu S\tau}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{10^{26}\cdot 10^{-10}\cdot 10^{-2}}} = 10^{-7}.$$

Пример 6.2. Найти среднее значение произведения $f_1 f_2$ двух про-

** **Относительная роль флуктуаций уменьшается с увеличением числа частиц в системе. Поэтому в макроскопических системах относительная величина флуктуации незначительна и с большой точностью все макроскопические параметры системы равны их средним значениям.**

* Почему флуктуации нельзя характеризовать просто средней величиной отклонения от среднего значения? Какими общими свойствами зависимости стандартного отклонения и средней величины от числа частиц системы объясняется уменьшение относительной роли флуктуаций с увеличением числа частиц?

извольных физических величин, флуктуирующих вокруг своих средних значений $\langle f_1 \rangle$ и $\langle f_2 \rangle$.

По определению, $f_1 = \langle f_1 \rangle + \Delta f_1$, $f_2 = \langle f_2 \rangle + \Delta f_2$ и поэтому

$$\langle f_1 f_2 \rangle = \langle \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle \rangle + \langle \langle f_1 \rangle \Delta f_2 \rangle + \langle \Delta f_1 \langle f_2 \rangle \rangle + \langle \Delta f_1 \Delta f_2 \rangle = \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle + \langle f_1 \rangle \langle \Delta f_2 \rangle + \langle \Delta f_1 \rangle \langle f_2 \rangle + \langle \Delta f_1 \Delta f_2 \rangle = \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle + \langle \Delta f_1 \Delta f_2 \rangle, \quad (6.21)$$

где $\langle \Delta f_1 \rangle = 0$, $\langle \Delta f_2 \rangle = 0$. Величины называются статистически независимыми, если $\langle \Delta f_1 \Delta f_2 \rangle = 0$. Для них формула (6.21) упрощается:

$$\langle f_1 f_2 \rangle = \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle. \quad (6.22)$$

7. Распределение Максвелла

Дается вывод распределения Максвелла и анализируются его особенности. Описывается экспериментальная проверка распределения Максвелла. Обсуждается принцип детального равновесия.

Распределение молекул по скоростям. В результате каждого акта столкновения между молекулами их скорости меняются случайным образом. В результате невообразимо большого числа столкновений устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным (с точностью до флуктуаций). Распределение молекул по скоростям впервые было установлено Максвеллом и названо его именем.

Средняя кинетическая энергия молекул. Важнейшим макроскопическим параметром, характеризующим распределение молекул по скоростям, является их средняя кинетическая энергия. Главное свойство, определяющее ее фундаментальную роль в анализе распространения молекул по скоростям, состоит в следующем: в смеси газов, заключенных в изолированном объеме, молекулы различных сортов имеют одинаковые средние кинетические энергии. Это означает, что при взаимодействии молекул различных сортов с различными средними кинетическими энергиями происходит в среднем выравнивание этих энергий.

Для доказательства рассмотрим смесь газов, состоящую из двух сортов молекул. Обозначим величины, относящиеся к молекулам первого и второго сортов, индексами 1 и 2. Возьмем всевозможные пары молекул и вычислим их относительные скорости $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ и скорости их центров масс:

$$\mathbf{v}_{ц.м} = (m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2)/(m_1 + m_2). \quad (7.1)$$

Ввиду беспорядочности столкновений и быстрой «потери памяти» каждой молекулой о прошедших столкновениях скорости центров масс и относительные скорости между собой не могут быть скоррелированными. Следовательно, среднее от их скалярного произведения, взятое по всем парам молекул, равно нулю, т. е. $\langle [\mathbf{v}_{ц.м} (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)] \rangle = 0$. Тогда

$$\langle \mathbf{v}_{ц.м} (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \rangle = [1/(m_1 + m_2)] [(m_1 - m_2) \langle (\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) \rangle + m_2 \langle \mathbf{v}_2^2 \rangle - m_1 \langle \mathbf{v}_1^2 \rangle] = 0.$$

Поскольку скорости молекул первого и второго сортов не скоррелированы, должно быть $\langle (\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) \rangle = 0$. Поэтому $m_2 \langle \mathbf{v}_2^2 \rangle = m_1 \langle \mathbf{v}_1^2 \rangle$. Иначе говоря,

$$\langle m_1 v_1^2/2 \rangle = \langle m_2 v_2^2/2 \rangle. \quad (7.2)$$

Теперь предположим, что два сорта молекул разделены между собой перегородкой, через которую они могут обмениваться энергией. Перегородка играет лишь роль посредника в обмене энергией и не может изменить основного результата обмена энергией – кинетические энергии молекул по разные стороны перегородки становятся равными. Ясно, что это утверждение справедливо также и относительно молекул одного и того же сорта, обменивающихся энергией через перегородку. Обмен кинетической энергией через перегородку состоит в передаче энергии молекулам перегородки и последующей передаче кинетической энергии от молекул перегородки молекулами газа по другую сторону перегородки. Ясно, что на каждой стороне перегородки обмен энергией идет в двух направлениях. Отсюда следует, что средняя кинетическая энергия молекул перегородки в результате этих обменов энергия стремится к тому же значению, что и средние энергии молекул газов. Следовательно,

система молекул, имеющих возможность обмениваться энергией, стремится к такому состоянию, в котором средние кинетические энергии молекул различных сортов и средние кинетические энергии молекул в различных пространственных частях систем имеют одно и то же значение. Такое состояние системы называется *термодинамическим равновесием*, а средняя кинетическая энергия характеризуется физической величиной, называемой *температурой*. Вместо того чтобы говорить о постоянстве средней кинетической энергии молекул, говорят о постоянстве температуры, увеличение средней кинетической энергии характеризуют увеличением температуры и т. д.



Максвелл Джеймс Клерк (1831–1879) английский физик, создатель классической электродинамики, предсказал существование электромагнитных волн и теоретически открыл электромагнитную природу света, установил статистическое распределение, названное его именем, внес большой вклад в разработку термодинамики и исследование процессов переноса

Температура. Температура T связана, по определению, со средней кинетической энергией молекул формулой

$$\langle {}^1/_2 m v^2 \rangle = {}^3/_2 kT, \quad (7.3)$$

где $k = 1{,}380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – коэффициент пропорциональности, называемый *постоянной Больцмана*. Ее экспериментальное определение дано в § 13.

Температура T формулой (7.3) введена чисто формально как определение. Она является термодинамической температурой. Здесь пока достаточно знать это без доказательства и пользоваться интуитивным представлением о температуре, имеющимся у каждого. В СИ единицей температуры T является *кельвин*. Термодинамическая температура связана с температурой Цельсия соотношением $T = t + 273{,}15$.

Распределение Максвелла. Термодинамическое равновесие устанавливается в результате громадного числа столкновений между молекулами. В результате каждого столкновения проекции скорости молекулы испытывают случайное изменение на Δv_x, Δv_y, Δv_z, причем изменения каждой проекции скорости независимы друг от друга. Рассмотрим дви-

жение молекулы, скорость которой в начальный момент времени равна нулю. Изменение проекций ее скорости при i-м столкновении с другими молекулами обозначим Δv_{xi}, Δv_{yi}, Δv_{zi}. По прошествии достаточно большого промежутка времени, в течение которого молекула испытала громадное число столкновений, проекции ее скорости равны

$$v_x = \sum_i \Delta v_{xi},\quad v_y = \sum_i \Delta v_{yi},\quad v_z = \sum_i \Delta v_{zi}. \qquad (7.4)$$

Спрашивается: по какому закону распределены проекции скорости этой молекулы? Каждая из проекций является суммой большого числа случайных величин, удовлетворяющей условию осуществления распределения Гаусса (см. § 2). Следовательно, проекции распределены в соответствии с формулой (2.28):

$$\varphi(v_x^2) = Ae^{-\alpha v_x^2},\quad \varphi(v_y^2) = Ae^{-\alpha v_y^2},$$
$$\varphi(v_z^2) = Ae^{-\alpha v_z^2}, \qquad (7.5)$$

где постоянные A и α для всех трех проекций одинаковы ввиду полной эквивалентности осей координат и независимости случайных величин v_x, v_y, v_z. Вероятность того, что проекция скорости на ось X заключена в интервале $[v_x, v_x + dv_x]$, равна

$$d\mathscr{P}(v_x) = \varphi(v_x^2)dv_x = Ae^{-\alpha v_x^2}dv_x. \qquad (7.6)$$

Аналогичные формулы справедливы и для других проекций скорости. Вероятность того, что скорость молекулы заключена в интервале скоростей $[v_x, v_y, v_z, v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z]$, по формуле умножения вероятностей выражается в виде

$$d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z) =$$
$$= A^3 e^{[-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)]}dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (7.7)$$

Постоянная A находится из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int\int d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z) = 1. \qquad (7.8)$$

Учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2}dv_x = \sqrt{\pi/\alpha}, \qquad (7.9)$$

из (7.8) и (7.7) находим

$$A = \sqrt{\alpha/\pi}. \qquad (7.10)$$

Вычислим среднее значение кинетической энергии молекулы:

$$\langle mv^2/2\rangle = (m/2)\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\rangle =$$
$$= (m/2)\int_{-\infty}^{\infty}\int\int (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\,d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z) =$$
$$= (m/2)(\alpha/\pi)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}\int\int (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \times$$
$$\times \exp[-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)]\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (7.11)$$

Интегралы в (7.11) находятся посредством дифференцирования. Например,

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2}dv_x = \frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2}dv_x =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = {}^1\!/_2\,\alpha^{-3/2}\sqrt{\pi}. \qquad (7.12)$$

Поэтому (7.11) принимает вид

$$\langle mv^2/2\rangle = 3m/(4\alpha). \qquad (7.13)$$

Приравнивая правые части (7.3) и (7.13), получаем

$$\alpha = m/(2kT). \qquad (7.14)$$

Тогда [см. (7.7)]

$$d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z) = [m/(2\pi kT)]^{3/2} \times$$
$$\times \exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)]\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (7.15)$$

Распределение скоростей изотропно. Поэтому от распределения (7.15) проекций скорости перейдем к распределению модуля скорости. Для этого в (7.15) необходимо перейти в сферическую систему координат в пространстве скоростей (или импульсов; рис. 12) и проинтегрировать (7.15) по сферическому слою толщиной dv, радиус которого равен $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$. Имеем

$$dv_x\,dv_y\,dv_z = v^2 d\Omega dv, \qquad (7.16)$$

где $d\Omega$ – телесный угол, под которым из начала координат виден элемент поверхности сферического слоя. Очевидно, интеграл по всей поверхности сферического слоя равен

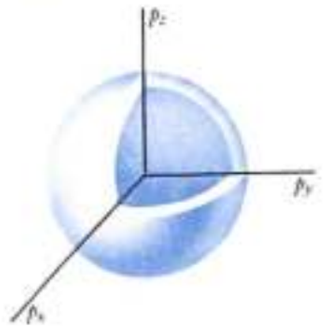
$$\int_{\Omega=4\pi} v^2 d\Omega = v^2 \int_{\Omega=4\pi} d\Omega = 4\pi v^2. \qquad (7.17)$$

Поэтому в результате интегрирования в (7.15) по сферическому слою толщиной dv получаем формулу

$$d\mathscr{P}(v) = 4\pi[m/(2\pi kT)]^{3/2} \times$$
$$\times \exp[-mv^2/(2kT)]\,v^2 dv, \qquad (7.18)$$

которая дает вероятность нахождения модуля скорости молекулы в интервале скоростей $[v, v + dv]$. Функция

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)}v^2 \qquad (7.19)$$



12

Система координат в пространстве импульсов

называется *распределением Максвелла*. Она является плотностью вероятности того, что молекула имеет модуль скорости v.

Формулы (7.18) и (7.19) позволяют найти относительное число молекул, скорости которых заключены в заданном интервале. Поскольку молекулы движутся независимо и случайно, число $dn(v)$ молекул, скорости которых заключены в интервале $[v, v + dv]$, равно

$$dn(v) = nd\mathscr{P}(v), \qquad (7.20)$$

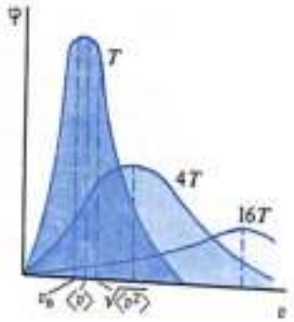
где n – полное число молекул в системе. Относительное число молекул в этом интервале

$$dn(v)/n = d\mathscr{P}(v) = f(v)dv. \qquad (7.21)$$

Закон распределения скоростей газовых молекул (7.19) был впервые получен Максвеллом в 1860 г. Более строгое доказательство этой формулы было дано им в 1866 г.

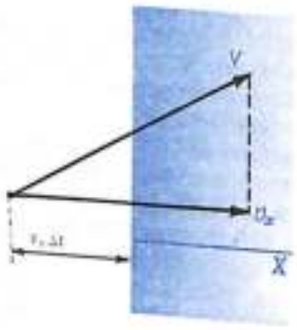
Характерные скорости распределения Максвелла. Вид распределения Максвелла показан на рис. 13. С увеличением скорости максимум распределения смещается в сторону больших скоростей, а высота кривой в максимуме несколько понижается. Среднее значение функций $\varphi(v)$, зави-

** Изменение энергии молекулы происходит при столкновениях. Для конкретной молекулы вероятности приобрести или потерять энергию при столкновениях не одинаковы: обладающие меньшей энергией молекулы в среднем приобретают ее, а обладающие большей – теряют. Каждая отдельная молекула в течение достаточно большого промежутка времени является «обладательницей» как малых, так и больших энергий.



13

Распределение Максвелла



14

К вычислению числа ударов молекул о стенку

сящих от модуля скорости, вычисляется по формуле для среднего:

$$\langle\varphi\rangle = \int_0^\infty \varphi(v) f(v)\,dv. \tag{7.22}$$

Определяя по этой формуле $\langle v\rangle$ и $\langle v^2\rangle$, находим

$$\langle v\rangle = \sqrt{8kT/(\pi m)},\ \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{3kT/m}. \tag{7.23}$$

Скорость $v_в$, соответствующая максимуму кривой, называется *наивероятнейшей*. Она находится из условия экстремума $df(v)/dv = 0$ и равна

$$v_в = \sqrt{2kT/m}. \tag{7.24}$$

Из сравнения (8.18) и (8.19) получаем следующее соотношение между характерными скоростями распределений Максвелла:

$$\sqrt{\langle v^2\rangle} = = \sqrt{3\pi/8}\,\langle v\rangle = \sqrt{3/2}\,v_в. \tag{7.25}$$

Скорости на рисунке указаны штриховыми линиями. Такое расположение обусловлено характером распределения, при котором существенный вклад в $\langle v\rangle$ и $\langle v^2\rangle$ вносится сравнительно большими скоростями. При комнатной температуре характерные скорости молекул кислорода и азота в воздухе равны примерно (400–500) м/с. Скорости молекул водорода при этом примерно в четыре раза больше. С повышением температуры скорости молекул растут как $\sqrt{T}$.

Частота ударов молекулы о стенку. Направим ось X перпендикулярно стенке (рис. 14) и обозначим n_0 концентрацию молекул. Тогда плотность потока молекул в направлении стенки равна

$$n_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_x^{(+)} dv_y dv_z, \tag{7.26}$$

где $v_x^{(+)}$ – составляющая скорости в направлении положительных значений оси X (молекулы, скорости которых направлены от стенки, в образовании потока не участвуют). Тогда частота ударов молекул о стенки сосуда, приходящаяся на единицу площади, равна

$$\nu = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty}\int\int e^{-m(v_y^2+v_z^2)/(2kT)} dv_y\,dv_z \times$$
$$\times \int_0^\infty e^{-mv_x^2/(2kT)} v_x\,dv_x = n_0\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}. \tag{7.27}$$

Принимая во внимание формулу (7.23), окончательно напишем

$$\nu = n_0\langle v\rangle/4. \tag{7.28}$$

Число молекул в различных участках распределения Максвелла. Если плотность молекул n_0, то число $N(v_1, v_2)$ молекул, скорости которых распределены между v_1 и v_2, равно

$$N(v_1, v_2) = n_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv =$$
$$= n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{v_1/v_в}^{v_2/v_в} e^{-u^2} u^2 du. \tag{7.29}$$

При вычислении (7.29) учтено, что в соответствии с (7.24) $\exp[-mv^2/(2kT)]$ в $f(v)$ можно представить как $\exp(-v^2/v_в^2)$, что более наглядно при анализе формы кривой распределения Максвелла. Имеются таблицы интеграла

$$\varphi(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} u^2 du. \tag{7.30}$$

С их помощью величина (7.29) вычисляется по следующей очевидной формуле:

$$N(v_1, v_2) = n_0[\varphi(v_2/v_в) - \varphi(v_1/v_в)]. \tag{7.31}$$

Из таблицы, в частности, находим:

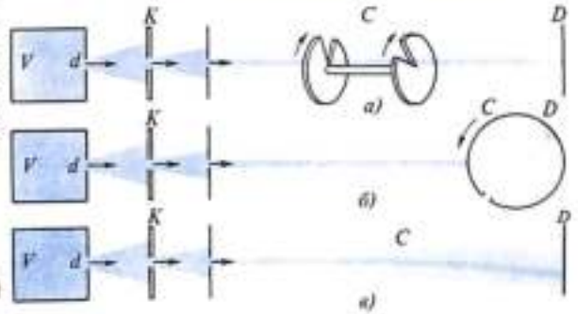
$N(v_в, \infty) = 0{,}5724 n_0$;

$N(0{,}5v_в, 1{,}5v_в) = 0{,}7053 n_0$;

$N(2v_в, \infty) = 0{,}0460 n_0$.

Таким образом,
большая часть всех молекул имеет скорости в сравнительно небольшом интервале около наивероятнейшей, а молекул вне этого интервала очень мало.

Экспериментальная проверка распределения Максвелла. Ввиду принципиальной важности распределения Максвелла для статистической физики оно было много раз подвергнуто



15

Схема экспериментов по проверке распределения Максвелла

тщательной экспериментальной проверке. Принципиальная схема наиболее типичной экспериментальной установки состоит в следующем. В объеме V (рис. 15) помещен газ, находящийся в стационарном равновесном состоянии. Через отверстие d выходит пучок исследуемых молекул. Чтобы в процессе движения пучка распределение молекул в нем не изменялось, они должны двигаться практически без взаимодействия друг с другом. Поэтому на пути движения пучка создается высокий вакуум, а в сосуде V газ находится под низким давлением. Для того чтобы в выходящем из сосуда пучке молекулы имели такое же распределение скоростей, как и в сосуде, необходимо обеспечить истечение газа через отверстие ν без гидродинамического напора. Это возможно, если в области отверстия молекулы не успевают сталкиваться друг с другом. Тогда молекула, попадающая в отверстие, вылетает из сосуда, не возмущая состояния всех остальных молекул в сосуде. В результате число молекул в сосуде медленно уменьшается, но их равновесное состояние не изменяется. Чтобы обеспечить такое «бесстолкно-

вительное» покидание сосуда молекулами, отверстие d по размерам должно быть много меньше длины свободного пробега молекул, т. е. среднего расстояния между последовательными столкновениями (см. § 49).

Для ориентировки в порядке величин полезно иметь в виду, что при нормальных условиях в воздухе молекулы сталкиваются с частотой примерно 1 млрд. в секунду, а средняя длина свободного пробега имеет порядок 10^{-7} м. При понижении давления длина свободного пробега увеличивается. Поэтому диаметр d отверстия должен быть очень малым. В эксперименте с молекулярными пучками он составляет сотые доли миллиметра. Плотность потока молекул в направлении движения пучка дается выражением (7.26).

После выхода из отверстия d пучок проходит коллиматор K из последовательных щелей, который выделяет движущиеся почти параллельно молекулы. Далее имеется устройство C для сортировки молекул по скоростям и детектор D для регистрации молекул после их сортировки.

Для сортировки молекул наиболее часто используют метод вращающихся дисков с щелями вдоль радиуса (рис. 15, *а*). С помощью этого метода Физо в прошлом столетии измерял скорость света в земных условиях. Если щели повернуты на угол α друг относительно друга, а диски располагаются на расстоянии l друг от друга, то при угловой скорости ω диски повернутся на угол α в течение времени $\Delta t = \alpha/\omega$. Поэтому через обе щели пройдут молекулы со скоростями $v = l/\Delta t = l\omega/\alpha$ и $v_n = l\omega/(\alpha + 2\pi n)$ (где $n = 1, 2, \ldots$), соответствующими нескольким поворотам дисков за время прохождения молекулами расстояния l. Регистрация молекул производится различными методами в зависимости от их свойств. В простейшем случае они осаждаются на экран и по толщине осажденного слоя можно судить об их числе. Так поступают, например, когда в качестве объекта исследования берется пучок атомов серебра, газ из которых в объеме V образуется при нагревании в результате испарения.

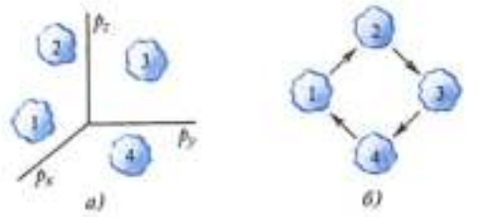
В другом способе (рис. 15, *б*) селектор и детектор совмещены во вращающемся цилиндре с щелью. Когда щель попадает на линию пучка, через нее внутрь цилиндра входит порция молекул. Молекулы с различными скоростями достигают противоположной стенки цилиндра с различным запаздыванием по отношению к моменту прохождения щели и поэтому попадают на разные участки внутренней стенки цилиндра. Измеряя число молекул, попавших на различные участки, можно вычислить распределение молекул в пучке по скоростям.

В одном из очень изящных экспериментов в качестве селектора молекул использовалась сила тяжести (рис. 15, *в*); более медленные молекулы, падая в поле тяжести, отклоняются в направлении к земле на большее расстояние, чем быстрые молекулы. Нетрудно рассчитать отклонение в зависимости от скорости. Эти отклонения в практически осуществленном эксперименте такого рода были порядка десятых долей миллиметра, но измерения удалось надежно выполнить.

Проведенные эксперименты подтвердили справедливость распределения Максвелла.

Принцип детального равновесия. Распределение Максвелла является равновесным и, следовательно, также стационарным состоянием, не изменяющимся со временем. Это означает, что число частиц в каждом элементе объема $dv_x\,dv_y\,dv_z$ вблизи скорости v пространства скоростей не изменяется с течением времени. Однако между молекулами происходят столкновения, в результате которых состав молекул в каждом элементе объема беспрерывно меняется, хотя их среднее число остается постоянным. Поэтому за единицу времени в каждый элемент объема в пространстве скоростей приходит столько же новых частиц, сколько его покидает. Спрашивается: в какие элементы объема уходят частицы и из каких приходят? Теоретически можно представить себе различные возможности, с помощью которых условия постоянства частиц во всех элементах объема будут соблюдаться.

Возьмем, например, некоторые четыре элемента объема *1–4* (рис. 16, *а*) и представим себе обмен частицами между ними. Каждая из стрелок изображает определенное число частиц, которые покидают рассматриваемый объем или приходят в него за единицу времени. Например, на диаграмме *б* (рис. 16) из объема *1* частицы уходят в объем *2*, но такое же количество приходит в него из объема *4*, и т. д. На диаграмме *в* (рис. 16) в объем *3* приходят частицы из объемов *2* и *4*, но зато равное их сумме число частиц уходит в объем *1*. В результате осуществления указанных обменов частицами обеспечивается постоянство частиц во всех объемах.



16

Схема обмена частицами, несовместимая с принципом детального равновесия

17

Схема обмена частицами, соответствующая принципу детального равновесия

Однако равновесное состояние по таким схемам не может быть осуществлено.

Принцип детального равновесия утверждает, что равновесие устанавливается детально, т. е. между всеми парами элементов объема.

Это означает, что каждый элемент объема за единицу времени отдает в любой другой элемент объема столько частиц, сколько из него получает. Поэтому единственно возможной схемой обмена частицами между четырьмя элементами объема является схема, изображенная на рис. 17. Интенсивность обмена между каждой парой элементов объема, вообще говоря, различна.

Справедливость принципа детального равновесия обусловлена тем, что состояние равновесия устанавливает-

---

* Как изменяется распределение Максвелла с ростом температуры? Чем обусловливается существование максимума на кривой, характеризующей распределение Максвелла? Какая связь существует между распределением Максвелла и распределением Гаусса? В чем состоит содержание принципа детального равновесия?

ся в результате хаотичного характера столкновений и беспорядочности движения молекул.

Невозможность схем, изображенных на рис. 16, следует из того, что они могут быть реализованы лишь в результате определенной упорядоченности движения молекул и их столкновений. Принцип детального равновесия справедлив не только для столкновений. Он справедлив также и для всех других процессов в любых системах, равновесное состояние которых устанавливается в результате полной хаотичности процессов.

Пример 7.1. Найти число молекул кислорода O_2, скорости которых заключены в пределах от 195 до 205 м/с при 0°C. Масса кислорода 0,1 кг.

Поскольку интервал скоростей от 195 до 205 м/с достаточно мал, можно воспользоваться теоремой о среднем и написать

$$\frac{\Delta n}{n} \approx 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} v^2 dv, \quad (7.32)$$

где $v = 200$ м/с, $dv = 10$ м/с.

Относительная молекулярная масса кислорода $M_r = 32$, тогда масса молекулы $m = 32 \cdot 1{,}66 \times 10^{-27}$ кг $= 5{,}31 \cdot 10^{-26}$ кг. Молярная масса кислорода $M = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, поэтому в 0,1 кг кислорода $n = [0{,}1/(32 \cdot 10^{-3})] \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}88 \times 10^{24}$ молекул. Далее учтем, что $kT = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273$ Дж $= 3{,}77 \times 10^{-21}$ Дж, поэтому

$$\Delta n = 4 \cdot 3{,}14 \left(\frac{5{,}31 \cdot 10^{-26}}{6{,}28 \cdot 3{,}77 \cdot 10^{-21}}\right)^{3/2} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{5{,}31 \cdot 10^{-26}(200)^2}{2 \cdot 3{,}77 \cdot 10^{-21}}\right] \times$$

$$\times 200^2 \cdot 10 \cdot 1{,}88 \cdot 10^{24} =$$

$$= (2{,}2 \cdot 10^{-6})^{3/2} \exp(-0{,}28) \cdot 9{,}44 \cdot 10^{30} =$$

$$= 3{,}08 \exp(-0{,}28) \cdot 10^{22} = 2{,}3 \cdot 10^{22}.$$

8. Кинематические характеристики молекулярного движения

Рассматриваются поперечное сечение, частота столкновений и средняя длина свободного пробега. Обсуждается экспериментальное определение поперечного сечения.

Поперечное сечение. При движении в газе молекула испытывает столкновения, в результате чего она изменяет направление своего движения. Столкновения могут также приводить к другим последствиям. Например, в результате столкновения может произойти ионизация. Если речь идет о движении, например, нейтрона в пространстве, в котором находятся ядра урана, то столкновение нейтрона с ядром урана может привести к захвату нейтрона и последующему делению ядра урана с выделением энергии. Все эти возможные в конкретной ситуации результаты столкновений могут быть предсказаны лишь вероятностно.

Вероятность столкновения с конкретным результатом описывается с помощью поперечного сечения.

Падающая частица считается точечной, а частицы-мишени, с которыми она может сталкиваться, имеют такие пространственные размеры, что максимальная площадь их поперечного сечения плоскостью, перпендикулярной направлению движения падающей частицы, равна σ.

Это воображаемая, а не геометрическая площадь. Она подбирается такой, чтобы вероятность рассматриваемого результата столкновения была равна вероятности того, что падающая частица, двигаясь прямолинейно, без взаимодействия попадает в площадку σ.

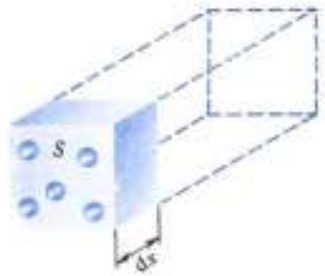
Пусть падающая частица попадает на площадь S объема, в котором расположены частицы-мишени с концентрацией n_0 (рис. 18). В слое толщины dx находится число частиц-мишеней $n_0 S dx$, а сумма их поперечных сечений, которая как бы закрывает часть площади S, равна $dS = \sigma n_0 S dx$. Отсюда следует, что вероятность того, что падающая частица сталкивается с одной из частиц-мишеней в слое dx, равна

$$d\mathcal{P} = dS/S = \sigma n_0 dx, \quad (8.1)$$

где использовано определение вероятности (2.3).

Это есть определение поперечного сечения σ рассматриваемого процесса. Вероятность $d\mathcal{P}$ обычно может быть вычислена на основании учета конкретных закономерностей процесса или измерена экспериментально, а поперечное сечение σ получается по формуле (8.1).

Например, в случае столкновений процесс состоит в том, что падающая частица изменяет направление движения и выбывает из движения в заданном направлении. В случае движения нейтрона, движущегося в пространстве с ядрами урана, процесс состоит в том, что нейтрон поглощается одним из ядер. В обоих случаях расчетной, или измеряемой, величиной является вероятность события при прохождении падающей частицей пути dx, а вычисляемой по этим данным величиной является поперечное сечение σ, которое, конечно, в дальнейших расчетах и рассуждениях может быть использовано как первоначально данная величина.



18

К определению площади поперечного сечения

Средняя длина свободного пробега. Величины σ и n_0 не зависят, конечно, от x. Поэтому вероятность события растет пропорционально проходимому падающей частицей пути. Длина пути $\langle l \rangle$, при которой эта вероятность равна единице, называется *средней длиной свободного пробега*. Для ее определения из (8.1) получается уравнение $\sigma n_0 \langle l \rangle = 1$, из которого следует, что

$$\boxed{\langle l \rangle = 1/(\sigma n_0).} \quad (8.2)$$

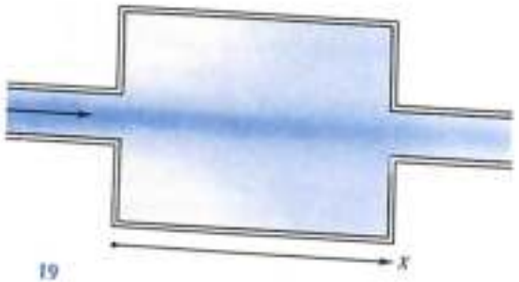
Это путь, который в среднем проходится падающей частицей в веществе мишени, прежде чем наступает событие.

Экспериментальное определение поперечного сечения столкновений. Пусть падающий пучок частиц движется в направлении оси X (рис. 19). Частицы пучка, сталкиваясь с другими частицами, меняют направление своего движения и выбывают из пучка. Поэтому плотность потока частиц в пучке $I(x)$ уменьшается по мере

---

* Распределение Максвелла допускает сколь угодно большие скорости и кинетические энергии молекул. Как это согласовать с конечностью полной кинетической энергии молекул газа?

Какими особенностями распределения Максвелла обусловливается, что среднее значение модуля скорости больше, чем наивероятнейшая скорость, но меньше, чем корень квадратный из среднеквадратичной?



19

К экспериментальному определению площади поперечного сечения столкновений

прохождения вещества, т. е. с увеличением x. Ясно, что ослабление плотности потока частиц dI при прохождении слоя dx равно числу столкновений частиц пучка с частицами-мишенями. Так как вероятность столкновения каждой из частиц пучка равна (8.1), то ослабление плотности потока $I d\mathscr{P}$. Следовательно, получаем следующее уравнение для плотности потока частиц в падающем пучке:

$$dI = -I(x)\sigma n_0 dx. \tag{8.3}$$

Знак минус учитывает, что плотность потока частиц убывает с ростом x, т. е. по мере продвижения пучка в веществе. Решая (8.3), находим

$$I(x) = I(0)\exp(-\sigma n_0 x) = I(0)\exp(-x/\langle l\rangle). \tag{8.4}$$

Измерив каким-либо способом плотность потока падающих частиц на двух расстояниях, например при $x = 0$ и при некотором другом значении x, можно вычислить поперечное сечение столкновений:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x}\ln\frac{I(0)}{I(x)}. \tag{8.5}$$

Аналогично экспериментально измеряются поперечные сечения других событий. Надо лишь уметь подсчитывать число событий, измерять плотности потоков взаимодействующих частиц и пути, проходимые при этом частицами. Конечно, эта кажущаяся принципиальная простота не должна создать иллюзию, что физическое измерение так же просто. В действительности измерение поперечных сечений является очень сложной научной и технической задачей.

Частота столкновений. Падающая частица движется со средней скоростью $\langle v\rangle$ и, следовательно, проходит длину среднего свободного пробега за время $\tau = \langle l\rangle/\langle v\rangle$. Поэтому средняя частота столкновений (среднее число столкновений за 1 с) равна

$$\nu' = 1/\tau = \langle v\rangle/\langle l\rangle = \sigma n_0\langle v\rangle. \tag{8.6}$$

Поперечное сечение столкновений в модели твердых сфер. При рассмотрении столкновений одинаковых молекул в газах их чаще всего представляют в виде твердых шаров некоторого радиуса r_0, когда поперечное сечение и связанные с ним величины нетрудно рассчитать.

Пусть молекулы-мишени неподвижны, а падающая на них молекула движется со скоростью $\langle v\rangle$ (рис. 20). Очевидно, падающая молекула, пройдя расстояние x, столкнется со всеми молекулами-мишенями, центры которых находятся в круглом цилиндре с радиусом основания $2r_0$ и высотой x. Средняя длина свободного пробега равна высоте цилиндра, в котором в среднем находится одна молекула-мишень. Поэтому для определения среднего свободного пробега получаем уравнение

$$\pi(2r_0)^2\langle l\rangle n_0 = 1,$$

из которого следует, что

$$\langle l\rangle = 1/(4\pi r_0^2 n_0). \tag{8.7}$$

Частота соударений между молекулами на основании (8.6) равна

$$\nu' = 4\pi r_0^2 n_0\langle v\rangle. \tag{8.8}$$

Фактически в газе молекулы-мишени движутся, а падающие молекулы также движутся с различными скоростями, причем скорости как молекул-мишеней, так и падающих молекул даются распределением Максвелла. Для того чтобы учесть эти скорости, можно все рассуждения оставить без изменений, но под скоростью $\langle v\rangle$ в (8.8) понимать среднюю относительную скорость падающих молекул. Относительная скорость двух молекул, движущихся со скоростями $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$, равна

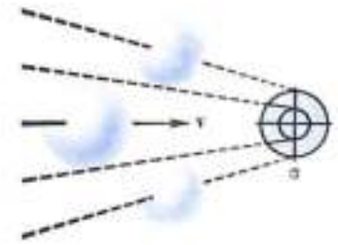
$$\mathbf{v}_{отн} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$$

и, следовательно, для абсолютного значения относительной скорости получаем

$$v_{отн} = \sqrt{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2} = \sqrt{v_2^2 + v_1^2 - 2v_1 v_2\cos\theta}, \tag{8.9}$$

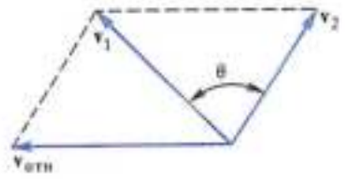
где θ – угол между векторами скоростей $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ (рис. 21).

Среднее значение относительной скорости необходимо вычислить с учетом распределения Максвелла (7.19). Направив ось Z сферической системы координат по вектору $\mathbf{v}_2$, получаем



20

К вычислению площади поперечного сечения столкновений твердых шаров



21

К вычислению средней относительной скорости

$$\langle v_{отн}\rangle = \frac{1}{4\pi}\times$$

$$\times\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\iint_0^{\infty}\times$$

$$\times dv_1 dv_2 v_{отн} f(v_1) f(v_2) =$$

$$= \sqrt{2}\langle v\rangle = \sqrt{16RT/(\pi M)}, \tag{8.10}$$

где множитель $1/(4\pi)$ учитывает усреднение относительной скорости по всевозможным взаимным направлениям скоростей, т. е. по полному телесному углу 4π, а $\langle v\rangle$ – средняя скорость движения молекул в распределении Максвелла, даваемая формулой (7.23).

Поэтому с учетом распределения Максвелла для скоростей сталкивающихся молекул формулы для средней частоты столкновений и средней длины свободного пробега имеют вид

** В определении поперечного сечения подающая на мишень частица предполагается точечной. Поперечное сечение не имеет ничего общего с геометрическими размерами частиц и у одной и той же частицы имеет различное значение для разных процессов. Им описывается вероятность процесса.

$$\nu' = 4\sqrt{2}\,\pi r_0^2 n_0 \langle v\rangle = 16 r_0^2 n_0 \sqrt{\pi RT/M}\,, \tag{8.11а}$$

$$\langle l\rangle = 1/4\sqrt{2}\,\pi r_0^2 n_0\,. \tag{8.11б}$$

Для нормальных условий в воздухе $n_0 \approx 10^{25}$ м$^{-3}$, $r_0 \sim 10^{-10}$ м, $\langle v\rangle \sim 500$ м/с, поэтому средняя длина свободного пробега и частота имеют порядки $\langle l\rangle \sim 10^{-6}$ м; $\nu' \sim 10^9$ с$^{-1}$.

Формула (8.11б) показывает, что при фиксированной температуре $\langle l\rangle \sim 1/p$, поскольку давление $p = n_0 kT$. Это позволяет очень просто оценивать порядки величин свободного пробега для различных давлений. Например, если давление воздуха 133 Па, то длина свободного пробега молекул равна примерно 10^{-2} см, а при 1,33 Па она имеет порядок 1 см. Частота соударений между частицами в 1 м^3

$$\nu_{\text{пол}} = n_0\nu'/2 = 8 r_0^2 n_0^2 (\pi RT/M)^{1/2}.$$

В случае частиц двух сортов с молярными массами M_1 и M_2 для средней относительной скорости $\langle v_{12}\rangle$ аналогично получаем

$$\langle v_{12}\rangle = \left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2}.$$

Эффективный радиус сечения столкновения между молекулами различных радиусов равен, очевидно, полусумме эффективных радиусов сталкивающихся частиц $(r_{01}+r_{02})/2$. Обозначая ν'_{12} частоту столкновений частицы 1 с частицами 2, получаем

$$\nu'_{12} = \pi(r_{01}+r_{02})^2 n_{02}\langle v_{12}\rangle = 4\left[\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \times (r_{01}+r_{02})^2 n_{02}. \tag{8.11в}$$

Частота соударений молекул в 1 м^3

$$\langle \nu'_{12\text{пол}}\rangle = \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \times (r_{01}+r_{02})^2 n_{01} n_{02}. \tag{8.12}$$

Частота столкновений частицы 2 с частицами 1

$$\nu'_{21} = 4\left[\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \times (r_{01}+r_{02})^2 n_{01} = (n_{01}/n_{02})\nu'_{12}.$$

Средняя длина свободного пробега молекул в данном направлении после последнего столкновения. Имеется площадка dS (рис. 22), которую пересекают молекулы, пришедшие со всевозможных направлений и пересекающие ее в направлении отрицательных значений оси Z. Спрашивается: на каком среднем расстоянии по оси Z испытали последнее столкновение молекулы, пересекшие площадку dS, расположенную в начале координат?

Число молекул в объеме dV равно $n_0 dV$. В течение времени dt $\nu' dt n_0 dV$ молекул из данного объема в результате столкновений летят изотропно по всевозможным направлениям, в том числе и в направлении площадки dS под углом θ. Число молекул, пересекших площадку dS и на пути от элемента объема dV не испытавших ни одного последующего столкновения, равно

$$dN = \frac{dS\cos\theta}{4\pi r^2}\nu' n_0 dV dt \exp(-r/\langle l\rangle), \tag{8.13}$$

где множитель $\exp(-r/\langle l\rangle)$ в соответствии с формулами (8.4) и (8.2) учитывает выбывание молекул из пучка из-за столкновений с другими молекулами. Поток числа молекул, пересекающих поверхность, равен

$$\nu = \int \frac{dN}{dS dt} = \frac{\nu' n_0}{4\pi} \times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta\, d\theta \int_0^{\infty} dr \exp\left(-\frac{r}{\langle l\rangle}\right) = \frac{1}{4}\nu'\langle l\rangle n_0 = \frac{1}{4} n_0 \langle v\rangle, \tag{8.14}$$

где $\nu'\langle l\rangle = \langle v\rangle$ в соответствии с (8.6). Формула (8.14) совпадает с (7.28).

Теперь вычислим среднее расстояние вдоль оси Z, которое проходят молекулы, пересекающие площадку dS после последнего столкновения. Ясно, что оно равно

$$\langle z\rangle = \frac{\int z dN}{\int dN}, \tag{8.15}$$

где dN дается формулой (8.13). Вычислим (8.15):

$$\langle z\rangle = \frac{{}^1/_6 \nu' n_0 (\langle l\rangle)^2 dS dt}{{}^1/_4 \nu' n_0 \langle l\rangle dS dt} = \frac{2}{3}\langle l\rangle, \tag{8.16}$$

т. е. средний пробег молекул вдоль оси Z после последнего столкновения перед пересечением площадки dS не равен среднему свободному пробегу, а составляет лишь $^2/_3$ от него.

Пример 8.1. Газокинетический эффективный радиус для молекул водорода $r_{01} = 1{,}37\cdot 10^{-10}$ м, для молекул азота $r_{02} = 1{,}87\cdot 10^{-10}$ м, а молярные массы водорода и азота равны $M_1 = 0{,}00202$ кг/моль; $M_2 = 0{,}02802$ кг/моль. Смесь газов занимает объем 100 л, парциальные давления водорода и азота составляют $p_{\text{H}} = 0{,}75p_0$ и $p_{\text{N}} = 0{,}25p_0$ ($p_0 = 0{,}98\cdot 10^5$ Па). Найти число столкновений между молекулами в сосуде за 1 с и среднюю длину пробега между столкновениями частиц различного сорта.

Принимая во внимание закон Дальтона

$$p = (n_{01}+n_{02})kT = n_0 kT,$$

где $n_0 = 2{,}7\cdot 10^{25}$ м$^{-3}$ – постоянная Лошмидта, поскольку условия нормальные, находим

$$n_{02} = 0{,}25 n_0 = 0{,}675\cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3};$$

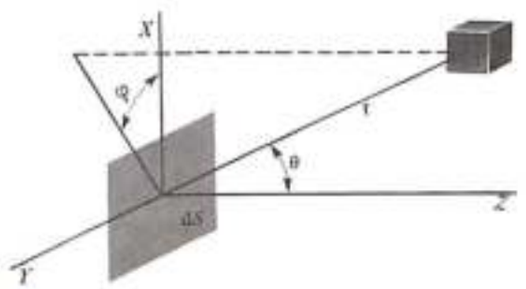
$$n_{01} = 0{,}75 n_0 = 2{,}025\cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3}.$$

Частоту столкновений молекул в 1 м^3 находим с помощью формулы (8.12). Тогда частота столкновений во всем объеме $V = 100$ л

$$\nu'' = V\langle \nu'_{\text{пол}}\rangle = 7{,}9\cdot 10^{32}\ \text{с}^{-1}.$$

Длина свободного пробега молекулы водорода между соударениями

* Опишите способ измерения поперечного сечения столкновений. В чем смысл столкновения и средней длины свободного пробега при их определении посредством поперечного сечения?



22

К вычислению средней длины свободного пробега молекул в данном направлении после последнего столкновения

с молекулами азота [см. (8.11в)]

$$l_{12}=\frac{\langle v_1\rangle}{v'_{12}}=\pi^{-1}\left(1+\frac{M_1}{M_2}\right)^{-1/2}\times$$

$$\times(r_{01}+r_{02})^{-2}n_{02}^{-1}=0{,}43\cdot10^{-6}\text{ м},$$

где $\langle v_1\rangle=[8RT/(\pi M_1)]^{1/2}$. Аналогично, средняя длина свободного пробега молекулы азота между столкновениями с молекулами водорода

$$l_{21}=\langle v_2\rangle/v'_{21}=\pi^{-1}(1+M_2/M_1)^{-1/2}\times$$

$$\times(r_{01}+r_{02})^{-2}n_{01}^{-1}=3{,}9\cdot10^{-8}\text{ м}.$$

Пример 8.2. Найти вероятность того, что молекула (атом) гелия пройдет отрезок 0,5 мм без столкновений. Гелий находится при 0°С и давлении 100 Па. Его газокинетический радиус $1{,}9\cdot10^{-10}$ м.

Используя (8.4) и (8.2), находим, что вероятность пробега пути без столкновений равна

$$\mathscr{P}(x)=\exp(-x/\langle l\rangle). \tag{8.17}$$

Длина свободного пробега [см. (8.11б)] $\langle l\rangle=1/(4)\sqrt{2}\cdot\pi r_0^2 n_0)=0{,}059$ мм, поэтому искомая вероятность

$$\mathscr{P}(0{,}5\cdot10^{-3}\text{ м})=\exp(-0{,}5/0{,}059)=$$
$$=2{,}1\cdot10^{-4}.$$

9. Давление

Выводится основное уравнение кинетической теории газов и обсуждаются его различные формы и связанные с ним закономерности. Обсуждается барометрическая формула и анализируются механизмы возникновения подъемной силы воздушного шара и аэростата. Описываются основные методы измерения давлений в различных диапазонах.

Основное уравнение кинетической теории идеальных газов. Давление возникает в результате ударов молекул о стенки сосуда. Каждая молекула передает стенке тот импульс, на который изменяется импульс самой молекулы в результате столкновения со стенкой. Поэтому если ось X направить перпендикулярно стенке (см. рис. 14), то переданный при одном столкновении импульс равен $2mv_x^{(+)}$ (m – масса молекулы). Давление равно импульсу, передаваемому стенке площадью 1 м^2 молекулами в результате их столкновений за 1 с. Поэтому давление есть удвоенный поток импульса молекул, нормального к поверхности стенки.

Поток импульса по направлению к стенке равен, согласно (7.26),

$$n_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z)v_x^{(+)}\mathrm{d}v_x^{(+)}\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z\,mv_x^{(+)}. \tag{9.1}$$

Индекс (+) у скоростей показывает, что этот поток создается только теми молекулами, которые движутся к стенке (т.е. половиной общего числа молекул). Тогда

$$p_x=$$
$$=2n_0m\int f(v_x^{(+)}, v_y, v_z)(v_x^{(+)})^2\mathrm{d}v_x^{(+)}\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z=$$
$$=n_0kT, \tag{9.2}$$

причем вычисление интеграла здесь проводится аналогично вычислениям в (7.27). Аналогично находим p_y и p_z, которые дают тот же результат (9.2):

$$p_x=p_y=p_z=p=n_0kT. \tag{9.3}$$

Как и следовало ожидать, давление газа изотропно и его можно обозначить p без указания направления, к которому оно относится. Заметим, что это не всегда так. Если механические свойства среды анизотропны, то давление в данной точке в разных направлениях может быть различным. В данном же случае, конечно, свойства газа изотропны.

Выразив в (9.3) температуру через среднеквадратичную скорость $\langle v^2\rangle$ по формуле (7.23), запишем уравнение (9.3) в виде

$$\boxed{p=\frac{2}{3}\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle}. \tag{9.4}$$

Это уравнение называется *основным уравнением кинетической теории идеальных газов.*

При выводе уравнения (9.4) не делалось никаких предположений о законе удара молекул о стенку сосуда. Этот процесс очень сложен и зависит как от свойств молекул, так и от свойств материала стенки и ее обработки. Отражение атомов от стенки, вообще говоря, не происходит по законам зеркального отражения, т.е. угол падения их на стенку не равен углу отражения. В большинстве случаев соблюдается «закон косинусов», когда интенсивность отражения в некотором направлении пропорциональна косинусу угла между этим направлением и нормалью к поверхности. От угла падения эта интенсивность почти не зависит. Если поверхность является гранью монокристалла, то закон отражения существенно зависит от характеристик кристалла, может иметь минимумы и максимумы в различных направлениях и т.д. Однако при расчете давления нет необходимости все это принимать во внимание, поскольку в стационарном случае при усреднениях тангенциальные составляющие импульсов в конечном счете должны компенсироваться, а нормальные составляющие, по закону сохранения импульса замкнутой системы, должны обусловить возникновение давления (9.4).



Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907) Русский химик, ученый и педагог, прогрессивный общественный деятель. Открыл периодический закон химических элементов, предложил способ фракционного разделения нефти, изобрел вид бездымного пороха. Автор фундаментальных работ по химии, физике, метрологии, воздухоплаванию, метеорологии, экономике и др.

Уравнение Клапейрона – Менделеева. Обозначим n общее число молекул в объеме V газа и принимая во внимание, что $n_0=n/V$, представим уравнение (9.3) в виде

$$pV=nkT. \tag{9.5}$$

Поскольку n непосредственно не измеряется для данной массы газа, необходимо придать уравнению более удобный вид. Для этого воспользуемся понятием моля.

Общее число молекул в ν молях молекул равно $n=\nu N_A$. Поэтому уравнение (9.5) запишем в виде

$$pV=\nu RT, \tag{9.6а}$$

где

$$R=kN_A=8{,}31441\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \tag{9.7}$$

– *молярная газовая постоянная*. Величины, относящиеся к молю вещества, называются *молярными*. Равенство (9.6а) называется *уравнением Клапейрона – Менделеева*. При $T=\mathrm{const}$ получим *уравнение Бойля – Мариотта*, при $p=\mathrm{const}$ – *закон Гей-Люссака*.

Введя понятие молярного объема, уравнению (9.6а) можно придать другой вид. *Молярным объемом* называется объем вещества, отнесенный к одному молю:

$$V_m=\frac{\text{объем, занимаемый газом}}{\text{число молей газа}}=\frac{V}{\nu}.$$

Тогда можем записать

$$pV_m = RT. \qquad (9.6б)$$

Во многих случаях целесообразно представить уравнение (9.6а) с использованием значения массы газа в явном виде. Для этого из соотношения (1.8) запишем $M = m/\nu$, где M – молярная масса, m – масса вещества. Тогда уравнение (9.6а) принимает вид

$$pV = \frac{m}{M} RT. \qquad (9.8)$$

Основанием для присвоения уравнению (9.6а) имен Б.П.Э. Клапейрона и Д.И. Менделеева послужили следующие обстоятельства. Сначала Клапейрон записал объединенный закон Бойля–Мариотта в виде $pV = A(267 + t)$, где A – постоянная для данной массы газа; t – температура по шкале Цельсия; 267 в этом уравнении появилось потому, что Клапейрон считал температурный коэффициент расширения газа равным не 1/273, а 1/267. Затем запись была усовершенствована Д.И. Менделеевым, который ввел молярную газовую постоянную в уравнение и записал его в виде (9.8).

Закон Дальтона. Как уже неоднократно отмечалось, отдельные компоненты смеси газов можно считать независимыми. Поэтому каждая компонента создает давление, соответствующее (9.3), а полное давление равно сумме давлений компонент:

$$p = n_{01}kT + n_{02}kT + \ldots + n_{0i}kT = p_1 + p_2 + \ldots + p_i. \qquad (9.9)$$

где p_i – парциальные давления. Закон, выражаемый равенством (9.9), называется *законом Дальтона*. Ясно, что при достаточно больших концентрациях (давлениях) газов следует ожидать отклонения от закона Дальтона, поскольку должно проявиться фактически имеющееся взаимодействие между различными компонентами смеси, благодаря чему они не будут вести себя как независимые. И действительно, такие отклонения от закона Дальтона при достаточно высоком давлении наблюдаются. Этот закон было открыт в 1801 г. Д. Дальтоном (1766–1844) и им же был объяснен с помощью атомистической гипотезы.

Обозначая p_i, m_i, M_i соответственно парциальные давления, массы, молярные массы компонент смеси газов, уравнение (9.8) с помощью закона Дальтона (9.9) представим в виде

$$(p_1 + p_2 + \ldots + p_i)V = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \ldots + \frac{m_i}{M_i}\right)RT. \qquad (9.10а)$$

Обозначив давление смеси газов $p = p_1 + p_2 + \ldots + p_i$, ее массу $m = m_1 + m_2 + \ldots + m_i$ и вводя среднюю молярную массу $\langle M \rangle$ смеси газов, посредством равенства $1/\langle M \rangle = (1/m)(m_1/M_1 + m_2/M_2 + \ldots + m_i/M_i)$ перепишем уравнение (10.10а) в виде, аналогичном (10.8) для однокомпонентного газа:

$$pV = \frac{m}{\langle M \rangle} RT. \qquad (9.10б)$$

Закон Авогадро. Из уравнения состояния идеальных газов (9.5) видно, что при одинаковых температурах и давлениях в равных объемах любого газа содержится одинаковое число молекул. Это утверждение, установленное в 1811 г., называется *законом Авогадро*.

Следовательно, моль любого газа при фиксированных температурах и давлениях занимает одинаковый объем. При нормальных условиях ($p = 101{,}325$ кПа; $T = 273{,}15$ К) этот объем равен

$$V_m = (RT/p) = 22{,}41383 \cdot 10^{-3}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Концентрация молекул при этих условиях задается *постоянной Лошмидта*

$$N_L = 2{,}686754 \cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3}.$$

Измерение давления. Приборы для измерения давления называют *манометрами*. В практике физических исследований в настоящее время приходится измерять давления примерно от 10^{-10} до 10^{11} Па. В различных диапазонах давлений пользуются различными методами его измерения.

Манометры разделяют на две категории. К одной категории относят те, которые непосредственно измеряют давление как величину, равную отношению силы к площади. Они являются абсолютными приборами и используются в качестве *первичных*. Другие манометры измеряют не непосредственно давление, а некоторую связанную с давлением величину. Такие манометры называются *вторичными*.

В книге не описаны приборы и методы измерения давлений. Эти вопросы изучаются в общем физическом практикуме. Здесь отметим лишь общие особенности измерения давлений в различных диапазонах.

В области низкого давления (примерно ниже 100 Па) используются в основном вторичные манометры. Среди них отметим ионизационные и термоэлектрические. Большую роль в свое время сыграл для измерения низких давлений манометр Мак-Леода. В нем газ, давление которого из-за его малости не удается измерить прямым методом, сжимается до давлений, измеряемых непосредственно. Зная условия сжатия, можно сделать заключение об исходном давлении. Таким образом, манометр Мак-Леода непосредственно измеряет давление, хотя и не является первичным манометром в строгом смысле слова. Он используется и в современной лабораторной практике.

В области атмосферного давления используются жидкостные манометры в виде U-образных трубок, в одном из колен которых высокий вакуум. Манометры, используемые для измерения атмосферного давления, называются барометрами. Жидкостные манометры являются первичными приборами, и давление ими измеряется с большой точностью.

Из первичных манометров для больших давлений в первую очередь необходимо отметить поршневые манометры. В жидкость, находящуюся под поршнем, по закону Паскаля, передается измеряемое давление. Если площадь поршня невелика, то даже при очень большом давлении дей-

** Поверхность твердого тела не похожа на зеркальную гладкую поверхность для падающих на нее молекул. Она ближе к зазмысловатому рельефу, определяемому свойствами твердого тела и характером обработки поверхности. Поэтому столкновение молекулы или атома с поверхностью является сложным процессом. Детали этого процесса при анализе несущественны, поскольку закон сохранения импульса, который при этом используется, справедлив всегда.

ствующая на поршень сила может быть уравновешена другой силой, значение которой известно. Это позволяет сразу же определить давление.

Поршневые манометры служат обычно для градуировки вторичных манометров высоких давлений, среди которых наибольшее распространение имеет манометр Бурдона. В нем используется следующее явление: если давление жидкости в полости изогнутой трубки повышать, то трубка стремится выпрямиться, т.е. ее концы движутся относительно друг друга. Это относительное движение концов однозначно связано с давлением жидкости в полости трубки и, очевидно, может быть использовано для измерения давления.

Молярные и удельные величины. В молекулярной физике величины очень часто относят либо к молю вещества, либо к массе. В первом случае они называются молярными, во втором – удельными. Молярные величины обычно, но не всегда, отмечаются индексом m. Например, $V_m = V/\nu$ – молярный объем, но молярная газовая постоянная R пишется без индекса m. А удельные величины обозначаются той же буквой, что и сама величина, но строчной. Например, удельный объем $v = V/m$, а удельная газовая постоянная обозначается $R_0 = R/M = \nu R/m$.

Во многих случаях формулы имеют одинаковый вид как для молярных величин, так и для удельных. Поэтому нет необходимости их выписывать дважды и, кроме того, нецелесообразно формулы усложнять индексами. Поэтому там, где это не может вызвать путаницы, формулы будут выписываться соответствующими буквами без индекса m, причем в зависимости от обстоятельств такие формулы можно понимать как формулы для удельных величин, либо для молярных, либо просто для произвольных. Однако, где возможна путаница, характер величины будет явно выражен ее обозначением.

В качестве примера рассмотрим уравнение для идеального газа. Записанное в виде (9.8), оно означает уравнение для газа с молярной массой M, имеющего массу m и занимающего объем V, а в виде

$$pV = \nu RT \quad (\nu = m/M)$$

– *уравнение для* ν *молей газа*, занимающего объем V. Переписанное в виде

$$pV_m = RT \quad (V_m = V/\nu),$$

оно является *уравнением для одного моля газа*, занимающего объем V_m, а в виде

$$pv = R_0 T \quad (v = V/m, \ R_0 = R/M)$$

относится к удельному объему газа. По ходу дела необходимо внимательно следить за величинами, о которых идет речь.

При анализе общих теоретических вопросов обычно целесообразнее пользоваться молярными величинами, а при решении конкретных задач и в приложениях удобнее пользоваться удельными величинами.

---

* Почему не имеет смысла выражение «моль воды»?
Сколько молей атомов кислорода содержат два моля молекул воды?
Оказывают ли влияние на давление внутренние степени свободы молекулы?
В каком направлении изменится вычисленное значение давления газа на стенку, если принять во внимание конечные размеры молекул?
В каком направлении изменится вычисленное значение давление газа, если принять во внимание силы притяжения между молекулами?

10. Температура

Рассматривается способ построения эмпирической шкалы температур и констатируется зависимость определяемой с ее помощью температуры от термометрического тела и термометрической величины. Обсуждается шкала температур с идеальным газом в качестве термометрического тела. Описывается Международная практическая шкала температур. Указывается на абсолютный характер температуры 0 К.

Термометрическое тело и термометрическая величина. Температура является количественной мерой «нагретости» тела, причем «нагретость» здесь имеет чисто субъективный смысл. Можно определить понятие более и менее нагретого тела. Более нагретым является то, нагретость которого уменьшается при длительном контакте с другим телом, принимаемым в этом случае, по определению, за менее нагретое. Затем можно было бы установить шкалу «нагретостей» или «температур» примерно так, как это было сделано при установлении шкалы твердости тел. Однако такой путь для измерения «нагретости» неприменим главным образом из-за практической невозможности сохранения эталонов неизменной постоянной «нагретости» при всех температурах. Степень «нагретости» тела измеряется по характеристикам материальных тел, зависящих от «нагретости».

Например, хорошо известно, что от «нагретости» твердого тела зависит его длина, у газа – давление при неизменном объеме и т.д. Методы измерения длин и давлений известны. Поэтому измерение «нагретости» сводится к измерению некоторой характеристики тела, которая изменяется с изменением «нагретости» тела. Физической предпосылкой при этом является справедливость утверждения, что при длительном соприкосновении «нагретость» соприкасающихся тел является одинаковой.

Тело, выбираемое для измерения «нагретости», называется *термометрическим*, а величина, посредством которой измеряется «нагретость», называется *термометрической*.

Эмпирическая шкала температур. Прежде всего фиксируем термометрическое тело. Термометрическую величину обозначим l. Например, можно себе представить термометрическое тело в виде металлического стержня некоторой длины, а термометрической величиной является длина стержня. Теперь необходимо взять для начала хотя бы две характерные «нагретости», или реперные точки, которые было бы легко воспроизводить. Наиболее легко определяемыми и широкоизвестными являются «нагретость», при которой кипит вода при атмосферном давлении, и «нагретость», при которой она замерзает. Эти реперные точки называются точкой кипения воды и точкой замерзания. Пусть термометрические величины термометрического тела в точках кипения и замерзания воды равны l_2 и l_1 соответственно. *Температурой* называется числовое значение величины, с помощью которой характеризуется «нагретость» тела. Температура не является сама по себе термометрической величиной, которая взята за основу ее измерения. Она получается из термометрической величины.

Температура выражается в градусах. Реперным точкам можно присвоить некоторую произвольную температуру. Пусть точка замерзания – температура t_1. Тогда *градусом температуры* называется величина

$$1^\circ = (l_2 - l_1)/(t_2 - t_1). \qquad (10.1)$$

Температурой термометрического тела называется число, которое определяется по формуле

$$t = t_1 + \frac{l_t - l_1}{1^\circ} = t_1 + \frac{l_t - l_1}{l_2 - l_1}(t_2 - t_1), \qquad (10.2)$$

где l_t – термометрическая величина при измеряемой «нагретости». Не лишне еще раз напомнить, что «нагретость» термометрического тела считается одинаковой с нагретостью любого другого тела, с которым оно достаточно долго находится в контакте. Поэтому величина (10.2) является температурой газа, «нагретость» которого измеряется.

Формулы (10.1) и (10.2) характеризуют эмпирическую шкалу температур. Они имеют однозначный смысл только при фиксированном выборе термометрического тела и термометрической величины.

В качестве примера эмпирических шкал температур можно указать шкалы Цельсия, Реомюра и Фаренгейта, которые отличаются значениями температур, приписанных реперным точкам. В шкале Цельсия $t_2 = 100$, $t_1 = 0$; в шкале Реомюра $t_2 = 80$, $t_1 = 0$; в шкале Фаренгейта $t_2 = 212$, $t_1 = 32$. Следовательно, одна и та же «нагретость» характеризуется в этих шкалах разными температурами:

$$t\,^\circ\mathrm{C} = \frac{l_t - l_1}{l_2 - l_1}\,100,$$

$$t_\mathrm{R} = (l_t - l_1)\cdot 80/(l_2 - l_1), \qquad (10.3)$$

$$t_\mathrm{F} = 32 + (l_t - l_1)\cdot 180/(l_2 - l_1).$$

В этих формулах имеется в виду, что берутся одно и то же термометрическое тело и одна и та же термометрическая величина. Из (10.3) легко найти формулы пересчета температур от одной шкалы к другой:

$$t_\mathrm{R} = 0{,}8\,t_\mathrm{C}, \quad t_\mathrm{F} = 32 + 1{,}8\,t_\mathrm{C}. \qquad (10.4)$$

Заметим, что величина одного градуса в различных шкалах различна.

Не все эти шкалы были установлены исходя из точек таяния льда и кипения воды как из реперных. Голландский мастер-стеклодув Д. Фаренгейт (1686–1736) установил шкалу, приняв за первую реперную точку точку таяния льда в смеси с поваренной солью. Ей была приписана температура 0°. В качестве второй реперной точки была взята точка таяния льда, которой была приписана температура 32°. При этих условиях температура кипения воды при нормальных атмосферных условиях получилась равной 212°. Термометрическим телом была ртуть или спирт. Французский ученый Р. А. Реомюр (1683–1757) предложил в 1730 г. свою шкалу. Он выбрал в качестве исходной реперной точки ($t_1 = 0$) температуру таяния льда, а в качестве градуса – такое увеличение температуры, при котором спирт расширяется на 0,001 своего объема. При этом для температуры кипения воды получилось $t_2 = 80$. Шведский астроном А. Цельсий (1701–1744) предложил в 1742 г. свою шкалу, приняв за реперные точки точки таяния льда и кипения воды, приписав им, однако, не современные значения 0 и 100, которые были введены несколько позднее, а 100 и 0.

Зависимость эмпирической температуры от термометрического тела и термометрической величины. Выберем термометрическое тело (например, железную проволоку) и термометрическую величину (например, ее длину) и построим конкретную шкалу температур (например, шкалу Цельсия). Наряду с этим выберем другое термометрическое тело (например, медную проволоку) и с той же термометрической величиной (ее длиной) построим также шкалу Цельсия. С помощью этих термометрических тел измерим «нагретость» какого-либо тела. Для одной и той же «нагретости» мы, вообще говоря, получим различные температуры. Это обусловливается тем, что зависимость длины тел от «нагретости» у различных тел различна.

Поэтому значение температуры для одной и той же шкалы температур зависит от термометрического тела. Если фиксировать термометрическое тело и шкалу температур, а изменять термометрическую величину, с помощью которой измеряется температура, то при данной «нагретости» также будут получаться, вообще говоря, различные температуры. Следовательно, температура зависит и от выбора термометрического тела.

Экспериментально это было установлено в начале XIX в. английским химиком Г. Дэви (1778–1829), показавшим, что термометры, в которых в качестве термометрического тела используются различные жидкости, показывают в интервале от 0 до 100°C различную температуру.

Поэтому необходимо раз и навсегда условиться о выборе термометрического тела и термометрической величины. В принципе это можно сделать произвольно, но фактически при выработке соглашения необходимо принять во внимание удобство и точность измерений, сохраняемость термометрического тела и термометрической величины, воспроизводимость термометрического тела и результатов измерений, интервала «нагретостей», в котором термометрическое тело может использоваться, и т. д. Если все эти условия принять во внимание, то произвольность в выборе термометрического тела практически ликвидируется и мы однозначно приходим к идеальному газу как к термометрическому телу.

Абсолютная термодинамическая шкала температур. Даже немногие только что упомянутые требования к термометрическому телу наводят на мысль взять в качестве такого тела идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа (9.6а) позволяет в качестве термометрической величины взять либо p, либо V, которые могут измеряться с большой точностью. Воспроизводимость этого термометрического тела в принципиальном смысле абсолютна, как и сохраняемость, и неизменность. Единственный его недостаток в том, что он не существует в природе. Однако этот недостаток не имеет принципиального значения, потому что в физике всегда оперируют с абстрагированными идеализированными моделями и всегда можно изучить, насколько реальные модели близки к идеализированным, и выявить их отличия.

Можно выбрать какой-то газ и, изучив его поведение, определить, насколько он близок к идеальному. Как показывает эксперимент, достаточно разреженные газы очень близки к идеальному. Поэтому их можно непосредственно взять в качестве термометрического тела. Уравнение идеального газа (9.6а) содержит три переменные. Поэтому можно сказать, что это уравнение содержит определение температуры и два закона, в качестве которых обычно берутся законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Поэтому, хотя это уравнение и принимается за основу определения температуры, имеется достаточно

Температура не является термометрической величиной. Поэтому ее измерение всегда напоминает измерение высоты с помощью барометра, когда это в зависимости от обстоятельств можно сделать либо измерив давление, либо сбросив барометр с высоты и замерив время падения. Однако другого пути нет.

Эмпирическая температура при фиксированной шкале и реперных точках не однозначна при различном выборе термометрического тела и термометрической величины.

возможностей в его рамках проверить, насколько данное термометрическое тело близко к идеальному газу.

В качестве термометрических величин можно взять либо p, либо V. Если в качестве термометрической величины выбрано V, то тогда закон Гей-Люссака перестает быть законом, он становится следствием принятого определения температуры. В этом случае вторым независимым законом идеальных газов наряду с законом Бойля–Мариотта следует считать закон Шарля $p_1/p_2 = T_1/T_2$.

В качестве реперных можно взять точки замерзания и кипения воды, температуры которых обозначим соответственно T_1 и T_2. Градус температуры, по определению, можно выбрать таким, чтобы разница между указанными температурами была равна 100, т.е. $T_2 - T_1 = 100$. В качестве термометрической величины используется давление. В эксперименте можно измерить давление p_2 некоторой массы газа, близкого к идеальному при температуре кипения воды, и давление p_1 при температуре замерзания. Эксперимент дал для отношения этих величин значение 1,3661. Следовательно, для вычисления T_2 и T_1 имеем два уравнения: $T_2 - T_1 = 100$ К и $T_2/T_1 = 1{,}3661$. Решение их дает $T_1 = 273{,}15$ К; $T_2 = 373{,}15$ К. Тем самым шкала температур полностью фиксирована.

Однако такое введение шкалы температур не является полностью удовлетворительным. Дело в том, что температуры кипения и замерзания воды зависят от давления и его надо дополнительно фиксировать в определении. Кроме того, температуры кипения и замерзания фиксируются с недостаточной точностью. Поэтому в СИ условились шкалу температур определять по одной реперной точке, в качестве которой взята тройная точка воды (см. § 46). Температура тройной точки воды принята, по определению, равной 273,16 К. Единица температуры определяется как 1/273,16 температурного интервала между тройной точкой и точкой абсолютного нуля температур, которая, однако, является не реперной точкой, а температурой на 273,16 К ниже температуры тройной точки воды.

Выбрав идеальный газ в качестве термометрического тела, можно определить температуру по формуле

$$T = \frac{273{,}16}{p_0} p, \qquad (10.5)$$

где p_0 – давление газа при температуре тройной точки воды; p – его давление при измеряемой температуре. Объем V газа при измерении должен быть постоянным.

Определенная таким образом шкала температур называется абсолютной термодинамической шкалой температур.

Так как (10.5) основано на законах идеального газа, то T, определяемая этой формулой, совпадает с T, которая в (7.3) была введена как обозначение. Поэтому обозначаемая в предшествующем изложении посредством T температура является абсолютной термодинамической.

** **Международная практическая шкала температур образована так, чтобы было сравнительно просто калибровать измерительные приборы и достаточно просто и точно воспроизводить абсолютную термодинамическую шкалу температур.**

* Какое тело выбрано в качестве термометрического в абсолютной термодинамической шкале температур? Каковы преимущества такого выбора?

По скольким реперным точкам определяется абсолютная термодинамическая шкала температур в СИ?

Название «термодинамическая» она получила потому, что совершенно независимо может быть выведена из чисто термодинамических расчетов на основе второго начала термодинамики (см. § 26). Формально пока не было оснований называть эту температуру термодинамической, поскольку еще не был проведен термодинамический анализ проблемы. Однако во избежание излишних терминов это целесообразно было сделать, отложив обоснование до более позднего момента.

Термометры. Реальным термометрическим телом, наиболее близко стоящим к идеальному газу, являются разреженные газы. Построенный на основе разреженного газа термометр называется газовым. В широком интервале температур от нескольких кельвин до температур свыше тысячи кельвин газовый термометр позволяет осуществить термодинамическую шкалу температур. Поэтому в этом интервале температур в Бюро стандартов пользуются газовыми термометрами как первичными стандартами. В газовых термометрах в качестве термометрической величины используется давление. Сами термометры громоздки и сложны в использовании. Поэтому они служат лишь для калибровки вторичных термометров, которые уже используются в научных исследованиях промышленности и т.д. Из вторичных термометров наиболее распространенными являются жидкостные (например, спиртовые, ртутные) термометры сопротивления и термоэлементы. В частности, в термометрах на пентане область температур от -200 до 20°С, а в ртутных термометрах – от $-38{,}87$ до 600°С.

В термометрах сопротивления используется зависимость омического сопротивления проводника от температуры. Наиболее широким диапазоном доступных для измерения температур обладают платиновые термометры (от -200 до 1100°С). Международным комитетом мер и весов платиновый термометр рекомендован в качестве эталона для воспроизводства температур в интервале от -190 до 660°С. Термометр сопротивления из меди пригоден для работы в интервале от -20 до 100°С. Термометры сопротивления также пригодны для измерения низких температур (бронзовые и графитовые термометры). Материалом термометров сопротивления могут быть полупроводники. У них с ростом температуры сопротивление не растет, а уменьшается, а скорость измерения сопротивления с температурой на порядок больше, чем у металлов. Это позволяет изготовить весьма чувствительные термометры на полупроводниках, называемые *термисторами*.

Физические явления в термопарах рассмотрены в § 55. С их помощью определение температуры сводится к измерению разности потенциалов. С помощью термопар удается измерять температуру в широком интервале. Например, термопара из платино-платинородия используется в интервале от 0 до 1700°С, а из хромель-алюмеля – от -200 до 1350°С.

При очень высокой температуре материалы плавятся и описанные виды термометров неприменимы. В этом случае

в качестве термометрического тела берется само тело, температуру которого необходимо измерить, а в качестве термометрической величины – излучаемая телом электромагнитная энергия.

Законы излучения хорошо известны и изучены и позволяют по излучению

тела сделать заключение о его температуре. Международный комитет мер и весов установил термодинамическую шкалу при температуре выше 1063°С именно на основе законов излучения. Приборы, с помощью которых измеряется энергия излучения, называются пирометрами.

При очень низкой температуре (≈ 1 К) также не удается применять обычные методы измерения температур, поскольку выравнивание температур при контакте происходит очень медленно и, кроме того, обычные термометрические величины «не работают» (например, давление становится весьма малым, сопротивление практически не зависит от температуры). В этих условиях также в качестве термометрического тела берется само тело, а в качестве термометрической величины – характеристики его свойств, например магнитных.

Задача измерения температур тесно смыкается с исследованиями изменения свойств веществ с температурой.

В целом разработка термометров для различных интервалов температур и их калибровка является сложной научной и технической задачей. При этом используются законы физики, установленные для соответствующих областей температур.

Международная практическая шкала температур. Она образована таким образом, чтобы

с ее помощью можно было сравнительно просто калибровать научные и технические приборы и в то же время воспроизводить с технически максимально возможной точностью абсолютную термодинамическую шкалу температур. Единицами температуры являются кельвин и градус Цельсия в зависимости от начала отсчета температур.

Шкала температур постоянно уточняется в соответствии с результатами научных исследований и достижениями измерительной техники. В качестве первичных реперных точек выбраны хорошо воспроизводимые точки, которым приписана определенная температура. По этим точкам градуируются стандартные термометры, наиболее подходящие по своим физическим характеристикам для измерения температур в соответствующих интервалах.

Между реперными точками температурная шкала устанавливается с помощью интерполяционных формул, по которым температура вычисляется по показаниям термометров, принятых за стандартные.

В целом построенная таким образом шкала чрезвычайно точно согласуется с термодинамической шкалой температур в реперных точках и достаточно точно во всех остальных точках.

Температура некоторых первичных опорных точек Международной температурной шкалы приведена в табл. 1.

Связь абсолютной термодинамической шкалы со шкалой Цельсия. Шкала Цельсия определяется условием, что температура замерзания воды при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па равна 0°С, а градус Цельсия равен кельвину. В термодинамической шкале температура замерзания воды при этих условиях равна 273,15 К. Поэтому, по определению, температура по шкале Цельсия задается равенством

$$t = T - 273{,}15, \qquad (10.6)$$

где t – температура по шкале Цельсия.

Нуль кельвин. Из уравнения (9.6) видно, что

абсолютная термодинамическая температура не может изменять знак, поскольку существование отрицательного давления идеального газа исключается. Так как реперная температура принята, по определению, положительной, то термодинамическая температура не может принимать отрицательных значений (см. § 26).

Существование состояний с нулевой термодинамической температурой этими рассуждениями не исключается. Однако анализ различных процессов показывает, что 0 К недостижим, хотя не исключается возможность приближения к нему как угодно близко. Утверждение о недостижимости 0 К посредством конечного числа операций (см. § 33) принимается в термодинамике как самостоятельный постулат, называемый *третьим началом термодинамики.*

Пример 10.1. В гелиевом газовом термометре постоянного объема в качестве термометрической величины берется давление. Значения $t_1' = 0$ и $t_2' = 100$ соответствуют точкам замерзания и кипения воды. Оценить погрешность, вносимую при измерении гелиевым газовым термометром, если считать известным из эксперимента, что давление гелия в термометре объемом $V = 5000$ см^3 достаточно точно описывается уравнением

$$p = \frac{rT}{V} - \frac{a}{TV^2} \quad (T = 273 + t), \qquad (10.7)$$

где $r = 2 \cdot 10^7$, $a = 8{,}4 \cdot 10^9$, а p выражается в единицах, спецификация которых не имеет значения для решения задачи.

Взяв в качестве термометрического тела гелий, а в качестве термометрической величины давление при постоянном объеме, определим температуру аналогично (10.3а):

$$t' = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \cdot 100. \qquad (10.8)$$

Переписав (10.8) в виде $t'\,(p_{100} - p_0) = 100\,(p - p_0)$, найдем

$$t'\left[100\frac{r}{V} - \frac{a}{V^2}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{273}\right)\right] =$$

$$= 100\left[t\frac{r}{V} - \frac{a}{V^2}\left(\frac{1}{273 + t} - \frac{1}{273}\right)\right]$$

или

$$t'(1 + A/373) = t\,[1 + A/(273 + t)];$$

$$A = a/(273rV). \qquad (10.9)$$

Из (10.9) видно, что при $t_1 = 0$°С и $t_2 = 100$°С температура по гелиевому термометру равна $t_1' = 0$ и $t_2' = 100$, т.е. в этих точках гелиевый термометр дает точные показания. В дру-

Таблица 1. **Некоторые опорные температурные точки Международной температурной шкалы** (при нормальном давлении $p = 101{,}325$ кПа, исключая тройные точки)

Фиксированные точки	T, К	t, °С
Точка тройная водорода	13,81	– 259,34
» » воды	273,16	0,01
» кипения кислорода	90,188	– 182,962
» » воды	373,15	100,0
» плавления цинка	692,73	419,58
» » серебра	1235,08	961,93
» » золота	1337,58	1064,43

** Абсолютная термодинамическая температура не может менять знак. Общепринято считать ее положительной. Поэтому она не может быть отрицательной.

Нуль абсолютной термодинамической температуры недостижим, хотя не исключена возможность сколь угодно близкого приближения к нему.

* Перечислите некоторые опорные точки в Международной практической шкале температур.

Какими термометрами и методами измеряются температуры в различных интервалах?

гих точках его показания отличаются от точных значений. Принимая во внимание, что

$$A = 8{,}44\cdot 10^9/(2\cdot 10^7\cdot 273\cdot 5\cdot 10^3) = 3{,}1\cdot 10^{-4},$$

можно t' из (10.9) представить в виде

$$t' \approx t[1 + A/(273 + t)](1 - A/273) \approx$$
$$\approx t[1 + A/(273 + t) - A/273 + \ldots],$$

откуда

$$t' - t = t\frac{A(100 - t)}{373(273 + t)} =$$

$$= t\cdot 8{,}3\cdot 10^{-7}\frac{100 - t}{273 + t},$$

т.е. термометр достаточно точен. Например, при $t = 50$ разность $t' - t = 6{,}4\cdot 10^{-6}$, а при $t = 200$ разность $t' - t = -3{,}5\cdot 10^{-5}$.

11. Распределение Больцмана

Обсуждаются особенности распределения Больцмана и его простейшие применения. Анализируется соотношение распределений Больцмана и Максвелла. Описывается экспериментальная проверка распределения Больцмана.

Независимость температуры от внешнего потенциального поля. Полная энергия молекулы газа, находящегося во внешнем потенциальном поле, равна $E = mv^2/2 + E_п$, где $E_п$ – потенциальная энергия молекулы. При движении в потенциальном поле кинетическая энергия молекулы изменяется. На первый взгляд кажется, что и средняя энергия молекул и соответствующая ей температура должны измениться. Но это не так.

При доказательстве равенства средних энергий различных сортов молекул в смеси газов в § 7 были использованы лишь законы сохранения в системе центра масс сталкивающихся молекул и отсутствие каких-либо корреляций между движением молекул и движением их центров масс. Эти допущения полностью справедливы для столкновений и движения молекул во внешнем потенциальном поле. Поэтому сказанное в § 7 о средней кинетической энергии и температуре полностью сохраняет свое значение при наличии потенциального поля. Распределение Максвелла также сохраняет полностью свое значение. Следовательно,

в состоянии термодинамического равновесия температура в различных точках системы во внешнем потенциальном поле имеет одно и то же значение.

Внешнее потенциальное поле оказывает существенное влияние на распределение концентрации молекул.

Распределение Больцмана. В условиях термодинамического равновесия потенциальная сила, действующая на некоторый объем газа, уравновешивается силами давления на поверхность этого объема. На каждую молекулу действует сила $\mathbf{F} = -\operatorname{grad} E_п$, где $E_п$ – потенциальная энергия молекулы.

Рассмотрим баланс сил по оси X. На молекулы в объеме бесконечно малого куба с ребрами dx, dy, dz действует сила

$$dF_{1x} = -n_0 dy dz dx \partial E_п/\partial x, \qquad (11.1)$$

где n_0 – концентрация молекул. Разность давлений между основаниями куба вдоль оси X равна $(\partial p/\partial x)dx$, а возникающая при этом сила, действующая на куб в направлении оси X, равна

$$dF_{2x} = -(\partial p/\partial x)dx dy dz. \qquad (11.2)$$

В условиях равновесия эти силы должны компенсировать друг друга, т.е. $dF_{1x} + dF_{2x} = 0$, или

$$(\partial p/\partial x)dx = -n_0(\partial E_п/\partial x)dx. \qquad (11.3)$$

Аналогичные равенства справедливы относительно двух других осей координат. Складывая почленно левые и правые части равенств (11.3) для всех осей координат, получаем

$$(\partial p/\partial x)dx + (\partial p/\partial y)dy + (\partial p/\partial z)dz =$$
$$= -n_0[(\partial E_п/\partial x)dx + (\partial E_п/\partial y)dy +$$
$$+ (\partial E_п/\partial z)dz] = -n_0 dE_п, \qquad (11.4)$$

где dp и $dE_п$ – полные дифференциалы изменения давления и потенциальной энергии. Из соотношения (9.3) с учетом условия $T = \text{const}$ находим

$$dp = kT dn_0 \qquad (11.5)$$

и, следовательно,

$$dn_0/n_0 = -dE_п/(kT). \qquad (11.6)$$

Интегрируя это уравнение между точками (x_0, y_0, z_0) и (x, y, z) по произвольному пути (полные дифференциалы!), получаем формулу

$$n_0(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) \times$$
$$\times \exp\{-[E_п(x, y, z) - E_п(x_0, y_0, z_0)]/(kT)\}, \qquad (11.7а)$$

– *распределение Больцмана.*



Больцман Людвиг (1844–1906) австрийский физик, один из основателей статистической физики и физической кинетики. Установил статистическое распределение, названное его именем, дал статистическое обоснование второго начала термодинамики

Если потенциальную энергию в точке (x_0, y_0, z_0) нормировать на нуль, т.е. положить $E_п(x_0, y_0, z_0) = 0$, то формула (11.7а) принимает более простой вид

$$n_0 = n_{00}e^{-E_п/(kT)}, \qquad (11.7б)$$

где

$$n_0 = n_0(x, y, z),\ n_{00} = n_0(x_0, y_0, z_0),$$
$$E_п = E_п(x, y, z).$$

Если концентрация молекул неизвестна ни в одной точке, а известно общее число n молекул в системе, распределение Больцмана необходимо представить в виде

$$n_0 = Ae^{-E_п/(kT)}, \qquad (11.8)$$

а нормировочную постоянную найти из условия нормировки

$$\int_V n_0(x, y, z)dxdydz = n,$$

где V – объем системы. Из этого условия с учетом (11.8) следует, что

$$\frac{n}{A} = \int_V \exp[-E_п(x, y, z)/(kT)]dxdydz. \qquad (11.9)$$

Распределение Больцмана (11.8) применимо не только тогда, когда потенциальная энергия $E_п$ зависит от координат, но и тогда, когда она зависит от других переменных. Например, потенциальная энергия полярной молекулы с электрическим моментом p во внешнем электрическом поле напряженностью $\mathscr{E}$ равна $E_п = -p\mathscr{E}\cos\theta$, где θ – угол между направлениями вектора электрического момента и вектора напряженности. В состоянии термодинамического равновесия электрические моменты полярных молекул распределяются по телесным углам в соответствии с формулой (11.8) при $E_п = -p\mathscr{E}\cos\theta$.

Смесь газов в сосуде. Пусть в замкнутом цилиндрическом сосуде с площадью основания S и высотой h_0 находятся молекулы двух сортов. Полное число молекул первого сорта обозначим n_1, второго – n_2, а массу каждой из молекул – соответственно m_1 и m_2. Найдем распределение молекул с высотой.

Прежде всего ясно, что плотность вероятности нахождения некоторой молекулы каждого сорта не зависит от местоположения других молекул не только того же сорта, но и молекул другого сорта. Поэтому распределение молекул каждого сорта дается формулой (11.7а). Обозначим h высоту слоя молекул, отсчитываемую от дна сосуда. Концентрация молекул зависит только от h. Потенциальную энергию молекул удобно нормировать на нуль на дне сосуда ($h = 0$). При такой нормировке потенциальная энергия молекулы на высоте h равна $U = mgh$. Следовательно, распределение (11.7а) концентрации молекул с высотой имеет вид

$$n_{01}(h) = n_{01}(0)\exp[-m_1gh/(kT)],$$
$$n_{02}(h) = n_{02}(0)\exp[-m_2gh/(kT)]. \quad (11.10)$$

Из условий нормировки

$$S\int_0^{h_0} n_{01}(h)\,dh = n_1,\quad S\int_0^{h_0} n_{02}(h)\,dh = n_2 \quad (11.11)$$

получаем

$$n_{01}(0) = \frac{n_1 m_1 g}{SkT}\left[1-\exp\left(-\frac{m_1gh_0}{kT}\right)\right]^{-1},$$
$$n_{01}(0) = \frac{n_2 m_2 g}{SkT}\left[1-\exp\left(-\frac{m_2gh_0}{kT}\right)\right]^{-1}. \quad (11.12)$$

Отношение концентраций молекул на различных высотах равно

$$\frac{n_{02}(h)}{n_{01}(h)} = \frac{n_2m_2}{n_1m_1}\,\frac{1-\exp[-m_1gh_0/(kT)]}{1-\exp[-m_2gh_0/(kT)]}\times$$
$$\times\exp\left[-\frac{(m_2-m_1)gh}{kT}\right]. \quad (11.13)$$

Из формул (11.10) видно, что концентрация более тяжелых молекул убывает с высотой быстрее, чем легких. Формула (11.13) показывает, что более тяжелый газ больше концентрируется у дна сосуда, а легкий – у верхней части.

Оценим порядки величины. Как известно, при нормальных условиях концентрация молекул в воздухе $n_0 = 2{,}7\cdot10^{25}$ м$^{-3}$. Для конкретности второй газ будем считать кислородом, первый – водородом. Температура воздуха равна $T = 300$ К ($t \approx 27^\circ$C): $m_1 = 3{,}34\cdot10^{-27}$ кг; $m_2 \approx 16m_1$; $kT \approx 4{,}14\cdot10^{-21}$ Дж; $g \approx 9{,}8$ м/с^2. При этих условиях показатели экспоненты для не очень больших h чрезвычайно малы. Например, $m_1gh/(kT) \approx 8\cdot10^{-6}h$; $m_2gh/(kT) \approx 10^{-4}h$. Экспоненциальные члены можно разложить в ряд и сохранить линейный по h член:

$$\frac{n_{02}(h)}{n_{01}(h)} \sim \left[1-\frac{m_2-m_1}{kT}gh\right] \sim$$
$$\sim(1-1{,}2\cdot10^{-4}h). \quad (11.14)$$

Таким образом, в верхней части сосуда относительная концентрация молекул тяжелый компоненты уменьшается, а легкой – увеличивается. Это особенно отчетливо проявляется при больших h. Представим себе, что $h \approx 10^4$ м. Тогда формула (11.13) приобретает вид

$$\frac{n_{02}(h)}{n_{01}(h)} \sim \exp(-1{,}2\cdot10^{-4}\,h). \quad (11.15)$$

Так как $\exp(-1{,}2) \approx 0{,}3$, то отношение концентраций частиц от 0 до 10^4 м изменяется больше чем в три раза. Отметим также, что

хотя изменение концентрации с высотой при небольшой разнице высот очень мало, все же именно оно служит причиной возникновения подъемной силы летательных аппаратов легче воздуха.

Соотношение распределений Максвелла и Больцмана. Распределения Максвелла и Больцмана являются составными частями распределения Гиббса. Температура определяется средней кинетической энергией. Поэтому возникает вопрос, почему в потенциальном поле температура постоянная, хотя по закону сохранения энергии при изменении потенциальной энергии частиц должна также изменяться их кинетическая энергия, а следовательно, как кажется на первый взгляд, и их температура. Другими словами, почему в поле тяжести при движении частиц вверх у всех них кинетическая энергия уменьшается, а температура остается постоянной, т.е. остается постоянной их средняя кинетическая энергия, а при движении частиц вниз энергия всех частиц увеличивается, а средняя энергия остается постоянной?

Это объясняется тем, что при подъеме из совокупности частиц выбывают наиболее медленные, т.е. «наиболее холодные». Поэтому расчет средней энергии ведется по меньшему числу частиц, которые на исходной высоте были в среднем «более горячими». Иначе говоря, если с нулевой высоты на высоту h прибыло какое-то число частиц, то средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу на высоте h, равна средней кинетической энергии, приходящейся на одну частицу на нулевой высоте, поскольку наиболее медленные из них не смогли достигнуть высоты h. Однако если на нулевой высоте выделить те частицы, кинетическая энергия которых достаточна для достижения высоты h, и рассчитать среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на одну частицу, то она больше, чем средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу на нулевой высоте при учете всех частиц. Поэтому можно сказать, что средняя энергия, приходящаяся на одну частицу на высоте h, действительно уменьшилась и в этом смысле при подъеме на высоту произошло «охлаждение» этой группы частиц. Однако если на высоте h и на нулевой высоте учитываются все имеющиеся на этих высотах частицы, то средние энергии, приходящиеся на одну частицу, одинаковы, т.е. и температуры на этих высотах одинаковы. Отсюда следует, что

постоянство температуры и изменение концентрации частиц с высотой находятся во вполне определенном соотношении друг с другом.

Атмосфера планет. Потенциальная энергия частицы массы m в поле тяготения шарообразного небесного тела равна

$$E_п(r) = -G\frac{Mm}{r}, \quad (11.16)$$

где M – масса тела, r – расстояние от центра тела до частицы, G – гравитационная постоянная. Атмосфера пла-

** Энергия молекул, движущихся в поле тяжести вверх, уменьшается, однако средняя энергия при максвелловском распределении по скоростям при этом не изменяется. Сохранение неизменной средней энергии молекул при уменьшении энергии каждой молекулы осуществляется благодаря выбыванию «наименее энергичных» молекул из потока при поднятии на высоту. Средняя энергия молекул, движущихся вниз, не изменяется вследствие присоединения к потоку молекул, которые выбыли из потока при движении вверх.

нет, в том числе и Земли, не находится в равновесном состоянии. Например, вследствие того что атмосфера Земли находится в неравновесном состоянии, ее температура не постоянна, как это должно было бы быть, а изменяется с высотой (уменьшается с увеличением высоты). Покажем, что равновесное состояние атмосферы планеты в принципе невозможно. Если бы оно было возможно, то плотность атмосферы должна была бы изменяться с высотой по формуле (11.7а), которая принимает вид

$$n_0(r) = n_0(r_0)\exp\left[-G\frac{mM}{kT}\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{r}\right)\right], \tag{11.17}$$

где учтено выражение (11.16) для потенциальной энергии, r_0 – радиус планеты. Формула (11.17) показывает, что при $r\to\infty$ плотность стремится к конечному пределу:

$$n_0(r\to\infty)\to n_0(r_0)\exp\left(-G\frac{mM}{kT}\frac{1}{r_0}\right). \tag{11.18}$$

Это означает, что если в атмосфере имеется конечное число молекул, то они должны быть распределены по всему бесконечному пространству, т.е. атмосфера рассеяна.

Поскольку в конечном счете все системы стремятся к равновесному состоянию, атмосфера планет постепенно рассеивается. У некоторых из небесных тел, например у Луны, атмосфера полностью исчезла, другие, например Марс, имеют очень разреженную атмосферу. Таким образом, атмосфера Луны уже достигла равновесного состояния, а атмосфера Марса уже находится близко к достижению равновесного состояния. У Венеры атмосфера очень плотная и, следовательно, находится в начале пути к равновесному состоянию.

Для количественного рассмотрения вопроса о потере атмосферы планетами необходимо принять во внимание распределение молекул по скоростям. Силу земного притяжения могут преодолеть лишь молекулы, скорость которых превосходит вторую космическую. Эти молекулы находятся в «хвосте» распределения Максвелла, и их относительное число незначительно. Тем не менее за значительные промежутки времени потеря молекул является чувствительной. Поскольку вторая космическая скорость у тяжелых планет больше, чем у легких, интенсивность потери атмосферы у массивных небесных тел меньше, чем у легких, т.е. легкие планеты теряют атмосферу быстрее, чем тяжелые. Время потери атмосферы зависит также от радиуса планеты, температуры, состава атмосферы и т.д. Полный количественный анализ этого вопроса сложен.

Экспериментальная проверка распределения Больцмана. При выводе распределения Больцмана не налагалось никаких ограничений на массу частиц. Поэтому в принципе оно применимо и для тяжелых частиц. Возьмем в качестве этих частиц, например, песчинки. Ясно, что они расположатся в некотором слое у дна сосуда. Строго говоря, это является следствием распределения Больцмана. При больших массах частиц показатель экспоненты столь быстро изменяется с высотой, что равен нулю везде за пределами слоя песка. Что касается пространства внутри слоя, то там надо принять во внимание объем песчинок. Это сведется к чисто механической задаче на минимум потенциальной энергии при заданных связях. Задачи такого типа рассматриваются не в статистической физике, а в механике.

Для того чтобы тяжелые частицы не «осели на дно», а распределились в достаточно большом слое по высоте, необходимо, чтобы их потенциальная энергия была достаточно малой. Этого можно достигнуть, поместив частицы в жидкость, плотность которой лишь на немного меньше плотности материала частиц. Обозначив плотность и объем частиц ρ и τ, а плотность жидкости – ρ_0, видим, что сила, действующая на частицу, равна $\tau(\rho-\rho_0)g$. Следовательно, потенциальная энергия такой частицы на высоте h от дна сосуда равна

$$E_n(h) = \tau(\rho-\rho_0)gh. \tag{11.19}$$

Поэтому распределение концентрации этих частиц по высоте дается формулой

$$n_0(h) = n_0(0)\exp\left[-\tau(\rho-\rho_0)gh/(kT)\right]. \tag{11.20}$$

Чтобы эффект был достаточно хорошо заметен, частицы должны быть достаточно малыми. Число таких частиц на разных высотах в сосуде считают с помощью микроскопа. Эксперименты такого рода впервые были выполнены начиная с 1906 г. Ж. Б. Перреном (1870–1942).

Проделав измерения, можно прежде всего убедиться, действительно ли концентрация частиц изменяется по экспоненциальному закону. Перрен доказал, что это действительно так и, следовательно, распределение Больцмана справедливо. Далее, исходя из справедливости распределения и измерив независимыми способами объемы и плотности частиц, можно по результатам эксперимента найти значение постоянной Больцмана k, поскольку все остальные величины в (11.20) являются известными. Таким путем Перрен измерил k и получил результат, весьма близкий к современному. Другим независимым способом значение k было измерено Перреном из опытов с броуновским движением.

В последующем были проведены также эксперименты другого типа, полностью подтверждающие распределение Больцмана. Из экспериментов другого типа можно указать, например, на проверку зависимости поляризации полярных диэлектриков от температуры.

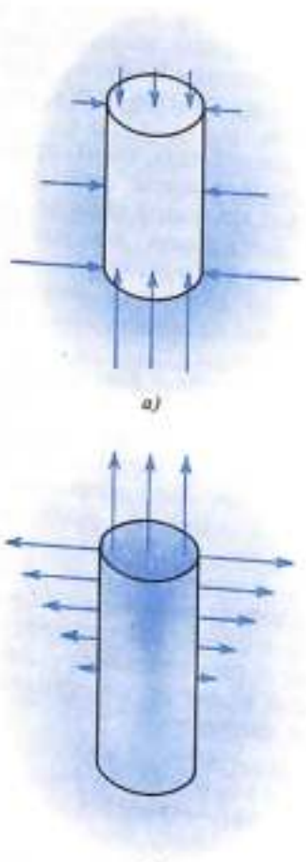
Барометрическая формула. Так как формулой (9.3) давление однозначно выражается через температуру, то распределение Больцмана (11.10) позволяет сразу, без дополнительных вычислений написать распределение давлений при тех же условиях, при которых справедлива эта формула, т.е. в условиях равновесия ($T=\text{const}$). Поэтому в случае изотермической атмосферы распределение давления с высотой h дается для каждой компоненты формулами

$$p_i(h) = n_{0i}(h)kT,$$
$$p_i(h) = p_i(0)\exp\left[-m_i gh/(kT)\right]. \tag{11.21}$$

Воздух в основном состоит из кислорода и азота. Поэтому формула для изменения давления в нем с высотой имеет вид

$$p(h) = p_1(h) + p_2(h) =$$
$$= p_1(0)\exp\left[-m_1 gh/(kT)\right] +$$
$$+ p_2(0)\exp\left[-m_2 gh/(kT)\right]. \tag{11.22}$$

Следовательно [см. (11.13)], соотношение компонент, а соответственно и соотношение парциальных давлений меняются с высотой. Однако массы молекул азота и кислорода близки друг к другу и это изменение несущественно. Упомянуто же это



а)

б)

24 Схема сил, приводящих к возникновению архимедовой подъемной силы (*а*), подъемной силы аэростата (*б*)

не изменяется. Если выражать высоту в километрах, то барометрическую формулу удобно также представить в виде (принимая в формуле температуру равной 0 °C)

$$p(h) = p_0 \exp(-h/7{,}99). \qquad (11.24)$$

Однако в действительности атмосфера не является стационарной и фактически с высотой температура уменьшается. Благодаря этому существенно изменяется зависимость давления от высоты. При некоторых средних условиях, соответствующих среднему давлению p_0 на уровне моря и средней температуре 15 °C на уровне моря вплоть до высоты 11 000 м (тропосфера), в качестве международной барометрической формулы принимается следующее выражение:

$$p(h) = 101{,}3\left(1 - \frac{6{,}5h}{288}\right)^{5{,}255},$$

где p – давление, кПа; h – высота, км.

Подъемная сила. Проследим, как возникает подъемная сила в воздухе, используемая в летательных аппаратах легче воздуха. Пусть имеется жесткая оболочка в форме цилиндра, внутреннее содержание которой нас не интересует (рис. 24, *а*). Будем для определенности считать, что боковые стенки цилиндра длиной L расположены вертикально, а площади верхнего и нижнего оснований равны S. Если концентрацию газа у нижнего основания цилиндра обозначить n_0, то концентрация его у верхнего основания равна $n_1 = n_0 \exp\left[-mgL/(kT)\right] \approx n_0\left[1 - mgL/(kT)\right]$.

Следовательно, давление на нижнее основание цилиндра, равное $p_0 = n_0 kT$, больше, чем давление $p_1 = n_1 kT$ на верхнее основание, направленное вниз. Разность сил, создаваемых давлениями на верхнее и нижнее основания, и создает подъемную силу

$$F_{\text{под}} = S(p_0 - p_1) = SLn_0 mg. \qquad (11.25)$$

Эта сила равна весу газа, если его объем равен объему тела, как это и должно быть по закону Архимеда. На рисунке обозначены стрелками давления, действующие на различные части тела. Равнодействующая сил давлений дает подъемную силу.

По-другому возникает подъемная сила аэростата. Аэростат имеет мягкую оболочку с отверстием в нижней части. В оболочке имеется легкий газ. Для анализа процесса возникновения подъемной силы аэростат можно представить в виде полого цилиндра без нижнего основания, причем некоторая часть цилиндра снизу заполнена воздухом, а оставшаяся верхняя часть – более легким газом (рис. 24, *б*). На уровне соприкосновения легкого газа с воздухом (пунктир) давление воздуха и газа равно атмосферному давлению вне цилиндра. На стенки цилиндра никакие силы действовать не будут. С увеличением высоты давление в легком газе падает медленнее, чем в более тяжелом (воздухе). Поэтому выше уровня соприкосновения легкого газа с воздухом давление со стороны легкого газа на внутреннюю поверхность стенок цилиндра больше давления воздуха на внешнюю поверхность стенок. Следовательно, на все части стенки цилиндра действуют силы, направленные вовне. В данном случае вся подъемная сила создается за счет разности давлений, действующих на верхнее основание. Определим эту силу, причем для легкой сравнимости результата с предыдущим случаем примем, что легким газом заполнена вся полость внутри цилиндра, т. е. легкий газ и воздух соприкасаются по нижнему основанию. Тогда на нижнем основании давления воздуха и газа одинаковы, а следовательно, одинаковы и концентрации n_0 их частиц. С высотой концентрация частиц легкого газа (масса молекул m_1) и воздуха изменяется с различной скоростью и у верхнего основания:

$$n_1 = n_0 \exp\left[-m_1 gL/(kT)\right],$$

$$n_2 = n_0 \exp\left[-m_2 gL/(kT)\right]. \qquad (11.26)$$

поэтому подъемная сила, действующая на верхнее основание цилиндра, равна

$$F_{\text{под}}^{(1)} = S(p_2 - p_1) = SkT(n_2 - n_1) = SLn_0 g(m_2 - m_1), \qquad (11.27)$$

т. е. подъемная сила меньше силы (11.25), действующей на закрытый цилиндр, причем меньше, как это видно из (11.27), на силу тяжести легкого газа внутри цилиндра. Формально этот результат можно истолковать так: на цилиндр в случае *б* действует подъемная сила, но к силе тяжести цилиндра и его содержимого необходимо добавить силу тяжести легкого газа, находящегося внутри цилиндра.

Такое истолкование приводит к правильному результату для подъемной силы, однако оно неправильно отражает физическую картину возникновения подъемной силы: в первом случае силы давления, равнодействующая которых создает подъемную силу, стремятся сплющить цилиндр, а во втором – растянуть его. Это различие проявляется наглядно (хотя иногда и трагически) при дефектах корпуса подводной лодки или оболочки аэростата, а также при нарушении условий эксплуатации. Когда прочность корпуса подводной лодки не соответствует глубине погружения, лодка оказывается раздавленной.

Когда прочность оболочки аэростата не выдерживает растяжения при подъеме, она разрывается.

Пример 11.1. Идеальный газ, помещенный в цилиндр высотой z_0 и радиусом основания r_0, вращается вместе с ним вокруг оси с угловой скоростью ω. Найти давление газа на боковую стенку цилиндра, если общее число молекул в цилиндре n, температура газа T.

В системе координат, связанной с вращающимся цилиндром, на молекулы газа действует вдоль радиуса сила инерции $m\omega^2 r$, направленная от оси вращения. Нетрудно проверить, что эта сила потенциальна и поэтому к ней можно применить распределение Больцмана, считая, что газ находится в эффективном потенциальном поле $U = -m\omega^2 r^2/2$. Поэтому для числа dn молекул, находящихся в кольцевом слое между r и $r+dr$ и высотой dz, можно написать (z – координата вдоль оси вращения)

$$dn = A \exp\left[m\omega^2 r^2/(2kT)\right] 2\pi r dr dz. \qquad (11.28)$$

Здесь A – нормировочная постоянная, которая находится из условия

$$n = \int\limits_V dn, \qquad (11.29)$$

где V – объем цилиндра. Подставляя (11.28) в (11.29) и интегрируя полученное выражение, находим

$$n = A\pi \int\limits_0^{z_0} dz \int\limits_0^{r_0} \exp\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\, d(r^2) =$$

$$= A\pi z_0 \frac{2kT}{m\omega^2}\left(\exp\frac{m\omega^2 r_0^2}{2kT} - 1\right). \qquad (11.30)$$

Тогда распределение концентрации частиц по радиусу цилиндра

$$n_0(r) = \frac{n}{V}\,\frac{m\omega^2 r_0^2}{2kT}\,\frac{\exp\left[m\omega^2 r^2/(2kT)\right]}{\exp\left[m\omega^2 r_0^2/(2kT)\right] - 1}, \qquad (11.31)$$

где $V = \pi r_0^2 z_0$.

Давление на боковую поверхность

$$p(r_0) = n(r_0)kT. \qquad (11.32)$$

Пример 11.2. Перрен использовал распределение гуммигутовых зерен в воде для измерения постоянной Авогадро. Плотность частиц гуммигута составляла $\rho = 1{,}21 \cdot 10^3$ кг/м^3, а их объем $\tau = 1{,}03 \cdot 10^{19}$ м^3. Температура, при которой проводился эксперимент, была равна 4°C. Найти высоту h, на которой концентрация гуммигутовых зерен уменьшалась в два раза.

Принимая во внимание, что, по условию задачи, $\tau(\rho - \rho_0) = 0{,}22 \times 10^{-16}$ кг, получаем на основе формулы (11.20)

$$h = kT\ln 2/[\tau(\rho - \rho_0)g] = 12{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Пример 11.3. В воздухе при температуре 0°C и давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па взвешены шарообразные частицы радиусом 10^{-7} м. Установлено, что концентрация частиц уменьшается вдвое на высоте 20 м. Найти массу взвешенной частицы.

По формуле (11.20) находим $\tau(\rho - \rho_0) = kT\ln 2/(gh) = 1{,}33 \cdot 10^{-23}$ кг. Учитывая, что $\tau = 4{,}19 \cdot 10^{-21}$ м^3, находим $\rho - \rho_0 = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3. Поскольку $\rho_0 = 1{,}293$ кг/м^3, получаем $\rho = 1{,}296$ кг/м^3 и, следовательно, масса частицы $m = 1{,}296 \cdot 4{,}19 \cdot 10^{-21}$ кг $= 5{,}43 \cdot 10^{-21}$ кг.

* При подъеме молекул в поле тяжести их кинетическая энергия уменьшается. Почему при этом в поле тяжести в состоянии равновесия температура не зависит от высоты? Каким образом распределение Больцмана применяется к смеси газов? В каком соотношении между собой находятся распределения Максвелла и Больцмана?

12. Распределение энергии по степеням свободы

Обсуждается вопрос о равнораспределении энергии по степеням свободы и дается доказательство теоремы о равнораспределении в простейших случаях.

Число степеней свободы. Это число независимых переменных, которыми определяется состояние системы. Для того чтобы полностью охарактеризовать энергетическое состояние движения материальной точки в некоторый момент времени, необходимо задать три компоненты скорости для определения кинетической энергии и три координаты для определения потенциальной энергии, т.е. всего шесть переменных.

При динамическом рассмотрении движения отдельной материальной точки эти переменные не являются независимыми, поскольку после решения уравнений движения координаты можно выразить как функции времени, а скорости – через производные по координатам. Однако, когда точка становится частью статистической системы, такой подход невозможен и ее необходимо рассматривать как имеющую шесть степеней свободы.

Статистическая система, состоящая из n точечных частиц, имеет $6n$ степеней свободы, причем $3n$ из них являются носителями кинетической энергии системы, а $3n$ – носителями потенциальной энергии, если система находится во внешнем потенциальном поле или частицы системы взаимодействуют между собой посредством потенциальных сил. Последний вид взаимодействия в идеальном газе считается отсутствующим.

Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы. Весьма важным положением статистической механики является утверждение о том, что

в условиях статистического равновесия на каждую степень свободы системы приходится одинаковая средняя энергия.

Общее доказательство этой теоремы громоздко. Оно приведено в § 18. Здесь же мы ограничимся обсуждением этого вопроса без строгих математических доказательств.

В § 7 было показано, что в идеальном газе средняя кинетическая энергия молекул газа связана с его температурой соотношением

$$\langle mv^2/2\rangle = 3kT/2. \qquad (12.1)$$

Поскольку $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ и очевидно, что $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle$, из (12.1) получаем

$$\langle mv_x^2/2\rangle = \langle mv_y^2/2\rangle = \langle mv_z^2/2\rangle = kT/2. \qquad (12.2)$$

Ясно, что (12.2) справедливо для любой молекулы газа. Отсюда следует, что на каждую степень свободы идеального газа приходится одинаковая энергия $kT/2$.

Далее в § 7 было показано, что в смеси газов средние кинетические энергии молекул различных сортов равны между собой [см. (7.2)]. Отсюда сразу следует, что утверждение о равнораспределении энергии справедливо также и для смеси газов различных сортов. Важно подчеркнуть, что равенство средней кинетической энергии молекул различных сортов [см. (7.2)] было доказано исходя только из хаотического характера движения молекул при любом законе взаимодействия между молекулами и любом внешнем потенциальном поле. Поэтому теорему о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы, связанным с кинетической энергией, можно считать доказанной: для точечных молекул при

весьма общих условиях на каждую степень свободы приходится энергия $kT/2$.

Теперь рассмотрим газ из двухатомных молекул, которые можно представить себе в виде гантелей. Чтобы воспользоваться предыдущими рассуждениями, газ из двухатомных молекул можно рассматривать как смесь газов, молекулы которых являются атомами, входящими в молекулу. Для смеси газов при произвольном законе взаимодействия между молекулами справедлива теорема о равнораспределении кинетической энергии. Отсюда заключаем, что средняя кинетическая энергия двухатомной молекулы, равная сумме средних кинетических энергий входящих в нее атомов, равна $2 \cdot 3 \cdot {}^1/_2 kT$.

Эти шесть величин (${}^1/_2 kT$) можно распределить поровну на шесть степеней свободы двухатомной молекулы, которая является носителем энергии, так что на каждую степень свободы приходится энергия ${}^1/_2 kT$, и если всю приходящуюся на молекулу энергию разделить поровну между всеми степенями свободы молекулы, то на каждую степень свободы приходится энергия ${}^1/_2\, kT$. Однако это не доказательство теоремы, потому что делению энергии поровну требуется доказать.

Шесть степеней свободы двухатомной молекулы как целого слагаются из трех степеней свободы движения центра масс молекулы, двух степеней свободы вращений вокруг двух взаимно ортогональных осей, перпендикулярных прямой линии, на которой лежат атомы, и одной степени свободы колебаний атомов вдоль этой линии. Ясно, что на движение центра масс молекулы как целого по доказанному в § 7 приходится ${}^3/_2 kT$ кинетической энергии. Оставшиеся ${}^3/_2 kT$ кинетической энергии приходятся на две вращательные степени свободы и одну колебательную, однако доказать простыми рассуждениями, что она делится между ними поровну, трудно, хотя и представляется довольно естественным. Это доказывается в § 18, а здесь принимается без строгого доказательства.

Степени свободы, связанные с потенциальной энергией. Атомы, колеблющиеся вдоль соединяющей их линии, составляют линейный осциллятор. У линейного осциллятора средняя потенциальная энергия равна средней кинетической. Следовательно, на степень свободы, связанную у двухатомной молекулы с потенциальной энергией, приходится также ${}^1/_2 kT$.

Однако такое утверждение справедливо лишь в том случае, когда потенциальная энергия взаимодействия атомов является квадратичной функцией расстояния, как это бывает в большинстве случаев малых колебаний.

При других законах взаимодействия правило равнораспределения энергии не распространяется на степени свободы, связанные с потенциальной энергией.

ФФ Закон равнораспределения энергии подразумевает среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы. В конкретный момент времени энергия, связанная с данной степенью свободы, может иметь всевозможные значения, отличающиеся, вообще говоря, от энергий, связанных с другими степенями свободы. Лишь средние энергии за достаточно большие промежутки времени, связанные с различными степенями свободы, равны друг другу. Согласно эргодической гипотезе, это означает также равенство средних значений энергии, приходящейся на соответствующие степени свободы, по ансамблю.

13. Броуновское движение

На примере броуновского движения излагается элементарная теория случайных блужданий. Обсуждается экспериментальное определение постоянной Больцмана из результатов наблюдения броуновского движения. Рассматривается вращательное броуновское движение и проявление броуновского движения в макроскопических явлениях.

Сущность броуновского движения. Достаточно мелкие частицы, взвешенные в жидкости, при наблюдении под микроскопом представляются находящимися в непрерывном дрожании. Это дрожание с течением времени не изменяется и продолжается сколь угодно долго. Оно наблюдается в жидких включениях ископаемых минералов, образовавшихся многие тысячелетия тому назад. Это движение, открытое в 1827 г. Р. Броуном, названо броуновским.

Молекулярно-кинетическое объяснение этого явления было предложено в 1905 г. А. Эйнштейном и независимо в 1906 г. польским физиком М. Смолуховским (1872–1917). Они разработали теорию явления, которая позволила использовать его для подтверждения молекулярно-кинетической теории.

Сущность этого движения в следующем. Частицы вместе с молекулами жидкости образуют единую статистическую систему. В соответствии с теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы на каждую степень свободы броуновской частицы должна приходиться энергия ${}^1/_2 kT$.

Энергия ${}^3/_2 kT$, приходящаяся на три поступательные степени свободы частицы, приводит к движению ее центра масс, которое и наблюдается под микроскопом в виде дрожания. Если броуновская частица достаточно жестка и ведет себя как твердое тело, то еще ${}^3/_2 kT$ энергии приходится на ее вращательные степени свободы. Поэтому при своем дрожащем движении она испытывает также и постоянные изменения ориентировки в пространстве.

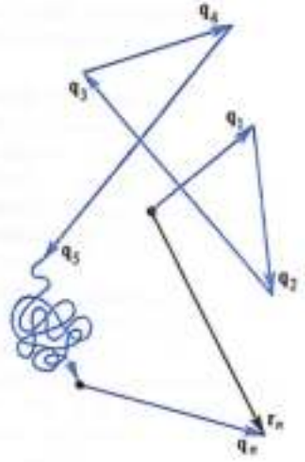
Вращательное броуновское движение проще наблюдать на других объектах, а не на частицах, взвешенных в воде. Поэтому, говоря о броуновском движении частиц, взвешенных в воде, имеют в виду дрожание центра масс частиц.

Случайное блуждание. Уравнивание средних кинетических энергий происходит вследствие беспорядочных столкновений между частицами, а движение каждой из частиц в результате столкновений является случайным процессом. Рассмотрим положение броуновской частицы через некоторые фиксированные промежутки времени. Начало координат поместим в точку O, в которой частица находится в начальный момент времени. Обозначим q_i вектор, который характеризует перемещение частицы между $(i-1)$-м и i-м наблюдениями. По истечении n наблюдений частица сместится из нулевого положения в точку с радиусом-вектором r_n (рис. 25):

$$r_n = \sum_{i=1}^{n} q_i. \tag{13.1}$$

Перемещение частицы в промежутках времени между моментами наблюдения происходит не по прямой линии, а по столь же сложной изломанной линии, как и перемещение от исходной точки к точке, характеризуемой радиусом-вектором r_n. Можно произвести серию опытов, в каждом из которых броуновская частица выходит из начала и через n шагов приходит в некоторую точку с радиусом-вектором r_n. Ясно, что все r_n будут различными.

Вычислим средний квадрат удале-



25

Перемещение частицы при броуновском движении

Волнистой линией обозначены шаги с 6-го до $(n-1)$-го

ния частицы от начала после n шагов в большой серии опытов. Очевидно,

$$\langle r_n^2\rangle = \langle \sum_{i,j=1}^{n} q_i q_j\rangle = \sum_{i=1}^{n}\langle q_i^2\rangle + \sum_{(i\neq j)}\langle q_i q_j\rangle, \tag{13.2}$$

где $\langle q_i^2\rangle$ – средний квадрат смещения частицы на i-м шаге в серии опытов (ясно, что он для всех шагов одинаков и равен какой-то положительной величине a^2); $\langle q_i q_j\rangle$ во второй сумме является средней величиной скалярного произведения при i-м шаге на перемещение при j-м шаге в различных опытах. Ясно, что эти величины совершенно независимы друг от друга, одинаково часто встречаются как положительные значения скалярного произведения, так и отрицательные. Поэтому, очевидно, все члены второй суммы $\langle q_i \cdot q_j\rangle = 0 (i \neq j)$ и выражение (13.2) принимает вид

$$\boxed{\langle r_n^2\rangle = a^2 n = \frac{a^2}{\Delta t} t = \alpha t = \langle r_t^2\rangle,} \tag{13.3}$$

где Δt – промежуток времени между наблюдениями; $t = \Delta t n$ – время, в течение которого средний квадрат удаления частицы стал равным $\langle r_t^2\rangle$. Поэтому, несмотря на то что направления, в которых частица перемещается при каждом шаге, равновероятны, в среднем частица будет удаляться от начала. Это особенно очевидно, если вместо последовательности многих опытов со многими частицами представить себе один опыт со многими одинаковыми броуновскими частицами, помещенными в начало координат. Ясно, что «пятно» из этих броуновских частиц должно расползаться от начала координат. А это и означает рост среднеквадратичного отклонения со временем. Существенно в (13.3) то, что средний квадрат удаления растет пропорционально именно первой степени времени.

Расчет движения броуновской частицы. Для того чтобы охарактеризовать броуновское движение, необходимо в формуле (13.3) определить α. Ее можно, с одной стороны, найти экспериментально, измеряя $\langle r_t^2\rangle$, а с другой стороны, вычислить теоретически.

Броуновская частица движется под действием случайной силы, возникающей за счет беспорядочных ударов молекул о частицу. Коэффициент трения частицы в жидкости из-за вязкости последней обозначим b. Уравнение движения частицы имеет вид

$$m\ddot{x} = -b\dot{x} + F_x, \tag{13.4}$$

где m – масса частицы; F_x – случайная сила, действующая на нее.

Необходимо отметить, что член $-b\dot{x}$ также возникает вследствие ударов молекул. Однако при систематическом движении броуновской частицы со скоростью $\dot{x}$ случайные удары молекул против скорости частицы в среднем передают ей больший импульс, чем случайные удары в направлении скорости. Благодаря этому и возникает сила трения, которая описывается величиной $-b\dot{x}$.

Аналогичный вид имеют уравнения движения для величин, относящихся к другим координатным осям. Умножим обе части этого уравнения на x, а члены $\ddot{x}x$ и $\dot{x}x$ преобразуем:

$$x\ddot{x} = (x^2/2)^{\cdot} - (\dot{x})^2, \quad x\dot{x} = (x^2/2)^{\cdot}. \tag{13.5}$$

Тогда уравнение (13.4) приводится к виду

$$(m/2)(x^2)^{\cdot} - m(\dot{x})^2 = -(b/2)(x^2)^{\cdot} + F_x x. \tag{13.6}$$

Усредним обе части этого уравнения по ансамблю броуновских частиц, учитывая при этом, что средняя от производной по времени равна производной от средней величины, поскольку усреднение производится по ансамблю частиц и, следовательно, переставимо с операцией дифференцирования по времени. В результате усреднения (13.6) получаем

$$(m/2)(\langle x^2\rangle)^{\cdot} - \langle m(\dot{x})^2\rangle = -(b/2)(\langle x^2\rangle)^{\cdot} + \langle F_x x\rangle. \tag{13.7}$$

Так как отклонения броуновской частицы в любом направлении равновероятны, то $\langle x^2\rangle = \langle y^2\rangle = \langle z^2\rangle = \langle r^2\rangle/3$. Поэтому из (13.3) получаем, что $\langle x^2\rangle = \alpha t/3$ и, следовательно, $(\langle x^2\rangle)^{\cdot} = \alpha/3$, $(\langle x^2\rangle)^{\cdot} = 0$. Из-за случайного характера силы F_x и координаты частицы x и их независимости друг от друга должно быть $\langle F_x x\rangle = 0$ и соотношение (13.7) сводится к равенству

$$\langle m(\dot{x})^2\rangle = \alpha b/6. \tag{13.8}$$

По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы, $\langle m(\dot{x})^2\rangle = kT$ и, следовательно, для α из уравнения (13.8) получаем

$$\alpha = 6kT/b, \tag{13.9}$$

где b, характеризующее силу жидкого трения, действующего на броуновскую частицу, может быть выражено теоретически (*формула Стокса*), измерено экспериментально и может считаться известной. Температура T известна. Поэтому формула (13.3) с учетом (13.9) решает задачу о броуновском движении взвешенных частиц:

$$\langle r^2\rangle = 6kTt/b. \tag{13.10}$$

Если k считать измеренной в опытах по проверке распределения Больцмана (см. § 11), то все величины в этой формуле известны и ее можно проверять экспериментально в смысле правильности зависимости от различных параметров. В экспериментах, выполненных впервые Ж. Б. Перреном (1870–1942) начиная с 1908 г., эти предсказываемые формулой (13.10) зависимости были подтверждены. Теперь, считая формулу обоснованной, можно ее использовать для уточнения и определения значения постоянной Больцмана k, поскольку все остальные величины в этой формуле могут быть измерены независимо. Такое измерение k было также проведено Перреном и дало результаты, хорошо согласующиеся со значением k, полученным из измерений по распределению Больцмана. Согласие этих результатов явилось в свое время (первая четверть XX в.)

большим триумфом молекулярно-кинетических представлений.

В связи с (13.10) возникает такой вопрос. Левая часть этого равенства не зависит от массы, поскольку b зависит только от радиуса частицы, а не от ее массы, как это непосредственно видно из формулы Стокса:

$$b = 6\pi\mu r_0, \tag{13.11}$$

где μ – вязкость жидкости; r_0 – радиус шарообразной частицы, движущейся в жидкости.

С другой стороны, средняя скорость частицы при одинаковой средней энергии уменьшается с увеличением массы, поэтому при прочих равных условиях более тяжелые частицы дрожат менее интенсивно, чем мелкие. Спрашивается: как же при совершенно различной интенсивности дрожаний легкие и тяжелые частицы тем не менее удаляются с одинаковой средней скоростью от начала? Ответ состоит в том, что

легкие частицы действительно значительно более энергично движутся, чем тяжелые, но окончательный результат всех движений приводит к одинаковой средней скорости удаления от начала. В этом смысле о движении легких частиц можно сказать, что у них «много движений и никаких достижений».

* Средняя скорость движения броуновской частицы зависит от ее массы, а средний квадрат удаления частицы от начала за фиксированный промежуток времени от массы не зависит. Почему у легких частиц «много движений и никаких достижений» по сравнению с медленно движущимися тяжелыми частицами!

Объясните детально, почему средняя сила, действующая со стороны молекул на покоящуюся частицу, равна нулю, а на движущуюся – не равна нулю. Докажите, что эта сила пропорциональна первой степени скорости частицы и направлена против скорости.

Вращательное броуновское движение. Его трудно количественно исследовать на частицах, взвешенных в жидкости. Проще это сделать с помощью небольшого легкого зеркала, подвешенного на упругой нити. Вследствие взаимодействия с молекулами воздуха установится статистическое равновесие и на каждую степень свободы зеркала должна приходиться энергия $^1/_2kT$. Поэтому зеркало будет испытывать крутильные колебания вокруг оси, совпадающей с вертикальной нитью, на которой оно подвешено. Если поверхность зеркала освещается лучом света, то отраженный луч сильно смещается даже при весьма малых поворотах зеркала. Поэтому даже небольшие крутильные колебания можно заметить и измерить.

Вычислим средний квадрат угловой амплитуды этих колебаний. Пусть модуль кручения нити D, а момент инерции зеркала относительно оси кручения нити J. Обозначим угол поворота зеркала от положения равновесия φ. Уравнение крутильных колебаний имеет вид

$$J\ddot{\varphi} = -D\varphi, \tag{13.12}$$

где знак минус учитывает, что момент сил упругости нити стремится вернуть зеркало в положение равновесия. Умножая обе части уравнения на $\dot{\varphi}$ и интегрируя, получаем закон сохранения энергии при колебании нити:

$$^1/_2J\dot{\varphi}^2 + {}^1/_2D\varphi^2 = \text{const}. \tag{13.13}$$

Малые крутильные колебания являются гармоническими, поэтому

$$^1/_2J\langle\dot{\varphi}^2\rangle = {}^1/_2D\langle\varphi^2\rangle = {}^1/_2kT, \tag{13.14}$$

где использована теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы. Тогда для броуновских крутильных колебаний зеркала находим

$$\langle\varphi^2\rangle = kT/D. \tag{13.15}$$

Эту величину можно измерить. Например, при $T \approx 290$ К, $D \approx 10^{-15}$ Н·м получаем $\langle\varphi^2\rangle \approx 4\cdot10^{-6}$, что поддается измерению. Зная параметры нити и температуру и измеряя $\langle\varphi^2\rangle$, можно по формуле (13.14) найти значение постоянной k. Эти результаты для k хорошо согласуются с теми, которые были получены с помощью распределения Больцмана и поступательного броуновского движения. Так, броуновское движение дает непосредственный путь определения молекулярной постоянной k по результатам измерения макроскопических параметров. С другой стороны, исследование газов, достаточно хорошо описываемых уравнением идеальных газов $pV = \nu RT$, позволяет найти значение молярной газовой постоянной, которая также является макроскопической величиной. Зная R и k, по формуле (9.7) можно определить еще одну важнейшую величину, характеризующую микроскопические свойства систем,– постоянную Авогадро [см. (1.3)]:

$$N_A = R/k. \tag{13.16}$$

Пример 13.1. Определить максимальную чувствительность зеркального гальванометра с внутренним сопротивлением $R = 200$ кОм. Полное отклонение зеркала в апериодическом режиме достигается за время $\tau = 20$ с. Доля энергии, которая запасается в виде потенциальной энергии закрученной пружины, составляет $q = 0{,}3$ подводимой энергии. Температура равна 27°С. Принимается, что минимальный ток, который может быть надежно детектирован гальванометром, должен давать отклонения, превышающие термические колебания стрелки в $n = 3$ раза.

Гальванометр за время своего установления получает из внешней цепи энергию

$$W = \tau RI^2, \tag{13.17}$$

часть q которой запасается в виде потенциальной энергии пружины гальванометра

$$E_п = qW = q\tau RI^2. \tag{13.18}$$

Средняя энергия тепловых колебаний гальванометра по теореме о равнораспределении равна $\langle W_{тепл}\rangle = {}^1/_2kT$. Такие колебания в соответствии с (13.18) эквивалентны флуктуациям силы тока:

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \langle W_{тепл}\rangle/q\tau R = kT/(2q\tau R). \tag{13.19}$$

Минимальная сила тока $I_{мин}$ должна в n раз превосходить $(\langle(\Delta I)^2\rangle)^{1/2}$, поэтому

$$I_{мин} = n(\langle(\Delta I)^2\rangle)^{1/2} =$$

$$= n[kT/(2q\tau R)]^{1/2} = 1{,}25\cdot10^{-13}\ \text{А}.$$

14. Распределение Максвелла – Больцмана

Описываются различные модели поведения частиц и независимость моделей от свойств частиц. Обсуждается характер зависимости статистики от модели поведения частиц и дается общая характеристика различных моделей. Выводится распределение Максвелла – Больцмана как классическое распределение для различимых частиц и обсуждается его соотношение с распределениями Максвелла и Больцмана.

Модель Максвелла – Больцмана. При рассмотрении системы многих частиц (см. § 5) предполагалось, что они обладают какими-то признаками, которые позволяют отличать их друг от друга, хотя частицы и принимались совершенно одинаковыми. В связи с этим при подсчете микросостояний два микросостояния, ко-

торые отличаются тем, что две частицы поменялись местами, рассматривались как различные. Такая модель различимых частиц называется *моделью Максвелла – Больцмана*, а получающаяся при этом статистическая теория – *статистикой Максвелла – Больцмана*.

Неразличимость частиц. Нам неизвестны признаки, по которым можно было бы отличить одну частицу от другой, потому что частицы, по определению, совершенно идентичны. Представим себе две совершенно одинаковые частицы в некоторых состояниях. Тогда ясно, что в физической ситуации ничего не изменится, если частицы поменять местами.

Если взять два электрона, то их неразличимость еще более очевидна, потому что отпадают соображения о возможных различиях в их внутреннем состоянии. Если принимать частицы неразличимыми, то получаются другие правила подсчета микроскопических состояний, чем в модели Максвелла – Больцмана.

Модели Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Модели, в которых частицы рассматриваются как неразличимые, называются моделями Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака.

Между собой эти модели различаются по поведению частиц в отношении микросостояний. Если в данном состоянии может находиться не более одной частицы, то такая модель называется моделью Ферми – Дирака, а если может находиться сколь угодно много частиц, то моделью Бозе – Эйнштейна. Подчеркнем, что состояние характеризуется не только своей энергией, но и другими параметрами. Например, состояния с одинаковой энергией, но отличающиеся направлением импульса частицы, являются разными. Поэтому более точная формулировка гласит: в модели Бозе – Эйнштейна в каждом квантовом состоянии может находиться любое число частиц, а в модели Ферми – Дирака – не больше одной.

Статистическая теория, основанная на модели Бозе – Эйнштейна, называется *статистикой Бозе – Эйнштейна*.

Формулы статистики Максвелла – Больцмана как предельный случай формул статистик Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Реальные частицы являются неразличимыми, и поэтому они не соответствуют модели Максвелла – Больцмана, они подчиняются либо статистике Бозе – Эйнштейна, либо статистике Ферми – Дирака. Как было показано В. Паули, частицы с целым спином подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна, а с полуцелым – статистике Ферми – Дирака. Нет частиц, подчиняющихся статистике Максвелла – Больцмана, и тем не менее она правильно описывает поведение частиц в очень большом числе практически важных случаев, с которыми наиболее часто приходится встречаться. Это обусловлено тем, что

формулы статистик Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака переходят в формулы статистики Максвелла – Больцмана, когда число доступных для частиц состояний значительно больше, чем число частиц, которые могли бы занять эти состояния, или, другими словами, когда среднее число частиц, приходящихся на одно состояние, мало.

** Если частицы считаются различными, то микросостояние считается другим, если какие-либо две частицы поменялись местами. В случае неразличимых частиц микросостояние одно и то же. Подсчет числа микросостояний в предположении различимости частиц приводит к распределению Максвелла–Больцмана, которое является основным распределением классической статистической физики.

В практике наиболее часто встречается именно такая ситуация. Особо отметим, что

в предельном случае речь идет о совпадении формул, а отнюдь не о том, что изменяется поведение частиц. Частицы с полуцелым спином всегда подчиняются статистике Ферми – Дирака, а с целым – Бозе – Эйнштейна.

Распределение различимых между собой частиц по энергиям. Пусть имеется большое число n частиц, каждая из которых может иметь дискретный набор значений энергии E_i. Обозначим n_i число частиц, имеющих каждая энергию E_i (рис. 26). Полная энергия всех частиц постоянна, т. е.

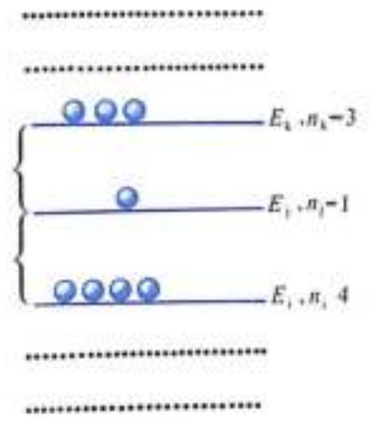
$$\sum_i n_i E_i = E = \text{const}. \qquad (14.1)$$

Это означает, что рассматриваемое распределение является микроканоническим. Кроме того, общее число частиц также постоянно:

$$\sum_i n_i = n = \text{const}. \qquad (14.2)$$

Поскольку распределение микроканоническое, каждая из частиц с одинаковой вероятностью может обладать любой из энергий E_i. Для вывода распределения частиц по энергиям необходимо найти число способов, которыми частицы могут быть распределены по энергиям E_i. Прежде всего определим число способов, которыми можно выбрать n_i различных частиц из n различных частиц. Эта задача решается формулой (5.5):

$$\Gamma_i = n!/[n_i!(n-n_i)!]. \qquad (14.3)$$



26

К расчету распределения Максвелла – Больцмана

Поскольку различные микросостояния независимы между собой, полное число Γ микросостояний, реализующих конкретное распределение частиц по энергиям E_i, равно произведению числа микросостояний (14.3), в которых n_i частиц находятся на уровне с энергией E_i:

$$\Gamma = \prod_i \Gamma_i = \prod_i n!/[n_i!(n-n_i)!], \qquad (14.4)$$

где $\prod$ – произведение:

$$\prod_{i=1}^{m} a_i = a_1 a_2 \ldots a_m. \qquad (14.5)$$

В (14.4) имеется в виду, что i пробегает значения, соответствующие всем доступным для частиц энергиям. Формула (14.4) решает задачу подсчета числа микросостояний для модели различимых между собой частиц, называемой моделью Максвелла – Больцмана.

Распределение Максвелла–Больцмана. Равновесное состояние определяется требованием наибольшей вероятности этого состояния, т.е. требованием максимума числа микросостояний Γ. Это число зависит от n_i. При вычислении удобнее оперировать не с Γ, а с $\ln\Gamma$:

$$\ln\Gamma = \sum_i \ln\Gamma_i = \sum_i \ln\{n!/[n_i!(n-n_i)!]\}. \tag{14.6}$$

Каждый из членов суммы зависит от n_i явно, а также неявно через n посредством равенства (14.2). Следует подчеркнуть, что неявно зависимость $\ln\Gamma$ от n_i содержится только в члене $\ln\Gamma_i$, поскольку числа микросостояний на различных уровнях энергии независимы между собой. Если числа n_i считать независимыми между собой, то условие экстремума примет вид

$$\delta\ln\Gamma = \sum_i \delta\ln\Gamma_i = -\sum_i \left(\frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial n_i} + \frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n_i}\right)\delta n_i \tag{14.7}$$

и из-за независимости δn_i свелось бы к уравнениям

$$\frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial n_i} + \frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n_i} = 0. \tag{14.8}$$

Однако в действительности n_i не являются независимыми, а связаны между собой равенствами (14.2) и (14.1), из которых следует, что

$$\delta n = \sum_i \delta n_i = 0, \tag{14.9}$$

$$\delta E = \sum_i [\partial E/\partial n_i]\,\delta n_i = \sum E_i\,\delta n_i = 0. \tag{14.10}$$

Поэтому равенства (14.7), (14.9) и (14.10) должны соблюдаться одновременно и n_i в каждом из них не могут рассматриваться как независимые величины. Умножим обе части равенств (14.9) и (14.10) соответственно на $-\alpha$ и $-\beta$ и сложим их с соответствующими членами равенства (14.8):

$$(\delta\ln\Gamma - \beta\delta E - \alpha\delta n) = \sum_i \left[\frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n} + \frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n_i} - \beta E_i - \alpha\right]\delta n_i = 0, \tag{14.11}$$

где $\partial n/\partial n_i = 1$ ввиду (14.2). В этом уравнении постоянные β и α взяли на себя зависимости величин n_i между собой, обусловленные равенствами (14.1) и (14.2), поэтому в (14.11) вариации δn_i можно считать независимыми. Следовательно, множители при δn_i должны быть равными нулю и условие экстремума записывается в виде

$$\frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n} + \frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n_i} - \beta E_i - \alpha = 0. \tag{14.12}$$

Изложенный метод нахождения экстремума называется *методом неопределенных множителей Лагранжа*.

Поскольку значения n_i очень большие, при вычислении $\ln\Gamma_i$ используется формула Стирлинга (5.13). Тогда

* В природе не существует различимых частиц, и поэтому расчет распределения для различимых частиц и полученное в результате этого расчета распределение Максвелла–Больцмана не относятся непосредственно к каким-либо реально существующим частицам. Тем не менее это распределение является основным распределением классической статистической физики и успешно применяется к реально существующим частицам. Чем это объясняется?

$$\frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n} + \frac{\partial\ln\Gamma_i}{\partial n_i} = \ln\frac{n}{n_i} \tag{14.13}$$

и, следовательно, (14.12) принимает вид

$$\ln(n/n_i) - \beta E_i - \alpha = 0. \tag{14.14}$$

Потенцируя, находим

$$n_i/n = e^{-\beta E_i - \alpha}. \tag{14.15}$$

Поскольку частицы независимы, отношение $n_i/n = \mathscr{P}_i$ является вероятностью, что частица обладает энергией E_i. На основании (14.15) эта вероятность равна

$$\mathscr{P}_i = Ae^{-\beta E_i}, \tag{14.16}$$

где $A = e^{-\alpha}$ – нормировочная постоянная. Подчеркнем, что эта формула относится к микроканонической системе.

Если энергии, которыми могут обладать частицы системы, составляют непрерывную совокупность значений, то необходимо использовать понятие плотности вероятности. Полная энергия частицы равна сумме ее кинетической энергии $E_к = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$, зависящей от скорости, и потенциальной энергии $E_п = E_п(x, y, z)$, зависящей от координат. На основании (14.16) можно заключить, что в элементе объема $dxdydzdv_x dv_y dv_z$ вблизи точки (x, y, z, v_x, v_y, v_z) число частиц равно

$$dn(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = Ae^{-\beta[E_к + E_п]}dxdydzdv_x dv_y dv_z. \tag{14.17}$$

Рассчитав по этой формуле среднюю кинетическую энергию частицы точно так же, как в § 7, найдем значение $\beta = 1/(kT)$, где T – абсолютная термодинамическая температура. Поэтому (14.17) принимает вид

$$dn(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = Ae^{[mv^2/2 + E_п]/(kT)}dxdydzdv_x dv_y dv_z. \tag{14.18}$$

Эта формула называется *распределением Максвелла–Больцмана*.

Координаты и скорости являются независимыми величинами. Поэтому, проинтегрировав (14.18) либо по скоростям, либо по координатам, получаем формулы

$$dn(x, y, z) = A_1 e^{-E_п(x, y, z)/(kT)}dxdydz, \tag{14.19}$$

$$dn(v_x, v_y, v_z) = A_2 e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)}dv_x dv_y dv_z, \tag{14.20}$$

где A_1 и A_2 – нормировочные постоянные. Формулы (14.19) и (14.20) выражают соответственно распределение Больцмана (11.7б) и распределение Максвелла (7.15).

Формально распределение Максвелла–Больцмана можно получить исходя из распределений Максвелла и Больцмана посредством их перемножения, поскольку координаты и скорости независимы. Однако при этом остается скрытой предпосылка осуществления этого распределения – различимость частиц.

Эта предпосылка с физической точки зрения ошибочна, потому что в природе нет различимых частиц и все реально существующие частицы описываются либо распределением Ферми–Дирака, либо распределением Бозе–Эйнштейна. Однако в наиболее часто встречающихся ситуациях классической физики распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна практически совпадают с распределением Максвелла–Больцмана, которое благодаря этому является основным распределением классической статистической физики.

15*. Распределение Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна

Комбинаторными методами выводятся распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна, анализируется их физическое содержание и предельный переход к распределению Максвелла – Больцмана.

Квантовые аспекты распределения. При выводе распределения Максвелла – Больцмана в § 14 предполагалось, что частицы обладают дискретным набором значений энергии. Однако это не означает, что предполагалось квантование энергии и речь шла о квантовом распределении частиц по энергиям. Допущение о дискретном спектре энергий в § 14 не имеет отношения к квантовой теории и было сделано лишь для упрощения вычислений и ясности рассуждений при выводе распределения Максвелла – Больцмана, которое является не квантовым, а классическим распределением.

Основным понятием квантовой теории, которое играет главную роль в анализе распределения частиц по энергиям, является не понятие о дискретных уровнях энергии, а понятие о квантовых состояниях.

Квантовое состояние характеризуется некоторым набором чисел, называемых *квантовыми*. Некоторые из квантовых чисел могут быть связаны с энергией частицы, а другие с энергией частицы не связаны. Имея одну и ту же энергию, частица может, вообще говоря, находиться в различных квантовых состояниях, потому что энергия является лишь одной из характеристик квантового состояния, но далеко не единственной. Различные энергии относятся к различным квантовым состояниям.

Частицы в соответствии с «правилами поведения» распределяются по квантовым состояниям, и в результате этого образуется распределение по энергиям. Различные «правила поведения» частиц описаны в § 14. Частицы неразличимы между собой.

Подсчет числа состояний в модели Ферми – Дирака. Для наглядности представим различные энергетические уровни в виде больших ящиков, а различные состояния в пределах одной и той же энергии – в виде маленьких ящиков внутри больших (рис. 27). Число больших ящиков равно числу уровней энергии, а число маленьких ящиков в большом i-м ящике равно g_i. Число маленьких ящиков в различных больших ящиках, вообще говоря, различно. В этой модели частицы представляются шарами, которые необходимо размещать по малым ящикам, причем в модели Бозе – Эйнштейна в каждый маленький ящик можно поместить любое число шаров, а в модели Ферми – Дирака – максимум один шар. Шары между собой неразличимы. Обозначим число шаров n и проведем расчет числа возможных размещений шаров для модели Ферми – Дирака.

В каждом из больших ящиков может находиться n_i частиц, причем $n_i \leqslant g_i$. Полное число частиц во всех

** «Конкуренция» между частицами при занятии состояний в статистике Ферми–Дирака чрезвычайно интенсивна, поскольку занятое какой-либо частицей состояние запрещено для других частиц. Можно в определенном смысле говорить, что частица, занимающая некоторое состояние, «отталкивает» от этого состояния другие частицы, как бы «удерживает» их на некотором удалении от этого состояния. «Конкуренция» между частицами ослабевает, когда число допустимых для них состояний много больше числа частиц.

ящиках равно $n = \sum n_i$. Прежде всего найдем число способов, сколькими n_i не различимых между собой предметов могут быть размещены по g_i местам. Эта задача была уже решена, и ответ дается формулой (5.4), которая для рассматриваемых величин принимает вид

$$\Gamma_i = g_i!/[n_i!(g_i - n_i)!]. \qquad (15.1)$$

В каждом из больших ящиков микросостояния независимы, и не играет роли, какие из n частиц находятся в каком-то ящике. Поэтому полное число состояний в совокупности всех больших ящиков равно произведению числа микросостояний в отдельных больших ящиках:

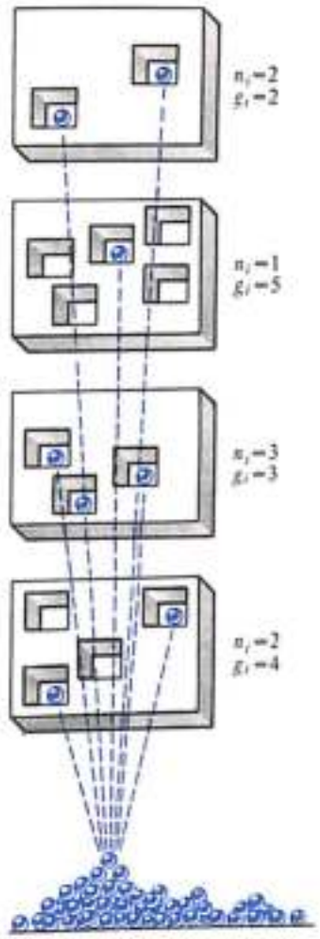
$$\Gamma = \prod_i \Gamma_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \qquad (15.2)$$

В (15.2) имеется в виду, что i в произведении учитывает все большие ящики. Формула (15.2) решает задачу подсчета числа микросостояний для модели Ферми – Дирака.

Распределение Ферми – Дирака. Равновесное состояние, являющееся наиболее вероятным состоянием, определяется требованием максимума числа состояний Г. Экстремум находится методом неопределенных множителей Лагранжа (см. § 14). Различие состоит лишь в том, что теперь число микросостояний (15.2) зависит от n_i только явно, а неявная зависимость посредством общего числа частиц n отсутствует. Вместо (14.11) получаем равенство

$$\delta \ln \Gamma - \beta \delta E - \alpha \delta n = \sum_i \left(\frac{\partial \ln \Gamma_i}{\partial n_i} - \beta E_i - \alpha \right) \delta n_i = 0, \qquad (15.3)$$

в котором Γ_i определяется формулой



27

Модель распределения частиц по квантовым состояниям

(15.1). С помощью приближения Стирлинга получаем

$$\frac{\partial \ln \Gamma_i}{\partial n_i} = \ln\left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) \qquad (15.4)$$

и, следовательно, с учетом независимости вариаций δn_i в (15.3) имеем

$$\ln\left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) - \beta E_i - \alpha = 0. \qquad (15.5)$$

Потенцируя, находим

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) + 1}, \qquad (15.6)$$

где n_i/g_i – число частиц, приходящихся на одно квантовое состояние с энергией E_i. Формула (15.6) называется *распределением Ферми – Дирака*.

Предельный переход к распределению Максвелла – Больцмана. При очень малых значениях n_i/g_i экспоненциальный член в знаменателе правой части (15.6) должен быть значительно больше единицы. Поэтому единицей в знаменателе можно пренебречь и записать распределение в виде

$$n_i = A g_i e^{-\beta E_i}, \qquad (15.7)$$

где $A = e^{-\alpha}$. Если в (15.7) перейти к непрерывному спектру энергий, то получится экспоненциальное распределение (14.18) классической статистики Максвелла – Больцмана. Тем самым доказано, что

формулы статистики Ферми – Дирака переходят в формулы статистики Максвелла – Больцмана, когда среднее число частиц, приходящихся на одно квантовое состояние, мало.

Определение параметра β. Предельный переход можно использовать для выяснения смысла параметра β. Так как в (15.7) нам известно, что $\beta = 1/(kT)$, то и в (15.6) этот параметр имеет то же значение. Смысл параметра β можно выяснить также непосредственно в рамках (15.6), не обращаясь к предельному переходу. Для этого, найдя выражение для энтропии [см. (28.42)] и сравнивая его с выражением энтропии при постоянном объеме $dS = dU/T$, получают $\beta = 1/(kT)$. Здесь нет необходимости приводить этот вывод.

Определение параметра α. Параметр α определяется нормировкой на полное число частиц, выражающей условие сохранения числа частиц:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i \frac{g_i}{\exp[\alpha + \beta\varepsilon_i] + 1}. \qquad (15.8)$$

Подсчет числа состояний в распределении Бозе – Эйнштейна. В модели Бозе – Эйнштейна в каждом квантовом состоянии может находиться произвольное число неразличимых между собой частиц. Как и при выводе распределения Ферми – Дирака, используем модель больших и малых ящиков и шаров (рис. 27).

Сначала допустим, что все малые ящики g_i и шары n_i представляют между собой в совокупности $n_i + g_i$ различимых между собой предметов. Распределение шаров n_i по малым ящикам g_i будем производить следующим образом. Берем некоторое конкретное распределение $n_i + g_i$ предметов. В ящик g_i помещаем все шары n_i, которые в этом распределении расположены между ним и следующим за ним ящиком. В последний в данном распределении ящик помещаем все шары, которые расположены после него, плюс все шары, которые в начале этого распределения расположены перед первым ящиком. Ясно, что таким способом мы все шары n_i поместим в ящики g_i, а перебрав всевозможные распределения, осуществим всевозможные способы распределения шаров n_i по ящикам g_i, считая шары и ящики различимыми предметами и принимая, что порядок следования предметов существен. Число таких распределений в соответствии с (5.2) равно $(n_i + g_i)!$ В действительности шары неразличимы между собой, а порядок ящиков, в котором они встречаются в распределении, несущественен. При этом условии общее число Γ_i различных распределений n_i предметов (шаров) по g_i ящикам выражается формулой (5.4), которая принимает вид

$$\Gamma_i = (n_i + g_i)!/(n_i!\, g_i!). \qquad (15.9)$$

Общее число микросостояний равно

$$\Gamma = \prod_i \Gamma_i = \prod_i (n_i + g_i)!/(n_i!\, g_i!). \qquad (15.10)$$

Распределение Бозе – Эйнштейна. Все дальнейшие рассуждения и вычисления полностью аналогичны тем, которые встречались при выводах распределений Максвелла – Больцмана и Ферми – Дирака. Вместо формул (15.5) и (15.6) находим

$$\ln(g_i/n_i + 1) - \beta E_i - \alpha = 0. \qquad (15.11)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) - 1}. \qquad (15.12)$$

Эта формула называется *распределением Бозе – Эйнштейна*.

Так же как и в случае распределения Ферми – Дирака, эта формула переходит в распределение Максвелла – Больцмана (15.7) в случае, когда среднее число частиц, приходящихся на одно квантовое состояние, достаточно мало.

** В статистике Бозе–Эйнштейна такая конкуренция отсутствует: частица может занять некоторое состояние независимо от того, занято ли оно другими частицами или свободно. Ясно, что если «конкуренция» в статистике Ферми–Дирака ослабевает, то ее результаты должны приближаться к результатам статистики Бозе–Эйнштейна. Это наблюдается при малом среднем числе частиц, приходящихся на одно квантовое состояние. В этом случае распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна совпадают и сводятся к распределению Максвелла-Больцмана.

16*. Электронный газ

Описываются основные свойства электронного газа. Анализируются свойства электронного газа в различных условиях на основе распределения Ферми – Дирака. Вычисляются энергия Ферми и характеристическая температура. Обсуждаются внутренняя энергия электронного газа и обусловленная ею теплоемкость.

Свободные электроны в металлах. Электропроводность металлов обусловлена наличием в них «свободных» электронов, т.е. электронов, не связанных с конкретным атомом. Эти электроны как бы обобществлены и принадлежат всем атомам металла. Поэтому нельзя сказать, что эти электроны свободны в том же смысле, что и частицы в идеальном газе или молекулы в не очень плотных газах. Электроны взаимодействуют с совокупностью всех атомов, хотя и очень слабо. Энергетические уровни электронов расположены очень близко друг к другу ввиду большого числа атомов, с которыми они взаимодействуют, и большой области пространства, в которой они движутся (это весь объем металла). Их импульсы в каждой точке пространства также могут иметь всевозможные направления. В связи с этим их движение напоминает движение молекул в газе и совокупность таких электронов называется электронным газом. Их заряд в среднем компенсируется противоположным зарядом атомов металла, электроны которых образуют электронный газ. Металл в целом электрически нейтрален.

Определение параметра α **для электронного газа.** Для вычисления (15.8) учтем, что объем элементарной ячейки фазового объема, в котором может находиться лишь одна частица, равен $(2\pi h)^3$. Поэтому число квантовых состояний в элементе фазового

объема $\Delta p_{xi}\Delta p_{yi}\Delta p_{zi}\Delta x_i\Delta y_i\Delta z_i$ равно

$$g_i = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3}\Delta p_{xi}\Delta p_{yi}\Delta p_{zi}\Delta x_i\Delta y_i\Delta z_i, \qquad (16.1)$$

где g учитывает внутренние степени свободы частицы. Электрон обладает спином, который может принимать два значения. Поэтому для электронов $g=2$. Однако для общности получаемых формул сохраним в вычислениях g без спецификации ее числового значения.

Подставляя (16.1) в (15.8), находим

$$n = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3}\sum_i \frac{\Delta p_{xi}\Delta p_{yi}\Delta p_{zi}\Delta x_i\Delta y_i\Delta z_i}{\exp(\alpha+\beta E_i)+1}. \qquad (16.2)$$

Учитывая малость элементарной ячейки фазового объема и принимая во внимание, что энергия свободного электрона выражается через его импульс формулой $E_i = p_i^2/(2m_e)$, перейдем в (16.2) от суммирования к интегрированию:

$$n = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3}\times$$

$$\times \int_V \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{\exp\left[\alpha+\beta p^2/(2m_e)\right]+1}, \qquad (16.3)$$

где V – объем, занимаемый газом. Интегрирование по пространственным переменным дает значение объема V, а при интегрировании по импульсам можно перейти к сферическим координатам в импульсном пространстве. Учитывая сферическую симметрию, можно положить $\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z = 4\pi p^2\mathrm{d}p$. В результате вместо (16.3) получаем

$$n = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{p^2\mathrm{d}p}{\exp\left[\alpha+p^2/(2m_e kT)\right]+1}, \qquad (16.4)$$

где $\beta = 1/(kT)$. Произведя в (16.4) замену переменных $\xi = p^2/(2m_e kT)$, получим

$$n = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3}\frac{(2m_e kT)^{3/2}}{2}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\xi}\,\mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^{\alpha+\xi}+1}. \qquad (16.5)$$

С помощью обозначения

$$F_{(+)}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\xi}\,\mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^{\alpha+\xi}+1} \qquad (16.6)$$

выражение (27.5) запишем в виде

$$n = gV\left[m_e kT/(2\pi\hbar^2)\right]^{3/2}F_{(+)}(\alpha). \qquad (16.7)$$

Интеграл $F_{(+)}(\alpha)$ называется *интегралом Ферми индекса* $^1/_2$. Этот интеграл не вычисляется аналитически, однако может быть получено представление в виде ряда. Не вдаваясь в технику математических расчетов, приведем лишь результат. Для отрицательных значений α, т.е. при $-\alpha > 0$, с учетом главного члена разложения в первом приближении получается формула

$$F_{(+)}(\alpha) = 4(-\alpha)^{3/2}/(3\sqrt{\pi}), \qquad (16.8)$$

поэтому (16.7) принимает вид

$$n = \frac{4gV}{3\sqrt{\pi}}\left(-\frac{m_e kT\alpha}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \qquad (16.9)$$

Так, α выражают через другие величины, входящие в (16.9):

$$\alpha = -\frac{2\pi\hbar^2}{m_e kT}\left(\frac{3n\sqrt{\pi}}{4gV}\right)^{2/3}, \qquad (16.10)$$

где m_e – масса электрона.

Число свободных электронов, приходящихся на один атом в металле, различно, но обычно близко к одному электрону на атом. Поэтому можно считать, что число свободных электронов равно числу атомов. Если ρ – плотность металла, а m_a – масса атома, то $n = \rho V/m_a$ и, следовательно, (16.10) принимает вид

$$\boxed{\alpha = -\frac{2\pi\hbar^2}{m_e kT}\left(\frac{3\rho\sqrt{\pi}}{4gm_a}\right)^{2/3}}. \qquad (16.11)$$

Оценим числовое значение α. Например, для меди $\rho = 8{,}8\cdot10^3$ кг/м^3, $m_a = (M/N_A) = 0{,}063/(6{,}02\cdot10^{23})$ кг, где M – молярная масса. Подставляя эти значения при $T = 300$ К в (16.11), находим $\alpha = -271$. Это означает, что $\exp\left[\alpha+\varepsilon/(kT)\right]$ в знаменателе распределения Ферми – Дирака весьма мала вплоть до очень больших энергий электрона. В данном случае вплоть до энергии $\varepsilon \approx 265kT$ имеем $\mathrm{e}^{\alpha+\varepsilon/(kT)} \geqslant \mathrm{e}^{-6}$, т.е. экспоненциальным слагаемым в знаменателе распределения можно пренебречь. Поскольку $kT = 1{,}38\cdot10^{-23}\cdot300$ Дж $= 2{,}59\cdot10^{-2}$ эВ при $T = 300$ К, этим слагаемым можно пренебрегать вплоть до энергии электронов около 6,86 эВ. Эта энергия весьма значительна, и в металле лишь очень немногие свободные электроны могут иметь такую энергию или превосходить ее. Поэтому для подавляющего числа электронов экспоненциальный член в знаменателе распределения Ферми – Дирака можно положить равным нулю.

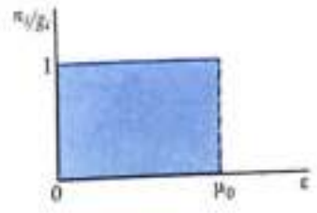
Анализ распределения Ферми – Дирака. Введем новую величину μ, которая с α связана соотношением

$$\mu = -\alpha kT. \qquad (16.12)$$

Тогда распределение (15.6) может быть записано в виде

$$\boxed{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\exp\left[(E_i-\mu)/(kT)\right]+1}}. \qquad (16.13)$$

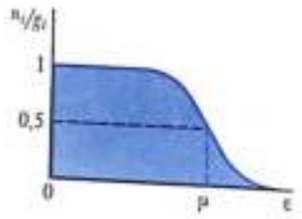
При $E_i < \mu$, $T \to 0$ К имеем $\exp\left[(E_i-\mu)/(kT)\right] \to 0$ и, следовательно, $(n_i/g_i) \to 1$, т.е. в каждом квантовом состоянии с энергией, меньшей μ, находится по частице. При $E_i > \mu$, $T \to 0$ К имеем $\exp\left[(E_i-\mu)/(kT)\right] \to \infty$ и, следовательно, $(n_i/g_i) \to 0$, т.е. квантовые состояния с энергией $E > \mu$ свободны (в этих состояниях нет ни одной частицы). Вид распределения Ферми – Дирака для $T = 0$ К показан на рис. 28. Такое распределение обусловливается необходимостью соблюдения двух требований. Во-первых, полная энергия должна быть минимальна и, во-вторых, должен соблюдаться принцип Паули.



28

Распределение Ферми – Дирака при $T \to 0$ К

Поэтому электроны начинают заполнять квантовые состояния с самого нижнего энергетического уровня, последовательно занимая квантовые состояния, причем каждое из них лишь одним электроном. После того как все электроны оказываются исчерпанными, заполнение прекращается. Последний электрон занимает уровень с максимальной энергией. Этот уровень называется уровнем Ферми, а энергия уровня – энергией Ферми. Однако такое наглядное определение имеет смысл лишь в применении к свободным электронам в металле. В общем случае такое определение не точно. Например, в диэлектрике энергия Ферми приходится примерно на середину запрещенной зоны и заведомо нет электронов, которые обла-



29

Распределение Ферми–Дирака при $0\ \text{К} < T \ll T_F$

дают такой энергией. Поэтому более общее определение гласит:

энергией Ферми называется такая энергия, при которой распределение Ферми–Дирака (16.13) принимает значение 1/2. Из (16.13) видно, что μ является энергией Ферми.

При $T > 0$ К распределение Ферми–Дирака размывается в окрестности уровня Ферми (рис. 29). Область размывания энергий электронов вблизи уровня Ферми имеет порядок kT.

Энергия Ферми. В соответствии с (16.12) определение энергии Ферми сводится к определению параметра α. В первом приближении она равна $\mu_0 = -\alpha kT$, где α задается выражением (16.10) при $g = 2$:

$$\mu_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3n}{\pi V}\right)^{2/3}. \qquad (16.14)$$

** В металлах энергия Ферми имеет наглядное истолкование как максимальная энергия электронов при температуре 0 К. В диэлектриках и полупроводниках энергия Ферми приходится на запрещенную зону, и поэтому ею в принципе не может обладать какой-либо электрон. Энергия Ферми определяется как то значение энергии, при котором распределение Ферми–Дирака равно половине. Это определение справедливо и для металлов.

т.е. не зависит от температуры. Однако, как это видно из общего определения α, энергия Ферми зависит от температуры. Эта зависимость содержится в членах разложения α, которые следуют после учтенного члена (16.10). Расчет приводит к формуле

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right) + \dots\right]. \qquad (16.15)$$

Характеристическая температура. Зависимость энергии Ферми от температуры становится существенной, когда второй член в скобках в правой части (16.15) приближается к единице, т.е. при температуре

$$T_F = \mu_0/k, \qquad (16.16)$$

которая называется *характеристической температурой или температурой Ферми*. С учетом (16.14) формула (16.16) может быть представлена в виде

$$T_F = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_e k}\left(\frac{3n}{\pi V}\right)^{2/3}. \qquad (16.17)$$

Оценим порядок этой температуры, например, для меди. Поскольку значение α для меди уже было вычислено при $T = 300$ К в связи с (16.11), для T_F по формуле (16.17) находим $T_F = 8{,}13 \cdot 10^4$ К. Это значение много больше температуры плавления меди. Характеристические температуры всех остальных металлов также имеют порядок 10^4, а температуры их плавления – порядок 10^3. Поэтому для подавляющего большинства металлов в твердом состоянии соблюдается условие $T \ll T_F$ и в качестве энергии Ферми в них можно взять μ_0, а распределение электронного газа

в них очень мало отличается от распределения Ферми–Дирака при 0 К. Такой газ называется *сильно вырожденным ферми-газом*. Температура Ферми является характерной температурой вырождения газа и поэтому называется также *характеристической*.

Распределение импульсов электронов. С учетом (16.13) и (16.4) число dn электронов, импульсы которых заключены между p и $p + dp$, равно

$$dn_p = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{p^2 dp}{\exp[(E-\mu)/(kT)] + 1}. \qquad (16.18)$$

В случае вырождения экспоненциальный член в знаменателе можно положить равным нулю.

Распределение электронов по скоростям. Положив в (16.18) $p = mv$, найдем

$$dn_v = \frac{m_e^3 V}{\pi^2\hbar^3}\,\frac{v^2 dv}{\exp[(E-\mu)/(kT)] + 1},$$

$$E = \frac{m_e v^2}{2}. \qquad (16.19)$$

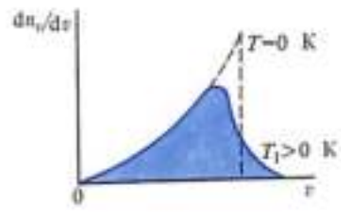
Распределение электронов по скоростям изображено на рис. 30. При $T = 0$ К отсутствуют электроны со скоростями, большими тех, которые соответствуют энергии Ферми.

Распределение электронов по энергиям. Переходя в (16.18) от переменной p к переменной $E = p^2/(2m_e)$, получаем формулу распределения электронов по энергиям:

$$dn_E = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{E^{1/2}dE}{\exp[\beta(E-\mu)] + 1},$$

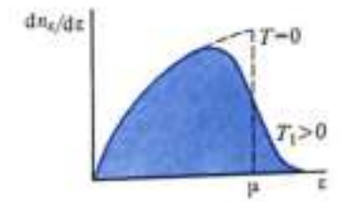
$$\beta = \frac{1}{kT}. \qquad (16.20)$$

Вид этого распределения показан на рис. 31.



30

Распределение электронов по скоростям при $T > 0$ и $T = 0$



31

Распределение электронов по энергиям при $T_1 > 0$

Средняя энергия электронов. При $T = 0$ К средняя энергия

$$\langle E\rangle = \frac{\int_0^{\mu_0} E\,dn_E}{\int_0^{\mu_0} dn_E} = \frac{3}{5}\mu_0, \qquad (16.21)$$

где учтено, что при $T = 0$ К в распределении присутствуют только электроны с энергиями $\varepsilon < \mu_0$ и, следовательно, интегрирование сводится к пределам (0, μ_0). Кроме того, принято во внимание, что в этом случае знаменатель в (16.20) равен единице и распределение по энергиям принимает вид

$$dn_E = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}dE. \qquad (16.22)$$

При отличной от нуля температуре для определения $\langle E\rangle$ необходимо

пользоваться (16.20) со значением μ, даваемым выражением (16.15). Вычисления приводят к следующему результату:

$$\langle E\rangle = \frac{3}{5}\mu_0\left[1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2+\dots\right]. \quad (16.23)$$

Внутренняя энергия и теплоемкость. На основании (16.23) внутренняя энергия U электронного газа

$$U = n\langle E\rangle = \frac{3}{5}n\mu_0 + \frac{1}{4}\frac{\pi^2k^2n}{\mu_0}T^2, \quad (16.24)$$

где n – общее число электронов в металле. Если оно равно постоянной Авогадро N_A, то U есть внутренняя энергия моля электронов. Молярная теплоемкость C_V при постоянном объеме на основании (16.24) равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu_0}kN_A = \frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\mu_0}R. \quad (16.25)$$

По закону Дюлонга и Пти, $C_V = 3R$, что неизмеримо больше (16.25), поскольку в нормальных условиях всегда $kT \ll \mu_0$. Это означает, что теплоемкость металлов за счет электронов пренебрежимо мала.

Физически это обстоятельство обусловливается тем, что при обычной температуре в тепловом движении принимает участие лишь небольшая часть общего числа электронов, а именно лишь электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми. Таким образом, вырожденный электронный газ не ведет себя аналогично обычному газу и, в частности, его вклад в теплоемкость нельзя рассчитывать простым применением к нему теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Утверждение о несущественности электронной теплоемкости справедливо лишь для высоких температур. При достаточно низкой температуре электронная теплоемкость превосходит теплоемкость, обусловленную колебаниями атомов решетки твердого тела, поскольку последняя уменьшается $\sim T^3$ и при очень низких температурах становится пренебрежимо малой (см. § 46).

Пример 16.1. Найти число свободных электронов в объеме 10 см^3 меди и число электронов, энергии которых заключены между 7,01 и 7,011 эВ при $T = 300$ К.

Концентрация свободных электронов в меди плотностью ρ равна $\rho/m_a = 8{,}9\cdot10^3\cdot6{,}02\cdot10^{23}/0{,}0636$ м$^{-3}$ = $= 8{,}4\cdot10^{28}$ м$^{-3}$. В объеме 10 см^3 имеется $8{,}4\cdot10^{28}\cdot10^{-5} = 8{,}4\cdot10^{23}$ электронов. Энергия Ферми равна $\mu_0 = \alpha kT = 271\cdot1{,}38\cdot10^{-23}\cdot300$ Дж $= 7{,}01$ эВ. Таким образом, требуется найти число электронов в области, где распределение Ферми очень быстро изменяется и необходимо соблюдать осторожность при вычислениях. Обратим внимание, что $kT = 1{,}38\cdot10^{-23}\times$ $\times$ 300 Дж $= 4{,}14\cdot10^{-21}$ Дж $= 2{,}59\times$ $\times\,10^{-2}$ эВ. Это означает, что на интервале 0,01 эВ от энергии Ферми экспоненциальный член изменяется от 1 до $\exp(1/2{,}59) = 0{,}68$, что не позволяет для таких или бо́льших интервалов заменять дифференциал конечной величиной $dE = 0{,}01$ эВ. В этом случае наобходимо более точно вычислить интеграл. Однако на интервале 0,001 эВ экспонента изменяется незначительно и при вычислении можно заменить дифференциал конечной величиной $dE = 0{,}001$ эВ. Тогда, по формуле (16.20),

$$dn_E = \frac{10^{-5}(2\cdot9{,}1\cdot10^{-31})^{3/2}\times}{2\cdot(3{,}14)^2\times} \rightarrow$$

$$\frac{\times\,(7{,}01\cdot1{,}6\cdot10^{-19})^{1/2}0{,}001\cdot1{,}6\cdot10^{-19}}{\times\,(1{,}05\cdot10^{-34})^3[\exp 0+1]} =$$

$$= 9\cdot10^{20}.$$

Если $E \ll \mu_0$, то экспоненту в знаменателе можно положить равной нулю, а при $E \gg \mu_0$ – пренебречь единицей по сравнению с экспонентой.

Пример 16.2. Найти максимальную скорость свободных электронов при $T = 0$ К в меди.

При $T = 0$ К газ является полностью вырожденным и поэтому заполнены все состояния с энергиями от нуля до энергии Ферми. Максимальная скорость $v_{макс}$ связана в этом случае с μ_0 соотношением $m_e v_{макс}^2 = 2\mu_0$, т. е. $v_{макс} = (2\mu_0/m_e)^{1/2}$. Из (16.19) находим

$$n = \int_{v=0}^{v=v_{макс}} dn_V = \frac{m_e^3V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{v_{макс}} v^2dv =$$

$$= \frac{m_e^3Vv_{макс}^3}{3\pi^2\hbar^3}, \quad (16.26)$$

где n – полное число свободных электронов в объеме V. Тогда

$$v_{макс} = \frac{\hbar\pi^{2/3}}{m_e}\left(\frac{3n}{V}\right)^{1/3} = \frac{\hbar(3\pi^2)^{1/3}}{m_e}\left(\frac{n}{V}\right)^{1/3} \quad (16.27)$$

Для меди

$$\frac{n}{V} = \frac{\rho}{m_a} = \frac{\rho N_A}{M} =$$

$$= \frac{8{,}9\cdot10^3\cdot6{,}02\cdot10^{23}}{0{,}0636}\ \text{м}^{-3} =$$

$$= 8{,}4\cdot10^{28}\ \text{м}^{-3},$$

поэтому

$$v_{макс} = \frac{1{,}05\cdot10^{-34}\cdot(3\cdot3{,}14\cdot3{,}14)^{1/3}}{9{,}11\cdot10^{-31}}\times$$

$$\times\,(8{,}4\cdot10^{28})^{1/3}\ \text{м/с} = 157\cdot10^4\ \text{м/с} =$$

$$= 1570\ \text{км/с}. \quad (16.28)$$

При интерпретации этого результата надо иметь в виду, что строго говоря, масса свободных электронов в металле не равна массе свободных электронов в вакууме. В более точной теории в качестве массы свободных электронов в металлах необходимо брать их эффективную массу, которая может существенно отличаться от массы покоя электрона. В (16.28) это отличие не принято во внимание.

* Какие обстоятельства позволяют представить свободные электроны в металле как свободный газ?
Как зависит энергия Ферми от всестороннего давления?
Каков порядок величины характеристической температуры для большинства металлов и какие это имеет следствия?
При каких условиях электронная теплоемкость металлов существенна?

17.* Фотонный газ

В распределении Бозе–Эйнштейна учтено непостоянство числа фотонов. Выводятся формула Планка и следующие из нее законы Стефана–Больцмана и закон смещения Вина. Обсуждаются основные характеристики излучения черного тела.

Излучение черного тела. Излучением черного тела называется равновесное излучение, которое устанавливается в замкнутой полости, стенки которой поддерживаются при определенной температуре. Находящееся в полости излучение является совокупностью фотонов, энергия E_i и импульс p_i которых выражаются формулами

$$E_i = \hbar\omega_i, \quad p_i = \hbar\omega_i/c. \quad (17.1)$$

Совокупность находящихся в полости фотонов называется фотонным газом, поскольку фотоны могут в такой картине рассматриваться части-

цами, движущимися без столкновения друг с другом. Спин фотонов равен единице, и поэтому фотоны подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна.

Распределение фотонов. Фотоны в полости беспрерывно порождаются и уничтожаются. Поэтому при выводе распределения фотонов по энергиям нет ограничения в виде постоянства числа фотонов. Общее число микросостояний фотонов дается, конечно, формулой (15.10), однако при нахождении экстремума условие постоянства частиц $\sum \delta n_i = 0$ отсутствует и поэтому в уравнении (15.11) член с α также отсутствует.

В результате в выражении (15.12) для распределения фотонов по энергиям $\alpha = 0$ и оно для фотонов принимает вид

$$\langle n(E_i)\rangle = \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\beta E_i) - 1}. \qquad (17.2)$$

Распределение фотонов по частотам. Учет числа фотонов в фазовом объеме и все рассуждения и расчеты аналогичны тем, которые были подробно рассмотрены в случае электронного газа для распределения Ферми–Дирака, надо лишь вместо распределения (15.12) использовать (17.2). В результате вместо формулы (16.2) для числа dn_p фотонов, импульсы которых заключены в интервале $(p, p + dp)$, получаем

$$dn_p = \frac{1}{\exp(\beta E) - 1}\,\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\,V \cdot 4\pi p^2 dp, \qquad (17.3)$$

где $E = cp$, множитель 2 в числителе учитывает две возможные поперечные поляризации фотона. Напомним, что в случае электронов этот множитель учитывал две возможные ориентации спина электрона.

Переходя в (17.3) от импульса p к частоте $\omega = pc/\hbar$, получаем

$$dn_\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}\,\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}\,d\omega. \qquad (17.4)$$

Формула Планка. Энергия каждого фотона равна $\hbar\omega$, и поэтому спектральная плотность энергии излучения имеет вид

$$\boxed{w_\omega = \frac{\hbar\omega}{V}\,\frac{dn_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\,\frac{1}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1}.} \qquad (17.5)$$

–формула Планка. Ее открытие Планком и попытки интерпретации положили начало выработке квантовых представлений, приведших впоследствии к созданию квантовой механики.

Закон Стефана–Больцмана. Полная плотность энергии излучения равна

$$w = \int_0^\infty w_\omega d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1} =$$

$$= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{\exp\xi - 1}. \qquad (17.6)$$

Учитывая, что $\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{\exp\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15}$, представим плотность энергии излучения в виде

$$\boxed{w = aT^4,} \qquad (17.7a)$$

где

$$a = k^4\pi^2/(15c^3\hbar) = 7{,}56 \times$$

$$\times\, 10^{-16}\ \text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-4}. \qquad (17.7б)$$

Однако вместо плотности равновесного излучения удобнее пользоваться понятием энергетической светимости.

Энергетическая светимость характеризует плотность потока излучения с поверхности по всем направлениям (в пространственный угол 2π). Она равна потоку, отнесенному к площади поверхности.

С плотностью энергии излучения эта величина связана соотношением

$$\boxed{M = cw/4 = \sigma T^4,} \qquad (17.8a)$$

где

$$\sigma = ca/4 = 5{,}67032\cdot 10^{-8}\ \text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-4}.$$

Формула (17.8а) называется *законом Стефана–Больцмана*, а σ – *постоянной Стефана–Больцмана*.

Закон смещения Вина. Максимум спектральной плотности излучения может быть найден из (17.5). Положение максимума зависит от шкалы, для которой он определяется. Для вычисления по шкале длин волн необходимо перейти к длинам волн $\lambda = 2\pi c/\omega$ с учетом того, что

$$w_\omega d\omega = -w_\lambda 2\pi c d\lambda/\lambda^2. \qquad (17.9)$$

Поэтому распределение плотности энергии излучения по длинам волн имеет вид

$$w_\lambda \sim \frac{1}{\lambda^5}\,\frac{1}{\exp[2\pi c\hbar/(kT\lambda)] - 1}, \qquad (17.10)$$

где отброшены несущественные для дальнейших вычислений постоянные сомножители. Максимум плотности излучения находим из условия экстремума

$$dw_\lambda/d\lambda = 0, \qquad (17.11)$$

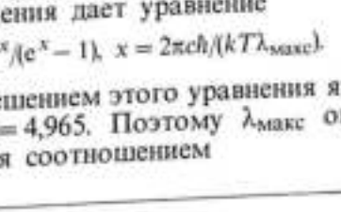
которое для определения длины волны $\lambda_{\text{макс}}$ при максимуме плотности излучения дает уравнение

$$5 = xe^x/(e^x - 1),\ x = 2\pi c\hbar/(kT\lambda_{\text{макс}}). \qquad (17.12)$$

Решением этого уравнения является $x = 4{,}965$. Поэтому $\lambda_{\text{макс}}$ определяется соотношением

$$\boxed{\lambda_{\max} T = 2\pi\hbar c/(kx) = 0{,}0029\ \text{м}\cdot\text{К},} \qquad (17.13)$$

называемым *законом смещения Вина*. С увеличением температуры черного тела максимум плотности излучения в его спектре смещается на более короткие длины волн, т.е. на большие частоты. Спектр излучения черного тела показан на рис. 32.



32 Спектр излучения черного тела


Планк Макс (1858–1947) немецкий физик, основоположник квантовой теории. Ввел (1900) квант действия и, исходя из идеи квантов, вывел закон излучения, названный его именем

** **Закон смещения Вина сформулирован для распределения плотности излучения черного тела по шкале длин волн. Рассчитанный по плотности излучения в шкале частот максимум плотности энергии излучения приходится на другую длину волны. Закон Стефана-Больцмана сформулирован не относительно плотности излучения, а относительно энергетической светимости поверхности черного тела.**

Пример 17.1. Найти число фотонов, излучаемых в интервале частот от ω_1 до ω_2 при температуре T с поверхности площадью S.

В соответствии с (17.8) и (17.5) можно выразить искомое число фотонов в виде

$$dn = \frac{c}{4}\int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{w_\omega}{\hbar\omega}\,d\omega =$$

$$= \frac{1}{4\pi^2c^2}\int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)]-1}.$$

Если речь идет о видимой области спектра, то формула иногда упрощается. Для середины видимой области спектра $\hbar\omega \approx 2$ эВ. При $T = 6000$ К имеем $kT = 1{,}38\cdot10^{-23} \times 10^3\cdot 6$ Дж $= 8{,}28\cdot10^{-20}$ Дж $= 0{,}518$ эВ; $\hbar\omega/(kT) = 3{,}45$; $\exp[\hbar\omega/(kT)] \approx 31{,}5$, и поэтому в знаменателе можно пренебречь единицей. При $T = 6000$ К формула упрощается, если интервал частот попадает на видимую часть спектра, и тогда

$$n = \frac{1}{4\pi^2c^2}\int_{\omega_1}^{\omega_2} \exp[-\hbar\omega/(kT)]\,\omega^2 d\omega.$$

Этот интеграл легко берется по частям. Вообще полезно всегда, когда встречается не простой интеграл, прежде чем пытаться его вычислить в общем виде, оценить числовое значение различных членов подынтегрального выражения. Результат этой оценки может значительно упростить вычисления или свести аналитически не выражаемый интеграл к сравнительно легко обозримому аналитическому выражению.

Пример 17.2. Измерения спектра излучения черного тела позволяют определить постоянную Больцмана k и постоянную Планка $\hbar$. Для мощности излучения абсолютно черного тела в полупространство с поверхности площадью $S = 1$ м^2 в эксперименте получено значение $M = 904{,}48$ кВт при $T = 2000$ К. Максимум спектральной плотности излучения при этом пришелся на $\lambda_{макс} = 1{,}451 \times 10^{-6}$ м. Найти значения постоянных k и $\hbar$.

Имеем два уравнения (17.13) и (17.8) с учетом (17.7) для двух неизвестных k и $\hbar$. Запишем эти уравнения в следующем виде:

$$k = \frac{2\pi ch}{4{,}965\lambda_{макс}T}, \qquad (17.14)$$

$$k^4 = \frac{60c^2M\hbar^3}{\pi^2T^4}. \qquad (17.15)$$

Решение этих уравнений элементарно:

$$k = \frac{(4{,}965)^3\cdot 15}{4\pi^5c}\,\frac{\lambda_{макс}^3 M}{T}, \qquad (17.16)$$

$$\hbar = \frac{(4{,}965)^4\cdot 15^4}{4\pi^6c^2}\lambda_{макс}^4 M. \qquad (17.17)$$

Отсюда при значениях, полученных в эксперименте, находим

$k =$

$$= \frac{(4{,}965)^3\cdot 15\cdot(1{,}451\cdot10^{-6})^3\cdot 904{,}48\cdot10^3}{2\cdot(3{,}1416)^5\cdot(3\cdot10^8)\cdot10^3}\ \text{Дж/К} =$$

$$= 1{,}38\cdot10^{-23}\ \text{Дж/К};$$

$\hbar =$

$$= \frac{(4{,}965)^4\cdot 15\cdot(1{,}451\cdot10^{-6})^4\cdot 904{,}48\cdot10^3}{4\cdot(3{,}1416)^6\cdot(3\cdot10^8)^2}\ \text{Дж}\cdot\text{с} =$$

$$= 1{,}055\cdot10^{-34}\ \text{Дж}\cdot\text{с}.$$

18.* Канонический ансамбль. Распределение Гиббса

Рассматриваются особенности канонического ансамбля по сравнению с микроканоническим. Выводится распределение Гиббса. Отмечается роль статистической суммы в теории и дается пример вычисления средних с помощью статистической суммы. Дается вывод распределений Максвелла и Больцмана исходя из распределения Гиббса. Доказывается теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Скоростные и энергетические микросостояния. До сих пор рассматривался микроканонический ансамбль, когда можно было избежать анализа микросостояний частиц по скоростям, поскольку в равновесии число микросостояний частиц по скоростям, очевидно, одинаково и равно максимальному числу микросостояний, совместимых с условием постоянства полной энергии. Основными положениями, которые позволили изучить свойства микроканонического ансамбля, были эргодическая гипотеза и постулат равновероятности.

Теперь необходимо изучить распределение микросостояний частиц по скоростям. Заметим какую-либо частицу и будем изучать ее скорость как в одной из систем ансамбля в различные моменты времени, так и в различных системах ансамбля в один и тот же момент времени. Изучение скорости частиц дает также полную информацию о ее кинетической энергии. Совершенно очевидно, что скорость и кинетическая энергия частицы меняются в результате столкновений с другими частицами. Таким образом, частица в разных системах ансамбля находится в различных состояниях по скорости и энергии. Если же следить за ней в одной из систем, то с течением времени ее микросостояние по скорости и энергии будет изменяться. Задача заключается в том, чтобы определить эти скоростные и энергетические микросостояния.

Определение канонического ансамбля. Рассмотрим скоростные и энергетические микросостояния частицы, которые представляют изучаемую в данном случае систему. Но эта система теперь не замкнута, поскольку она обменивается энергией с другими частицами, составляющими вместе с ней замкнутую систему. Совокупность замкнутых систем составляет *микроканонический ансамбль*. Совокупность соответствующих незамкнутых систем называется *каноническим ансамблем*. Таким образом, отдельная система канонического ансамбля является частью большой замкнутой системы.

Отдельная система канонического ансамбля составляет часть большой системы не в пространственном смысле, а в смысле состояний по энергиям и скоростям; в пространственном смысле эта часть может совпадать со всей системой. Отдельная система канонического ансамбля может содержать как одну, так и много частиц; важно лишь, чтобы число ее частиц было значительно меньше числа частиц большой системы.

Энергия различных систем канонического ансамбля различна. Проблема состоит в определении вероятности различных энергетических состояний систем, принадлежащих каноническому ансамблю. Ее решение дает полную информацию о всех состояниях в системе канонического ансамбля, поскольку совокупность систем с одинаковой энергией составляет микроканонический ансамбль и уже изучена.

Отдельная система канонического ансамбля называется канонической системой.

Из определения канонического ансамбля следует, что при анализе распределения систем по энергиям в каноническом ансамбле речь может идти не только о кинетической энергии, но также и о потенциальной.

Распределение Гиббса, или каноническое распределение. Каноническую систему для упрощения выражений назовем подсистемой, а систему, частью которой она является,–системой. Еще раз напомним, что система принадлежит микроканоническому ансамблю и ее постоянная полная энергия равна E_0. Пусть энергия подсистемы E_α. Энергия оставшейся части системы при этом равна $E_0 - E_\alpha$. Данное состояние подсистемы–одно из конкретных микросостояний. Наряду с ним могут существовать и, как правило, всегда существуют другие микросостояния подсистемы с той же энергией E_α. Поскольку полная система принадлежит микроканоническому ансамблю, все ее состояния равновероятны. Обозначим Γ_0 число этих состояний полной системы. Вероятность каждого из состояний равна $1/\Gamma_0$. Данное состояние подсистемы осуществляется посредством многих состояний полной системы. Обозначим число этих состояний Γ_α. Тогда для вероятности $\mathscr{P}_\alpha$ того, что подсистема находится в состоянии с энергией E_α, по определению вероятности в микроканонических ансамблях, можно написать

$$\mathscr{P}_\alpha = \Gamma_\alpha/\Gamma_0, \tag{18.1}$$

где $\Gamma_0 = \Gamma_0(E_0)$–полное число микросостояний системы; $\Gamma_2(E_0 - E_\alpha)$– число микросостояний полной системы, посредством которых осуществляется состояние с энергией E_α у подсистемы.

Для практических применений формулу (18.1) целесообразно преобразовать к иному виду. С помощью очевидного соотношения $a = \exp \ln a$ эта формула может быть переписана:

$$\boxed{\mathscr{P}_\alpha = \frac{1}{\Gamma_0} e^{\ln \Gamma_\alpha}.} \tag{18.2}$$

Энергия E_α имеет ничтожно малое значение по сравнению с E_0, а логарифм является медленно меняющейся функцией, особенно при больших аргументах. Поэтому $\ln \Gamma_\alpha$ можно разложить в ряд Тейлора в точке E_0, ограничившись в разложении линейным по E_α членом:

$$\ln \Gamma_\alpha(E_0 - E_\alpha) = \ln \Gamma_\alpha(E_0) - E_\alpha \frac{\partial \ln \Gamma_\alpha(E_0)}{\partial E_0}, \tag{18.3}$$

где $\Gamma_\alpha(E_0)$–число микросостояний полной системы, посредством которых осуществляется состояние с нулевой энергией у рассматриваемой подсистемы. Ясно, что это число не зависит от E_α, т.е. $\Gamma_\alpha(E_0) = \Gamma_{\alpha 0}$. Кроме того, совершенно очевидно, что с увеличением энергии число микросостояний растет, т.е. $(\partial \ln \Gamma_\alpha/\partial E_0) > 0$, поэтому

$$\boxed{\beta = \frac{\partial \ln \Gamma_{\alpha 0}}{\partial E_0} > 0} \tag{18.4}$$

является постоянной, не зависящей от E_α положительной величиной.

Поскольку в качестве подсистемы может быть выбрана любая небольшая часть системы, а также любая небольшая часть любой подсистемы и для всех них β в соответствии со сказанным имеет одно и то же значение, мы заключаем, что

β является фундаментальной характеристикой как канонического, так и микроканонического ансамбля, в который входит рассматриваемая полная система.

Этой фундаментальной характеристикой является *температура*, с которой β связана простой формулой.

С учетом (18.3) и (18.4) формула (18.2) принимает вид

$$\mathscr{P}_\alpha = Ae^{-\beta E_\alpha}, \tag{18.5}$$

где $A = (1/\Gamma_0)\exp \ln \Gamma_{\alpha 0} = \Gamma_{\alpha 0}/\Gamma_0$– постоянная.

Формула (18.5) называется *распределением Гиббса*. Она решает поставленную задачу. Эта формула называется также каноническим распределением. Необходимо еще раз отметить, что здесь $\mathscr{P}_\alpha$ является вероятностью одного из микростояний подсистемы с энергией E_α.

Микросостояния подсистемы с одной и той же энергией E_α принадлежат микроканоническому ансамблю, и, следовательно, они равновероятны. Поэтому если их число равно g_α, то вероятность $\mathscr{P}(E_\alpha)$ того, что подсистема находится в состоянии с энергией E_α, по формуле сложения вероятностей, равна

$$\boxed{\mathscr{P}(E_\alpha) = g_\alpha \mathscr{P}_\alpha = Ag_\alpha e^{-\beta E_\alpha}.} \tag{18.6}$$

Если распределение энергетических состояний непрерывно и

$$dg_\alpha = \rho(E_\alpha)dE_\alpha \tag{18.7}$$

–число микросостояний, лежащих в интервале энергий между E_α и $E_\alpha + dE$, можно написать

$$d\mathscr{P}(E_\alpha) = Ae^{-\beta E_\alpha}\rho(E_\alpha)dE_\alpha, \tag{18.8}$$

где $d\mathscr{P}(E_\alpha)$–вероятность того, что подсистема находится в одном из состояний с энергией между E_α и $E_\alpha + dE_\alpha$. Величина

$$\boxed{p_\rho(E_\alpha) = d\mathscr{P}(E_\alpha)/dE_\alpha} \tag{18.9}$$

называется *плотностью вероятности* для подсистемы иметь энергию E_α. С учетом (18.8) запишем

$$p_\rho(E_\alpha) = Ae^{-\beta E_\alpha}\rho(E_\alpha). \tag{18.10}$$

Постоянная A определяется из условия нормировки, а постоянная β связана с температурой.

Нормировка распределения. Для упрощения рассуждений удобнее пользоваться представлением о дискретном распределении по различным состояниям. Будем в формуле (7.5) индексом α нумеровать различные состояния, в том числе и принадлежащие одному и тому же уровню энергии. Все возможные состояния системы образуют полный набор возможных состояний, поэтому должно выполняться *условие нормировки*

$$\sum_\alpha \mathscr{P}_\alpha = 1, \tag{18.11}$$

из которого вычисляется постоянная

$$A = 1/\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}. \tag{18.12}$$



Гиббс Джозайя Уиллард (1839–1903) американский физик-теоретик, один из создателей термодинамики и статистической механики. Установил фундаментальный закон статистической физики – распределение Гиббса. Разработал теорию термодинамических потенциалов и общих условий равновесия гетерогенных систем

Следовательно, каноническое распределение имеет вид

$$\mathscr{P}_\alpha = e^{-\beta E_\alpha}/\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}. \qquad (18.13)$$

Вычисление средних. Пусть f – некоторая величина, которая в состоянии α имеет значение f_α. Ее среднее значение равно

$$\langle f\rangle = \sum_\alpha f_\alpha e^{-\beta E_\alpha}/\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}. \qquad (18.14)$$

Статистическая сумма. Среднее значение энергии системы

$$\langle E\rangle = \sum_\alpha E_\alpha e^{-\beta E_\alpha}/\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = -\partial \ln Z/\partial\beta, \qquad (18.15)$$

где

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} \qquad (18.16)$$

называется *статистической суммой*. Она играет очень большую роль, поскольку с ее помощью выражают многие важнейшие величины статистической физики.

Флуктуации. В канонической системе они легко вычисляются с помощью формулы (18.14) для средних величин. Характер зависимости флуктуации от размера системы был в общем случае выяснен в § 6.

Вывод распределения Максвелла на основании распределения Гиббса. Рассматриваемую систему из большого числа n частиц будем считать микроканонической системой, а некоторая отдельная частица в ней является канонической системой, к которой можно применить распределение Гиббса (18.5). Ввиду независимости и эквивалентности отдельных частиц системы отсюда сразу же получается распределение для системы из n частиц.

Исходной является формула (18.5), в которой при применении к одной частице $\mathscr{P}_\alpha$ означает вероятность ее нахождения в одном из состояний с энергией E_α. Как было уже отмечено раньше в связи с формулой (4.1), одна частица занимает в пространстве координат-импульсов (фазовом пространстве) объем $(2\pi\hbar)^3$. Тогда в фазовом объеме $dxdydzdp_xdp_ydp_z$ содержится число состояний одной частицы, равное

$$d\Gamma = dxdydzdp_x dp_y dp_z/(2\pi\hbar)^3. \qquad (18.17)$$

Следовательно, для вероятности нахождения частицы в фазовом объеме аналогично (18.6) получим

$$d\mathscr{P} = Ae^{-\beta E_\alpha} d\Gamma. \qquad (18.18)$$

Для того чтобы перейти к вероятности для частицы иметь энергию ε_α, необходимо проинтегрировать (18.18) по всем элементам фазового объема, которые соответствуют E_α. В данном случае энергия E частицы от координат не зависит и поэтому интегрирование по $dxdydz$ дает объем V, в котором находится частица. Для интегрирования по $dp_x\,dp_y\,dp_z$ необходимо учесть, что энергия частицы

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}, \qquad (18.19)$$

где $p_x = mv_x$ и т. д. Поверхностью состояний с постоянной энергией в пространстве импульсов является сфера $p^2 = \text{const}$ (см. рис. 12). Интегрирование по шаровому слою толщины dp у поверхности, соответствующей энергии $E = p^2/(2m)$, эквивалентно замене $dp_xdp_ydp_z = 4\pi p^2 dp$. Поэтому вместо (18.17) можно написать

$$d\Gamma = \frac{V4\pi p^2\,dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V4\pi m^3 v^2\,dv}{(2\pi\hbar)^3}, \qquad (18.20)$$

где $v = p/m$ – скорость, которая используется в качестве независимой переменной при рассмотрении газов. Выражая также и энергию через скорость по формуле $E_\alpha = mv^2/2$, окончательно (18.18) можно записать в виде

$$d\mathscr{P}(v) = A\frac{V4\pi m^3}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta mv^2/2} v^2\,dv, \qquad (18.21)$$

где $d\mathscr{P}(v)$ – вероятность того, что скорость частицы по абсолютному значению заключена между v и $v + dv$. Постоянная A находится из условия нормировки

$$\int_{v=0}^{v=\infty} d\mathscr{P}(v) = 1. \qquad (18.22)$$

Задача сводится к вычислению

$$\int_0^\infty e^{-\beta mv^2/2} v^2\,dv = \left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\xi^2}\xi^2\,d\xi = \left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}, \qquad (18.23)$$

где

$$\int_0^\infty e^{-\beta\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{1}{\sqrt{\beta}}. \qquad (18.24)$$

Дифференцирование (18.24) по параметру β приводит к формуле

$$\int_0^\infty e^{-\beta\xi^2}\xi^2\,d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\frac{1}{\beta^{3/2}}, \qquad (18.25)$$

использованной при вычислении (18.23). Из условия (18.22) при учете (18.23) получим

$$A\frac{4\pi m^3 V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{4} = 1. \qquad (18.26)$$

Находя отсюда A и подставляя полученное выражение в (18.21), окончательно выведем следующую формулу для искомой вероятности:

$$d\mathscr{P}(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} e^{-\beta mv^2/2} v^2\,dv. \qquad (18.27)$$

Для применения (18.27) к системе n частиц необходимо использовать формулу сложения вероятностей, считая каждую из частиц системы движущейся независимо и случайно, что конечно, полностью соответствует характеру движения частиц идеального газа. Число частиц, скорости которых заключены между v и $v + dv$,

$$dn(v) = n\,d\mathscr{P}(v). \qquad (18.28)$$

Следовательно, относительное число частиц со скоростями в интервале $(v,\ v + dv)$

$$\frac{dn(v)}{n} = d\mathscr{P}(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} e^{-\beta mv^2/2} v^2\,dv. \qquad (18.29a)$$

Эта формула выражает *распределение Максвелла*. Она характеризует распределение частиц газа по скоростям в состоянии равновесия.

Распределение скоростей изотропно, и поэтому в (18.29а) можно принять $v^2dv = dv_xdv_ydv_z/(4\pi)$. В результате получим формулу распределения проекций скорости:

$$\frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{n} = d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \times e^{-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2} dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (18.29б)$$

Прежде чем переходить к анализу этих формул, необходимо выяснить значение параметра β.

Величина $d\mathscr{P}(v)/dv$ является плотностью вероятности для частицы иметь скорость v, причем речь идет о модуле скорости.

Величина $d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z)/(dv_x\, dv_y\, dv_z)$ является плотностью вероятности для частицы иметь проекции скорости (v_x, v_y, v_z). Как видно из (18.29а), распределение скоростей молекул по направлениям изотропно, все направления скоростей равновероятны.

Температура. Вычислим среднюю кинетическую энергию частиц:

$$\langle mv^2/2\rangle = \int_0^\infty \frac{mv^2}{2}\, d\mathscr{P}(v) = \frac{3}{2}\,\frac{1}{\beta}, \qquad (18.30)$$

где интеграл найден с помощью формулы, получаемой из (18.25) после дифференцирования по параметру β. Таким образом, β характеризует важнейшую величину статистической системы – среднюю кинетическую энергию частиц системы. Величина, обратная β, получила название температуры:

$$\boxed{1/\beta = kT,} \qquad (18.31)$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый *постоянной Больцмана*.

Формула (18.29а) с учетом (18.31) принимает вид

$$dn/n = d\mathscr{P}(v) = f(v)\, dv,$$

где

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} v^2 \qquad (18.32а)$$

– *распределение Максвелла*.

Формула (18.29б) с учетом (18.31) записывается так:

$$dn(v_x, v_y, v_z)/n = d\mathscr{P}(v_x, v_y, v_z) =$$

$$= f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z,$$

где

$$f(v_x, v_y, v_z) = [m/(2\pi kT)]^{3/2} \times$$

$$\times \exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)]. \qquad (18.32б)$$

Из вывода (18.5) видно, что $\beta = \partial \ln \Gamma_{a0}/\partial E_0$ и, следовательно, температура определяется свойствами системы, в которую погружена подсистема. Поэтому

температура является характеристикой системы в целом.

Ясно, что все части системы имеют одинаковую температуру. В самом деле, любую небольшую часть системы можно принять за подсистему и получить для нее формулу (18.5) с тем же параметром β, т. е. все части системы имеют одинаковую температуру. Например, если имеется смесь газов, то, рассматривая компоненты смеси или части этих компонентов как подсистемы, мы придем к выводу, что компоненты смеси газов имеют одинаковую температуру, т. е. средние кинетические энергии различных компонентов в смеси газов равны друг другу. С другой стороны, если компоненты разделены пространственно, но могут обмениваться энергией, то на основании сказанного о равновесии они также обладают одинаковыми температурами как части общей системы. В смеси газов молекулы различных сортов имеют одинаковые средние кинетические энергии в условиях термодинамического равновесия.

Вывод распределения Больцмана исходя из распределения Гиббса. Если газ находится во внешнем потенциальном поле, то энергия частицы E_α, входящая в формулу (18.6), равна

$$E_\alpha = {}^1/_2 mv^2 + E_\text{п}. \qquad (18.33)$$

Число состояний в элементе фазового пространства задается формулой (18.17). Поэтому вместо формулы (18.18) получаем

$$d\mathscr{P}(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{A}{(2\pi\hbar)^3} \times$$

$$\times \exp\left[-\beta\left(\frac{mv^2}{2} + E_\text{п}\right)\right] dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z. \qquad (18.34)$$

Очевидно, что плотности вероятности координат частицы и ее импульсов являются независимыми, поэтому

$$d\mathscr{P}(x, y, z, p_x, p_y, p_z) =$$

$$= d\mathscr{P}_1(x, y, z)\, d\mathscr{P}_2(p_x, p_y, p_z), \qquad (18.35)$$

где

$$d\mathscr{P}_1(x, y, z) =$$

$$= A_1 \exp[-\beta E_\text{п}(x, y, z)]\, dx\,dy\,dz,$$

$$d\mathscr{P}_2(p_x, p_y, p_z) =$$

$$= A_2 \exp(-\beta mv^2/2)\, dp_x\, dp_y\, dp_z.$$

Постоянные A_1 и A_2 находятся, как обычно, из условия нормировки. Формула для $d\mathscr{P}_2(p_x, p_y, p_z)$ была изучена в § 7 и дает распределение Максвелла. Формула для $d\mathscr{P}_1(x, y, z)$ приводит к распределению Больцмана.

Величина $d\mathscr{P}_1(x, y, z)$ в (18.35) определяет вероятность того, что частица находится в объеме $dxdydz$ вблизи точки (x, y, z). Переход к системе n частиц мы производим точно так же, как это было сделано при выводе распределения Максвелла, т. е. рассматриваем частицы независимыми и пользуемся формулами распределения вероятностей.

Если всего в канонической системе имеется n частиц, то по формуле умножения вероятностей в элементе объема $dxdydz$ около точки (x, y, z) находим

$$dn(x, y, z) =$$

$$= A_1 n \exp[-E_\text{п}(x, y, z)/(kT)]\, dx\,dy\,dz. \qquad (18.36)$$

Постоянная A_1 находится из условия нормировки, которое в данном случае означает, что в объеме имеется n частиц:

$$\int_V dn =$$

$$= A_1 n \int_V \exp[-E_\text{п}(x, y, z)/(kT)]\, dx\,dy\,dz = n, \qquad (18.37)$$

откуда

$$\frac{1}{A_1} = \int_V \exp[-E_\text{п}(x, y, z)/(kT)]\, dx\,dy\,dz. \qquad (18.38)$$

Формула

$$\frac{dn}{n\,dx\,dy\,dz} = A_1 \exp[-E_\text{п}(x, y, z)/(kT)] \qquad (18.39)$$

называется *распределением Больцмана*. Оно дает распределение пространственной концентрации частиц в зависимости от их потенциальной энергии.

** Статистическая сумма – важнейшая характеристика системы. Поскольку эта сумма есть результат суммирования по всем микроскопическим состояниям, она не является функцией какого-либо одного из них, а представляет функцию всех этих состояний одновременно, т. е. функцию параметров, характеризующих макроскопическое состояние. Статистическая сумма позволяет выразить параметры, описывающие макроскопические параметры системы, через величины, характеризующие ее микроскопические состояния.

Нормировочную постоянную A_1 не всегда необходимо вычислять, потому что в очень многих случаях нас интересует лишь распределение концентрации частиц, а не их общее число. Пусть в точке (x_0, y_0, z_0) известна концентрация частиц $n_0 = n_0(x_0, y_0, z_0) = dn/(dx_0 dy_0 dz_0)$. Потенциальная энергия в этой точке равна $E_{n0} = E_n(x_0, y_0, z_0)$. Концентрацию частиц в точке (x, y, z) обозначим $n_0(x, y, z)$. Тогда формула (9.7) для этих двух точек имеет вид

$$\frac{n_0(x_0, y_0, z_0)}{n} = A_1 \exp[-E_{n0}/(kT)], \quad (18.40а)$$

$$\frac{n_0(x, y, z)}{n} = A_1 \exp[-E_n(x, y, z)/(kT)]. \quad (18.40б)$$

Выразив постоянную A_1 из (18.40а) и подставив полученное выражение в (18.40б), найдем

$$n_0(x, y, z) = n_0(x_0, y_0, z_0) \times \exp\{-[E_n(x, y, z) - E_{n0}]/(kT)\}. \quad (18.41)$$

Формула Больцмана наиболее часто употребляется именно в этом виде, причем особенно удобно выбрать такую нормировку потенциальной энергии, чтобы в точке (x_0, y_0, z_0) потенциальная энергия была равной нулю ($E_{n0} = 0$).

По своему содержанию формула (18.41) эквивалентна формуле (18.39). Если концентрация молекул газа неизвестна ни в одной точке, а известно лишь общее число молекул в заданном объеме, то $n_0(x_0, y_0, z_0)$ является постоянной, определяемой из условия нормировки на полное число частиц в объеме.

Доказательство теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы. До сих пор анализ движения совокупности n частиц сводился с помощью изложенного приема к рассмотрению движения в 6-мерном фазовом пространстве переменных (x, y, z, p_x, p_y, p_z). При доказательстве теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы будет использован метод $6n$-мерного фазового пространства.

В распределении Гиббса (18.5) в этом случае под E_α следует понимать энергию некоторого состояния системы из n частиц. Вся эта система погружена в очень большую систему с температурой T. Каноническим ансамблем при этом является большое число таких систем, состоящих из n частиц каждая. Энергия системы E_α слагается из суммы кинетических энергий частиц и суммы их потенциальных энергий. Некоторое конкретное состояние системы характеризуется значением всех проекций импульса и координат всех частиц системы, т.е. $6n$ переменными. Поэтому можно считать, что состояние системы изображается точкой в $6n$-мерном фазовом пространстве. В сущности говоря, $6n$-мерное фазовое пространство не труднее себе представить, чем 6-мерное, поскольку в обоих случаях одинаково невозможно наглядное представление, которое мы имеем о трехмерном пространстве. Поэтому исходным является двумерное фазовое пространство, состоящее из одной координаты и одного импульса. Его можно, например, изобразить на чертеже, а затем уже с помощью воображения перейти к 4-мерному фазовому пространству, 6-мерному и т.д., причем все эти многомерные фазовые пространства в нашем воображении в смысле ясности картины, в сущности, ничем не отличаются друг от друга. Элементарный фазовый объем в $6n$-мерном пространстве равен

$$dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \ldots \ldots dx_n dy_n dz_n dp_{xn} dp_{yn} dp_{zn}, \quad (18.42)$$

т.е. произведению фазовых объемов, в которых может находиться каждая из частиц системы. Для упрощения обозначений произведение всех дифференциалов координат в (18.42) обозначим в виде $\{dx\}$, а импульсов – $\{dp\}$, т.е. элемент фазового объема равен $\{dx\}\{dp\}$.

Каждая частица в своем фазовом подпространстве, согласно (4.1), занимает объем $(2\pi\hbar)^3$. Поэтому n частиц в $6n$-мерном фазовом пространстве занимают объем $(2\pi\hbar)^{3n}$ и, следовательно, вместо формулы (18.17) получаем

$$d\Gamma = \{dx\}\{dp\}/(2\pi\hbar)^{3n}. \quad (18.43)$$

Для вероятности нахождения частиц в элементе объема $\{dx\}\{dp\}$ $6n$-мерного фазового пространства вместо формулы (18.18) получаем

$$d\mathcal{P} = A \exp(-\beta E_\alpha) d\Gamma. \quad (18.44)$$

Постоянная A, как и прежде, определяется из условия нормировки. Для того чтобы найти вероятность того, что система частиц имеет заданную энергию E_α, необходимо в (18.44) произвести интегрирование по всем элементам фазового пространства, которые соответствуют энергии E_α. Тем самым мы учтем вклад в вероятность от всех состояний, имеющих одну и ту же энергию E_α. Таким образом, метод $6n$-мерного фазового пространства использует те же самые понятия и приемы, которые раньше были более наглядно при первом знакомстве применены для 6-мерного фазового пространства. Все дальнейшие приемы вычисления средних также аналогичны. Вычислим среднее значение кинетической энергии, относящейся к x-й проекции скорости этой частицы:

$$\langle m_i v_{xi}^2/2 \rangle = \langle p_{xi}^2/2m_i \rangle. \quad (18.45)$$

Здесь масса частицы снабжена индексом i, потому что массы частиц могут быть и различными. Энергия системы может быть записана в виде

$$E_\alpha = p_{xi}^2/(2m_i) + E'_\alpha, \quad (18.46)$$

где E'_α – вся энергия системы за вычетом $p_{xi}^2/(2m_i)$, среднее значение которой мы хотим вычислить. Объем элемента фазового пространства может быть записан в форме

$$\{dx\}\{dp\} = \{dx\}\, dp_{xi}\, \{dp\}', \quad (18.47)$$

где $\{dp\}'$ – произведение всех дифференциалов импульсов частиц за вычетом дифференциала dp_{xi}, который вынесен из произведения $\{dp\} = dp_{xi}\{dp\}'$. Величина (18.45) определяется по формуле для вычисления среднего:

$$\langle p_{xi}^2/2m_i \rangle = \frac{\int \exp[-\beta p_{xi}^2/2m_i)]\, \frac{p_{xi}^2}{2m_i} dp_{xi} \times}{\int \exp[-\beta p_{xi}^2/(2m_i)]\, dp_{xi} \times} \rightarrow \frac{\times \int \exp(-\beta E'_\alpha)\{dx\}\{dp\}'}{\times \int \exp(-\beta E')\{dx\}\{dp\}'}, \quad (18.48)$$

где знаменатель – величина, обратная нормировочной постоянной A и возникающая за счет нормировки (18.44) на единицу. Интегралы по всем пере-

менным, за исключением p_{xi}, в числителе и знаменателе (18.48) взаимно сокращаются; остается

$$\langle p_{xi}^2/2m_i\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta p_{xi}^2/(2m_i)]\,[p_{xi}^2/(2m_i)]\,dp_{xi}}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta p_{xi}^2/(2m_i)]\,dp_{xi}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\frac{-\beta p_{xi}^2}{2m_i}\right)dp_{xi}. \quad (18.49)$$

Такое представление среднего уже было использовано в (18.15), интеграл, аналогичный стоящему под знаком логарифма в (18.49), известен из (18.24), поэтому

$$\boxed{\left\langle \frac{p_{xi}^2}{2m_i}\right\rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}.} \quad (18.50)$$

Эта формула является выражением очень важного положения:

на каждую степень свободы системы из n точечных частиц, дающую вклад в кинетическую энергию системы, приходится одна и та же энергия, равная $^1/_2 kT$.

Еще раз отметим, что этот вывод справедлив также и для случая различной массы частиц. На основании этого вывода для полной кинетической энергии системы можно написать

$$E_к = {}^3/_2 nkT, \quad (18.51)$$

поскольку всего у системы $3n$ степеней свободы, дающих вклад в кинетическую энергию.

Для потенциальной энергии различных степеней свободы никакого общего закона подобного типа не существует. Однако, когда потенциальная энергия имеет специальную, но очень важную и часто встречающуюся форму, для нее также справедливо соответствующее положение, которое сейчас будет доказано.

Представим себе, что каждая из n частиц системы не является точечной, а состоит из нескольких точечных частиц, связанных между собой в единое целое некоторыми силами, которые без ограничения общности можно считать потенциальными, поскольку в противном случае в сложных частицах не сохранялась бы энергия и их нельзя было бы считать стационарно существующими. Поэтому система из n сложных частиц превращается в систему из N точечных частиц, причем под N понимается число всех точечных частиц, которые входят в состав n сложных частиц. При этом нет необходимости допускать, что все n сложных частиц одинаковы и состоят из одинакового числа точечных частиц. Из вывода канонического распределения Гиббса (18.5) ясно, что оно применимо к совокупности из N точечных частиц.

Теперь рассмотрим одну из сложных частиц. Пусть она состоит из s точечных частиц. Движение сложной частицы в целом характеризуется движениями составляющих ее частиц, т.е. она имеет $6s$ степеней свободы. Однако эти $6s$ степеней свободы целесообразно представить в более легко обозримом виде, как это было сделано в случае твердого тела для шести степеней свободы. Если точечные частицы неподвижны в системе центра масс сложной частицы, то сложная частица ведет себя как совокупность движений центра масс и вращений вокруг центра масс. Кинетическая энергия такой частицы

дается известной формулой. Отличие от твердого тела в случае сложной частицы состоит лишь в том, что возможно вращение не вокруг всех главных центральных осей. Например, если сложная частица состоит из двух точечных частиц, невозможно вращение вокруг оси, проходящей через точечные частицы. В формуле для кинетической энергии имеется член, соответствующий этой оси, но момент инерции J относительно этой оси равен нулю. Поэтому кинетическая энергия сложной частицы, связанная с ее поступательным движением и вращением, может быть представлена в виде

$$E_{к0} = {}^1/_2 m_i v_i^2 + {}^1/_2 (J_1\omega_1^2 + J_2\omega_2^2 + J_3\omega_3^2), \quad (18.52)$$

где m_i – масса сложной частицы, равная сумме масс составляющих ее точечных частиц; v_i – скорость ее центра масс; J_1, J_2, J_3, ω_1, ω_2, ω_3 – моменты инерции и угловые скорости вращения сложной частицы, отнесенные к ее главным центральным осям.

Кинетической энергией (18.52) не исчерпывается вся энергия сложной частицы. Точечные частицы, входящие в ее состав, не находятся в покое в положениях равновесия, а движутся около них.

Эти отклонения малы, поэтому движения частиц сводятся к колебаниям около положений равновесия, т.е. движениям в линейных осцилляторах. Рассмотрим одно из колебательных движений j-й точечной частицы около положения равновесия. Обозначим ее отклонение от положения равновесия ξ_{ij}, а скорость – η_{ij}. Ее кинетическая и потенциальная энергии равны соответственно

$$E_{кij} = {}^1/_2 m_{ij}\eta_{ij}^2; \quad E_{пij} = {}^1/_2 k_{ij}\xi_{ij}^2. \quad (18.53)$$

Здесь первый индекс означает номер сложной частицы, которая рассматривается, а второй индекс нумерует точечную частицу внутри сложной. Энергии колебаний (18.53) точечных частиц прибавляются к энергии движения центра масс и вращения (18.52). Поэтому полную энергию i-й частицы можно представить в виде

$$E_{i2} = {}^1/_2 m_i v_i^2 + {}^1/_2 (J_{i1}\omega_{i1}^2 + J_{i2}\omega_{i2}^2 + J_{i3}^2) + \sum_j {}^1/_2 m_{ij}\eta_{ij}^2 + \sum_j {}^1/_2 k_{ij}\xi_{ij}^2 + E_{пi}(x_i, y_i, z_i), \quad (18.54)$$

где $E_{пi}(x_i, y_i, z_i)$ – потенциальная энергия сложной частицы как целого во внешних полях. Мы не обозначили явно, сколько значений в суммах (18.54) принимает индекс j. Он принимает столько значений, сколько необходимо, чтобы исчерпать все степени свободы сложной частицы. Сейчас нет необходимости более точно выписывать соответствующее число. Доказательство того, что кинетическая энергия в (18.54) представляется именно в виде суммы квадратов скоростей, может быть выполнено следующим образом.

Пусть $\mathbf{r}'_{ij}$ – радиус-вектор j-й точечной частицы в системе центра масс. По определению системы центра масс,

$$\sum_j m_{ij}\mathbf{r}'_{ij} = 0. \quad (18.55)$$

Скорость j-й частицы в системе центра масс равна $\mathbf{r}'_{ij} = \mathbf{v}'_{ij}$, и, следовательно, на основании (18.55) должно выполняться равенство

$$\sum_j m_{ij}\mathbf{v}'_{ij} = 0. \quad (18.56)$$

Полная кинетическая энергия сложной частицы равна

$$E_\alpha = \sum_j {}^1/_2 m_{ij}(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}'_{ij})^2 = \sum_j {}^1/_2 m_{ij}\mathbf{v}_i^2 +$$
$$+ 2\sum_j {}^1/_2 m_{ij}(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}'_{ij}) + \sum_j {}^1/_2 m_{ij} v_{ij}'^2 = {}^1/_2 v_i^2 \sum_j m_{ij} +$$
$$+ 2(\mathbf{v}_i \cdot \sum_j m_{ij}\mathbf{v}'_{ij}) + \sum_j {}^1/_2 m_{ij} v_{ij}'^2, \qquad (18.57)$$

где $\mathbf{v}_i$ – скорость центра масс.

Второй член равен нулю [см. (18.56)], первый член есть кинетическая энергия $m_i v_i^2/2$, обусловленная движением центра масс. Скорость $\mathbf{v}'_{ij}$ можно разложить на две составляющие: скорость $\vec{\omega} \times \mathbf{r}'_{ij}$ сложной частицы как целого вокруг мгновенной оси вращения с угловой скоростью $\vec{\omega}$ и скорость v''_{ij} колебательного движения:

$$\mathbf{v}'_{ij} = \vec{\omega} \times \mathbf{r}'_{ij} + \mathbf{v}''_{ij}, \qquad (18.58)$$

поэтому

$$\sum_j {}^1/_2 m_{ij}\mathbf{v}'^2 = \sum_j {}^1/_2 m_{ij}(\vec{\omega} \times \mathbf{r}'_{ij})^2 +$$
$$+ 2\sum_j {}^1/_2 m_{ij}(\vec{\omega} \times \mathbf{r}'_{ij}) \cdot \mathbf{v}''_{ij} + \sum_j {}^1/_2 m_{ij}\mathbf{v}''^2. \qquad (18.59)$$

Первое слагаемое в (18.59) преобразуется к члену с квадратами компонент угловых скоростей в (18.54), второе слагаемое равно нулю в силу взаимной перпендикулярности скоростей $\vec{\omega} \times \mathbf{r}'_{ij}$ и $\mathbf{v}''_{ij}$, а третье, расписанное по компонентам на оси координат в (18.54), дает как раз члены с η_{ij}^2. Что касается членов ξ_{ij}^2, то их присутствие очевидно из вида потенциальной энергии для осциллятора и аддитивности потенциальной энергии. Тем самым запись энергии сложной частицы в виде (18.54) полностью обоснована.

Объем элементарной ячейки фазового пространства (18.42) теперь должен включать степени свободы для всех частиц. Поэтому под совокупностью дифференциалов $\{dx\}\{dp\}$ следует понимать: координаты и импульсы центров масс сложных частиц; дифференциалы переменных $d\xi_{ij}$, учитывающих внутреннюю потенциальную энергию сложной частицы, связанную с соответствующей степенью свободы; дифференциалы переменных $d\eta_{ij}$, учитывающих кинетическую энергию внутренних степеней свободы частицы; дифференциалы $d\omega_{i_1}$, $d\omega_{i_2}$, $d\omega_{i_3}$, учитывающие вращательную энергию сложной частицы. Строго говоря, дифференциалы $d\eta_{ij}$ и $d\omega_{ij}$ ($\gamma = 1, 2, 3$) надо выразить в виде переменных, имеющих размерность импульса, что несложно. Однако в этом нет необходимости для вычисления средних, поскольку появляющиеся при этом сомножители сокращаются.

Теперь можно найти среднюю энергию, приходящуюся на любую степень свободы частицы по формулам для среднего и формулам, аналогичным (18.48). Определим, например, среднюю энергию, приходящуюся на вращательную степень свободы $i\gamma$, т.е. на вращательную степень свободы i-й частицы с компонентой γ:

$$\langle {}^1/_2 J_{i\gamma}\omega_{i\gamma}{}^2\rangle =$$
$$= \frac{\int[J_i\omega_{i\gamma}^2 \exp(-\beta J_{i\gamma}\omega_{i\gamma}^2/2)/2]\,d\omega_{i\gamma} \times}{\int \exp(-\beta J_{i\gamma}\omega_{j\gamma}^2/2)\,d\omega_{i\gamma} \times} \rightarrow$$
$$\rightarrow \frac{\times \int \exp(-\beta E'_\alpha)\{dx\}\{dp\}'}{\times \int \exp(-\beta'_\alpha)\{dx\}\{dp\}'}, \qquad (18.60)$$

где $\{dp\}'$ – совокупность всех дифференциалов, за исключением того, который выделен в другой интеграл. Вычисления в (18.60) одинаковы с расчетами в (18.48). Тогда

$$\boxed{\left\langle \frac{1}{2} J_{i\gamma}\omega_{i\gamma}^2 \right\rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT.} \qquad (18.61)$$

Аналогично для средней кинетической энергии и средней потенциальной энергии, приходящейся на отдельные колебательные степени свободы, находим:

$$\boxed{\left\langle \frac{m_{ij}\eta_{ij}^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}kT, \qquad \left\langle \frac{k_{ij}\xi_{ij}^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}kT.} \qquad (18.62)$$

Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы движения центра масс сложной частицы, вычисляется точно так же, как в (12.7), и равна ${}^1/_2 kT$. Итак, доказано, что

на все степени свободы статистической системы приходится одна и та же энергия, равная ${}^1/_2 kT$.

Это утверждение называется *теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы*. Уместно еще раз напомнить, что это утверждение не относится к потенциальной энергии частиц во внешних полях. Во внешних полях потенциальная энергия частицы может иметь среднее значение, отличное от ${}^1/_2 kT$.

Закон равнораспределения энергии по степеням свободы имеет очень большое значение. Благодаря ему при смешении различных идеальных газов с одинаковой температурой смесь имеет ту же температуру, что и смешиваемые компоненты, а давление смеси при этом подчиняется закону Дальтона.

Кроме того, надо отметить, что теорема доказана лишь для специального вида потенциальной энергии, относящейся к внутреннему движению частиц. Она справедлива лишь когда потенциальная энергия пропорциональна квадрату отклонения частицы от положения равновесия.

Пример 18.1. Вычислить статистическую сумму (18.16) для одноатомного газа.

В экспоненте (18.16) энергия E_α равна сумме кинетических энергий n рассматриваемых частиц:

$$E_\alpha = [1/(2m)](p_{1\alpha}^2 + p_{2\alpha}^2 + \ldots + p_{n\alpha}^2), \qquad (18.63)$$

где первый индекс у p нумерует частицы, а индекс α характеризует различные состояния системы n частиц; m – масса частиц. Потенциальная энергия частиц равна нулю, и внутренние степени свободы отсутствуют.

Перейдем в (18.16) от суммирования к интегрированию. Для этого умножим каждый член в (18.16) на $d\Gamma$ из (18.43) и проинтегрируем по области Γ. Тогда получим статистический интеграл:

$$Z = \int_\Gamma \exp[-(p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_n^2)/(2mkT)]\,d\Gamma, \qquad (18.64)$$

где Γ – область интегрирования по всему фазовому пространству Γ за вычетом физически одинаковых точек этого пространства.

Интегрирование по $d\Gamma$ предусматривает интегрирование по совокупности пространственных переменных $\{dx\}$ и импульсных переменных $\{dp\}$. Поскольку подынтегральное выражение в (18.64) пространственных переменных не содержит, интегрирование по $\{dx\}$ дает множитель V^n, где V – объем, занимаемый газом. При интегрировании до $\{dp\}$ необходимо исключить физически эквивалентные состояния. Это означает, что перестановки частиц не должны учитываться, т.е. необходимо проинтегрировать по всей области изменения $\{p\}$ и результ-

таты разделить на $n!$:

$$Z = \frac{V^n}{(2\pi\hbar)^{3n} n!} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int \exp\left[- \frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2}{2mkT} \right] \{dp\}. \quad (18.65а)$$

Интегралы в (18.65а) по каждой из переменных dp_x, dp_y, dp_z идентичны и равны

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-p^2/(2mkT)]\, dp = (2\pi mkT)^{1/2},$$

поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int e^{[-(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2)/(2mkT)]} \{dp\} =$$

$$= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-p^2/(2mkT)]\, dp \right\}^{3n} =$$

$$= (2\pi mkT)^{3n/2}. \quad (18.65б)$$

Принимая во внимание формулу Стирлинга (5.11), окончательно для статистического интеграла (18.65а) находим

$$Z = \frac{e^n V^n}{(2\pi\hbar)^{3n} n^n} (2\pi mkT)^{3n/2}. \quad (18.66)$$

Знание статистической суммы (или интеграла) позволяет определить термодинамические функции и величины, характеризующие систему. Примеры вычислений такого типа рассмотрим в дальнейшем. Вычислим среднюю энергию одноатомного газа, воспользовавшись формулой (18.15). Логарифмируя обе части (18.66), находим

$$\ln Z = + n \left\{ \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{n(2\pi\hbar)^3} \right] + 1 \right\}. \quad (18.67)$$

Учитывая, что $\beta = 1/(kT)$, из (18.67) на основании (18.15) получаем

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial\beta} \left[n \ln \frac{1}{\beta^{3/2}} \right] = \frac{3}{2} n \frac{\partial}{\partial\beta} (\ln\beta) =$$

$$= \frac{3}{2} nkT. \quad (18.68)$$

Это и есть средняя энергия газа, состоящего из n одинаковых одноатомных молекул. На одну молекулу приходится энергия $\langle E \rangle / n = {}^3/_2 kT$, а на одну степень свободы поступательного движения молекулы – энергия ${}^1/_2 kT$, как это и должно быть в соответствии с законом равнораспределения энергии по степеням свободы.

Пример 18.2. Вычислить среднеквадратичные отклонения энергии от среднего значения с помощью статистической суммы и найти относительную величину флуктуаций.

Поступая аналогично (18.15), находим $\langle E^2 \rangle = \sum_\alpha E_\alpha^2 e^{-\beta E_\alpha} / \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}$. Далее получаем

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - (\langle E \rangle)^2 =$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial\beta} \right)^2 =$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial\beta} \right) = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial\beta}.$$

Считая, что энергия системы пропорциональна полному числу частиц $E \sim n$, находим

$$\left[\frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{E^2} \right]^{1/2} = \left| \frac{\partial \langle E \rangle}{E^2 \partial\beta} \right|^{1/2} \sim$$

$$\sim \left(\frac{n}{n^2} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

Задачи

1.1. Из колоды, состоящей из n различных карт, необходимо вынуть $m < n$ наперед заданных карт. Какова вероятность того, что, взяв из колоды наугад m карт, мы найдем среди них все наперед заданные карты?

1.2. В урне имеется n белых и m черных шаров. Какова вероятность того, что при трех последовательных испытаниях будет вынут белый шар: а) если вынутый ранее шар возвращается в урну; б) если он не возвращается?

1.3. В урне имеется n различных шаров. Заранее намечаем извлечь конкретные m шаров в определенной последовательности. Какова вероятность того, что это удастся сделать при извлечении шаров наугад, без возвращений?

1.4. Найти относительное число молекул азота при температуре 27°C, скорости которых лежат в интервале от 260 до 270 м/с.

1.5. Найти для молекул водорода при 27°C средний модуль скорости и дисперсию модуля скорости.

1.6. На какой высоте парциальное давление азота уменьшится в 1,5 раза? Считать температуру атмосферы постоянной и равной 0°C.

1.7. Найти среднее флуктуационное отклонение маятника, имеющего массу 30 кг и длину 3 см при 27°C.

1.8. Найти предел чувствительности гальванометра с внутренним сопротивлением $R = 50$ кОм. Полное отклонение в апериодическом режиме достигается за $\tau = 10$ с. В джоулеву теплоту при установлении отклонения превращается 80% энергии. Температура 27°C. Для надежности детектирования тока необходимо, чтобы протекающий ток превосходил термические флуктуации в три раза.

1.9. Найти частоту столкновений молекул H_2 с участком поверхности площадью 1 см², если $p = 9{,}8 \cdot 10^4$ Па и $t = 300$°C.

1.10. В баллоне диаметром 1 м находится 4 кг гелия при температуре 300 К. Какова частота соударений каждой молекулы со стенкой?

1.11. Зная, что момент инерции молекулы кислорода относительно оси $J = 1{,}9 \cdot 10^{-46}$ кг·м², найти среднюю круговую частоту вращения при температуре 50°C.

1.12. Идеальный газ находится в нормальных условиях. Определить объем V, в котором средняя квадратичная флуктуация числа частиц составляет 10^{-8} среднего числа частиц в этом объеме.

1.13. Вычислить флуктуацию кинетической энергии поступательного движения молекулы идеального газа при температуре T.

1.14. Чему равна среднеквадратичная скорость молекулы водорода при $T = 10^6$ К?

1.15. Чему равна суммарная средняя кинетическая энергия движения молекул двухатомного газа, заключенного в объеме 4 л при давлении $1{,}47 \cdot 10^5$ Па?

1.16. Машинистка напечатала 1000 страниц текста, сделав при этом 140 ошибок. Какова вероятность того, что взятая наугад страница не содержит ошибок? имеет одну ошибку? две ошибки? Распределение ошибок описывается распределением Пуассона.

1.17. Оценить порядок величины полного числа молекул в атмосфере Земли, считая, что концентрация молекул описывается барометрической формулой при постоянной температуре $T = 273$ К, а радиус Земли 6370 км.

1.18. Найти среднее значение x-проекции скорости молекул газа, движущихся в положительном направлении оси X. Температура газа T, масса молекул m.

1.19. Воспользовавшись распределением Пуассона (5.23), найти средний квадрат флуктуаций числа частиц в некотором малом объеме газа.

1.20. Естественный углерод является смесью изотопов ^{12}C и ^{13}C (наличием изотопа ^{14}C пренебрегаем). Атомная масса естественного углерода $A = 12{,}01115$. Сколько молей изотопа ^{12}C и ^{13}C содержится в моле естественного углерода?

1.21*. Найти энергию Ферми для серебра, считая, что $\rho = 10{,}5 \cdot 10^3$ кг/м³ и $M_r = 107{,}9$.

1.22*. Чему равно полное число электронов в 1 г серебра при $T = 100$ К и число электронов, энергии которых заключены между 2,0 и 2,1 эВ? Исходить из данных о серебре, приведенных в задаче 1.21.

1.23*. Чему равно число фотонов в полости с излучением объемом $V = 1$ м³ при $T = 3500$ К в интервале частот от $\omega = 3{,}24 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$ до $\omega + d\omega = 3{,}27 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$?

1.24*. Определить число фотонов с частотой между $\omega = 2{,}16 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$ и $\omega + d\omega = 2{,}18 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$ в полости объемом 1 м^3 при $T = 4000$ К. Найти суммарную энергию фотонов.
1.25*. Найти число свободных электронов в веществе с $\mu_0 = 9{,}34$ эВ, энергии которых заключены между 9,20 и 9,27 эВ в объеме 10^{-4} м^3 при $T = 400$ К.
1.26*. Найти длину волны, на которую приходится максимум плотности энергии излучения черного тела по шкале длин волн при $T = 4000$ К.
1.27*. В каком интервале температур максимум спектральной плотности излучения черного тела, вычисленный по шкале длин волн, попадает в область видимого спектра от $0{,}39 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}78 \cdot 10^{-6}$ м?
1.28*. Максимум спектральной плотности излучения по шкале длин волн в спектре звезды приходится на длину волны $0{,}47 \cdot 10^{-6}$ м. Найти температуру поверхности звезды, считая, что она излучает как черное тело.
1.29*. Чему равно число фотонов в 1 мм^3 полости с излучением черного тела при $T = 500$ К?
1.30*. Найти максимальную скорость свободных электронов в серебре при $T = 0$ К. Данные для серебра приведены в задаче 1.21.
1.31*. Найти температуру вырождения электронного газа в серебре. Данные для серебра приведены в задаче 1.21.
1.32. Одновокомпонентный газ с относительной молекулярной массой $M_r = 29$ находится при $p = 10^5$ Па, $T = 273$ К. Считая газокинетический радиус его молекул $r_0 = 1{,}87 \cdot 10^{-10}$ м, найти частоту столкновений в объеме 1 л, частоту столкновений для отдельной молекулы и среднюю длину свободного пробега.
1.33. Газокинетический радиус атомов гелия может быть принят равным $r_0 = 1{,}09 \cdot 10^{-10}$ м. Найти полное число частиц в объеме 1 м^3, которые в течение 1 с не испытывают ни одного столкновения на длине пути 0,5 см. Давление 100 Па, температура 0°С.
1.34. Найти вероятность того, что молекула пройдет без столкновений путь, равный удвоенной, утроенной и упятеренной длине свободного пробега.
1.35. При каком давлении при температуре 0°С средняя длина свободного пробега молекул водорода равна 1 см?
1.36. Считая газокинетические радиусы молекул H_2 и CO_2 равными соответственно $r_{01} = 1{,}35 \cdot 10^{-10}$ м и $r_{02} = 2{,}3 \cdot 10^{-10}$ м, а их парциальные давления $p_1 = 1{,}96 \cdot 10^5$ Па и $p_2 = 0{,}98 \cdot 10^5$ Па, найти длины свободного пробега между столкновениями молекул разных сортов. Температура 0°С.

Ответы

1.1. $m!/(n-m)!n!$. **1.2.** $[n/(n+m)]^2$; $n(n-1)(n-2)/[(n+m)(n+m-1)(n+m-2)]$. **1.3.** $(n-m)!/n!$. **1.4.** $dn/n = 0{,}017$. **1.5.** 1775 м/с, 749 м/с. **1.6.** 3346 м. **1.7.** $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$. **1.8.** $4{,}3 \cdot 10^{-13}$ А. **1.9.** $1{,}1 \cdot 10^{22}$ с$^{-1}$. **1.10.** 1320 с$^{-1}$. **1.11.** $\sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = 4{,}7 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$. **1.12.** $3{,}7 \cdot 10^{-19}$ м^3. **1.13.** $\{\langle [\Delta(mc^2/2)]^2 \rangle\}^{1/2} = \sqrt{3/2}\,kT$. **1.14.** $\gtrsim 5 \cdot 10^5$ м/с. **1.15.** $\gtrsim 1500$ Дж. **1.16.** 0,79; 0,19; 0,02. **1.17.** $\gtrsim 10^{44}$. **1.18.** $[kT/(2\pi m)]^{1/2}$. **1.19.** $\langle (\Delta m)^2 \rangle = m$. **1.20.** 0,98885; 0,01115. **1.21.*** $8{,}8 \times 10^{-19}$ Дж $= 5{,}5$ эВ. **1.22.*** $n = 5{,}6 \cdot 10^{21}$; $dn = 0{,}9 \cdot 10^{20}$. **1.23.*** $5{,}3 \cdot 10^{14}$. **1.24.*** $dn = 6 \cdot 10^{15}$; $dE = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ Дж. **1.25*.** $2 \cdot 10^{25}$. **1.26*.** $3{,}053 \cdot 10^{-6}$ м. **1.27*.** $3720 < T < 7430$ К. **1.28*.** 6170 К. **1.29*.** $2{,}55 \cdot 10^6$. **1.30*.** $139 \cdot 10^3$ м/с. **1.31*.** $6{,}5 \cdot 10^4$ К. **1.32.** $8{,}9 \cdot 10^{33}$ с$^{-1}$; $6{,}8 \cdot 10^9$ с$^{-1}$; $6{,}7 \cdot 10^{-8}$ м. **1.33.** $1{,}73 \cdot 10^{14}$. **1.34.** 0,135; 0,05; 0,006. **1.35.** 12 Па. **1.36.** $l_{12} = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$ м; $l_{21} = 9{,}6 \cdot 10^{-5}$ м.

19 Первое начало термодинамики

20 Дифференциальные формы и полные дифференциалы

21 Обратимые и необратимые процессы

22 Теплоемкость

23 Процессы в идеальных газах

24 Энтропия идеального газа

25 Циклические процессы

26 Абсолютная термодинамическая шкала температур

27 Второе начало термодинамики

28* Термодинамические потенциалы и условия термодинамической устойчивости

2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Система многих частиц подчиняется некоторым общим законам, таким, например, как закон сохранения энергии. Эти законы называют началами термодинамики. Макроскопическое состояние системы характеризуют параметрами, относящимися к системе в целом и имеющими вполне определенные значения. Поведение системы в целом описывается феноменологически исходя из начал термодинамики. Математическим аппаратом является теория дифференциальных форм и уравнения в частных производных.

19. Первое начало термодинамики

Обсуждаются задачи термодинамики и дается определение работы, теплоты и внутренней энергии системы. Дается формулировка первого начала термодинамики.

Задачи термодинамики. Задачей термодинамики является феноменологическое исследование свойств материальных тел, характеризуемых макроскопическими параметрами, на основе общих законов, называемых началами термодинамики, без выяснения микроскопических механизмов изучаемых явлений (см. § 1).

Термодинамика основывается на трех началах. Первое является применением закона сохранения энергии к явлениям, изучаемым термодинамикой. Второе начало характеризует направление развития процессов, изучаемых в термодинамике. Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению термодинамического нуля температуры.

Так же как и в гл. 1, при изложении статистического метода в качестве модели вещества, на которой будет иллюстрироваться термодинамический метод, берется модель идеального газа, однако сам по себе метод, изученный на этой простейшей модели, применим и к другим моделям конкретных веществ, как и в случае статистического метода.

Работа. Для того чтобы уменьшить объем, занимаемый газом, надо совершить работу по преодолению сил давления газа. Представим себе газ, заключенный в цилиндрический объем с поршнем, движением которого изменяется объем газа (рис. 33). Сила, создаваемая давлением p газа на поршень площади S, равна pS, и, следовательно, работа, совершаемая при перемещении поршня, равна $pS\,dx = p\,dV$, где dV – изменение объема газа. Условились, что

работа, производимая внешними силами над газом, имеет отрицательный знак, а работа, производимая газом при увеличении его объема, имеет положительный знак.

Поэтому работа δA газа при изменении его объема на dV

$$\boxed{\delta A = p\,dV.} \qquad (19.1)$$

Причина, по которой для работы использовано обозначение δA, а не dA, разъяснена несколько позднее.

Если вместо идеального газа рассмотреть более сложную систему, то в принципе возможны другие способы совершения работы над системой или совершения работы системой. Характерной особенностью всех этих процессов является то, что

системе сообщается или от системы забирается энергия путем изменения некоторых макроскопических параметров. Эти слова чрезвычайно важны. Системе можно сообщить или отобрать у нее энергию и без посредства изменения ее макроскопических параметров. В этом случае нельзя говорить, что совершается работа.

В качестве примера можно указать на сообщение энергии системе с помощью передачи ей теплоты. В этом случае нельзя сказать, что над системой совершается работа. Макроскопические параметры при этом изменены как следствие передачи теплоты.

** Первое начало термодинамики не определяет течение какого-либо процесса. Однако если какой-либо процесс происходит, он должен удовлетворять первому началу. Это позволяет с его помощью изучать особенности тех или иных процессов.

В общем случае выражение для работы имеет следующий вид. Параметры, изменение которых обусловливает совершение работы, обозначим $\zeta_1, \zeta_2, \ldots$. При бесконечно малом изменении параметра ζ_i на $d\zeta_i$ совершается работа $\delta A = f_i\,d\zeta_i$, где f_i – обобщенная сила. Знаки выбираются так же, как и в (19.1):

если работа совершается над системой, то знак δA должен быть отрицательным.

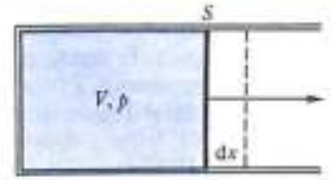
Полная работа, совершаемая при изменении всех параметров,

$$\delta A = f_1\,d\zeta_1 + f_2\,d\zeta_2 + \ldots. \qquad (19.2)$$

В число членов $f_i\,d\zeta_i$ можно считать включенным член (19.1). Например, обобщенная сила $f_1 = p$, а обобщенная координата $\zeta_1 = V$, т.е. $d\zeta_1 = dV$. Однако обычно для упрощения написания формул и сохранения наглядности мы будем писать только член (19.1), опуская все другие, в принципе возможные, члены в (19.2). Дополнительные обобщенные силы и соответствующие координаты будем выписывать в явном виде лишь тогда, когда это необходимо для конкретно рассматриваемого вопроса.



Майер Юлиус Роберт (1814–1878) немецкий естествоиспытатель, врач. Первым сформулировал закон сохранения энергии (эквивалентности механической работы и теплоты) и теоретически рассчитал механический эквивалент теплоты (1842)



33

К нахождению выражения для работы

Однако целесообразно рассмотреть некоторые примеры.

Стержень под действием силы f либо растягивается, либо сжимается. При изменении его длины на dl совершаемая работа

$$\delta A = -f\,dl,$$

где f – абсолютное значение силы; знак минус учитывает, что для увеличения длины стержня необходимо совершить работу над системой, следовательно, в соответствии с правилом знаков в (19.2) работа отрицательна.

При переносе заряда dq между двумя точками с разностью потенциалов U совершается работа

$$\delta A = -U\,dq.$$

Этот пример иллюстрирует то положение, что обобщенные силы и координаты в (19.2) могут ничем не напоминать обычные силы и координаты.

Теплота. Из эксперимента известно, что при соприкосновении двух тел их тепловое состояние выравнивается. Говорят, что от более теплого тела к более холодному переходит теплота. Теплота – это энергия в специфической форме – форме молекулярного движения. Бесконечно малую энергию, имеющую указанную специфическую форму, обозначим δQ. Энергия в этой форме, т.е. в виде теплоты, может как сообщаться системе, так и забираться от нее. Условились, что

δQ положительна, если она сообщается системе, и отрицательна, если она забирается от нее.

Впервые понятие работы возникло в технике в середине XVIII в. как меры работоспособности водоподъемных машин. Затем оно постепенно проникло в механику. Определение этой величины как произведения силы на путь и косинус угла между ними было дано в 1803 г. Л. Карно (1753–1823). В первой половине XIX в. этот термин получает все более широкое распространение, главным образом в прикладной механике. С другой стороны, он используется в исследовании процессов взаимного превращения теплоты и работы, началом которым в 1824 г. положил С. Карно.

Внутренняя энергия. Энергия, которая связана со всевозможными движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, включая энергию, обусловленную взаимодействием и движением частиц, составляющих сложные частицы, называется *внутренней*. Из этого определения следует, что к внутренней энергии не относятся кинетическая энергия, связанная с движением центра масс системы, т.е. с движением системы как целого, и потенциальная энергия системы во внешних полях. Все остальные виды кинетической и потенциальной энергий частиц системы, включая и энергии частиц, составляющих сложные частицы, относятся к внутренней энергии.

Бесконечно малое изменение внутренней энергии обозначается dU. Условились, что

dU считается положительной величиной, если внутренняя энергия системы увеличивается, и отрицательной, если – уменьшается.

Параметры делят на внутренние и внешние. *Внешними* называются те параметры, которые фиксируют внешние условия для системы, *внутренними* – те, которые устанавливаются в системе в результате фиксации внешних условий (см. § 3).

Один и тот же параметр в зависимости от обстоятельств может быть как внешним, так и внутренним.

Например, можно фиксировать объем V газа. Это внешний параметр. Тогда при заданной температуре в газе установится вполне определенное давление p, которое является внутренним параметром.

Представим себе другую ситуацию. Объем ограничивается подвижным поршнем, передвигающимся в вертикальном направлении. На поршень положен груз определенного веса. В этом случае внешними условиями задано давление p газа, а объем при заданной температуре установится в соответствии с этим давлением. Объем в этом случае является внутренним параметром, а давление – внешним.

Первое начало термодинамики. Закон сохранения энергии для теплоты как формы энергии, внутренней энергии и совершаемой работы с учетом условия о знаках этих величин может быть записан в следующей очевидной форме:

$$\delta Q = dU + \delta A. \qquad (19.3)$$

Закон сохранения энергии в виде (19.3) называется *первым началом термодинамики*.

** Первое начало термодинамики является выражением закона сохранения энергии для процессов с участием теплоты. Работа связана с передачей энергии посредством изменения макроскопических параметров, а передача теплоты осуществляется переходом энергии молекулярного движения. Возникающее при этом изменение макроскопических параметров является следствием изменения энергетических условий на молекулярном уровне.

Его принципиальным отличием от закона сохранения энергии в механике является наличие величины δQ, называемой бесконечно малым количеством теплоты. Изучение движения и превращения этой формы энергии составляет предмет термодинамики.

В большей части последующего изложения рассматривается работа, связанная с силами давления и изменения объема, и поэтому первое начало (19.3) имеет вид

$$\delta Q = dU + p\,dV, \qquad (19.4)$$

поскольку $p\,dV$ всегда присутствует в правой части (19.2), а другие, возможные в принципе, члены в большинстве случаев отсутствуют. Однако при необходимости в правую часть формулы (19.4) всегда можно добавить члены вида (19.2).

Так же как и в механике, закон сохранения энергии (19.3) не может предсказать направление развития процесса.

Он позволяет лишь указать, как изменяются величины, если происходит какой-то процесс. В механике движение описывается с помощью уравнений движения. В термодинамике направление развития процессов характеризуется вторым началом термодинамики (см. § 25, 27).



Гельмгольц Герман Людвиг Фердинанд (1821–1894) немецкий ученый, автор фундаментальных трудов по физике, биофизике, физиологии, психологии. В физике впервые (1847) математически обосновал закон сохранения энергии, разработал термодинамическую теорию химических процессов, заложил основы теорий вихревого движения жидкости и аномальной дисперсии

Установление первого начала термодинамики тесно связано с открытием закона сохранения и превращения энергии, которое было подготовлено всем развитием физики примерно до середины XIX столетия. Основная заслуга в установлении закона сохранения и превращения энергии принадлежит Р. Майеру, Д. П. Джоулю и Г. Гельмгольцу. Первая работа Майера по этому вопросу была выполнена в 1840 г., а работы Джоуля и Гельмгольца с формулировкой закона были напечатаны в 1847 г. Им пришлось преодолеть большие трудности на пути к признанию справедливости закона.

Пример 19.1. Вычислить внутреннюю энергию 1 л гелия при давлении $9{,}8 \cdot 10^4$ Па и температуре $t = 0°C$.

По закону равнораспределения, на один атом гелия приходится средняя энергия $\langle\varepsilon\rangle = {}^3/_2 kT$. В объеме V газа имеется $n = V_p/(kT)$ частиц. Следовательно, внутренняя энергия 1 л гелия

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{V_p}{kT} = \frac{3V_p}{2} = 147 \text{ Дж}.$$

Пример 19.2. Рассмотреть процесс превращения энергии при работе, совершаемой газом.

В вертикальном цилиндре под поршнем площадью S и массой m_0 имеется ν молей сжатого весом поршня и внешним атмосферным давлением $p_{ат}$ газа. Таким образом, первоначальное давление газа под поршнем равно $p_{ат} + m_0 g/S$. Представим себе, что масса поршня образована тонкой пластинкой, на которую сверху насыпан песок. Можно отдельную песчинку массы dm снять с поршня. В результате этого поршень поднимается на высоту dx. Этот подъем происходит столь медленно, что

в каждый момент температура газа под поршем равна постоянной температуре T_0 атмосферного воздуха, а давление газа под поршнем равно $p_{\text{ат}} + (m_0 - \mathrm{d}m)g/S$. Объем газа под поршнем при этом увеличивается на $\mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}x$. Совершаемая газом работа $(p - p\ \ )S\,\mathrm{d}x = (p - p\ \ )\mathrm{d}V$. При изменении объема от V_0 до V производится работа

$$A = \int_{V_0}^{V} (p - p_{\text{ат}})\,\mathrm{d}V. \qquad (19.5)$$

Поскольку процесс бесконечно медленный, можно считать, что газ под поршнем все время находится в равновесном состоянии и между его давлением и объемом соблюдается соотношение $p = \nu RT_0/V$. Подставляя это значение для p в (19.5) и интегрируя, получаем работу, совершаемую газом при увеличении его объема от V_0 до V:

$$A = \nu RT_0 \ln(V/V_0) - p_{\text{ат}}(V - V_0). \qquad (19.6)$$

При этом поршень смещается на $\Delta x = (V - V_0)/S$ и происходит превращение энергии в потенциальную энергию поршня и песчинок. Чтобы в этом убедиться, рассчитаем работу по подъему поршня и песчинок. Сила тяжести, против которой совершается работа, равна $F = m(x)g$, где $m(x)$ – масса поршня с песчинками на высоте x. Отсчитывая координату x от дна цилиндра, имеем $m(x_0) = m_0$, $x_0 S = V_0$, $xS = V$.

Работа подъема переменной массы

$$A = \int_{x_0}^{x} m(x)g\,\mathrm{d}x.$$

Для определения $m(x)$ имеем равенство

$$m(x)g = S(p - p_{\text{ат}}) = S\nu RT_0/V - Sp_{\text{ат}} =$$

$$= \nu RT_0/x - Sp_{\text{ат}},$$

откуда

$$A = \int_{x_0}^{x} m(x)g\,\mathrm{d}x =$$

$$= \nu RT_0 \ln(x/x_0) - Sp_{\text{ат}}(x - x_0). \qquad (19.7)$$

что совпадает с (19.6). Источником энергии для совершения этой работы является газ в цилиндре. Однако, как станет ясно из дальнейшего, внутренняя энергия идеального газа при этом не изменяется и вся энергия, превращаемая в потенциальную, поступает в газ из окружающей цилиндр среды в форме теплоты.

С учетом (19.7) соотношение (19.5) запишем в виде

$$\int_{V_0}^{V} p\,\mathrm{d}V = \int_{V_0}^{V} p_{\text{ат}}\,\mathrm{d}V + \int_{x_0}^{x} m(x)g\,\mathrm{d}x. \qquad (19.8)$$

Это означает, что совершаемая находящимся в цилиндре газом работа при расширении затрачивается на преодоление давления на поршень со стороны атмосферы и на преодоление веса поршня (с насыпанным на него песком). Действие силы тяжести на газ в цилиндре здесь не учитывается.

С помощью (19.5) соотношение (19.8) может быть представлено по-другому. Несколько позже показано, что в идеальном газе внутренняя энергия U зависит только от температуры. Рассматриваемый процесс происходит при постоянной температуре и, следовательно, $\mathrm{d}U = 0$ для этого процесса. Подставляя в (19.8) $p\,\mathrm{d}V = \delta Q$ из (19.5), получаем

$$\int_{T=\text{const}} \delta Q = \int_{V_0}^{V} p_{\text{ат}}\,\mathrm{d}V + \int_{x_0}^{x} m(x)g\,\mathrm{d}x. \qquad (19.9)$$

В этом равенстве δQ означает количество теплоты, поступающей в газ под поршнем из окружающей среды (термостата) с постоянной температурой. Таким образом, работа, совершаемая идеальным газом при расширении при постоянной температуре, производится за счет энергии, поступающей в газ в форме теплоты из окружающей среды (термостата). Если стенки цилиндра сделать теплонепроницаемыми (адиабатными), то поступление теплоты из внешней среды становится невозможным. В этом случае работа при расширении газа совершается за счет внутренней энергии газа: внутренняя энергия уменьшается, температура газа понижается. В этом случае вместо уравнения (14.9) закон сохранения энергии записывается в виде

$$-\int_{\substack{\delta Q = 0 \\ V}} \mathrm{d}U = \int_{V_0}^{V} p_{\text{ат}}\,\mathrm{d}V + \int_{x_0}^{x} m(x)g\,\mathrm{d}x. \qquad (19.10)$$



Джоуль Джеймс Прескотт (1818–1889) английский физик. Экспериментально обосновал закон сохранения энергии, определил механический эквивалент теплоты. Установил (независимо от Э.Х. Ленца) закон, названный законом Джоуля – Ленца. Открыл (совместно с У. Томсоном) эффект, названный эффектом Джоуля – Томсона

Однако зависимость m от x, конечно, совсем другая, чем в (19.9). Эта зависимость определяется законом адиабатного расширения газа (см. § 23).

20. Дифференциальные формы и полные дифференциалы

Анализируются условия, при которых дифференциальная форма является полным дифференциалом. Обсуждается связь полного дифференциала с существованием функции состояния.

Дифференциальные формы. В (19.3) бесконечно малые величины δQ, $\mathrm{d}U$, δA обозначены по-разному: одни – с помощью символа d, а другие – с помощью δ.

Необходимость подобных обозначений обусловлена различием в свойствах этих бесконечно малых величин.

Допустим, что имеются некоторые независимые переменные. Сначала рассмотрим случай одной независимой переменной, например x. Дифференциал этой величины – $\mathrm{d}x$. Пусть $f(x)\,\mathrm{d}x$ – бесконечно малая величина, где $f(x)$ – произвольная функция. Спрашивается: нельзя ли эту бесконечно малую величину представить в виде бесконечно малого приращения некоторой функции $F(x)$ в двух соседних точках, отстоящих на $\mathrm{d}x$, т.е. в виде

$$f(x)\,\mathrm{d}x = F(x + \mathrm{d}x) - F(x)\,? \qquad (20.1)$$

Да, можно в подавляющем большинстве случаев. Однако здесь нет необходимости останавливаться на некоторых математических тонкостях, связанных с недифференцируемыми функциями и т.д., и поэтому достаточно сказать, что это можно сделать, если в качестве $F(x)$ взять первообразную функцию от $f(x)$, т.е.

$$F(x) = \int f(x)\,\mathrm{d}x. \qquad (20.2)$$

* Как внутренняя энергия, так и теплота обусловливаются энергетическими условиями на молекулярном уровне. В чем их различие?

Поэтому в случае одной переменной практически всегда можно бесконечно малую величину рассматривать как бесконечно малое приращение некоторой функции. При этом бесконечно малая величина $f(x)\,dx$ называется полным дифференциалом.

Как бесконечно малое приращение функции F он записывается в виде

$$dF(x) = f(x)\,dx. \tag{20.3}$$

Здесь символ d введем для обозначения бесконечно малого приращения функции.

Иначе обстоит дело в большинстве случаев двух переменных и большего их числа.

Пусть для двух переменных имеется бесконечно малая величина

$$\sigma = \mathscr{P}(x, y)\,dx + Q(x, y)\,dy, \tag{20.4}$$

в которой $\mathscr{P}(x, y)$ и $Q(x, y)$ являются некоторыми функциями от x, y. Здесь бесконечно малая величина обозначена без символов d или δ, поскольку еще не ясно, какой из символов использовать. Спрашивается: можно ли представить эту величину как приращение некоторой функции $F(x, y)$ от переменных x, y в двух соседних точках, т.е. в виде $F(x + dx, y + dy) - F(x, y) = \sigma$, причем такое представление должно быть возможно при независимых изменениях аргументов? В общем случае при произвольных $\mathscr{P}$ и Q это невозможно.

Полный дифференциал. Это возможно лишь при определенном соотношении между $\mathscr{P}$ и Q. Запишем искомое требование:

$$\mathscr{P}(x, y)\,dx + Q(x, y)\,dy = F(x + dx, y + dy) - F(x, y). \tag{20.5}$$

Разложим $F(x + dx, y + dy)$ в ряд по dx, dy и ограничимся членом

$$F(x + dx, y + dy) = F(x, y) + \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy. \tag{20.6}$$

Равенство (15.5) превращается в следующее:

$$\mathscr{P}\,dx + Q\,dy = \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy. \tag{20.7}$$

Поскольку x и y являются независимыми величинами, из (20.7) следует:

$$\mathscr{P} = \frac{\partial F}{\partial x},\quad Q = \frac{\partial F}{\partial y}. \tag{20.8}$$

Дифференцируя $\mathscr{P}$ по y и Q по x, получаем

$$\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x},\quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}. \tag{20.9}$$

Смешанная производная от порядка дифференцирований не зависит: $\partial^2 F/(\partial x\,\partial y) = \partial^2 F/(\partial y\,\partial x)$; из (20.9) заключаем, что

$$\boxed{\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}.} \tag{20.10}$$

Таким образом доказано, что бесконечно малая величина (20.4) может быть представлена бесконечно малым приращением другой функции $F(x, y)$ в виде (20.5) или (20.7), если функции $\mathscr{P}$ и Q удовлетворяют условию (20.10), которое является необходимым и достаточным. В этом случае бесконечно малая величина (20.4) называется *полным дифференциалом* и обозначается с помощью (20.7) в виде

$$\boxed{\sigma = \mathscr{P}\,dx + Q\,dy = \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{\partial F}{\partial y}dy = dF.} \tag{20.11}$$

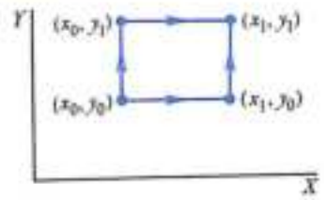
т.е. является бесконечно малым приращением функции F, для которого используется символ dF. Этот символ в явном виде указывает на величину F, о приращении которой идет речь.

Если бы условие (20.10) не выполнялось, то σ была бы бесконечно малой величиной, которую невозможно представить в виде приращения другой функции. Для ее обозначения можно было бы использовать, например, символ δL, однако в этом выражении L не обозначает какую-то величину, о которой имеет смысл говорить, что она при данных условиях имеет какое-то определенное значение. Буква L в таком выражении используется для обозначения качества величины, о которой идет речь, чтобы отличать ее от других величин, а символ δ указывает, что берется бесконечно малая величина. Поэтому символ δL есть единое целое, имеющее количественный смысл лишь для бесконечно малого значения.

Основное свойство бесконечно малых величин, являющихся полными дифференциалами, состоит в том, что интеграл от них вида

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (\mathscr{P}\,dx + Q\,dy) \tag{20.12}$$

между двумя любыми точками (x_1, y_1) и (x_2, y_2) зависит от положений начальной и конечной точек, но не зависит от пути, соединяющего эти точки. Отметим, что интеграл (20.12) при соблюдении условия



34

Различные пути интегрирования при переходе от точки (x_0, y_0) к точке (x_1, y_1)

(20.11) вычисляется по формуле

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} (\mathscr{P}\,dx + Q\,dy) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dF = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1). \tag{20.13}$$

Формула (20.13) показывает явно, что интеграл от бесконечно малой величины, являющейся полным дифференциалом, действительно не зависит от пути, а зависит от конечной и начальной точек пути.

Если переменные x характеризуют состояние некоторой системы и бесконечно малая величина вида (20.4) является полным дифференциалом от функции F, то функция F является функцией состояния, т.е. функцией, которая в заданном состоянии системы имеет вполне определенное значение, не зависящее от того, каким путем или способом система в это состояние приведена. Функции состояния являются его важнейшими характеристиками.

Рассмотрим дифференциальные формы

$$\sigma_1 = x\,dy + y\,dx, \tag{20.14}$$

$$\sigma_2 = x\,dy - y\,dx \tag{20.15}$$

и вычислим интегралы между точками (x_0, y_0) и (x_1, y_1) по двум различным путям, идущим параллельно осям координат (рис. 34). Обозначим: L_1 – путь $(x_0, y_0) \to (x_0, y_1) \to (x_1, y_1)$, а L_2 – путь $(x_0, y_0) \to (x_1, y_0) \to (x_1, y_1)$. Тогда

---

* При каких условиях дифференциальная форма является полным дифференциалом и что такое функция состояния? Каково самое важное свойство функции состояния?

$$I_1(\sigma_1) = \int_{L_1} (x\,dy + y\,dx) =$$
$$= \int_{(x_0,y_0)}^{(x_0,y_1)} (x\,dy + y\,dx) +$$
$$+ \int_{(x_0,y_1)}^{(x_1,y_1)} (x\,dy + y\,dx) = x_0(y_1 - y_0) +$$
$$+ y_1(x_1 - x_0) = y_1 x_1 - x_0 y_0, \qquad (20.16)$$
$$I_2(\sigma_1) = \int_{L_2} (x\,dy + y\,dx) =$$
$$= \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_0)} (x\,dy + y\,dx) + \int_{(x_1,y_0)}^{(x_1,y_1)} (x\,dy + y\,dx) =$$
$$= y_0(x_1 - x_0) + x_1(y_1 - y_0) = y_1 x_1 - x_0 y_0.$$
$$(20.17)$$

Очевидно, что $I_1(\sigma_1) = I_2(\sigma_1)$. Для формы σ_2
$$I_1(\sigma_2) = \int_{L_1} (x\,dy - y\,dx) =$$
$$= x_0(y_1 - y_0) - y_1(x_1 - x_0) =$$
$$= 2x_0 y_1 - x_0 y_0 - y_1 x_1, \qquad (20.18)$$
$$I_2(\sigma_2) = \int (x\,dy - y\,dx) =$$
$$= y_0(x_1 - x_0) - x_1(y_1 - y_0) =$$
$$= 2x_1 y_0 - x_0 y_0 - x_1 y_1. \qquad (20.19)$$

Очевидно, что $I_1(\sigma_2) \neq I_2(\sigma_2)$. Отсюда можно заключить, что σ_2 не является полным дифференциалом, т.е. не существует такой функции $F(x, y)$, для которой $dF(x, y) = x\,dy - y\,dx$. В этом можно убедиться также с помощью (20.10). Тогда $\mathscr{P} = -y$, $Q = x$, $\partial\mathscr{P}/\partial y = -1$, $\partial Q/\partial x = 1$ и, следовательно, $\partial\mathscr{P}/\partial y \neq \partial Q/\partial x$. В случае формы σ_1 дело обстоит несколько сложнее. Из равенства $I_1(\sigma_1) = I_2(\sigma_1)$ сделать заключение, что σ_1 является полным дифференциалом, можно только в том случае, если доказано, что оно справедливо при интегрировании по любым путям, соединяющим начальную и конечную точки. Мы же проверили только два пути. Поэтому, чтобы строго сделать заключение о том, что σ_1 является полным дифференциалом, надо либо доказать равенство $I_1(\sigma_1) = I_2(\sigma_1)$ для произвольного пути, либо воспользоваться критерием (20.10). Проще последнее.

Имеем $\mathscr{P} = y$, $Q = x$ и, действительно, $\partial\mathscr{P}/\partial y = \partial Q/\partial x$. Нетрудно видеть, что в данном случае $F(x, y) = xy + a$, где a – произвольная постоянная. Тогда

$$dF(x, y)\,d(xy + a) = x\,dy + y\,dx. \qquad (20.20)$$

Интеграл между точками (x_0, y_0) и (x_1, y_1) по пути L вычисляется так:

$$\int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_1)} (x\,dy + y\,dx) = \int_{(x_0,y_0)}^{(x_1,y_1)} d(xy + a) =$$
$$= [xy + a]_{x_0,y_0}^{x_1,y_1} = x_1 y_1 - x_0 y_0. \qquad (20.21)$$

21. Обратимые и необратимые процессы

Рассматриваются характеристики процессов и их классификация. Анализируется соотношение между равновесными и неравновесными, обратимыми и необратимыми процессами. Отмечается неэквивалентность бесконечно медленного и обратимого процесса.

Процессы. Равновесное состояние системы характеризуется значением макроскопических параметров p, V и T. Макроскопическое значение и способы измерения p и V не требуют дополнительных пояснений. Что касается температуры, то можно провести все рассуждения о ней из § 10. Однако в рамках термодинамического рассмотрения пока не выяснено, что такое идеальный газ.

Идеальный газ определяется требованием подчинения *закону Бойля–Мариотта* в формулировке: произведение давления на объем для фиксированной массы газа зависит только от температуры.

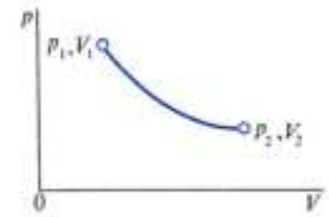
Что такое постоянная «степень нагретости», т.е. постоянная температура, известна. Поэтому совершенно ясно, что́ значит проверить выполнимость закона Бойля–Мариотта $pV = \text{const}$ при всевозможных температурах, хотя еще сама по себе температура не определена. Следовательно, действительно можно проверить, является газ идеальным или нет, еще до определения измерения температуры. Если определено, что газ идеальный, то можно постулировать зависимость pV от температуры в виде (9.5). После этого идеальный газ выбирают в качестве термометрического тела, а температуру определяют в соответствии с (9.5), взяв в качестве термометрической величины, например, p. Именно определенную таким образом величину мы будем называть температурой и обозначать в дальнейшем T. Уже сейчас почти очевидно, что это та же самая температура T, которая использовалась в гл. 1. Более подробно это обосновано в последующем. Таким образом, можно считать также определенным и третий макроскоскопический параметр T, которым характеризуется равновесное состояние системы.

Процессом называется переход системы из одного равновесного состояния в другое, т.е. от одних значений параметров p_1, V_1, T_1 к другим p_2, V_2, T_2. Существенным в этом определении является требование, чтобы конечное и начальное состояния были равновесными.

Неравновесные процессы. Пусть, например, надо перейти в состояние с другим объемом. Ясно, что если это делать не очень медленно, то постоянство давления по объему нарушится и нарушится также постоянство температуры. Нельзя будет вообще говорить о каких-либо определенных давлении и температуре, поскольку они во всех точках будут различными. Больше того, распределение давления и температуры по объему зависит не только от начального и конечного объемов, но и от способа, которым этот переход осуществляется.

Таким образом, промежуточные состояния при таком процессе являются *неравновесными*. Такой процесс называется *неравновесным*.

Равновесные процессы. Можно осуществить переход другим способом – бесконечно медленно. После каждого бесконечно малого изменения параметров следующее изменение не производится до тех пор, пока система не придет в равновесное состояние, когда все макроскопические параметры примут во всей системе постоянные значения. После этого совершается следующий шаг и т.д. Таким образом, весь процесс состоит из последовательности равновесных состояний. Такой процесс называется *равновесным*. Его можно изображать на диаграммах в виде непрерывных кривых. В уравнении состояния идеальных газов $pV_m = RT$ любые из двух параметров могут считаться независимыми параметрами, характеризующими процесс. Например, некоторый процесс перехода от состояния p_1, V_1 в состояние p_2, V_2 показан на рис. 35. Температура в каждой точке процесса однозначно определяется уравнением состояния.



35

Изображение равновесного процесса

Обратимые и необратимые процессы. *Обратимым* называется процесс, для которого возможен обратный переход из конечного состояния в начальное через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе.

Необратимым называется процесс, когда обратный переход через те же промежуточные состояния невозможен.

Очевидно, что неравновесный процесс в принципе не может быть обра-

тимым; он всегда необратим. С другой стороны, равновесный процесс является всегда обратимым. Однако не следует думать, что понятие обратимого процесса равнозначно понятию бесконечно медленного процесса. Можно указать бесконечно медленные необратимые процессы, например пластическая деформация твердых тел может происходить бесконечно медленно и тем не менее не является обратимым процессом.

В последующем, в основном, рассматриваются обратимые процессы.

Возвратимся к примеру 19.2 изотермического расширения газа. После того как газ расширился от V_0 до V, дальнейшее сбрасывание песчинок с поршня прекращается. Газ прошел последовательность состояний, в каждом из которых его давление и объем имели определенные значения, а температура была постоянна. В результате работы, совершенной газом, был вытеснен атмосферный воздух из того объема, который теперь стал занимать газ, находящийся в цилиндре, и поршень с песком был поднят на определенную высоту. Сброшенные по мере подъема поршня песчинки находятся на различных высотах. Теперь будем перемещать песчинки, сброшенные с поршня при подъеме, на поршень на той же высоте, на которой они были сброшены. В результате масса поршня с песчинками увеличивается, давление на газ увеличивается и газ начинает сжиматься, его объем уменьшается. Весь процесс идет в обратном направлении, температура поддерживается постоянной благодаря теплообмену с окружающей средой. При каждом положении поршня давление газа в цилиндре такое же, как и в процессе, когда газ расширялся. Поэтому при уменьшении объема газ в цилиндре проходит в обратном порядке все те состояния, которые он проходил при расширении. Когда газ сжат до объема V_0, на поршне находятся все песчинки, которые были сброшены, а масса поршня с песчинками равна $m(x_0) = m_0$. Вся система вернулась в исходное состояние. Расширение и сжатие газа происходило обратимо.

Необратимое расширение газа можно осуществить, например, быстрым сбрасыванием всего песка в нижнем положении поршня, считая массу поршня без песка достаточно малой. При этом условии поршень движется вверх с большим ускорением, а объем газа увеличивается. При этом температура не только не является постоянной, но и имеет различное значение в различных частях объема цилиндра. Давление газа также имеет различное значение в различных частях объема цилиндра. Лишь объем газа имеет определенное числовое значение. Состояние газа в цилиндре не может быть охарактеризовано какими-то значениями p и T. Поэтому процесс не может быть изображен в виде линии, как в обратимых процессах.

** У равновесного процесса все промежуточные состояния равновесные, а у неравновесного в числе промежуточных состояний имеются неравновесные.
Равновесные процессы обратимы, неравновесные – необратимы.
Бесконечно медленный процесс не обязательно является равновесным и обратимым.
Равновесное состояние осуществляется посредством флуктуаций через неравновесные состояния. Поэтому если «почти равновесные состояния» при переходе отличаются от равновесных меньше, чем флуктуационные, их следует рассматривать как просто равновесные состояния. При достаточной медленности процесса этого всегда можно добиться.

22. Теплоемкость

Рассматриваются теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме и соотношение между ними. Описывается расхождение результатов теории и эксперимента. Дается качественное объяснение зависимости теплоемкости от температуры.

Определение. При сообщении системе теплоты δQ ее температура изменяется на dT. Величина

$$C = \delta Q/dT \qquad (22.1)$$

называется *теплоемкостью*. Теплоемкость измеряется количеством теплоты, затрачиваемым для повышения температуры тела на 1 К. Теплоемкость зависит, очевидно, от массы тела. Теплоемкость, отнесенная к массе тела, называется *удельной*. Наиболее удобно брать 1 моль молекул вещества. Теплоемкость моля молекул вещества называется *молярной*. Обычно, если не оговорено противное, под теплоемкостью понимается именно молярная теплоемкость.

Теплоемкость зависит от условий, в которых телу сообщается теплота и изменяется его температура.

Например, если газу сообщается количество теплоты δQ и при этом газ расширяется, совершая работу, то его температура поднимается меньше, чем если бы при сообщении теплоты δQ газ не расширился. Поэтому его теплоемкость при расширении в соответствии с формулой (22.1) должна быть больше. Это показывает, что выражение (22.1) не является определенным и может быть равным любому значению. Для придания теплоемкости (22.1) определенного значения необходимо указать условия, о которых идет речь. Эти условия обозначаются в виде индексов у величин, входящих в (22.1).

Понятие о теплоемкости постепенно входило в науку в течение XVIII в. Уже Г. В. Рихман (1711–1753) в 1744 г. установил формулу для температуры смеси веществ. В последующем теория уточнялась и к 80-м годам XVIII в. основные понятия учения о теплоте были окончательно сформулированы. Полученные к этому времени результаты подытожены в работе А. Л. Лавуазье (1743–1794) и П. С. Лапласа (1749–1827) «Мемуар о теплоте», вышедшей в 1783 г.

Внутренняя энергия как функция состояния. Из определения внутренней энергии следует, что она имеет вполне определенное значение в любом состоянии системы. Это означает, что

внутренняя энергия U является функцией состояния, а dU – полным дифференциалом.

В дальнейшем относительно других величин мы чаще будем использовать обратное рассуждение:

если некоторая бесконечно малая величина является полным дифференциалом, то соответствующая функция является функцией состояния.

Величины p, V, T имеют вполне определенные значения в любом состоянии системы и характеризуют это состояние. Поэтому dp, dV, dT являются полными дифференциалами.

Теплоемкость при постоянном объеме. Она определяется как

$$C_V = (\delta Q/dT)_V. \qquad (22.2)$$

В термодинамике отношение бесконечно малых величин обычно заключается в скобки [см. (22.2)], а в виде индекса при скобках указываются величины, которые считаются постоянными при вычислении или измерении этого соотношения. Заме-

тим, что отношение бесконечно малых величин, вообще говоря, не является производной или частной производной, поскольку бесконечно малые величины строго не полные дифференциалы.

При постоянном объеме $dV=0$ и, следовательно, уравнение (19.4) принимает вид

$$(\delta Q)_V = dU. \tag{22.3}$$

Это означает, что δQ при $V=$ = const – полный дифференциал. Формула (17.2) принимает вид

$$\boxed{C_V = (dU/dT)_V.} \tag{22.4}$$

Отсюда видно, что C_V – функция состояния. Это обусловливает ее важное значение.

Теплоемкость при постоянном давлении. При $p=$ const уравнение (19.4) может быть записано в виде

$$(\delta Q)_p = dU + (p\,dV)_p = d(U+pV). \tag{22.5}$$

Это означает, что $(\delta Q)_p$ – полный дифференциал, а

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p} \tag{22.6}$$

– *функция состояния*. Входящая в (22.5) функция состояния

$$\boxed{H = U + pV} \tag{22.7}$$

называется *энтальпией*. Поэтому выражение (22.6) для C_p можно преобразовать:

$$\boxed{C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p.} \tag{22.8}$$

Соотношение между теплоемкостями. Мы рассматриваем термодинамическую систему, которая характеризуется тремя макроскопическими параметрами: p, V, T. Эти параметры не независимы. Между ними существует соотношение, которое называется *уравнением состояния*. Для идеального газа уравнение состояния задается равенством $pV_m = RT$. Для произвольного случая точный вид зависимости между этими величинами неизвестен. Поэтому можно записать лишь то, что эти три величины находятся между собой в функциональных связях, например

$$p = p(T, V). \tag{22.9}$$

Но можно, конечно, считать, что $T = T(p, V)$, $V = V(p, V)$ в зависимости от того, какие переменные выбираются за независимые. Если за независимые переменные выбраны V, T, то внутренняя энергия системы зависит от них, т.е. $U = U(T, V)$. Подставляя выражение для полного дифференциала

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{22.10}$$

в (14.4), находим

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV. \tag{22.11}$$

** Теплоемкость в общем случае не характеризует свойства тела. Она является характеристикой как тела, так и условий, при которых происходит изменение температуры тела. Поэтому она не имеет определенного числового значения. Однако если фиксировать условия изменения температуры тела, то теплоемкость становится характеристикой свойств тела, приобретает определенное числовое значение. Именно такие теплоемкости приводятся в таблицах. Важнейшие из них – теплоемкости газа при постоянном объеме и постоянном давлении.

Тогда формула (17.1) для теплоемкости может быть записана в виде

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\frac{dV}{dT}, \tag{22.12}$$

где dV/dT в правой части зависит от характера процесса. При $V=$ const эта величина равна нулю и формула (22.12) превращается в (22.4) для C_V, поскольку [см. (22.10)] при $dV=0$ $(dU/dT)_V = (\partial U/\partial T)_V = C_V$. Если $p=$ = const, то (17.12) превращается в выражение теплоемкости при постоянном давлении:

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.} \tag{22.13}$$

Следовательно, выражение (22.11) для δQ может быть представлено в форме

$$\boxed{\delta Q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.} \tag{22.14}$$

Соотношение между теплоемкостями идеального газа. Идеальный газ, по определению, состоит из частиц, сталкивающихся друг с другом по законам упругого удара. Размеры частиц при этом считаются бесконечно малыми, а силы взаимодействия на расстоянии между ними отсутствуют. Однако сами по себе частицы идеального газа могут быть сложными. Энергия сложной частицы слагается из кинетической энергии ее центра масс, кинетической энергии вращения и колебаний. На каждую из степеней свободы приходится энергия $^1/_2 kT$, определяемая только температурой. Поэтому внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема газа. Это является очевидным в статистической теории идеального газа (см. гл. 1). Однако в рамках термодинамического метода это необходимо доказать, не обращаясь к молекулярным представлениям. Доказательство проводится с помощью второго начала термодинамики, а именно показывается, что в системе, уравнение состояния которой совпадает с уравнением состояния идеального газа, внутренняя энергия зависит только от температуры. До знакомства со вторым началом термодинамики этого сделать нельзя, поэтому здесь надо ограничиться лишь констатацией такой возможности.

Учитывая, что у идеального газа $U = U(T)$, а уравнение состояния может быть записано в виде

$$V = RT/p, \tag{22.15}$$

находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}. \tag{22.16}$$

Подставляя (22.16) в (22.13), имеем

$$C_p = C_V + R. \tag{22.17а}$$

Соотношение (22.17а) для теплоемкостей C_p и C_V в идеальном газе называется *уравнением Майера*. Отметим, что C_p и C_V в (22.17а) отнесены к молю молекул газа, т.е. являются молярными. Разделив обе части уравнения (22.17а) на молярную массу M газа, получим

$$c_p = c_V + R_0, \tag{22.17б}$$

где $c_p = C_p/M$, $c_V = C_V/M$ – удельные теплоемкости при постоянных давлении и объеме; $R_0 = R/M$ – удельная газовая постоянная.



36

Модель двухатомной молекулы

Теплоемкость идеального газа. Если частица идеального газа простая, то она имеет лишь три степени свободы поступательного движения. Ее энергия равна $^3/_2kT$. Если же частица идеального газа сложная, то она обладает бо́льшим числом степеней свободы и, следовательно, большей энергией. Например, если сложная частица состоит из двух точечных частиц, то имеются две возможности. Если точечные частицы между собой жестко связаны и ведут себя подобно твердой гантели (рис. 36), то сложная частица имеет пять степеней свободы: три поступательные и две вращательные (вращение вокруг оси, проходящей через точечные частицы, по определению, невозможно). В этом случае энергия частицы равна $^5/_2kT$. Если же наряду с этим связь между частицами не жесткая и они могут совершать колебательное движение вдоль соединяющей их линии, то добавляются кинетическая энергия $^1/_2kT$ и потенциальная энергия $^1/_2kT$ колебаний, т.е. еще две степени свободы. Всего при этом на одну сложную частицу приходится энергия $^7/_2kT$. Аналогично можно рассчитать энергию более сложных частиц. Если сложная частица имеет i степеней свободы, то ее энергия $(i/2)kT$. В моле имеется N_A частиц и, следовательно, внутренняя энергия моля идеального газа равна

$$U=(i/2)N_A kT=(i/2)RT. \qquad (22.18)$$

Тогда по формулам (17.4) и (17.17а) получаем

$$\boxed{C_V=\frac{i}{2}R, \qquad C_p=\frac{i+2}{2}R.} \qquad (22.19)$$

Расхождение теории теплоемкостей идеального газа с экспериментом. Эти простые формулы дают хорошее совпадение с экспериментом для одноатомных и многих двухатомных газов при комнатной температуре, например водорода, азота, кислорода и др. Для них теплоемкость оказывается весьма близкой к $C_V=^5/_2R$.

Однако у двухатомного газа хлора Cl_2 теплоемкость равна примерно $^6/_2R$, что невозможно объяснить (у двухатомной молекулы в принципе C_V может быть равно либо $^5/_2R$, либо $^7/_2R$).

У трехатомных газов наблюдаются систематические отклонения от предсказаний теории. У жестких молекул трехатомных газов, если только атомы не лежат на одной прямой, теплоемкость должна быть $^6/_2R$. Эксперимент дает несколько большую величину, которую, однако, нельзя объяснить возбуждением какой-то дополнительной степени свободы. Эксперимент показал, что теплоемкость

** Теплоемкость зависит от характера процесса и может изменяться от бесконечных отрицательных до бесконечных положительных значений. Теплоемкости при постоянных давлениях и объемах являются функциями состояния.

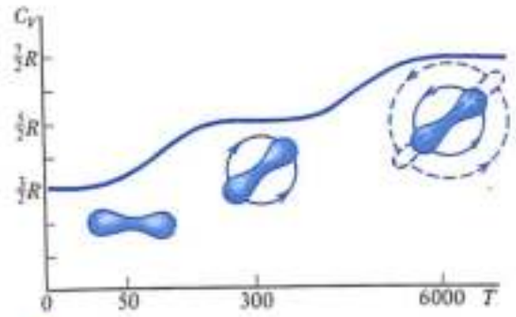
Независимость теплоемкости газа от температуры не подтверждается, например, в опытах с молекулярным водородом.

зависит от температуры. Это находится в полном противоречии с формулами (22.19). Рассмотрим для примера более подробно теплоемкость молекулярного водорода. Молекула водорода двухатомна. Достаточно разреженный водородный газ очень близок к идеальному и является удобным объектом для проверки теории. Для двухатомного газа C_V равна либо $^5/_2R$, либо $^7/_2R$, но от температуры теплоемкость не должна зависеть, однако

в действительности теплоемкость молекулярного водорода зависит от температуры (рис. 37): при низкой температуре (в области 50 К) его теплоемкость равна $^3/_2R$, при комнатной — $^5/_2R$, а при очень высокой температуре теплоемкость равна $^7/_2R$.

Таким образом, молекула водорода ведет себя при низкой температуре как точечная частица, у которой отсутствуют внутренние движения, при нормальной температуре — как жесткая гантель и наряду с поступательным движением также совершает вращательные движения, а при очень высокой температуре к этим движениям добавляются также колебательные движения атомов, входящих в молекулу. Дело происходит, как будто благодаря изменению температуры включаются (или выключаются) различные степени свободы: при малой температуре включены лишь поступательные степени свободы, затем при повышении температуры возбуждаются вращательные, а затем и колебательные степени свободы.

Однако переход от одного режима движения к другому происходит не скачком при определенной температуре, а постепенно в некотором интервале температур. Это объясняется тем, что при определенной температуре возникает лишь возможность



37

Экспериментальная зависимость C_V молекулярного водорода от T

перехода молекул в другой режим движения, но эта возможность не реализуется сразу всеми молекулами, а лишь их частью.

По мере изменения температуры все большая доля молекул переходит в другой режим движения и поэтому кривая теплоемкости изменяется плавно в некотором интервале температур.

При достаточно малой температуре движение молекулы водорода между столкновениями подобно поступательному движению твердого тела:



Когда температура повышается, включаются вращательные степени свободы и картина движения молекулы несколько изменяется — молекула в процессе прямолинейного движения между столкновениями вращается:



При дальнейшем повышении температуры включаются колебательные степени свободы и движение молекулы еще более усложняется, по-

скольку в процессе поступательного движения составляющие ее атомы колеблются вдоль оси, изменяющей свою ориентацию в пространстве:



Объяснить зависимость теплоемкости от температуры классической теории не удалось. Количественную характеристику зависимости, обусловленной квантовыми закономерностями движения, можно дать лишь на основе решения уравнений движения квантовой механики. Но понять физическую суть дела можно и без их решения.

Качественное объяснение зависимости теплоемкости молекулярного водорода от температуры. Основной особенностью движения микрочастиц является дискретность значений энергии, которой они могут обладать. Всегда, когда допустимая область движения частицы конечна, ее энергия может принимать лишь дискретный ряд значений. При увеличении области движения расстояние между энергетическими уровнями уменьшается и при достаточно большой области движения энергетический спектр частицы можно считать с большой точностью непрерывным, хотя в принципиальном смысле он остается дискретным. Другой случай, когда спектр практически непрерывен, связан с очень большими энергиями частиц. При этом разность между уровнями энергии пренебрежимо мала по сравнению с энергией. Дискретный спектр энергий частицы находится в результате решения уравнений движения квантовой механики.

Мы опишем лишь результат решения для двухатомной молекулы водорода. Допустимые значения энергии поступательного движения практически считаются непрерывными, так как размер области движения для моля разреженного газа достаточно велик. Энергия вращательного и колебательного движения проквантована, т.е. возможны не любые вращательные и колебательные энергии, а дискретный ряд значений энергии. Особенно просто выглядит энергетический спектр колебаний:

$$E_n = \hbar\omega(n + {}^1/_2), \qquad (22.20)$$

где $\hbar\omega$ определяется массами атомов и коэффициентом упругости. Энергия $E_0 = {}^1/_2\hbar\omega$ минимальна, т.е. законы движения таковы, что частица не находится в покое. Затем над нулевым уровнем следуют через равные промежутки $\hbar\omega$ допустимые уровни энергии колебаний молекулы.

Вращательная энергия молекулы примерно в 100 раз меньше колебательной энергии, т.е. вращательное движение замедленное по сравнению с колебательным. Энергетический спектр вращательного движения молекулы водорода имеет вид

$$E_n = q_1 n(n+1), \qquad (22.21)$$

где $q_1 = \hbar^2/(2J_0)$; J_0 – момент инерции молекулы относительно осей вращения (в данном случае моменты одинаковы относительно осей).

Имеется два сорта молекул водорода, отличающихся один от другого взаимной ориентировкой спинов ядер. Спин характеризует внутренний момент импульса элементарной частицы. Дело обстоит так, как будто элементарная частица вращается. В действительности вращением спин элементарной частицы объяснить нельзя, потому что для количественного согласия с экспериментом пришлось бы допустить, что линейные скорости на «поверхности» элементарной частицы больше скорости света, что невозможно. Поэтому спин следует понимать как первоначальную величину, обусловленную внутренней природой частиц. Спин ядра равен сумме спинов образующих его элементарных частиц – протонов и нейтронов. Для молекулы водорода речь идет о спинах протонов. Для молекул параводорода (спины направлены противоположно друг другу) n в (22.21) может принимать значения 0, 2, 4, ..., а для молекул ортоводорода (спины имеют одинаковое направление) $n = 2, 3, 5, \ldots$. Число молекул параводорода составляет ${}^1/_4$, а ортоводорода – ${}^3/_4$ общего числа молекул.

Расстояния между вращательными уровнями значительно меньше, чем между колебательными. Существенную роль играет расстояние между нижним уровнем и первым возбужденным. Так, для парамолекул это расстояние между $E_0 = 0$ и E_2, т.е. $(\Delta E)_0 = 5q_1$, а для ортомолекул – между E_1 и E_3, т.е. $(\Delta E)_1 = 10q_1$.

В результате столкновения между молекулами происходит обмен энергией между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы. При очень малых температурах, когда $kT \ll 5q_1$, вращательные, а тем более колебательные степени свободы не могут возбудиться, потому что для этого недостаточно энергии, которая передана им при ударе. Следовательно, молекула движется с минимальной энергией колебаний (нулевая энергия колебаний) и с минимальной энергией вращательного движения (для параводорода это $E_0 = 0$, для ортоводорода это $E_1 = 2q_1$). Молекулы ведут себя как частицы без внутренних степеней свободы, т.е. имеют лишь три степени свободы. Теплоемкость такого газа ${}^3/_2R$. При повышении температуры, когда энергия поступательного движения становится достаточной для возбуждения вращательных уровней, молекула начинает вести себя как сложная частица с пятью степенями свободы. Такое поведение наступает при $kT \geqslant q_1$. Температура, при которой включаются вращательные степени свободы, принимается равной

$$T_{вр} = q_1/k = \hbar/(2J_0 k). \qquad (22.22)$$

Выше температуры $T_{вр}$ теплоемкость двухатомного газа равна ${}^5/_2R$ вплоть до

$$T_{кол} = \hbar\omega/k, \qquad (22.23)$$

когда включаются колебательные степени свободы и теплоемкость становится равной ${}^7/_2R$.

У водорода $T_{вр} = 85{,}5$ К и при обычных условиях теплоемкость молекулярного водорода равна ${}^5/_2R$. Колебательные степени свободы включаются у водорода при $T_{кол} = 6410$ К, однако при такой высокой температуре значительная доля молекул распадается на атомы. Фактически наблюдаемая теплоемкость слагается из теплоемкостей молекулярного и атомарного водорода, т.е. не равна ${}^7/_2R$.

Таким образом, поведение теплоемкости молекулярного водорода в зависимости от температуры полностью объясняется квантовой механикой. Она дает также удовлетворительное количественное объяснение хода теплоемкости. Для вычисления средних значений вращательной и колебательной энергий молекул необходимо знать распределение молекул по этим энергиям. Это не может быть сделано с помощью распределения Максвелла – Больцмана. Для расчета пользуются распределением Бозе – Эйнштейна.

Температуры $T_{вр}$ и $T_{кол}$ других двухатомных газов лежат ниже соответствующих температур молекулярного водорода. Для азота N_2 $T_{вр} = 2{,}86$ К, $T_{кол} = 3340$ К; для кислорода O_2 $T_{вр} = 2{,}09$ К; $T_{кол} = 2260$ К. Понижение температур $T_{вр}$ и $T_{кол}$ обусловлено увеличением массы атомов, входящих в молекулу.

Пример 22.1. Найти по классической теории удельную теплоемкость кислорода при постоянном давлении и высокой температуре.

При высокой температуре возбуждены вращательные степени свободы и, следовательно, у молекулы O_2 число степеней $i = 5$. Молярная теплоемкость $c_p = (i+2)R/2$. Молярная масса кислорода $M = 0{,}032$ кг/моль. Тогда удельная теплоемкость
$c_p = (i+2)R/(2M) =$
$= 7 \cdot 8{,}31/(2 \cdot 0{,}032)$ Дж/(кг·К) =
$= 0{,}909$ кДж/(кг·К).

---

* Из каких физических соображений следует, что теплоемкость идеального газа при постоянном давлении больше, чем при постоянном объеме?

Зависит ли в общем случае теплоемкость от потенциальной энергии взаимодействия молекул?

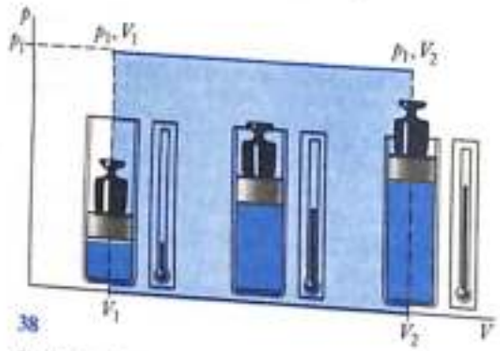
Зависит ли теплоемкость газа от поля тяжести, в котором он находится?

23. Процессы в идеальных газах

Обсуждаются изобарный, изохорный, изотермический, адиабатный и политропный процессы. Выводятся уравнения адиабаты и политропы.

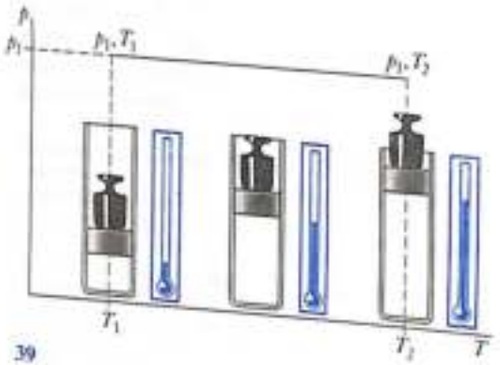
Изобарный процесс. *Это процесс, происходящий при постоянном давлении:* $p = \text{const}$ (рис. 38). Температуры в точках (p_1, V_1) и (p_1, V_2) определяются уравнением состояния и равны соответственно $T_1 = p_1 V_1/R$, $T_2 = p_1 V_2/R$. При этом процессе с увеличением объема к системе необходимо подводить теплоту, для того чтобы обеспечить постоянство давления. Работа в процессе определяется интегралом

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 \, dV = p_1(V_2 - V_1). \qquad (23.1)$$



38

Изобарный процесс в координатах p, V



39

Изобарный процесс в координатах p, T

Работа в координатах p, V равна площади между кривой, изображающей процесс, осью V и вертикалями, проходящими через начальную и конечную абсциссы.

На рис. 38 эта площадь закрашена. В координатах p, T процесс также изображается прямой линией (рис. 39). Выражение работы в этих переменных имеет вид

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p_1 \mathrm{d}V = \int_{(1)}^{(2)} p_1 \frac{R}{p_1} \mathrm{d}T = R(T_2 - T_1). \quad (23.2)$$

Оба эти представления равноценны. От одного из них к другому совершается переход формально с помощью *уравнения состояния*. Поэтому, как правило, при изображении процессов пользуются каким-либо одним представлением, преимущественно в координатах p, V.

Изохорный процесс. *Это процесс, осуществляемый при постоянном объеме:* $V = \text{const}$ (рис. 40). Работа в этом процессе равна нулю:

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p \, \mathrm{d}V = 0. \quad (23.3)$$

Изотермический процесс. *Это процесс, осуществляемый при постоянной температуре:* $T = \text{const}$ (рис. 41). Работа равна

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p \, \mathrm{d}V = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (23.4)$$

В этом процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется, так как $T = \text{const}$ и, следовательно, $\mathrm{d}V = 0$. Поэтому на основе первого начала термодинамики $\delta Q = \delta A$. Это означает, что в изотермическом процессе все количество теплоты, подводимое извне, идет на совершение работы.

Адиабатный процесс. *Это процесс, при котором отсутствует теплообмен с окружающей средой.* Поэтому первое начало термодинамики для этого процесса записывается в виде

$$C_V \mathrm{d}T + p \mathrm{d}V = 0. \quad (23.5)$$

Очевидно, что $\mathrm{d}T < 0$ при $\mathrm{d}V > 0$. Следовательно, работа, совершаемая газом при расширении, происходит за счет его внутренней энергии и $\mathrm{d}T > 0$ при $\mathrm{d}V < 0$, поэтому работа, совершаемая над газом, приводит к увеличению его внутренней энергии и температуры.

Уравнение адиабаты – равенство, связывающее параметры в адиабатном процессе.

Выведем его. Из уравнения для идеальных газов получается следующее выражение для T:

$$T = pV/(C_p - C_V), \quad (23.6)$$

здесь использовано уравнение Майера $R = C_p - C_V$. Разделив уравнение (23.5) на $C_V T$, найдем

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} + (\gamma - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0, \quad (23.7)$$

где $\gamma = C_p/C_V$ – *показатель адиабаты*.

Интегрируя это уравнение, а затем потенцируя полученное равенство, находим уравнение адиабаты в переменных T, V:

$$TV^{\gamma - 1} = \text{const}. \quad (23.8)$$

Для перехода к переменным p, V исключим из (23.8) с помощью уравнения состояния $T = pV/R$. Тогда

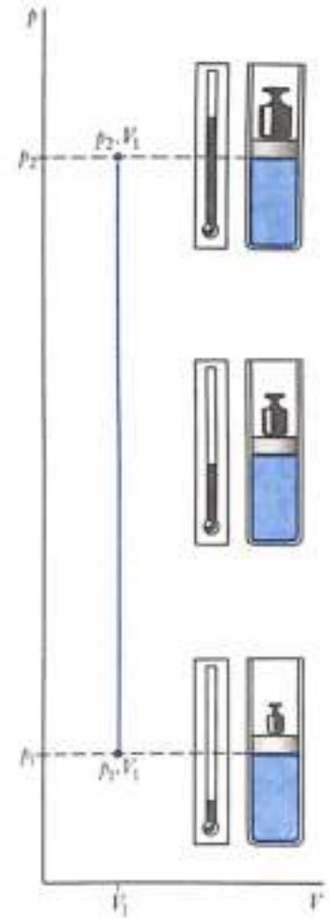
$$pV = \text{const}. \quad (23.9а)$$

Аналогично,

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (23.9б)$$

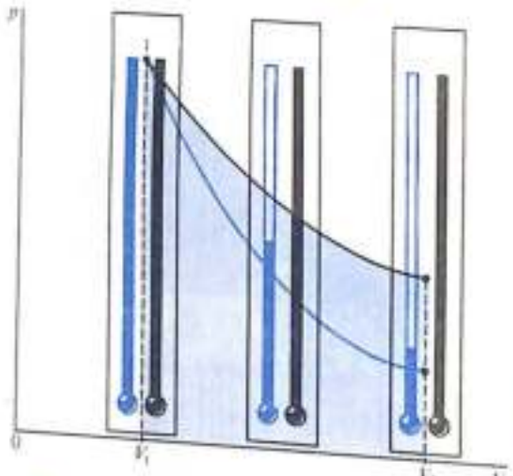
В соответствии с уравнением (22.19) получаем $\gamma = (i + 2)/i$. Поэтому для одноатомных газов, достаточно хорошо удовлетворяющих условию идеальности, $i = 3$ и, следовательно, $\gamma = 1{,}66$. Это хорошо подтверждается экспериментом. Например, у гелия $\gamma = 1{,}66$. У двухатомных газов, когда возбуждены лишь вращательные степени свободы, $i = 5$ и, следовательно, $\gamma = 1{,}40$. Это также хорошо подтверждается экспериментом. Например, у кислорода, азота и воздуха $\gamma = 1{,}40$, а у водорода $\gamma = 1{,}41$.

Работа при адиабатном процессе. По общей формуле для работы,



40

Изохорный процесс в координатах p, V



41

Процессы изотермический (черная линия) и адиабатный (синяя линия)

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p\,dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} =$$

$$= \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma}(V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) =$$

$$= \frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right], \qquad (23.10)$$

где $p_1 V_1 = RT_1$.

Принимая во внимание, что $(V_1/V_2)^{\gamma-1} = T_2/T_1$, можно выражение (23.10) преобразовать к виду

$$A = R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1). \qquad (23.11)$$

При расширении газа из состояния p_1, V_1 до некоторого другого объема V_2 работа при адиабатном процессе меньше, чем при изотермическом (рис. 41). Это объясняется тем, что при адиабатном процессе происходит охлаждение газа, в то время как в изотермическом процессе температура поддерживается постоянной за счет притока теплоты из термостата. Поэтому в изотермическом процессе при расширении давление газа уменьшается только за счет уменьшения плотности газа, а при адиабатном – за счет уменьшения плотности и средней кинетической энергии, т.е. температуры.

Уравнение адиабаты можно получить из простых кинетических соображений. Направим ось X системы координат вдоль оси цилиндра, поршень и стенки которого адиабатные. Это означает, что удары молекул о стенки и поршень абсолютно упругие. Пусть поршень движется с исчезающе малой скоростью u, изменяя тем самым объем, в котором содержится газ. При ударе о движущийся поршень кинетическая энергия молекул не сохраняется, она либо увеличивается, либо уменьшается. Ясно, что о поршень ударяются лишь те молекулы, которые движутся в направлении к поршню. Если объем увеличивается, то молекулы догоняют поршень, а если уменьшается, то они движутся навстречу поршню. Столкновение с поршнем происходит так, как если бы он имел бесконечную массу. Из законов сохранения энергии и импульса при столкновении получаем, что x-я проекция скорости частицы в результате столкновения изменяется на $2u$, увеличиваясь при сжатии газа и уменьшаясь при расширении.

Поэтому кинетическая энергия молекулы в результате столкновения изменяется на величину

$$\Delta E = (m/2)(|v_x| \pm 2u)^2 - mv_x^2/2 =$$

$$= \pm 2m|v_x|u, \qquad (23.12)$$

где отброшен член порядка u^2. Будем для определенности считать, что поршень движется в направлении положительных значений оси X и объем при этом увеличивается. Тогда с учетом знаков можно написать

$$\Delta E = -2mv_x^{(+)}u, \qquad (23.13)$$

где $v_x^{(+)}$ означает, что имеются в виду только те молекулы, которые движутся в направлении положительных значений оси X и, догоняя поршень, сталкиваются с ним. При столкновении молекулы с поршнем меняется лишь x-я проекция скорости, а остальные – не изменяются. Поэтому и кинетическая энергия молекулы изменяется лишь вследствие изменения x-й составляющей скорости.

В соответствии с (7.26) число молекул, сталкивающихся в течение времени dt с поршнем площади S со скоростью, заключенной между v и $v + dv$,

$$dn = (n/V)f(v_x^{(+)}, v_y, v_z)dv_x^{(+)}dv_y dv_z v_x^{(+)}Sdt.$$

Поэтому изменение кинетической энергии молекул, находящихся в цилиндре, с учетом (23.13) задается выражением

$$dU = -2mv_x^{(+)}u\,dn =$$

$$= -2m(n/V)Sudtf(v_x^{(+)}, v_y, v_z) \times$$

$$\times (v_x^{(+)})^2 dv_x^{(+)}dv_y dv_z.$$

Учтем, что $Sudt = Sdx = dV$ – изменение объема цилиндра за счет движения поршня. Поэтому полное изменение внутренней энергии газа в цилиндре при адиабатном увеличении его объема на dV равно

$$dU = -2m(n/V)dV\int_0^\infty dv_x^{(+)}(v^{(+)})^2 \times$$

$$\times \iint_{-\infty}^{\infty} f(v_x^{(+)}, v_y, v_z)dv_y dv_z, \qquad (23.14)$$

где интеграл [см. (9.2)] распространяется лишь на молекулы, x-я проекция скорости которых положительна. С учетом (9.2) выражение (23.14) принимает вид

$$dU = -(n/V)dVkT. \qquad (23.15)$$

Для газа с i степенями свободы $U = {}^i/_2 nikT$. Тогда уравнение (23.15) преобразуется:

$$(i/2)dT/T = -dV/V. \qquad (23.16)$$

Учитывая равенство $(i/2)dT/T = d(\ln T^{i/2})$, $dV = d\ln V$, находим $d\ln(T^{i/2}V) = 0$.

Следовательно, уравнение адиабаты

$$T^{i/2}V = \text{const}.$$

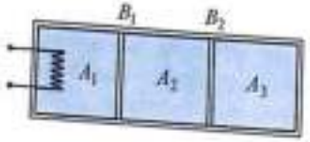
После возведения в степень $2/i$ оно принимает более привычную форму

$$TV^{2/i} = TV^{\gamma-1} = \text{const}, \qquad (23.17)$$

поскольку $\gamma = (i+2)/i = 1 + 2/i$. Этот пример иллюстрирует получение термодинамических соотношений методами кинетической теории.

Политропный процесс. Все рассмотренные процессы обладают одной общей особенностью – они происходят при постоянной теплоемкости. Это непосредственно видно после записи условий процесса в математической форме. При изохорном и изо-

** Протекание процессов в газе обеспечивается созданием соответствующих внешних условий. Газ как бы заставляют проходить определенную последовательность равновесных состояний. Предоставленный самому себе идеальный газ не способен ни на что, кроме рассеивания в бесконечном пространстве. Реальный газ способен на многое: достаточно вспомнить, что на определенном этапе развития Вселенная была, по-видимому, заполнена веществом в газообразном состоянии.



42

Цилиндр с газом, разделенный на три области перегородками B_1 и B_2

барном процессах теплоемкости равны соответственно C_V и C_p, при изотермическом процессе ($dT=0$) теплоемкость равна $\pm\infty$, а при адиабатном ($\delta Q=0$) теплоемкость равна нулю.

Процесс, в котором теплоемкость является постоянной величиной, называется политропным. Изобарный, изохорный, изотермический и адиабатный процессы являются частными случаями политропного процесса.

Уравнение политропы. Из требования, чтобы теплоемкость C была постоянной в процессе, следует, что первое начало термодинамики должно иметь вид

$$C\,dT = C_V\,dT + p\,dV. \tag{23.18}$$

Поступая с уравнением (23.18) точно так же, как с (23.5), для получения уравнения (23.7) находим

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C}\frac{dV}{V} = 0. \tag{23.19}$$

Интегрируя (23.19), получаем

$$TV^{n-1} = \text{const}, \tag{23.20}$$

где $(C_p - C_V)/(C_V - C) = n - 1$.

Это *уравнение политропы* в переменных T, V. Исключая из него T с помощью равенства $T = pV/R$, находим

$$\boxed{pV^n = \text{const}} \tag{23.21}$$

где $n = (C - C_p)/(C - C_V)$ – *показатель политропы*.

Очевидно, что при $C = 0$, $n = \gamma$ из (23.21) получается *уравнение адиабаты*, при $C = \infty$, $n = 1$ – *уравнение изотермы*, при $C = C_p$, $n = 0$ – *уравнение изобары*, при $C = C_V$, $n = \pm\infty$ – *уравнение изохоры*.

Пример 23.1. Происходит адиабатное расширение гелия, имевшего первоначальную температуру $T_0 = 400$ К и объем $V_0 = 10$ л, при этом давление падает от $p_0 = 5\cdot10^6$ до $p = 2\cdot10^5$ Па. Найти объем и температуру гелия в конечном состоянии.

При адиабатном расширении имеем

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma,$$

где $\gamma = C_p/C_V = 5/3 = 1{,}66$ для гелия. Отсюда находим конечный объем:

$$V = (p_0/p)^{1/\gamma}V_0 = (25)^{0{,}6}\cdot 10 \text{ л} = 69 \text{ л}.$$

Записав уравнение идеального газа для начального и конечного состояний, найдем

$$p_0V_0 = \nu RT_0,\quad pV = \nu RT.$$

Разделив почленно левые и правые части этих уравнений, получим

$$T = \frac{pV}{p_0V_0}T_0 = \frac{2\cdot69}{50\cdot10}400 \text{ К} = 110{,}4 \text{ К}.$$

Пример 23.2. Цилиндр с адиабатными стенками разделен на три отделения A_1, A_2, A_3 (рис. 42) теплоизолирующим поршнем B_1 и теплопроницаемым поршнем B_2. Поршни могут скользить вдоль цилиндра без трения. В каждой из частей цилиндра содержится 0,1 моль идеального двухатомного газа. Вначале давление газа во всех трех частях $p_0 = 10^5$ Па и температура $T = 300$ К. Затем газ в отделении A_1 медленно нагревается

до тех пор, пока температура в отделении A_3 не станет $T_3 = 340$ К. Найти давление, температуру, объем, изменение внутренней энергии газов в конечном состоянии для каждого отделения, а также полную энергию, которая была сообщена газу в отделении A_1 при нагревании.

В равновесном состоянии давления газов во всех отделениях будут одинаковыми ($p_1 = p_2 = p_3$) и, кроме того, вследствие теплопроницаемости поршня B_2 температура в отделениях A_2 и A_3 должны быть равными ($T_2 = T_3 = 340$ К). Поскольку массы газов в этих отделениях равны, объемы V_2 и V_3 также должны быть равны. При адиабатном обратимом изменении состояния газа в отделениях A_2 и A_3 на основании (23.9а) имеем $p_3 = p_2 = p_0(T_2/T_0)^{\gamma/(\gamma-1)}$. В начальном состоянии объемы всех отделений одинаковы и равны $V_0 = 0{,}1RT_0/p_0$, а в конце объемы отделений A_2 и A_3 изменяются до $V_2 = V_3 = 0{,}1RT_2/p_2$, или $V_2 = V_3 = (0{,}1RT_0/p_0)(T_0/T_2)^{1/(\gamma-1)}$.

Для двухатомного газа $\gamma = (i+2)/i = 7/5$, поэтому

$$V_2 = V_3 = \frac{8{,}314\cdot0{,}1\cdot300}{10^5}\left(\frac{300}{340}\right)^{5/2} \text{ м}^3 =$$

$$= 1{,}823\cdot10^{-3} \text{ м}^3.$$

Давление газа $p_2 = 0{,}1RT_2/V_2 = 8{,}314\cdot0{,}1\cdot340/(1{,}823\cdot10^{-3})$ Па $= 1{,}551\cdot10^5$ Па.

Объем V_1 находят из условия сохранения полного объема цилиндра:

$$V_1 = 3V_0 - (V_2 + V_3) = 3\cdot0{,}1RT_0/p_0 - (2\cdot0{,}1RT_0/p_0)(T_0/T_2)^{1/(\gamma-1)},$$

откуда

$$V_1 = 3\cdot8{,}314\cdot0{,}1\cdot300\cdot10^{-5} \text{ м}^3 - 2\cdot1{,}823\cdot10^{-3} \text{ м}^3 = 3{,}837\cdot10^{-3} \text{ м}^3.$$

Для температуры T_1 получаем

$$T_1 = p_1V_1/(R\cdot0{,}1) = p_2V_1/(R\cdot0{,}1) =$$

$$= T_0[3(T_2/T_0)^{2/(\gamma-1)} - 2T_2/T_0] =$$

$$= 1{,}55\cdot10^5\cdot3{,}837\cdot10^{-3}/(8{,}314\cdot0{,}1)\text{К} =$$

$$= 716 \text{ К}.$$

Внутренняя энергия изменяется на $\Delta U = 0{,}1C_V\Delta T = (0{,}1\cdot i/2)R\Delta T$, где i – число степеней свободы молекул газа. Отсюда находим:

$\Delta U_1 = 8{,}31\cdot0{,}1(715 - 300)\cdot5/2$ Дж $=$ $= 862{,}2$ Дж,

$\Delta U_2 = \Delta U_3 = 8{,}31\cdot0{,}1(340 - 300)\cdot5/2$ Дж $= 83{,}1$ Дж. Полная энергия, сообщенная газу в A_1, по закону сохранения, равна $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = (862{,}2 + 83{,}1 + 83{,}1)$ Дж $=$ $= 1028{,}4$ Дж.

Пример 23.3. Решить задачу, сформулированную в примере 23.2, в предположении, что поршни B_1 и B_2 являются адиабатными.

В этом случае состояние газа в отделениях A_2 и A_3 изменяется адиабатно в соответствии с уравнениями $T_0^\gamma p_0^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$ и $T_0^\gamma p_0^{1-\gamma} = T_3^\gamma p_3^{1-\gamma}$. Так как по-прежнему $p_1 = p_2 = p_3$, то $T_2 = T_3$, т.е. состояние газа в A_2 и A_3 то же самое, что и в примере 23.2.

24. Энтропия идеального газа

Дается определение энтропии идеального газа и выясняется ее физический смысл. Проводится расчет изменения энтропии в различных процессах. Обсуждается специфичность теплоты как формы энергии.

Определение. Разделив обе части равенства, выражающего первое начало термодинамики, на T, получим

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V\frac{dT}{T} + \frac{p}{T}dV. \tag{24.1}$$

Подставляя в (19.1) $p/T = R/V$ и учитывая, что $dT/T = d\ln T$, $dV/V = d\ln V$, находим

$$\delta Q/T = \mathrm{d}(C_V \ln T + R \ln V). \tag{24.2}$$

Правая часть равенства представляет собой полный дифференциал. Следовательно, левая часть $\delta Q/T$ также полный дифференциал. Функция состояния, дифференциалом которой является $\delta Q/T$, называется энтропией и обозначается S. Таким образом,

$$\boxed{\mathrm{d}S = \delta Q/T.} \tag{24.3}$$

Отметим, что справедливость этого выражения для полного дифференциала энтропии доказана выше лишь для обратимых процессов идеального газа. Распространение этого выражения на обратимые процессы в системах, отличных от идеального газа, выполнено в § 27.

В случае неравновесных, необратимых процессов такое представление для $\mathrm{d}S$ через δQ и T несправедливо. Необходимо также заметить, что формула (24.3) дает определение разности энтропий, но не ее абсолютное значение. С помощью этой формулы можно вычислить, чему равно изменение энтропии при переходе из одного состояния в другое, но нельзя сказать, чему равна энтропия в каждом из состояний, т.е. энтропия определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной.

Физический смысл энтропии. Применим формулу (24.2) для вычисления изменения энтропии в изотермическом процессе ($T = \mathrm{const}$), где энергетическое состояние газа остается неизменным, а всевозможные изменения характеристик обусловлены лишь изменением объема. Для этого случая

$$\mathrm{d}S = R\,\mathrm{d}\ln V \tag{24.4}$$

и, следовательно,

$$\int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}S = R \int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}\ln V, \tag{24.5}$$

что после интегрирования дает

$$S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln (V_2/V_1). \tag{24.6}$$

Для дальнейшего преобразования выражения, стоящего в правой части формулы (24.6), необходимо принять во внимание связь объема, который занимает газ в равновесном состоянии, с числом пространственных микросостояний частиц газа, которая дается формулой (5.6). Число частиц в моле равно постоянной Авогадро N_A. Поэтому формула (5.6) для объемов V_1 и V_2, входящих в (24.6), имеет вид

$$\Gamma_{01} = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!}, \qquad \Gamma_{02} = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}, \tag{24.7}$$

где $N_1 = V_1/l^3$, $N_2 = V_2/l^3$, $l = 10^{-10}$ м. Поэтому с использованием формулы Стирлинга (5.11) получаем

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = \frac{N_2!(N_1 - N_A)!}{N_1!(N_2 - N_A)!} \approx \approx \frac{(N_2/\mathrm{e})^{N_2}[(N_1 - N_A)/\mathrm{e}]^{N_1 - N_A}}{(N_1/\mathrm{e})^{N_1}[(N_2 - N_A)/\mathrm{e}]^{N_2 - N_A}}. \tag{24.8}$$

** Энтропия системы в каком-либо обратимом процессе изменяется под влиянием внешних условий, воздействующих на систему. Механизм воздействия внешних условий на энтропию состоит в следующем. Внешние условия определяют микросостояния, доступные системе, и их число. В пределах доступных для нее микросостояний система достигает равновесного состояния, а энтропия – соответствующего значения. В результате значение энтропии следует за изменением внешних условий, достигая максимального значения, совместимого с внешними условиями.

Исследуется не слишком сжатый газ, когда $N_1 \gg N_A$, $N_2 \gg N_A$. При этом в основаниях степеней можно пренебречь N_A по сравнению с N_2 и N_1. Тогда вместо (24.8) получаем

$$\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} \approx \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}. \tag{24.9}$$

Логарифмируя (24.9), находим

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{N_A} \ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}}. \tag{24.10}$$

Подставляя это выражение в формулу (24.6), приводим ее к виду

$$S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \ln \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} = k \ln \Gamma_{02} - k \ln \Gamma_{01}, \tag{24.11}$$

где $R/N_A = k$ – *постоянная Больцмана.*

Вид формулы (24.11) наводит на мысль, что

энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, посредством которых реализуется рассматриваемое макросостояние:

$$\boxed{S = k \ln \Gamma.} \tag{24.12}$$

Это равенство называется *формулой Больцмана.* Вышеприведенные рассуждения не являются доказательством формулы Больцмана в общем виде, так как они справедливы: 1) для идеального газа и для пространственных микросостояний; 2) для обратимых процессов. В формулу (24.12) можно, в принципе, добавить произвольную постоянную, которую без доказательства полагали равной нулю.

Однако имеются веские соображения в пользу того, что эта формула справедлива в общем случае. Прежде всего (см. § 18) ясно, что число микросостояний, посредством которых осуществляется макросостояние, является важнейшей функцией состояния. Так как понятие числа микросостояний применимо не только к идеальному газу и равновесным состояниям, но и к произвольным статистическим системам, то естественно заключение, что формула Больцмана имеет общее значение. Так оно и есть на самом деле.

Формула (24.12) позволяет дать энтропии очень наглядное толкование.

Чем более сильно упорядочена система, тем меньше число микросостояний, которыми осуществляется макросостояние.

Допустим, например, что все атомы закреплены в определенных местах. Тогда существует только одно микросостояние, а соответствующая ему энтропия равна нулю. Чем больше число микросостояний, тем больше разупорядочена система. Поэтому можно сказать, что энтропия является мерой упорядоченности системы. В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения, поскольку равновесие есть наиболее вероятное состояние, совместимое с фиксированными условиями, и, следовательно, является макросостоянием, осуществляемым посредством максимального числа микросостояний. Очевидно, что

система, предоставленная самой себе, движется в направлении равновесного состояния, т.е. энтропия не уменьшается в предоставленной самой себе системе.

Это одна из формулировок второго начала термодинамики (см. § 27).

Расчет изменения энтропии в процессах идеального газа. Он проводится по формуле (24.2) с учетом (24.3):

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}(C_V \ln T + R \ln V). \tag{24.13}$$

Изменение энтропии в изотермическом процессе дается формулой (24.6): при увеличении объема энтропия возрастает, при уменьшении – уменьшается. Этот результат легко можно понять без вычислений: при увеличении объема увеличивается число мест, которое может занимать неизменное число частиц. Поэтому возрастает число различных возможностей расположения на этих местах, т.е. число пространственных микросостояний. А это означает, что энтропия растет.

При изохорном процессе ($dV = 0$)

$$S_2 - S_1 = C_V \ln (T_2/T_1), \tag{24.14}$$

т.е. при увеличении температуры энтропия увеличивается. Этот результат объясняется следующим: средняя энергия частиц растет с ростом температуры, а поэтому увеличивается и число возможных энергетических состояний.

При адиабатном процессе из (24.13) получаем

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \tag{24.15}$$

причем

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \gamma = C_p/C_V,$$

поэтому $\ln (T_2/T_1) = (\gamma - 1) \ln (V_1/V_2) = -(\gamma - 1) \ln (V_2/V_1)$. Тогда формула (24.15) принимает вид

$$S_2 - S_1 = \left[-C_V \left(\frac{C_p}{C_V} - 1 \right) + R \right] \ln \frac{V_2}{V_1} = 0, \tag{24.16}$$

поскольку $-C_p + C_V + R = 0$ [в соответствии с формулой Майера (22.17а)]. Таким образом, при адиабатном обратимом процессе энтропия не изменяется, как это непосредственно следует из (24.3). Нетрудно понять, почему это происходит.

При адиабатном расширении газа за счет увеличения объема энтропия увеличивается, однако за счет уменьшения температуры, которое при этом происходит, она уменьшается и эти две тенденции полностью компенсируют друг друга.

Пример 24.1. Выразить работу, производимую идеальным газом при изотермическом расширении, через изменение энтропии.

Работа ν молей газа при изотермическом расширении $T_0 = \text{const}$ от V_0 до V

$$A = \int_{V_0}^{V} p\,dV = \nu R T_0 \int_{V_0}^{V} dV/V = \nu R T_0 \ln (V/V_0). \tag{24.17}$$

С другой стороны, в соответствии с (24.13) изменение энтропии при этом

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} dS = S_2 - S_1 = \nu R \left[\ln V \right]_{V_0}^{V} = \nu R \ln (V/V_0), \tag{24.18}$$

поскольку $dT = 0$. С учетом (24.18) формула (24.17) принимает вид

$$A = T_0 (S_2 - S_1) = T_0 \Delta S. \tag{24.19}$$

Пример 24.2. В двух сосудах различного объема находится по ν молей одинакового газа при различных температурах T_1 и T_2. Сосуды соединяются между собой, газы перемешиваются, и система приходит в равновесие. Найти изменение энтропии при этом процессе.

Обратимый процесс, которым система может быть переведена из начального состояния в конечное, состоит в изобарном расширении каждого из газов до суммарного объема. При этом температура каждого из газов изменяется до конечной температуры $(T_1 + T_2)/2$. Следовательно, изменение энтропии каждого из газов

$$\Delta S_1 = \nu C_p \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} dT/T = \nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1},$$

$$\Delta S_2 = \nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2},$$

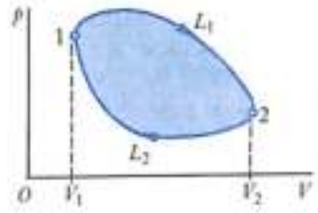
где C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении. Полное изменение энтропии

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_p \ln \frac{(T + T_2)^2}{4T_1 T_2} = 2\nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}.$$

25. Циклические процессы

Рассматриваются работа за цикл и коэффициент полезного действия. Обсуждаются различные формулировки второго начала термодинамики и доказывается их эквивалентность. Описывается работа холодильных машин и нагревателей.

Определение. *Циклическим* называется процесс, в результате которого система возвращается в начальное состояние. Цикл изображается на диаграмме процессов замкнутой кривой (рис. 43). Цикл можно пройти как по часовой, так и против часовой стрелки. Поэтому в необходимых случаях



43

Цикл

надо указывать стрелками, в каком направлении проходит цикл. Можно также различные части замкнутой линии, составляющей цикл, обозначать буквами. Например, L_1 и L_2 указывают различные линии, соединяющие состояния *1* и *2*.

Работа цикла. Будем начиная из состояния *1* осуществлять цикл, двигаясь вдоль изображающей его линии по часовой стрелке. Работа при этом равна

$$A = \int_{(1)}^{(2)}_{L_1} p\,dV + \int_{(2)}^{(1)}_{L_2} p\,dV. \tag{25.1}$$

Первый интеграл в (25.1) равен работе, совершаемой при процессе, характеризуемом линией L_1 при переходе из состояния *1* в *2*. Она равна площади, заключенной между этой кривой, осью V и отрезками $2V_2$ и $1V_1$. Второй интеграл в (25.1) имеет отрицательное значение ($dV < 0$) и равен работе, которую необходимо совершить над системой, чтобы ее из состояния *2* вернуть в состояние *1* с помощью процесса, характеризуемого кривой L_2. По абсолютному значению этот интеграл равен площади между кривой L_2, осью V и отрезками $2V_2$ и $1V_1$, но с отрицательным знаком. Следовательно, работа цикла, равная сумме двух интегралов в (25.1), дается площадью, заключенной внутри замкнутой кривой, изо-

Энтропия определяется логарифмом числа микросостояний, посредством которых реализуется макросостояние. В состоянии равновесия энтропия достигает максимального значения, поскольку в равновесном состоянии термодинамическая вероятность максимальна. Отсюда следует, что энтропия изолированной, предоставленной самой себе системы должна возрастать до тех пор, пока не достигнет максимального значения, совместимого с условиями.

бражающей цикл. Определения цикла, работы за цикл и других понятий, рассматриваемых в этом параграфе, не связаны с идеальным газом, а имеют общее значение. Если обе части равенства, выражающего первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + p dV,$$

проинтегрировать по рассматриваемому циклу, то получим

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint p dV. \tag{25.2}$$

В этом равенстве знак кружка на интеграле означает, что он берется по замкнутой кривой. Смысл интеграла от величины, не являющейся полным дифференциалом, состоит в том, что это есть сумма очень малых δQ, соответствующих очень малым отрезкам линии цикла. Интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала равен нулю:

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0. \tag{25.3}$$

Об этом свойстве полного дифференциала уже говорилось в § 20. С учетом (25.3) равенство (25.2) принимает вид

$$\boxed{\oint \delta Q = \oint p dV = A.} \tag{25.4}$$

** **Существует сколь угодно много процессов, в которых переданная системе теплота целиком затрачивается на совершение работы. Однако такие процессы не являются циклическими и не о них идет речь.**

Поскольку полное изменение энтропии в цикле равно нулю, поступившая в систему энтропия должна быть равна вышедшей из нее. Это означает, что не может быть цикла, в котором теплота только поступает в систему, но нигде не выходит из нее. Следовательно, к.п.д. системы всегда меньше единицы.

Это означает, что вся работа, совершенная за цикл, получается за счет количества теплоты, которое поступило в систему. Эта теплота в одной части цикла поступает в систему, а в другой – выходит из нее. При обходе цикла по часовой стрелке в систему поступает большее количество теплоты, чем выходит из нее, и поэтому система совершает положительную работу.

Если осуществлять цикл против часовой стрелки, т.е. двигаться от точки *1* к точке *2* по линии L_2, а возвращаться по линии L_1, то работа будет той же по абсолютному значению, но отрицательна:

$$A_1 = \int\limits_{L_2}^{(2)} p dV + \int\limits_{L_1}^{(1)} p dV = -\left[\int\limits_{L_2}^{(2)} p dV + \int\limits_{L_1}^{(1)} p dV\right] = -A, \tag{25.5}$$

где A – работа [см. (25.1)], совершенная при обходе цикла по часовой стрелке. Таким образом, в этом случае система сама не совершает работу, а работа совершается над системой. Система преобразует работу в теплоту: в одной части цикла в систему поступает теплота, в другой – вытекает больше теплоты, а чем входит. Сама же система после совершения цикла возвращается в прежнее состояние.

В каждой точке цикла (рис. 43) температура системы определяется уравнением состояния. Температура, вообще говоря, изменяется от точки к точке и обеспечивается в каждой точке термостатом с соответствующей температурой. Поэтому для выполнения системой цикла можно себе представить либо погружение системы в термостат с изменяющейся температурой, либо переход системы от одного термостата к другому с разными температурами. Второе представление чаще является более наглядным, так как позволяет говорить о теплоотдатчике и теплоприемнике, которые существуют как бы постоянно. В первом случае пришлось бы говорить об одном и том же термостате, находящемся при более высокой (низкой) температуре.

Определить, в каких точках цикла система отдает теплоту термостату и в каких – получает, сложно. В принципе же ответ на этот вопрос прост: система отдает теплоту термостату в тех точках, где $\delta Q < 0$, а получает в тех, где $\delta Q > 0$, т.е. она отдает теплоту, если $dU + p dV < 0$, а получает, если $dU + p dV > 0$.

Определение точек, в которых происходит переход от участков цикла, где система отдает теплоту, к участкам, где она получает ее, сводится к решению уравнения $dU + p dV = 0$.

Это решение зависит от вида цикла и уравнения состояния и, вообще говоря, не является простым. В дальнейшем показано, как точки могут быть найдены графически.



Карно Никола Леонар Сади (1796–1832) французский физик и инженер, один из основателей термодинамики. Ввел цикл и доказал теоремы, названные его именем

Коэффициент полезного действия. По своему значению система, выполняющая циклический процесс, является машиной, которая производит работу за счет количества теплоты, поступающего в нее из термостата [см. (25.4)]. Чем больше количество теплоты, поступившего из термостата, превращается в работу, тем более эффективна машина. *Эффективность машины* характеризуется коэффициентом полезного действия η, определяемым как отношение произведенной машиной работы A за один цикл к количеству теплоты $Q^{(+)}$, полученному машиной от термостатов:

$$\eta = A/Q^{(+)}. \tag{25.6}$$

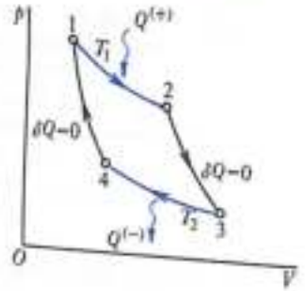
В этой формуле работа A графически измеряется площадью кривой, изображающей цикл, и задается формулой (25.4); $Q^{(+)}$ – количество теплоты, которое вошло в систему от термостатов. Эта величина положительна. Формулу (25.4) можно переписать:

$$\oint \delta Q = \int\limits_{(+)} \delta Q + \int\limits_{(-)} \delta Q = Q^{(+)} + Q^{(-)} = A. \tag{25.7}$$

Здесь $\int\limits_{(+)}$ и $\int\limits_{(-)}$ – интегралы по тем участкам цикла, где соответственно теплота втекает в машину и вытекает из нее; $Q^{(-)}$ – количество теплоты, вытекающее из машины (отрицательная величина). С учетом (25.7) выражение (25.6) для к.п.д. может быть представлено в виде

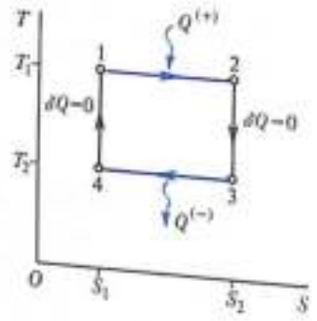
$$\boxed{\eta = (Q^{(+)} + Q^{(-)})/Q^{(+)} = 1 + Q^{(-)}/Q^{(+)}.} \tag{25.8}$$

Эта величина всегда меньше единицы, поскольку $Q^{(-)}$ отрицательно.



44

Цикл Карно



45

Схема цикла Карно в переменных T, S

Цикл Карно. Наиболее простым по содержанию, но важным в принципиальном отношении является цикл Карно (рис. 44). Он состоит из двух изотерм при температурах T_1 и T_2 между состояниями *1*, *2* и *3*, *4* и двух адиабат ($\delta Q = 0$) между состояниями *2*, *3* и *4*, *1*. Направление цикла указано стрелками. При выполнении цикла Карно необходимы два термостата. Термостат с более высокой температурой T_1 называется *теплоотдатчиком*, а с более низкой температурой T_2 – *теплоприемником*. При прохождении адиабатных участков цикла система должна быть изолирована от окружающей среды в тепловом отношении, т.е. не должна обмениваться теплотой с окружающей средой. На рис. 45 показан цикл Карно через энтропию S и температуру.

Вопрос о взаимопревращении теплоты и работы впервые был изучен в 1824 г. французским инженером С. Карно в работе «Размышления о движущей силе огня». Им получены основные результаты, которые в настоящее время известны в связи с циклом Карно. Понятия энтропии в то время не существовало, и Карно подходил к изучению вопроса с позиций теплорода. Тем не менее полученные им результаты являются правильными и сохраняют свое значение до сих пор.

Коэффициент полезного действия цикла Карно. В случае идеального газа $Q^{(+)}$ и $Q^{(-)}$ легко рассчитать. Количество теплоты, поступающее в систему на изотермическом участке *1*, *2* от нагревателя, равно

$$Q^{(+)} = \int\limits_{(1)}^{(2)} \delta Q = \int\limits_{(1)}^{(2)} dU + \int\limits_{(1)}^{(2)} p\,dV = RT_1 \ln(V_2/V_1), \qquad (25.9)$$

поскольку изменение внутренней энергии идеального газа при изотермическом процессе равно нулю, а второй интеграл в (25.9) вычислен в (23.4). На участке *3*, *4* система отдает теплоту в теплоприемник при температуре T_2. Аналогично (25.9), имеем

$$Q^{(-)} = \int\limits_{(3)}^{(4)} \delta Q = RT_2 \ln(V_4/V_3). \qquad (25.10)$$

Из уравнения (23.8) следует, что

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}. \qquad (25.11)$$

Разделив почленно левую и правую части первого из равенств на левую и правую части второго из равенств, получим

$$V_2/V_1 = V_3/V_4. \qquad (25.12)$$

Следовательно,

$$\ln(V_2/V_1) = -\ln(V_4/V_3). \qquad (25.13)$$

Формула (25.8) с учетом (25.9), (25.10) и (25.13) в этом случае приобретает вид

$$\boxed{\eta = 1 - T_2/T_1.} \qquad (25.14)$$

Отметим, что формула (25.14) справедлива для обратимого цикла Карно.

Вычисление к.п.д. с помощью энтропии. Оно производится особенно просто (рис. 45). Из определения энтропии

$$\delta Q = T\,dS, \qquad (25.15)$$

поэтому

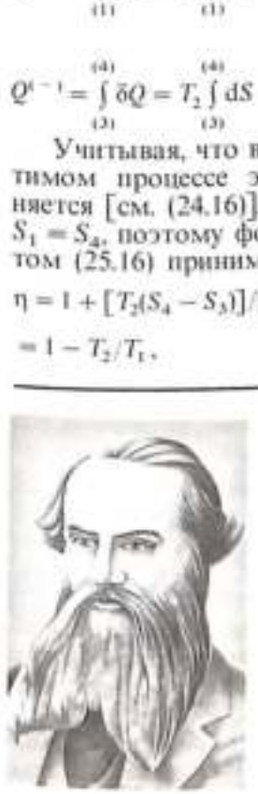
$$Q^{(+)} = \int\limits_{(1)}^{(2)} \delta Q = T_1 \int\limits_{(1)}^{(2)} dS = T_1(S_2 - S_1),$$

$$Q^{(-)} = \int\limits_{(3)}^{(4)} \delta Q = T_2 \int\limits_{(3)}^{(4)} dS = T_2(S_4 - S_3). \qquad (25.16)$$

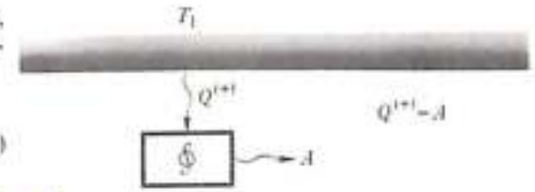
Учитывая, что в адиабатном обратимом процессе энтропия не изменяется [см. (24.16)], получаем $S_2 = S_3$, $S_1 = S_4$, поэтому формула (25.8) с учетом (25.16) принимает вид

$$\eta = 1 + [T_2(S_4 - S_3)]/[T_1(S_2 - S_1)] = 1 - T_2/T_1, \qquad (25.17)$$

что, как и должно быть, совпадает с (25.14).



Томсон Уильям, с 1892 г. (за научные заслуги) **барон Кельвин** (1824–1907) английский физик. Автор выдающихся трудов по термодинамике, теории электрических и магнитных явлений и другим разделам физики, дал одну из формулировок второго начала термодинамики, предложил абсолютную термодинамическую шкалу температур, названную его именем



46

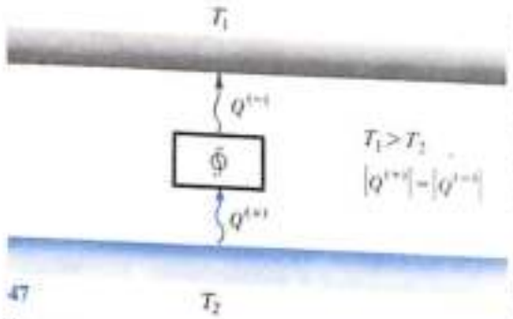
Схематическая иллюстрация второго начала термодинамики в формулировке Кельвина
Указанный на этом рисунке процесс невозможен

Формулировка Кельвина второго начала термодинамики. Формула (25.8) показывает, что не может быть к.п.д., большего единицы, но сама по себе она не исключает возможности его равенства единице. Это может произойти, если $Q^{(-)} = 0$, т.е. если теплота, поступившая от термостата в машину, полностью превращается в работу. *Принципом Кельвина* называется утверждение о том, что невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы и обмен теплоты с одним тепловым резервуаром (рис. 46).

Превращение некоторого количества теплоты в работу обязательно должно сопровождаться передачей теплоты от нагревателя к холодильнику. Это одно из выражений второго начала термодинамики. Оно было высказано В. Томсоном (Кельвином) в 1851 г.

Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики. Другой из возможных формулировок *второго начала термодинамики* является следующая:

невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее



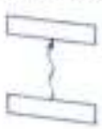
47

Схематическая иллюстрация второго начала термодинамики в формулировке Клаузиуса
Указанный на этом рисунке процесс невозможен

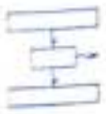
нагретого тела к более нагретому. В такой формулировке справедливость второго начала термодинамики почти очевидна: трудно представить себе возможность ситуации, когда не произошло никаких изменений, а некоторое количество теплоты как бы само собой перешло от тела с меньшей температурой, которое охладилось, к телу с большей температурой, которое еще больше нагрелось (рис. 47).

Это утверждение было высказано Клаузиусом в 1850 г. и уточнено в 1854 г. Кельвин, независимо давший формулировку второго начала, впоследствии отмечал, что его утверждение лишь по форме отличается от формулировки Клаузиуса.

Эквивалентность формулировок Кельвина и Клаузиуса. Если бы был возможен процесс, единственным результатом которого являлась передача количества теплоты от тела с более низкой температурой T_2 к телу с более высокой температурой T_1:



то тогда можно было бы взять некоторую машину, которая в качестве теплоотдатчика использовала бы теплоотдатчик с температурой T_1 и теплоприемник с температурой T_2, из которого в результате предыдущего процесса переносится теплота в теплоотдатчик, т.е. предыдущий процесс как бы охлаждает теплоприемник и нагревает теплоотдатчик:



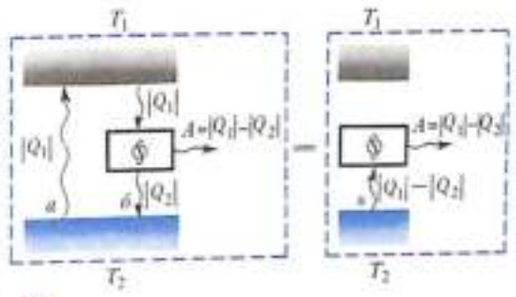
Эта машина могла бы забирать от теплоотдатчика количество теплоты $|Q_1|$, которое ему сообщалось в первом процессе, и превращать часть его в работу. Окончательный результат состоял бы в том, что состояние тела с температурой T_2 не изменялось бы, а все количество теплоты, взятое от тела с температурой T_1, превратилось бы в работу:



Таким образом, первый из описанных процессов, если бы был возможен, создает ситуацию, в которой вторая машина может производить работу, не используя в конечном счете теплоты, содержащейся в теплоотдатчике. Таким образом, два первых рассмотренных процесса в совокупности приводят к третьему процессу (рис. 48).

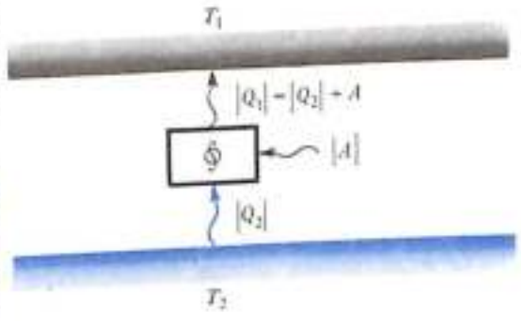
В левой части равенства схематически показана формулировка Клаузиуса, а в правой Кельвина. Тем самым доказана эквивалентность этих формулировок.

Холодильная машина и нагреватель. При проходе цикла в обратном направлении [см. (25.5)] машина не производит работы, а, наоборот, над машиной совершается работа. Эта работа превращается в теплоту, причем так, что некоторое количество теплоты берется от тела с более низкой температурой, к этой теплоте добавляется за счет работы эквивалентное количество теплоты и суммарное количество теплоты передается телу с более высокой температурой. Таким образом, чистый результат цикла состоит в том, что тело с меньшей температурой, от которого отнимается теплота, охлаждается, а тело с большей температурой, которому отдается теплота, нагревается. Такая машина, работающая по обратному циклу, называется *холодильной машиной* или *нагревателем* в зависимости от назначения. Схематически работа холодильной машины представлена на рис. 49.



48

Схематическое доказательство эквивалентности формулировок второго начала термодинамики Кельвина и Клаузиуса



49

Схема работы холодильной машины

Если эффективность машины оценивается по способности повышения температуры тела с более высокой температурой T_1, т.е. машина действует как нагреватель, то эффективность характеризуется коэффициентом

$$\xi_1 = \frac{|Q_1|}{|A|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{1 - (T_2/T_1)} = \frac{1}{\eta}. \qquad (25.18)$$

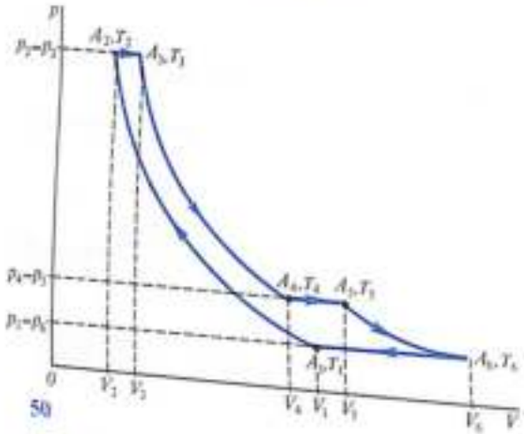
Это отношение количества теплоты, переданного на нагревание, к затрачиваемой на это работе.

Если эффективность машины оценивается по способности понижения температуры тела с более низкой температурой, то эффективность характеризуется коэффициентом

$$\xi_2 = \frac{|Q_2|}{|A|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta} - 1. \qquad (25.19)$$

В формулах (25.18) и (25.19) величины $|Q_1|$, $|Q_2|$ и $|A|$ вычисляются по тем же формулам, что и при расчете η в (25.14). Для наглядности изображения процессов [на рис. 49 и в определениях (25.18) и (25.19)] использованы абсолютные значения количества теплоты и работы, а не их алгебраические значения, как в (25.8).

О других возможных циклах. В принципе существует бесчисленное множество возможных циклов, поскольку каждой замкнутой кривой, например на диаграмме p, V, соответствует цикл. Различные циклы используются в технике для превращения теплоты в работу и работы в теплоту. Практически используется несколько десятков циклов. Они под-



50

Пример цикла, для которого решается задача максимализации к. п. д.

робно изучаются в технической термодинамике и соответствующих разделах техники.

Пример 25.1. В помещении необходимо поддерживать температуру 18°С в то время, когда температура наружного воздуха 35°С. Известно, что в помещении теплота генерируется работающими агрегатами, электролампами и т. д., находящимися в помещении людьми и проникновением энергии извне. За счет всех этих факторов мощность генерации теплоты в помещении равна $P_T = 418$ Вт. Какой мощности холодильную машину необходимо подключить к помещению, чтобы обеспечить требуемую температуру, предполагая, что она работает с максимально возможной для холодильных машин эффективностью?

Эффективность холодильной машины характеризуется в соответствии с (25.19) коэффициентом

$$\xi_2 = T_2/(T_1 - T_2) = 291/17 = 17{,}1.$$

Следовательно, в соответствии с той же формулой *мощность холодильной машины*

$$P = P_T/\xi_2 = 24{,}4 \text{ Вт}. \qquad (25.20)$$

Пример 25.2. В помещении необходимо поддерживать температуру 35°С в то время, когда температура наружного воздуха 18°С. Несмотря на то что в помещении выделяется теплота агрегатами и т. д., потери теплоты через стены помещения велики. Измерено, что для поддержания постоянной температуры в помещении необходимо подводить теплоту насосом с мощностью $P_T = 418$ Вт. Определить мощность теплового насоса, действующего с максимально возможной эффективностью.

Эффективность теплового насоса характеризуется [см. (25.18)] коэффициентом

$$\xi_1 = 308/17 = 18{,}1.$$

Следовательно, в соответствии с той же формулой *мощность теплового насоса*

$$P = P_T/\xi_1 = 23{,}1 \text{ Вт}. \qquad (25.21)$$

Пример 25.3. Рассмотреть работу цикла, состоящего из трех адиабат (A_1A_2, A_3A_4, A_5A_6) и трех изобар (A_2A_3, A_4A_5; A_6A_1) (рис. 50). Заданы температуры $T_1 = T_2 = \alpha T_1$, $T_3 = T_5 = \beta T_1$, $T_4 = \delta T_1$, $T_6 = \varepsilon T_1$, где параметры α, β, δ, ε определяются условием работы машины и ее конструктивными особенностями. Найти соотношение между параметрами в случае, если работа на участке A_3A_4 равна работе на участке A_5A_6, и работу в цикле как функцию параметров и температуры T_1 (число молей рабочего газа и молярная теплоемкость $C_p = \text{const}$ заданы). Найти условие, при котором работа в цикле максимальна при заданных температурах T_1 и T_3, и вычислить степень сжатия p_2/p_1. Найти к. п. д. цикла.

Равенство работ на участках A_3A_4 и A_5A_6 в соответствии с (23.11) записывается в виде $\nu C_V(T_4 - T_3)/(\gamma - 1) = \nu C_V(T_6 - T_5)/(\gamma - 1)$.

Отсюда с учетом $T_3 = T_5$ следует $T_4 = T_6$, т. е. $\delta = \varepsilon$. Для адиабат A_3A_4 и A_5A_6

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{\beta}{\delta}\left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

$$\frac{T_5}{T_6} = \frac{\beta}{\varepsilon}\left(\frac{p_5}{p_6}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}. \qquad (25.22)$$

Если $\delta = \varepsilon$, то $p_3/p_4 = p_5/p_6$. Так как $p_2 = p_3$, $p_4 = p_5$, $p_6 = p_1$, то $p_2/p_4 = p_4/p_1$.

Для адиабаты A_1A_2

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma}. \qquad (25.23)$$

Но так как $T_2/T_1 = \alpha$, то $p_2/p_1 = (p_2/p_4)(p_4/p_1) = (p_3/p_4)(p_5/p_6)$, поэтому соотношение (25.23) можно представить в виде

$$\alpha = (p_3/p_4)^{(\gamma-1)/\gamma}(p_5/p_6)^{(\gamma-1)/\gamma}. \qquad (25.24)$$

Тогда, учитывая (25.22), получаем $\alpha = (\beta/\delta)(\beta/\varepsilon) = \beta^2/\delta^2$ или

$$\delta = \beta/\sqrt{\alpha}. \qquad (25.25)$$

Работа за цикл равна поступившей в рабочее тело энергии в форме теплоты:

$$A = Q = \nu C_p(T_3 - T_2) + \nu C_p(T_5 - T_4) + \nu C_p(T_1 - T_6) =$$
$$= \nu C_p T_1(2\beta + 1 - \alpha - \delta - \varepsilon) =$$
$$= \nu C_p T_1(2\beta + 1 - \alpha - 2\beta/\sqrt{\alpha}), \qquad (25.26)$$

где $\delta = \varepsilon = \beta/\sqrt{\alpha}$. В этом соотношении $\beta = T_3/T_1 = \text{const}$ и поэтому максимум находится из условия $dA/d\alpha = 0$ или $\nu C_p T_1(\beta\alpha^{-3/2} - 1) = 0$, т. е. достигается при $\alpha = \beta^{2/3}$. Степень сжатия определяется из (25.23):

$$p_2/p_1 = \alpha^{\gamma/(\gamma-1)}. \qquad (25.27)$$

Коэффициент полезного действия цикла

$$\eta = A/Q^{+1},$$

где A дается формулой (20.26), а

$$Q^{+1} = \nu C_p(T_3 - T_2) + \nu C_p(T_5 - T_4) =$$
$$= \nu C_p T_1(2\beta - \alpha - \delta).$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{2\beta(1 - 1/\sqrt{\alpha}) + 1 - \alpha}{\beta(2 - 1/\sqrt{\alpha}) - \alpha}. \qquad (25.28а)$$

Максимальный к. п. д. достигается при $\alpha = \beta^{2/3}$ и равен

$$\eta_{\text{макс}} = (2\alpha^{3/2} - 3\alpha + 1)/[2(\alpha^{3/2} - \alpha)]. \qquad (25.28б)$$

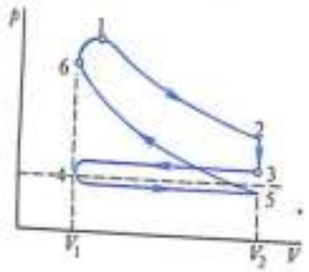
Заменив в этой формуле $\alpha = T_2/T_1$ или $\alpha = (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma}$, можно представить к. п. д. цикла как функцию степени сжатия или отношения температур в конце и начале цикла сжатия. Видно, что для его возрастания необходимо увеличивать α.

Пример 25.4. Найти коэффициент полезного действия четырехтактного двигателя внутреннего сгорания. Считать, что смесь воздуха с парами бензина и воздуха с продуктами сгорания с достаточной точностью ведет

**Вся работа, совершенная в цикле, происходит за счет теплоты, переданной системе.

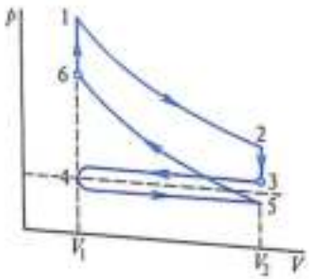
**Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы и обмен теплотой с одним тепловым резервуаром (формулировка Кельвина второго начала термодинамики).

**Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики).



51

Реальный цикл четырехтактного двигателя внутреннего сгорания



52

Идеализация цикла четырехтактного двигателя внутреннего сгорания

себя как идеальный газ с показателем адиабаты γ. Схема реального цикла показана на рис. 51, а идеального – на рис. 52.

В состоянии *1* в камере объема V_1 имеется после сгорания сжатой смеси воздуха с бензином газ под большим давлением p_1. Начинается рабочий цикл (расширение газа по адиабате *1*, *2*), в процессе которого совершается положительная работа. В состоянии *2* (нижняя мертвая точка) расширение достигает максимума и поршень находится в крайнем положении. Объем V_2 равен сумме объемов камеры сгорания и цилиндра. После открытия выпускного клапана давление в цилиндре падает до близкого к атмосферному. В идеальном цикле считаем эти процессы мгновенными. В реальном цикле выпускной клапан начинает открываться раньше достижения поршнем нижней мертвой точки *2*, поэтому переход $2 \to 3$ не строго изобарный. На участке $3 \to 4$ происходит выталкивание оставшихся в цилиндре продуктов сгорания. В верхней мертвой точке *4* закрывается выпускной клапан и открывается впускной клапан. На участке $4 \to 5$ происходит засасывание топлива. В точке *5* закрывается всасывающий клапан и на участке $5 \to 6$ происходит сжатие рабочей смеси. В точке *6* смесь воспламеняется и давление в камере сжатия возрастает до p_1. В идеальном цикле считаем, что точка *5* совпадает с *3*, путь $3 \to 4$ совпадает с $4 \to 5$ и никакой работы на пути $3 \to 4 \to 5$ не совершается.

Работа в цикле вычисляется по формуле (23.10):

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right] - \frac{p_6 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right] = \frac{(p_1 - p_6) V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right] = \frac{R(T_1 - T_6)}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right]. \quad (25.29)$$

где T_1 и T_6 – температуры в состояниях *1* и *6*. Работа в (25.29), как обычно, дана в расчете на моль вещества. Так как $\gamma - 1 = (C_p - C_V)/C_V = R/C_V$, то [см. (25.29)]

$$A = C_V(T_1 - T_6)\left[1 - (V_1/V_2)^{\gamma - 1}\right]. \quad (25.30)$$

Энергия, затрачиваемая на увеличение температуры моля газа от T_6 до T_1, равна

$$Q^{(+)} = C_V(T_1 - T_6). \quad (25.31)$$

поэтому к. п. д. цикла [см. (25.6)]

$$\eta = 1 - (V_1/V_2)^{\gamma - 1}. \quad (25.32)$$

Отношение V_2/V_1 называется *степенью сжатия*. Чем больше степень сжатия, тем больше к. п. д. Вычисляемый по формуле (25.32) к. п. д. оказывается обычно завышенным примерно в два раза по сравнению с действительным к. п. д. в реальных двигателях внутреннего сгорания. Источником расхождения являются значительные отклонения условий работы, принятые для идеального цикла, от условий функционирования реального цикла.

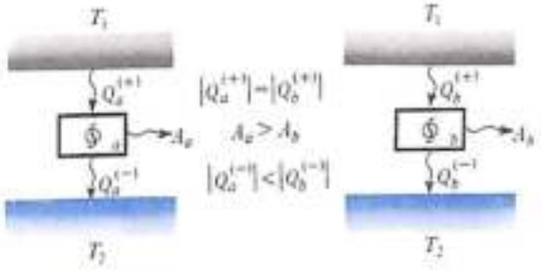
26. Абсолютная термодинамическая шкала температур

Исходя из независимости коэффициента полезного действия обратимых машин, работающих по циклу Карно от рабочего вещества, вводится абсолютная термодинамическая шкала температур. Доказывается эквивалентность температуры, введенной таким способом, и температуры, определенной в § 10. Обсуждается смысл отрицательной абсолютной термодинамической температуры.

К. п. д. обратимых машин, работающих по циклу Карно с одинаковыми теплоотдатчиками и теплоприемниками. При данных теплоотдатчике и теплоприемнике можно осуществлять обратимые циклы Карно с помощью различных машин, имеющих, например, различные рабочие вещества. Утверждается, что

все обратимые машины, работающие по циклу Карно, имеют одинаковый коэффициент полезного действия.

Прежде чем доказывать это утверждение, называемое также *первой теоремой Карно*, еще раз отметим, что речь идет не о том, что все обратимые машины имеют одинаковый к. п. д., а о том, что все обратимые



53

Две машины *a* и *b* с различными к. п. д.: $\eta_a > \eta_b$

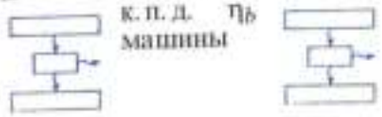
машины, работающие по циклу Карно с данными теплоотдатчиком и теплоприемником, имеют одинаковый к. п. д. При произвольном обратимом цикле обойтись лишь термостатами с двумя температурами нельзя и это утверждение к таким циклам не может относиться.

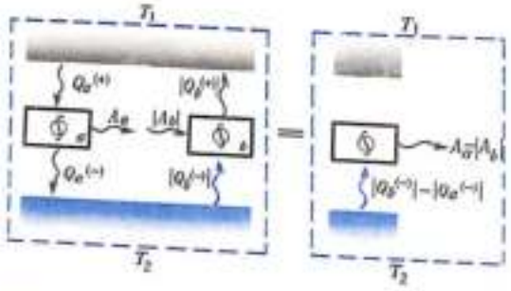
Другими словами, первая теорема Карно может быть сформулирована следующим образом:

к. п. д. цикла Карно не зависит от рабочего вещества и конструктивных деталей осуществления цикла.

Цикл Карно является единственно возможным рабочим циклом для машины, которая имеет один теплоотдатчик и один теплоприемник с постоянными температурами, потому что при отсутствии других теплоотдатчиков и теплоприемников переход от температуры теплоотдатчика к температуре теплоприемника и обратно для образования цикла может быть произведен только адиабатно.

Доказательство получается от противного. Пусть к. п. д. η_a машины (рис. 53) больше к. п. д. η_b машины



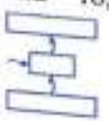


54

К доказательству одинаковости к. п. д. обратимых машин, работающих с одинаковыми теплоприемниками и теплоотдатчиками

Будем считать, что $|Q_a^{(+)}| = |Q_b^{(+)}|$. Так как $\eta_a > \eta_b$, то $|Q_a^{(-)}| < |Q_b^{(-)}|$, т. е. обе машины берут одинаковое количество теплоты от теплоотдатчика, но должны отдавать разное количество теплоты теплоприемнику – машина с большим к. п. д. должна отдавать теплоприемнику меньше теплоты, чем машина с меньшим к. п. д. Докажем, что это невозможно.

Включим машину a в прямом направлении, а производимую этой машиной работу употребим на то, чтобы привести в действие машину b, которая включается по обратному циклу и, следовательно, работает как холодильная:



Тогда машина b будет извлекать из теплоприемника, ставшего для нее теплоотдатчиком, большее по абсолютному значению количество теплоты $|Q_b^{(-)}|$, чем первая машина отдает в теплоприемник $|Q_a^{(-)}|$. Таким образом, из теплоприемника извлекается некоторое количество теплоты, равное разности указанных теплот. Теплоотдатчик же получит от второй машины такое же количество теплоты $|Q_b^{(+)}|$, какое из него извлекает первая машина, поскольку $|Q_a^{(+)}| = |Q_b^{(+)}|$. Чистый итог есть извлечение теплоты из теплоприемника и превращение его целиком в работу (рис. 54), что противоречит второму началу термодинамики в формулировке Кельвина. Поэтому невозможно, чтобы коэффициенты полезного действия двух обратимых машин, работающих по циклу Карно с данными теплоотдатчиками и теплоприемниками, отличались друг от друга. Следовательно, они равны.

Теперь на основе формулы (25.14) можно утверждать, что

к. п. д. обратимого цикла Карно не зависит от рабочего вещества и деталей конструкции машины, а зависит только от отношения температур теплоотдатчика и теплоприемника, причем к. п. д. всегда меньше единицы и приближается к единице либо при стремлении температуры теплоприемника к нулю, либо при стремлении температуры теплоотдатчика к бесконечности.

Абсолютная термодинамическая шкала температур. Доказано, что к. п. д.

$$\eta = (Q^{(+)} + Q^{(-)})/Q^{(+)} = 1 + Q^{(-)}/Q^{(+)} \tag{26.1}$$

имеет одинаковое значение для всех обратимых машин, работающих с теплоотдатчиком температуры t_1 и с теплоприемником температуры t_2. Поэтому $Q^{(-)}/Q^{(+)}$ является функцией только от t_1 и t_2:

$$(Q^{(-)}/Q^{(+)}) = f(t_2, t_1), \tag{26.2}$$

где t – температура по эмпирической шкале.

Представим себе, что имеется некоторое тело с температурой t_3 в интервале между t_1 и t_2. Это тело может служить теплоотдатчиком по

сравнению с температурой t_2 и теплоприемником – по сравнению с температурой t_1. Используем его так, как показано на рис. 55. Машины a, b, c являются обратимыми.

Две обратимые машины a и b в комбинации составляют одну обратимую машину, к. п. д. которой должен быть равным к. п. д. машины. Это означает, что

$$Q_a^{(+)} = Q_c^{(+)},\ Q_b^{(-)} = Q_c^{(-)},$$
$$Q_a^{(-)} = -Q_b^{(+)},\ A_a + A_b = A_c. \tag{26.3}$$

Соотношение (26.2) для этих машин имеет вид

$$Q_c^{(-)}/Q_c^{(+)} = f(t_2, t_1),\ Q_a^{(-)}/Q_a^{(+)} = f(t_3, t_1),$$
$$Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)} = f(t_2, t_3). \tag{26.4}$$

Отсюда с учетом (26.3) получаем

$$f(t_2, t_1) = Q_c^{(-)}/Q_c^{(+)} = Q_b^{(-)}/Q_a^{(+)} =$$
$$= -(Q_b^{(-)}/Q_b^{(+)})(Q_a^{(-)}/Q_a^{(+)}) =$$
$$= f(t_2, t_3) f(t_3, t_1). \tag{26.5}$$

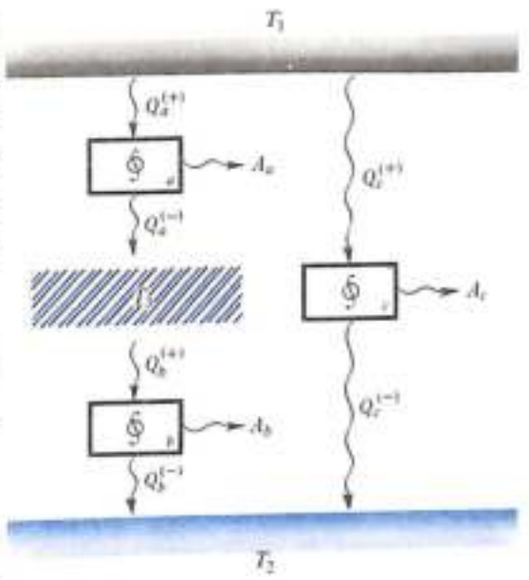
Левая часть этого равенства не зависит от t_3. Поэтому функция должна быть такой, чтобы в произведении двух функций такого вида в (26.5) температура t_3 сократилась. Это означает, что

$$f(t_2, t_1) = -\varphi(t_2)/\varphi(t_1), \tag{26.6}$$

где φ – новая функция. Итак, мы доказали, что отношение количеств теплоты в цикле Карно выражается в виде

$$Q^{(-)}/Q^{(+)} = -\varphi(t_2)/\varphi(t_1). \tag{26.7}$$

В принципе функция $\varphi(t)$ определяется эмпирической шкалой температур неоднозначно. Например, если некоторая функция $\varphi(t)$, удовлетворяющая условию (26.7), найдена, то и функция $A\varphi(t)$, где A – постоянная,



55

К определению термодинамической шкалы температур

также удовлетворяет этому условию. Однако $Q^{(-)}/Q^{(+)} = -\varphi(t_2)/\varphi(t_1)$ имеет вполне определенное значение, не зависящее от конкретного выбора эмпирической шкалы температур. Поэтому Кельвин предложил значение этого отношения считать отношением соответствующих абсолютных термодинамических температур:

$$\varphi(t_2)/\varphi(t_1) = T_2/T_1. \tag{26.8}$$

Выбранная с помощью соотношения (26.8) шкала температур называется *абсолютной термодинамической шкалой*, а T – *абсолютной термодинамической температурой*. Ясно, что эта шкала является абсолютной, поскольку не зависит от конкретной эмпирической шкалы, с помощью которой определено отношение

$\varphi(t_2)/\varphi(t_1)$, стоящее в левой части равенства (26.8). Термодинамической она называется потому, что при ее установлении использовались только общие термодинамические соотношения. С помощью абсолютной термодинамической температуры *коэффициент полезного действия* (26.1) обратимой машины, работающей по циклу Карно, может быть выражен в виде

$$\boxed{\eta = 1 - T_2/T_1}, \qquad (26.9)$$

что совпадает с (25.14), где рассматривался тот же цикл, но символы T_2 и T_1 означали температуру по идеально-газовому термометру (см. § 10). Поэтому совпадение выражений (26.9) и (25.14) доказывает идентичность этих температур, т.е. шкала температур, установленная в § 10, действительно абсолютная термодинамическая. С другой стороны, было показано, что температура T по идеально-газовому термометру эквивалентна той, которая в (7.3) была введена в виде формального параметра. Следовательно,

во всем предшествующем изложении буква T означала температуру в одной и той же шкале и являлась термодинамической температурой.

Отрицательная абсолютная термодинамическая температура. Из определения (26.8) абсолютной термодинамической температуры нельзя сделать заключения о ее знаке; можно условиться считать ее либо положительной, либо отрицательной. Общепринято считать ее положительной. Исходя из второго начала термодинамики, можно доказать невозможность отрицательных абсолютных термодинамических температур.

Пусть тело с отрицательной температурой T_2 выбрано в качестве теплоприемника в цикле Карно. Тогда правая часть (26.8) положительна, как и $Q^{(+)}$ – количество теплоты, взятое у теплоотдатчика. Следовательно, $Q^{(-)}$ также положительная величина. Это означает, что такая машина должна брать теплоту также из теплоприемника, т.е. берется теплота и из теплоотдатчика и из теплоприемника и нацело превращается в работу. Но это противоречит второму началу термодинамики в формулировке Кельвина и, следовательно, неосуществимо. Поэтому

отрицательная температура невозможна.

Однако для некоторых физических ситуаций используется выражение «отрицательная температура». Например, в опытах Перрена по проверке распределения Больцмана (см. § 11) систематическим перемешиванием жидкости, в которой находятся взвешенные частицы, можно добиться того, что плотность частиц на всех высотах будет одинаковой. Поскольку это заведомо неравновесное состояние, к нему нельзя применять распределение Больцмана (11.20). Однако условимся формально, что это состояние мы будем также описывать в терминах распределения Больцмана. Поскольку при этом в формуле (11.20) должно быть $n_0(h) = n_0(0)$, говорят, что система имеет температуру $T = \pm\infty$. Недоразумений это не вызывает, если ясно, о чем идет речь. Однако использование этого понятия позволяет кратко и удобно характеризовать конкретную физическую ситуацию. В этом случае формула Больцмана (11.20) играет роль интерполяционной формулы, в которой параметр T принимает отрицательное значение. Предположим, что концентрация частиц в опыте Перрена растет с высотой. Очевидно, что это достигается некоторым внешним воздействием (например, если в жидкость вводятся частицы на разных высотах с различной скоростью). Тогда указанием на отрицательное значение T констатируют рост концентрации частиц с высотой. Можно было бы описать эту ситуацию с помощью таблиц или некоторой формулы, подобранной для каждого конкретного случая. Использование понятия отрицательной температуры позволяет этого избежать и даже дает возможность с достаточной точностью описать некоторые физические ситуации указанного типа.

Невозможность отрицательных термодинамических температур была строго доказана в рамках анализа квазистационарных обратимых процессов. Однако это доказательство не говорит о том, что параметру $\beta = 1/(kT)$ никогда нельзя приписать отрицательного значения. Невозможность для β иметь отрицательное значение в равновесном состоянии для обычных систем следует из того факта, что энергия этих систем ограничена снизу, но не ограничена сверху. Статистическая сумма (18.16), которая характеризует все свойства системы в равновесном состоянии, должна быть конечной, а это возможно лишь при $\beta > 0$. Однако если система такова, что характеризующая эту систему статистическая сумма имеет конечное значение и при отрицательных β, то можно говорить о том, что эта система находится в равновесном состоянии при отрицательной температуре, и вкладывать в это утверждение не только чисто терминологический смысл, как это было в примерах с опытами Перрена. Отсюда сразу следует, что такая система должна обладать лишь энергиями, заключенными в конечном интервале, т.е. должна быть ограничена по энергиям сверху и снизу. В этом случае статистическая сумма имеет конечное значение и система имеет вполне определенные функции состояния при $\beta < 0$. Можно количественно изучать поведение системы при изменении параметра β, т.е. оперировать с ней как с системой, находящейся в равновесном состоянии.

Отрицательная температура при этом приобретает в определенном смысле физическое значение.

Однако в отличие от обычных систем, для которых отрицательные температуры невозможны, эти системы, во-первых, не могут существовать в равновесном состоянии как угодно долго, а во-вторых, их нельзя перевести в состояние с отрицательной температурой с помощью обратимых квазистатических процессов. Этот переход осуществляется в результате сильного нестационарного воздействия на систему.

Рассмотрим систему частиц со спином $^1/_2$ и соответствующим магнитным моментом β_m. Во внешнем магнитном поле B магнитный момент такой частицы может быть ориентированным либо по полю, либо против поля и энергия взаимодействия может принимать соответственно значения $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\min} = -\beta_m B$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\max} = \beta_m B$, а энергия системы из n частиц заключена в пределах от $E_{\min} = -\beta_m nB$ до $E_{\max} = \beta_m nB$. Таким образом, соблюдены условия для конечности статистической суммы. Однако, для того чтобы рассмотрение такой системы имело реальный смысл, необходимо допустить, что взаимодействие спинов со средой (например, кристаллической решеткой) было достаточно слабым. В этом случае степени свободы, связанные со спином, можно отделить от остальных степеней свободы и в статистической сумме иметь дело только с ними. Если принять во внимание связь со средой, то необходимо учесть все степени свободы, тогда в статистическую сумму войдут все допустимые для частиц энергии, не ограниченные сверху, и отрицательные β при конечности суммы станут невозможными. Пренебрежение связью системы спинов с внешней средой означает, что ее можно рассматривать как равновесную систему с отрицательной температурой лишь в течение небольших промежутков времени.

Если считать, что спины достаточно слабо взаимодействуют друг с другом, то статистическая сумма системы в соответствии с методом, использованным при вычислении (18.65б), равна $Z = Z_1^n$, где

$$Z_1 = e^{\beta_m B\beta} + e^{-\beta_m B\beta} = 2\mathrm{ch}(\beta_m \beta B). \qquad (26.10)$$

Таким образом, статистическая сумма, а следовательно, и все термодинамические равновесные характеристики системы определены как при положительных β, так и при отрицательных. Когда β отрицательно, то можно говорить, что система находится при отрицательной абсолютной температуре. Параметр β изменяется непрерывно от $-\infty$ до ∞ и вместе с ним непрерывно изменяется статистическая сумма. Однако температура $T = 1/(k\beta)$ при $\beta = 0$K испытывает скачок, а именно: $T(\beta \to -0\text{K}) \to -\infty$, а $T(\beta \to +0\text{K}) \to \infty$. Поэтому температуры $T = \infty$ и $T = -\infty$ соответствуют одному физическому состоянию и переход от состояний с положительными температурами к состоянию с отрицательными температурами осуществляется не через $T = 0$K, а через $T = \infty$.

Проследим, как изменяется распределение ориентировок магнитных моментов в заданном поле с изменением температуры. Будем следить за статистической суммой Z, значение которой полностью определено Z_1, и числом

** Отрицательные абсолютные термодинамические температуры невозможны, но полезны как понятия при обсуждении некоторых физических ситуаций. Все обратимые машины, работающие по циклу Карно, имеют одинаковый к.п.д. независимо от рабочего тела (первая теорема Карно).

частиц, которое фиксировано. Учитывая, что энергия атома с магнитным моментом $\mathbf{p}_m$ в поле B равна $-(\mathbf{p}_m\mathbf{B})$, видим, что первое слагаемое Z_1 в (21.10) описывает ориентировку магнитных моментов по направлению поля, а второе – против. При очень малых положительных температурах $T \to +0$ K первое слагаемое весьма велико, а второе – очень мало. Это означает, что при положительной температуре около 0 K все магнитные моменты ориентированы по полю, в энергетическом смысле все частицы находятся на нижнем энергетическом уровне, а верхний уровень свободен. При увеличении положительной температуры T параметр β остается положительным и уменьшается. При этом первое слагаемое в Z_1 уменьшается, а второе – возрастает. Это означает, что число частиц, магнитные моменты которых ориентированы по полю, уменьшается, а число частиц с противоположной ориентировкой магнитного момента увеличивается. В энергетическом смысле это выражается в том, что заселенность нижнего уровня уменьшается, а верхнего – увеличивается. При $T \to \infty$ имеем $\beta \to +0$K, а заселенности уровней становятся равными. При этом нет преимущественной ориентировки магнитных моментов. Число частиц, магнитные моменты которых направлены по полю, равно числу частиц с противоположно направленными магнитными моментами.

При переходе β через 0 к отрицательным значениям Z_1 непрерывно изменяется и, следовательно, распределение частиц по энергетическим уровням изменяется непрерывно. При малых отрицательных значениях β первое слагаемое в Z_1 становится несколько меньше второго. Это означает, что в системе начинается упорядочение, но с преимущественной ориентацией магнитных моментов против поля B, или, другими словами, заселенность верхнего энергетического уровня становится больше, чем нижнего. При этом температура отрицательна и велика по абсолютному значению. При дальнейшем уменьшении β в сторону отрицательных значений роль второго слагаемого в Z_1 возрастает. Отрицательная температура при этом увеличивается, приближаясь со стороны отрицательных значений к нулю. Таким образом, при увеличении отрицательной температуры магнитные моменты все более полно ориентируются против магнитного поля, увеличивается заселенность верхнего энергетического уровня и уменьшается заселенность нижнего. При $T \to -0$ K все магнитные моменты оказываются направленными против поля, а частицы – на верхнем энергетическом уровне. Нижний энергетический уровень свободен. Имеется полная инверсия заселенности энергетических уровней. Таким образом, характерной особенностью отрицательных термодинамических температур является инверсная заселенность энергетических уровней. Инверсия тем сильнее, чем ближе отрицательные температуры к 0 K.

Полная энергия системы при отрицательной температуре больше, чем при положительной. Поэтому при переходе из состояния с положительной температурой к состоянию с отрицательной температурой системе надо сообщить энергию, а не отнять.

Отрицательную температуру у спиновых систем можно создать быстрым изменением магнитного поля, в котором магнитные моменты были ориентированы при положительной температуре преимущественно по магнитному полю. Если при быстром изменении магнитного поля магнитные моменты «не успевают» последовать за ним, то в течение некоторого времени в спиновой системе имеется отрицательная температура. Выравнивание инверсной заселенности уровней соответствует стремлению $T \to -\infty$, при $T = -\infty$ заселенности уравниваются и при положительных T инверсная заселенность отсутствует. Спиновые системы с отрицательными температурами наблюдались в кристаллах, причем их поведение согласовывалось с теми общими закономерностями, которые были обсуждены выше. Инверсная заселенность уровней имеет решающее значение для работы квантовых генераторов и усилителей света (лазеров).

27. Второе начало термодинамики

Определение энтропии, сформулированное в § 24 для идеального газа, обобщается на произвольный случай. Дается формулировка второго начала термодинамики с помощью энтропии и анализируется его статистический характер.

Вторая теорема Карно. Докажем, что к. п. д. необратимой машины, работающей по циклу Карно, всегда меньше к. п. д. обратимой машины, работающей по тому же циклу и с тем же теплоотдатчиком и теплоприемником. Доказательство получается от противного тем же методом, который был использован в § 26 при анализе к. п. д. обратимых машин, работающих с одинаковыми теплоотдатчиками и теплоприемниками. Допустим, что к. п. д. необратимой машины больше, чем к. п. д. обратимой. Тогда необратимую машину включим в прямом направлении, как машину a на рис. 53, а обратимую – как машину b в обратном направлении. Повторив рассуждения § 26, придем к выводу, что это невозможно. Итак, доказано, что

к. п. д. необратимой машины, работающей по циклу Карно, не может быть больше к. п. д. обратимой машины с теми же теплоприемником и теплоотдатчиком.

Следует отметить, что речь идет о сравнении к. п. д. обратимых и необратимых машин, работающих по одному и тому же циклу Карно, а не о машинах, работающих по разным циклам. Можно указать сколь угодно большое число необратимых машин, работающих по какому-то циклу, к. п. д. которых больше к. п. д. обратимой машины, работающей по какому-то другому циклу.

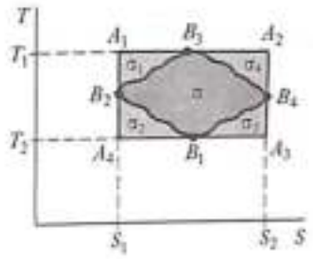
Теперь докажем, что

к. п. д. обратимого цикла Карно больше к. п. д. любого другого обратимого цикла, в котором максимальные и минимальные температуры равны соответственно температуре теплоотдатчика и температуре теплоприемника цикла Карно.

Для доказательства используем изображение циклов в переменных T, S (рис. 56). Обратимый цикл, отличный от цикла Карно, удовлетворяющий условию теоремы, изобразится на диаграмме замкнутой кривой внутри прямоугольника $A_1A_2A_3A_4$, касающейся прямых A_1A_2 и A_3A_4. Из соотношения $\delta Q = T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{d}A$ после интегрирования по циклу получаем

$$\oint \delta Q = \oint T\mathrm{d}S = \oint \mathrm{d}U + \oint \mathrm{d}A = A.$$

Поскольку $\int \mathrm{d}U = 0$. В данном случае



56

К доказательству теоремы о максимальности к. п. д. обратимого цикла Карно

для цикла Карно имеем

$$A_K = \oint T\mathrm{d}S = T_1 \int_{A_1}^{A_2} \mathrm{d}S + T_2 \int_{A_3}^{A_4} \mathrm{d}S =$$

$$= T_1(S_2 - S_1) + T_2(S_1 - S_2) =$$

$$= (T_1 - T_2)(S_2 - S_1).$$

Затраченное количество теплоты

$$Q^{(+)} = \int_{A_1}^{A_2} T\mathrm{d}S = T_1 \int_{A_1}^{A_2} \mathrm{d}S = T_1(S_2 - S_1),$$

поэтому к. п. д. цикла Карно

$$\eta_K = \frac{A_K}{Q_K{}^{(+)}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

как это было получено ранее.

Для другой машины, цикл которой на рис. 56 показан внутри прямоугольника, изображающего цикл Карно, находим

$$A = \oint T\mathrm{d}S = \sigma = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2) -$$

$$- \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 =$$

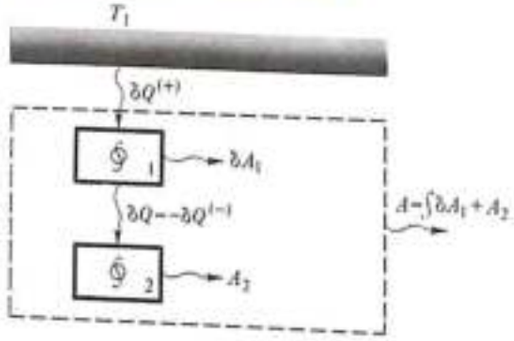
$$= A_K - \Delta_{1234},\ \Delta_{1234} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4.$$

Полученное этой машиной количество теплоты

$$Q^{(+)} = \int T\mathrm{d}S = T_1(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_4 =$$

$$= Q_K^{(+)} - \Delta_{14},$$

$$\Delta_{14} = \sigma_1 + \sigma_4.$$



57

К доказательству неравенства Клаузиуса для произвольного цикла

поэтому

$$\eta = \frac{A}{Q^{(+)}} = \frac{A_K - \Delta_{1234}}{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}}.$$

Учитывая, что $A_K = \eta_K Q_K{}^{(+)}$, преобразуем это равенство:

$$\eta = \frac{\eta_K Q_K^{(+)} - \Delta_{14} - \Delta_{23}}{Q_K{}^{(+)} - \Delta_{14}} =$$

$$= \frac{\eta_K (Q_K^{(+)} - \Delta_{14}) + \eta_K \Delta_{14} - \Delta_{14} - \Delta_{23}}{Q_K^{(+)} - \Delta_{14}} =$$

$$= \eta_K - \Delta_{14}(1 - \eta_K)/(Q_K^{(+)} - \Delta_{14}) -$$

$$- \Delta_{23}/(Q_K^{(+)} - \Delta_{14}),\ \Delta_{23} = \sigma_2 + \sigma_3;$$

следовательно, $\eta \leqslant \eta_K$.

Равенство $\eta = \eta_K$ достигается при $\Delta_{14} = 0$, $\Delta_{23} = 0$, т. е. когда рассматриваемый другой цикл является циклом Карно. Теорема доказана. Если кривая, изображающая другой цикл, не касается на рис. 56 вертикальных участков цикла Карно, а либо пересекает их, либо находится внутри прямоугольника, то доказательство проводится аналогично и дает тот же результат. Это предлагается читателю проделать самостоятельно.

Возвращаясь ко второй теореме Карно, запишем в математической форме ее содержание. Коэффициент полезного действия машины во всех случаях дается в виде (26.1), а для обратимой машины с теми же теплоприемником и теплоотдатчиком – в виде (26.9). Доказанная теорема в рассмотренном случае математически формулируется следующим образом:

$$1 + Q^{(-)}/Q^{(+)} \leqslant 1 - T_2/T_1 \qquad (27.1)$$

или, что то же самое,

$$Q^{(-)}/Q^{(+)} \leqslant -T_2/T_1. \qquad (27.2)$$

Знак минус в этом неравенстве показывает, что знаки $Q^{(+)}$ и $Q^{(-)}$ различны. Соотношение (27.2), переписанное в виде

$$\boxed{Q^{(+)}/T_1 + Q^{(-)}/T_2 \leqslant 0,} \qquad (27.3)$$

называется *неравенством Клаузиуса для цикла Карно*. Очевидно, что *знак равенства относится к обратимому циклу*. Обобщим это неравенство на произвольный цикл и покажем, что знак равенства относится только к обратимым циклам.

Неравенство Клаузиуса. Рассмотрим устройство для получения работы, схема которого изображена на рис. 57. Резервуар T_1 имеет постоянную температуру. Забираемая из него теплота $\delta Q^{(+)}$ передается обратимой машине *1*, работающей по циклу Карно периодически. Эта машина производит работу δA_1 за свой цикл

** Коэффициент полезного действия необратимой машины, работающей по циклу Карно с некоторыми теплоприемником и теплоотдатчиком, всегда меньше к.п.д. обратимой машины, работающей по циклу Карно с теми же теплоприемником и теплоотдатчиком.

В процессах изолированной системы энтропия не убывает. В процессах неизолированных систем энтропия может и возрастать, и убывать, и оставаться неизменной в зависимости от характера процесса.

и передает теплоту δQ при температуре T циклической машине *2*, которая может быть любой машиной, совершающей любой цикл, как обратимый, так и необратимый. Она производит один цикл. Температура T, вообще говоря, не является постоянной и зависит от процессов, которые происходят в машине *2* и окружающей ее среде. Машина *2* производит работу A_2 за свой цикл. Продолжительность циклов машины *1* много меньше (в бесконечное число раз) продолжительности цикла машины *2*, благодаря чему в течение одного цикла работы машины *1* температуру T можно считать постоянной.

Разумеется, машина *1* должна быть по своим параметрам согласована с машиной *2*, так чтобы обеспечить предполагаемое функционирование системы в целом.

Работа δA_1 обратимой машины *1* за цикл равна

$$\delta A_1 = \delta Q^{(+)}\left(1 - \frac{T}{T_1}\right) =$$

$$= \delta Q^{(+)}\frac{T}{T_1}\left(\frac{T_1}{T} - 1\right) =$$

$$= -\delta Q^{(-)}\left(\frac{T_1}{T} - 1\right) = \delta Q\left(\frac{T_1}{T} - 1\right), \qquad (27.4)$$



Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822–1888) немецкий физик, один из основателей термодинамики и молекулярно-кинетической теории теплоты. Дал (одновременно с У. Томсоном) первую формулировку второго начала термодинамики, ввел понятие энтропии, обосновал уравнение Клапейрона – Клаузиуса, разработал теорию поляризации диэлектриков

где принята во внимание формула (27.2), в которой для обратимой машины *1* взят знак равенства; δQ – теплота, которая должна иметь положительный знак, если она поступает в машину *2*.

Работа A_2 машины *2* за цикл в соответствии с общей формулой (27.4) задается выражением

$$A_2 = \oint \delta Q. \qquad (27.5)$$

Полная работа A, произведенная обеими машинами в течение цикла машины *2*, равна

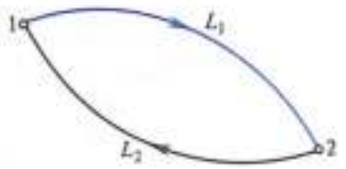
$$A = \oint \delta A_1 + A_2 = \oint (\delta A_1 + \delta Q) = T_1 \oint \frac{\delta Q}{T}. \qquad (27.6)$$

Эти равенства необходимо более подробно пояснить. В $\oint \delta A_1$ имеется в виду интегрирование по многим циклам машины *1*, в сумме составляющим продолжительность одного цикла машины *2*. В $\oint (\delta A_1 + \delta Q)$ имеется в виду интегрирование по одному циклу машины *2* [δA_1 выражен через δQ по формуле (27.4)].

В соответствии с принципом Кельвина система из двух машин не может иметь единственным результатом цикла производство работы. В рассмотренной схеме никакого выхода теплоты из системы нет (штриховой линией ограничены как эти две машины, так и все остальное, что связано с их функционированием, т. е. выхода теплоты за пределы штриховой линии нет по определению). Следовательно,

единственной возможностью функционирования данной системы является поступление работы в систему или в крайнем случае равенство нулю работы, производимой системой:

$$A \leqslant 0.$$



58

К доказательству неубывания энтропии в замкнутых системах

На основании (27.6) это неравенство принимает вид

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0, \tag{27.7}$$

поскольку $T_1 = \text{const} > 0$. Оно относится к произвольному циклу, совершенному машиной 2, называется *неравенством Клаузиуса* и справедливо для любых циклов.

Докажем, что для обратимой машины в (27.7) необходимо взять знак равенства. Пусть машина 2 обратима и в (27.7) справедлив знак неравенства, т.е.

$$A < 0. \tag{27.8}$$

Но при обратимости машины 2 вся система является обратимой машиной, поскольку машина 1 обратима по определению. Поэтому систему можно обратить и тогда $A > 0$, что противоречит принципу Кельвина. Следовательно, условие (27.8) невозможно и остается лишь возможность знака равенства. Итак,

для обратимых процессов в неравенстве Клаузиуса (27.7) справедлив только знак равенства, а для необратимых – оба знака.

Соотношение (27.7) для обратимых процессов, когда необходимо взять знак равенства, было независимо получено Р. Ю. Клаузиусом и В. Томсоном в 1854 г. Неравенство (27.7) для необратимых процессов впервые было обосновано Клаузиусом в 1862–1865 гг. Им был введен термин «энтропия» как мера способности теплоты превращаться в другие формы энергии.

Энтропия. Для обратимых циклов неравенство (27.7) имеет вид

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{27.9}$$

Следовательно, под интегралом (27.9) стоит полный дифференциал:

$$\delta Q/T = \mathrm{d}S, \tag{27.10}$$

где S – энтропия.

Итак, формула (24.3) для энтропии идеального газа обобщается на произвольный случай.

Анализ физического смысла энтропии (см. § 24) полностью сохраняет свое значение. В частности, формула Больцмана (24.12) справедлива не только для идеального газа, а во всех случаях.

Второе начало термодинамики. Пусть замкнутая система, т.е. система, изолированная от других, переходит в некотором процессе из состояния 1 в 2 (рис. 58). Возвратим систему с помощью обратимого процесса в состояние 1. При этом, конечно, необходимо ликвидировать изолированность системы. В результате возвращения системы в состояние 1 образовался цикл, к которому можно применить неравенство Клаузиуса (27.7):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_1}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{L_2}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0. \tag{27.11}$$

При переходе $1 \to 2$ по пути L_1 система была изолированной, и, следовательно, δQ в интеграле по L_1 равно нулю и равен нулю интеграл. С другой стороны, в обратимом переходе по пути из состояния 2 в 1 в подынтегральном выражении можно в соответствии с (27.10) считать, что $\delta Q/T = \mathrm{d}S$. Поэтому из (27.11) получаем

$$\int_{L_2}^{(1)} \delta Q/T = \int_{L_1}^{(1)} \mathrm{d}S = S_1 - S_2 \leqslant 0,$$

или иначе

$$S_2 \geqslant S_1. \tag{27.12}$$

Следовательно,

при переходе замкнутой системы из состояния 1 с энтропией S_1 в состояние 2 с энтропией S_2 энтропия либо увеличивается, либо остается неизменной. Это положение совместно с утверждением о существовании энтропии, выражаемым формулой (27.10), составляет содержание второго начала термодинамики.

Более кратко второе начало термодинамики может быть сформулировано следующим образом:

в процессах изолированной системы энтропия не убывает. В этом утверждении существенно, что оно относится к изолированным системам. В неизолированных системах энтропия может и возрастать, и убывать, и оставаться неизменной в зависимости от характера процесса, как это было видно на примере идеального газа.

Отметим, что неизменной в изолированной системе энтропия остается лишь при обратимых процессах. В необратимых же процессах она не убывает. Поскольку в предоставленной самой себе (изолированной) системе процессы идут, как правило, необратимо, это означает, что

практически энтропия изолированной системы всегда растет. Рост энтропии означает приближение системы к состоянию термодинамического равновесия.

Таким образом, первое начало термодинамики описывает количественные отношения между величинами, характеризующими систему, при различных изменениях в состоянии системы, но ничего не говорит о направлении этих изменений. Второе начало указывает направление изменений в системе, если они должны произойти, или на отсутствие изменений, если они не могут произойти.

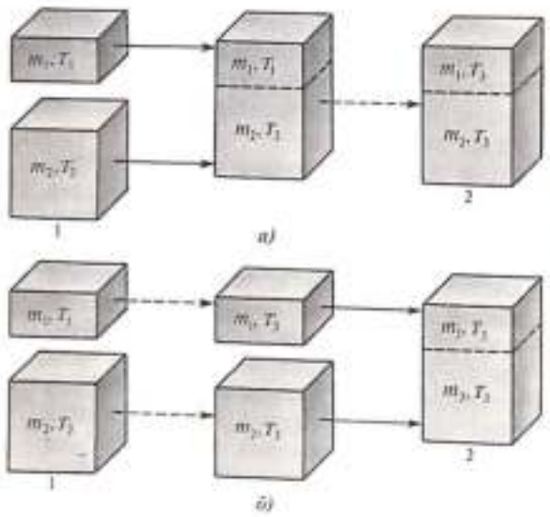
Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия равна умноженному на постоянную Больцмана логарифму числа микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние [см. (24.12)].

Рост энтропии в изолированной системе означает движение системы в направлении наиболее вероятного, т.е. равновесного, состояния.

Однако, в принципе, возможны и флуктуации в этом движении, когда на определенном отрезке времени система движется в направлении менее вероятных макросостояний. На этом отрезке времени энтропия изолированной системы убывает, а не возрастает.

** Максимальность коэффициента полезного действия обратимой машины, работающей по циклу Карно, обусловливается не только тем, что машина обратима, но и тем, что системе передается теплота только при одной максимальной температуре, а отнимается только при одной минимальной.

Неубывание энтропии в изолированной системе обусловливается в конечном счете равновероятностью всех ее микроскопических состояний, приводящей систему в наиболее вероятное состояние.



59

Метод вычисления изменения энтропии при тепловом контакте тел

стает или остается неизменной. Таким образом,

закон неубывания энтропии в изолированной системе не содержит в себе абсолютного запрета убывания энтропии.

Для малых систем (см. § 6) относительная роль флуктуаций возрастает. Следовательно, в системах со сравнительно небольшим числом частиц вероятность нарушения запрета на убывание энтропии значительнее, чем в больших.

Однако в практическом смысле закон неубывания энтропии в изолированных системах не с чрезвычайно малым числом частиц является абсолютным. Его нарушение столь же невероятно, как, например, невероятно, что весь воздух некоторой комнаты самопроизвольно соберется в стакане, который стоит на столе.

Изменение энтропии в необратимых процессах. Вычисление основывается на том, что энтропия является функцией состояния.

Если система перешла из одного состояния в другое посредством необратимого процесса, то логично мысленно перевести систему из первого состояния во второе с помощью некоторого обратимого процесса и рассчитать происходящее при этом изменение энтропии. Оно равно изменению энтропии при необратимом процессе.

Рассмотрим изменение энтропии при выравнивании температуры двух тел, приведенных в тепловой контакт. Обозначим массы, удельные теплоемкости при постоянном объеме и температуры первого и второго тел соответственно m_1, c_{V_1}, T_1 и m_2, c_{V_2}, T_2. При тепловом контакте температуры тел выравниваются. Будем считать для упрощения расчета, что теплообмен происходит при постоянном объеме ($V_{1,2} = \text{const}$) каждого из тел, теплоемкости c_{V_1} и c_{V_2} не зависят от температуры, $T_1 > T_2$. Для определения температуры T_3, которую будут иметь тела по достижении термодинамического равновесия, можно написать уравнение

$$m_1 c_{V_1}(T_1 - T_3) = m_2 c_{V_2}(T_3 - T_2),$$

из которого следует, что

$$T_3 = \frac{m_1 c_{V_1} T_1 + m_2 c_{V_2} T_2}{m_1 c_{V_1} + m_2 c_{V_2}}. \qquad (27.13)$$

Переход из состояния *1* в *2* изображен схематически на рис. 59. Необратимый процесс теплообмена при контакте двух тел показан на рис. 59, *а*. В исходном состоянии тела m_1 и m_2 изолированы одно от другого и имеют разную температуру. Затем они приводятся в тепловой контакт. В результате теплообмена тела приходят в состояние *2*. Однако переход из состояния *1* в состояние *2* можно

совершить также и с помощью обратимых процессов (рис. 59, *б*). В этом случае тела m_1 и m_2 считаются изолированными и каждое из них обратимым процессом приводится в состояние *2* при одинаковой температуре T_3. После этого они приводятся в контакт, но это никакого изменения в их состояние не вносит. Таким образом, в обоих случаях начальное и конечное состояния одинаковы и изменение энтропии можно рассчитать с помощью обратимого процесса по формуле (27.10):

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} = m_1 c_{V_1} \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T} + m_2 c_{V_2} \int_{T_2}^{T_3} \frac{dT}{T}, \qquad (27.14)$$

(б)

где $\delta Q = mc_V dT$. Вычислив интегралы, получим

$$\Delta S = m_1 c_{V_1} \ln(T_3/T_1) + m_2 c_{V_2} \ln(T_3/T_2). \qquad (27.15)$$

Это и есть изменение энтропии в необратимом процессе. С помощью (27.13) прямой подстановкой в (27.15) убедимся, что $\Delta S > 0$. Однако и без вычислений, на основании второго начала термодинамики (27.12), ясно, что это должно быть именно так. В этом легко убедиться и иначе. Осуществим теплообмен между телами с помощью некоторой машины, которая обратимо переносит теплоту от более нагретого тела к менее нагретому. Пусть для определенности $T_1 > T_2$. Тогда количество теплоты $|\delta Q|$, взятое у более нагретого тела, уменьшит его энтропию на $\Delta S_1 = -|\delta Q|/T_1$, а это же количество теплоты, переданное второму телу, увеличит его энтропию на $\Delta S_2 = |\delta Q|/T_2$. Следовательно, полное изменение энтропии двух тел, находящихся в тепловом контакте, при передаче $|\delta Q|$ от более горячего к более холодному телу равно $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = |\delta Q| \cdot (1/T_2 - 1/T_1) > 0$, поскольку $T_1 > T_2$, т.е. энтропия при теплообмене действительно увеличивается.

В качестве второго примера рассмотрим выравнивание давления в газе, две части которого до соприкосновения находились при различном давлении, но одинаковой температуре T. Система предполагается изолированной в тепловом отношении, а плотность газов такова, что их можно считать идеальными. Это означает, что их внутренняя энергия зависит только от температуры и при смешении не изменяется. В этом случае равновесный процесс, заменяющий неравновесный, состоит в том, что каждая из частей газа, находящихся в объеме V_1 и V_2, расширяется изотермически до полного объема $V_1 + V_2$ (рис. 50). Тогда

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{p\,dV}{T} + \int_{V_2}^{V_1+V_2} \frac{p\,dV}{T},$$

в виду того, что $TdS = dU + pdV = pdV$ ($dU = 0$). Учитывая, что $p/T = mR/(MV)$, где M – молярная масса газа, в результате интегрирования получаем

$$\Delta S = \frac{m_1}{M} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \frac{m_2}{M} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Давление после смешения газов находят по закону Дальтона:

$$p_3 = (p_1 V_1 + p_2 V_2)/(V_1 + V_2).$$

Роль энтропии в производстве работы. Принцип Кельвина запрещает циклический процесс, результатом которого было бы превращение нацело некоторого количества теплоты в работу в результате контакта с одним тепловым резервуаром. Формула для к. п. д. цикла Карно показывает, что взятое от теплоотдатчика количество теплоты лишь частично может быть превращено в работу, причем часть теплоты, превращаемая в работу, тем больше, чем меньше температура теплоприемника. Физической причиной этого являются требования второго начала термодинамики. Поскольку энтропия при любых процессах в замкнутых системах не убывает, некоторое количество теплоты не может нацело превратиться в работу потому, что это означало бы исчезновение соответствующей энтропии, что противоречит второму началу термодинамики.

Поэтому при совершении работы энтропия теплоприемника должна увеличиваться по крайней мере на столько, на сколько уменьшается энтропия теплоотдатчика. Уменьшение энтропии теплоотдатчика в цикле Карно равно $Q^{(+)}/T_1$, а увеличение энтропии теплоприемника составляет $Q^{(-)}/T_2$. На основании сказанного всегда должно быть

$$-Q^{(-)}/T_2 \geqslant Q^{(+)}/T_1 \text{ или}$$
$$Q^{(+)}/T_1 + Q^{(-)}/T_2 \leqslant 0,$$

что совпадает с (22.3). Именно это обстоятельство обусловливает ограниченность к. п. д. действия машины.

Максимальный к. п. д. достигается в обратимой машине, поскольку в этом случае энтропия теплоприемника возрастает минимально возможно.

Для увеличения максимально возможного к. п. д. необходимо либо повышать температуру теплоотдатчика, либо понижать температуру теплоприемника. Понижение температуры теплоприемника ограничено естественными условиями, которые присутствуют в окружающей атмосфере. Можно, конечно, искусственно охладить воздух, но для этого пришлось бы затратить работу и в конечном счете никакого увеличения к. п. д. не получилось бы. Поэтому надо считать, что для производства работы имеется некоторая минимальная заданная температура T_0.

Пусть имеется некоторая циклическая машина, которой при температуре T сообщили в форме теплоты энергию δQ. Машина превратит в работу часть этой энергии, которая в наиболее благоприятных условиях равна

$$\delta E_{\text{макс}} = (1 - T_0/T)\delta Q. \qquad (27.16)$$

Энергией системы, доступной для использования, называется та часть ее энергии, которая, будучи сообщенной машине в форме теплоты при температуре T, превращается в работу.

Если в машину сообщаются порции теплоты δQ при различной температуре, то превращающаяся в работу энергия на основании (27.16) максимально может быть равной

$$E_{\text{макс}} = \int (1 - T_0/T)\delta Q. \qquad (27.17)$$

Остальная энергия, равная разности между энергией, переданной в машину в форме теплоты, и энергией, превращенной в работу, является недоступной для превращения в работу.

Допустим, что состояние системы, за счет энергии которой совершается работа, изменяется и система переходит из некоторого состояния 1 в 2. При этом изменяется и максимально

доступная для превращения в работу энергия. Ясно, что это изменение максимально доступной энергии равно

$$\Delta E_{\text{макс}} = \int_{(1)}^{(2)} (1 - T_0/T)\delta Q. \qquad (27.18)$$

причем, для того чтобы сохранить условия максимальности изменения доступной энергии, необходимо в интеграле (27.18) считать, что состояния 1 и 2 соединяются с помощью некоторого обратимого процесса. При этих условиях $\delta Q/T = \mathrm{d}S$ и интеграл сразу же вычисляется:

$$\Delta E_{\text{макс}} = Q - T_0(S_2 - S_1).$$

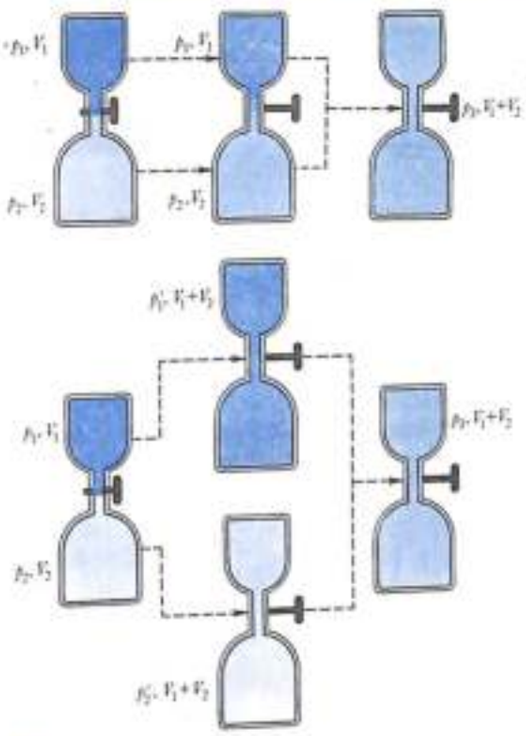
Это означает, что дополнительная энергия составляет лишь часть энергии Q, которая сообщается системе в форме теплоты, причем отличие тем больше, чем больше при этом изменилась энтропия. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при анализе устройств для превращения теплоты в работу.

Пример 27.1. Вычислить изменение энтропии при смешении одноатомного идеального газа массы m_1, имеющего начальные температуру T_1 и давление p_1, и двухатомного газа массы m_2, имеющего начальные температуру T_2 и давление p_2. Молярные массы смешиваемых газов M_1 и M_2 (рис. 60).

Первоначальные объемы газов V_1 и V_2 находятся из уравнения состояния:

$$p_1V_1 = \nu_1RT_1,\ p_2V_2 = \nu_2RT_2, \qquad (27.19)$$

где $\nu_1 = m_1/M_1$ и $\nu_2 = m_2/M_2$ – число молей одноатомного и двухатомного газов. Смешение газов можно представить как последовательное осуществление двух процессов: изотермического расширения каждого из



60

Метод вычисления изменения энтропии при выравнивании давления в газе

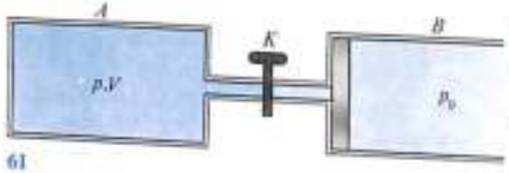
газов до объема $V = V_1 + V_2$ и выравнивания температур при постоянном объеме. Окончательная температура в результате выравнивания температур определяется законом сохранения энергии:

$$\nu_1C_{V1}(T_1 - T) = \nu_2C_{V2}(T - T_2), \qquad (27.20)$$

откуда

$$T = \frac{\nu_1C_{V1}T_1 + \nu_2C_{V2}T_2}{\nu_1C_{V1} + \nu_2C_{V2}}, \qquad (27.21)$$

где C_{V1} и C_{V2} – молярные теплоемкости при постоянном объеме. В общем соотношении $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ для изотермического расширения необходимо считать $\mathrm{d}U = 0$, для выравнива-



61

Расширение газа при постоянном давлении

ния температур при постоянном объеме $dV=0$, $dU=\nu C_V dT$. Поэтому полное изменение энтропии при смешении газов

$$\Delta S=\nu_1 R\int_{V_1}^{V}\frac{dV}{V}+\nu_1 C_{V_1}\int_{T_1}^{T}\frac{dT}{T}+$$

$$+\nu_2 R\int_{V_2}^{V}\frac{dV}{V}+\nu_2 C_{V_2}\int_{T_2}^{T}\frac{dT}{T}=$$

$$=\nu_1 R\ln\frac{V}{V_1}+\nu_1 C_{V_1}\ln\frac{T}{T_1}+$$

$$+\nu_2 R\ln\frac{V}{V_2}+\nu_2 C_{V_2}\ln\frac{T}{T_2}. \qquad (27.22)$$

Принимая во внимание, что

$(V/V_1)=p_1T/(pT_1)$, $(V/V_2)=p_2T/(pT_2)$,

$C_{V_1}={}^3/_2R$, $C_{V_2}={}^5/_2R$,

из (27.22) находим

$$\Delta S=\nu_1 R\ln\left[\frac{p_1}{p}\left(\frac{T}{T_1}\right)^{5/2}\right]+$$

$$+\nu_2 R\ln\left[\frac{p_2}{p}\left(\frac{T}{T_2}\right)^{7/2}\right]. \qquad (27.23)$$

Пример 27.2. Рассмотреть необратимое расширение газа при постоянном внешнем давлении. Два цилиндра A и B соединены капилляром с краном K (рис. 61). Цилиндр A объема V замкнут, и в нем находится ν молей одноатомного идеального газа под давлением $p>p_0$. Цилиндр B соединен своим открытым концом с атмосферой при давлении p_0. В цилиндре B имеется поршень, который может скользить без трения вдоль цилиндра. Вначале поршень прижат к стенке цилиндра. Затем кран K, закрывающий соединительную трубку между цилиндрами, слегка открывается и начинается медленное перетекание газа из цилиндра A в цилиндр B, в результате чего поршень цилиндра B бесконечно медленно отодвигается от стенки. Между газами в цилиндрах и внешней средой, находящейся при постоянной температуре T_0, происходит теплообмен. Сколько молей газа перейдет из объема цилиндра A в объем цилиндра B, когда система достигнет состояния равновесия? Чему равны отношение объема V_B газа в цилиндре B к объему V, работа A, совершенная газом, и количество теплоты Q, которым газ обменивается с окружающей средой? Вычислить полное изменение энтропии ΔS газа и окружающей среды.

Поскольку расширение газа происходит изотермически, то

$$pV=p_0(V+V_B),\ \text{т.е. } p=p_0(1+V_B/V). \qquad (27.24)$$

откуда

$$V_B/V=p/p_0-1. \qquad (27.25)$$

Для нахождения числа x молей, перешедших в результате расширения в объем цилиндра B, можем написать для начального и конечного состояний уравнения

$$pV=\nu RT_0,\ p_0V=(\nu-x)RT_0,$$

из которых следует, что

$$x=\nu(1-p_0/p). \qquad (27.26)$$

Работа газа при расширении $A=p_0V_B$, или [см. (27.26) и (27.25)]

$$A=(p-p_0)V=pVx/\nu=xRT_0, \qquad (27.27)$$

т.е. газ при расширении совершает работу над внешней средой. Поскольку процесс изотермический, внутренняя энергия газа (идеального!) не изменилась и, следовательно, вся энергия, которую газ затратил на совершение работы, получена газом из внешней среды в виде теплоты. По закону сохранения энергии, это количество теплоты равно

$$Q=A=xRT_0. \qquad (27.28)$$

т.е. теплота поступает в газ из внешней среды.

Полное изменение энтропии слагается из изменения энтропии $\Delta S_г$ газа и изменения энтропии $\Delta S_{ср}$ среды:

$$\Delta S=\Delta S_г+\Delta S_{ср}. \qquad (27.29)$$

Для вычисления изменения энтропии заменим рассматриваемый необратимый процесс обратимым с тем же конечным состоянием. Для газа это будет изотермическое расширение:

$$\Delta S_г=\int_{(1)}^{(2)}\delta Q/T=\nu R\ln(p/p_0). \qquad (27.30)$$

Из внешней среды газу передается количество теплоты $Q=xRT_0$, а количество теплоты во внешней среде изменилось на $-Q=-xRT_0$ и ее энтропия изменилась на

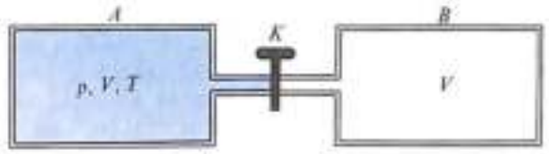
$$\Delta S_{ср}=-Q/T_0=-xR, \qquad (27.31)$$

т.е. уменьшилась. Полное изменение энтропии в результате процесса

$$\Delta S=\nu R\ln(p/p_0)-xR=$$

$$=\nu R\{\ln[\nu/(\nu-x)]-x/\nu\}, \qquad (27.32)$$

где $p/p_0=\nu/(\nu-x)$.



62

Расширение газа в пустоту

Пример 27.3. Найти работу, которую совершает газ в обратном изотермическом расширении от объема V и давления p до давления p_0 и объема $V+V_B$ (см. пример 27.2). Сравнить эту работу с работой (27.27) необратимого процесса и выразить разность работ через изменение энтропии.

Работа при изотермическом расширении газа

$$A_{обр}=\int_{(1)}^{(2)}pdV=\nu RT_0\int_{(1)}^{(2)}dV/V=$$

$$=\nu RT_0\ln[(V+V_B)/V]=$$

$$=\nu RT_0\ln(p/p_0)=\nu RT_0\ln[\nu/(\nu-x)].$$

С учетом (27.27) находим

$$A-A_{обр}=xRT_0-\nu RT_0\ln[\nu/(\nu-x)]=$$

$$=-T_0\Delta S, \qquad (27.33)$$

т.е. работа в необратимом процессе меньше, чем в обратимом.

Пример 27.4. Исследовать необратимое расширение газа в пустоту. Имеется два цилиндра A и B одинакового объема, соединенных капилляром с краном K (рис. 62). Оболочки цилиндров (и капилляра) адиабатные. Вначале кран K закрыт, цилиндр B пустой, а цилиндр A наполнен ν молями газа при температуре T. Затем кран K слегка открывается и газ через капилляр переходит из цилиндра A в цилиндр B. Этот процесс предполагается достаточно мед-

ленным, чтобы можно было считать, что газ как в цилиндре A, так и в цилиндре B все время находится в квазистатическом равновесии. Однако он должен быть не настолько медленным, что между цилиндрами успевает произойти прямой обмен теплотой. Другими словами, обменом теплотой между цилиндрами пренебрегаем. После того как давления в цилиндрах стали равными p', кран закрывается. Найти число молей, перешедших из цилиндра A в цилиндр B, температуры газа T'_A и T'_B в цилиндрах A и B, давление p' и изменение энтропии ΔS в этом процессе.

В начальном состоянии в цилиндре A имеется ν молей газа при давлении p и температуре $T=pV/(\nu R)$ в объеме V, а в конечном состоянии имеется $\nu-x$ молей газа при давлении p' и температуре T'_A. Процесс произошел с изменением количества вещества. Поэтому для использования формул, справедливых для процессов с неизменным количеством вещества, надо пересчитать конечное состояние на ν молей газа при тех же давлениях и температурах. Ясно, что если $\nu-x$ молей газа заполняют объем V, то ν молей газа занимают объем $\nu V/(\nu-x)$. Поэтому конечное состояние газа в цилиндре A характеризуется параметрами p', $\nu V/(\nu-x)$, T'_A. Переход из начального в конечное состояние происходит адиабатно, и поэтому [см. (23.8)]

$$T'_A\left(V\frac{\nu}{\nu-x}\right)^{\gamma-1}=TV^{\gamma-1}, \tag{27.34}$$

откуда

$$T'_A=T(1-x/\nu)^{\gamma-1}. \tag{27.35}$$

С другой стороны, уравнение идеального газа для конечного состояния в цилиндре A имеет вид

$$p'V=(\nu-x)RT'_A, \tag{27.36}$$

а в цилиндре B – вид

$$p'V=xRT'_B. \tag{27.37}$$

Сравнение (27.36) с (27.37) приводит к равенству

$$(\nu-x)T'_A=xT'_B. \tag{27.38}$$

Поскольку процесс происходит адиабатно и никакой работы не производится, внутренняя энергия газа остается постоянной, т.е. изменение внутренней энергии газа в процессе равно нулю:

$$\Delta U=(\nu-x)C_V(T'_A-T)+ \\ +xC_V(T'_B-T)=0, \tag{27.39}$$

откуда с учетом (22.38) находим

$$T'_A=\nu T/[2(\nu-x)], \tag{27.40}$$

$$T'_B=\nu T/(2x). \tag{27.41}$$

Таким образом, газ в цилиндрах A и B не находится в термическом равновесии. Значение x находится из уравнения, которое получается в результате приравнивания правых частей (27.40) и (27.35):

$$\nu T/[2(\nu-x)]=T(1-x/\nu)^{\gamma-1}. \tag{27.42}$$

Решая это уравнение относительно x, получаем

$$x=\nu(1-2^{-1/\gamma}). \tag{27.43}$$

Давление p' в конечном состоянии получается из уравнения (27.37), в которое подставляется выражение (27.41) для T'_B, поэтому

$$p'=xRT'_B/V=\nu RT/(2\nu)=p/2. \tag{27.44}$$

Учтем, что изменение энтропии ν молей идеального газа при изменении давления на dp и температуры на dT равно

$$dS=\frac{\delta Q}{T}=\nu C_p\frac{dT}{T}-\nu R\frac{dp}{p}. \tag{27.45}$$

Поэтому изменение энтропии $\nu-x$ молей в цилиндре A и ν молей в цилиндре B соответственно равно:

$$\Delta S_A=(\nu-x)C_p\ln(T'_A/T)- \\ -(\nu-x)R\ln(p'/p), \tag{27.46}$$

$$\Delta S_B=xC_p\ln(T'_B/T)-xR\ln(p'/p). \tag{27.47}$$

Тогда полное изменение энтропии

$$\Delta S=\Delta S_A+\Delta S_B=C_p[(\nu-x)\ln(T'_A/T)+ \\ +x\ln(T'_B/T)]+\nu R\ln(p/p'). \tag{27.48}$$

28*. Термодинамические потенциалы и условия термодинамической устойчивости

Выведены основные соотношения для термодинамических потенциалов и с их помощью проанализированы критерии термодинамической устойчивости при различных условиях. Обсуждена совокупность экспериментальных данных, необходимых для полного термодинамического описания вещества. Сформулирован принцип Ле Шателье–Брауна.

Некоторые формы математики. Пусть имеются три переменные, x, y, z, связанные между собой формулой

$$z=z(x,\ y). \tag{28.1а}$$

Это означает, что независимы лишь две из них, а третья величина является функцией первых двух. В (28.1а) эта зависимость выражена в такой форме, что независимыми являются величины (x, y), а зависимой величиной – функцией – является z. Однако можно уравнение (28.1а) решить либо относительно x, либо относительно y и записать связь между x, y, z в виде

$$x=x(y,\ z);\ y=y(z,\ x). \tag{28.1б}$$

В этом случае в качестве независимых переменных берутся y, z или z, x соответственно. Таким образом, выбор независимых величин может быть произведен по желанию.

Полные дифференциалы от z, x, y, определенных формулами (28.1а) и (28.1б), при различных парах величин, взятых в качестве независимых переменных, имеют такой вид:

$$dz=\frac{\partial z}{\partial x}dx+\frac{\partial z}{\partial y}dy, \\ dy=\frac{\partial y}{\partial x}dx+\frac{\partial y}{\partial z}dz, \tag{28.2}$$

$$dx=\frac{\partial x}{\partial y}dy+\frac{\partial x}{\partial z}dz.$$

В термодинамике приходится иметь дело с полными дифференциалами различных функций состояния, причем в качестве независимых переменных могут браться различные пары переменных. Пусть, например, имеется некоторая функция F, которую можно рассматривать как функцию от x, y либо как функцию от x, z. Ее полные дифференциалы в этих случаях имеют такой вид:

$$dF=\frac{\partial F}{\partial x}dx+\frac{\partial F}{\partial y}dy, \tag{28.3а}$$

$$dF=\frac{\partial F}{\partial x}dx+\frac{\partial F}{\partial z}dz. \tag{28.3б}$$

Как в выражении (28.3а), так и в выражении (28.3б) стоит одно и то же выражение $\partial F/\partial x$, но смысл и значение его совершенно различны: в первом случае это производная при постоянном значении y, а во втором – при постоянном значении z. Чтобы избежать путаницы, в термодинамике в явном виде обозначается, о каких независимых переменных при вычислении производной

идет речь. Например, формулы (28.3) должны быть записаны следующим образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy, \qquad (28.4a)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x dz. \qquad (28.4б)$$

Теперь путаница невозможна и видно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z.$$

Если использовать это условие, то из выражений (28.2) получается следующее соотношение между частными производными:

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.} \qquad (28.5)$$

Если известно, что $d\Phi$ является полным дифференциалом и записывается в виде формулы

$$d\Phi = P dx + Q dy, \qquad (28.6)$$

где P и Q – известные функции от x, y, то из определения и свойств полного дифференциала следует, что

$$P = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_y, \quad Q = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_x,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y. \qquad (28.7)$$

Определение термодинамической функции. Функции состояния называются *термодинамическими*. Термодинамических функций существует бесчисленное множество, поскольку если известна одна из них, то какая-либо функция от этой функции также является термодинамической функцией состояния (мы не останавливаемся на некоторых ограничениях, которые необходимо наложить на выбор функций). Кроме p, V, T, характеризующих состояние, нам из предшествующего изложения известны функции состояния, называемые внутренней энергией U, энтальпией H и энтропией S. Внутренняя энергия рассмотрена в § 19, энтальпия определена равенством (22.7), энтропия в общем случае дается формулой Больцмана (24.2). Относительно нее необходимо добавить следующее.

Пусть система, находящаяся в равновесии, состоит из двух подсистем. Энтропии системы и подсистем даются формулами

$$S = k \ln \Gamma, \quad S_1 = k \ln \Gamma_1,$$

$$S_2 = k \ln \Gamma_2. \qquad (28.8)$$

Величины Γ, Γ_1 и Γ_2 связаны с вероятностями для системы и подсистем формулами вида (5.1). По формуле умножения вероятностей независимых событий,

$$\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2. \qquad (28.9)$$

Логарифмируя (28.9) и учитывая (28.8), находим

$$\boxed{S = S_1 + S_2,}$$

т. е. энтропия является аддитивной функцией состояния: энтропия системы равна сумме энтропий составляющих ее частей.

Термодинамическое тождество. Второе начало термодинамики для обратимых процессов с учетом равенства $\delta Q = T dS$ принимает вид

$$T dS = dU + p dV. \qquad (28.10)$$

Это равенство является термодинамическим тождеством, поскольку во всех обратимых процессах оно тождественно удовлетворяется.

Свободная энергия, или функция Гельмгольца. Из бесчисленного множества других возможных функций состояния кроме перечисленных выше в термодинамике играют важную роль лишь немногие. Среди них важнейшее значение имеет свободная энергия F, введенная в 1882 г. Гельмгольцем. Перепишем (28.10) в виде

$$\delta A = p dV = -dU + T dS.$$

При изотермическом процессе ($T = \text{const}$) производимая системой работа может быть представлена в виде

$$\delta A = -d(U - TS) = -dF. \qquad (28.11)$$

Итак, бесконечно малая работа, совершаемая системой при изотермическом процессе, является полным дифференциалом и равна взятому с обратным знаком изменению свободной энергии:

$$\boxed{F = U - TS.} \qquad (28.12)$$

Ясно, что свободная энергия является функцией состояния, поскольку она, согласно (28.12), является функцией от функций состояния. Следовательно, при изотермических процессах она играет роль потенциальной энергии: ее изменение, взятое с обратным знаком, равно произведенной работе. Но это справедливо только при изотермическом процессе; при произвольном процессе работа, вообще говоря, не равна изменению свободной энергии.

Термодинамическая функция Гиббса. Она определяется равенством

$$\boxed{G = F + pV = H - TS.} \qquad (28.13)$$

Эта функция называется также *термодинамическим потенциалом Гиббса*.

Соотношения Максвелла. Каждая из термодинамических функций U, H, F, G может быть представлена как функция любых двух независимых переменных из p, V, T, S, причем S в качестве независимой переменной вводится с помощью термодинамического тождества (28.10). Иначе говоря, p, V, T, S связаны двумя соотношениями – уравнением состояния и термодинамическим тождеством, поэтому только две из них могут быть независимыми.

Вычислим полные дифференциалы от термодинамических функций. Полный дифференциал dU определяется из формулы (28.10):

$$dU = T dS - p dV. \qquad (28.14)$$

Остальные нетрудно вычислить:

$$\boxed{dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp,} \qquad (28.15)$$

$$\boxed{dF = -S dT - p dV,} \qquad (28.16)$$

$$\boxed{dG = -S dT + V dp,} \qquad (28.17)$$

где для dU использовано выражение (28.14). Из (28.14)–(28.17) на основании (28.7) находим:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S =$$

$$= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,$$

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,\ V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S,\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=$$
$$=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p,$$
$$-S=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\ -p=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=$$
$$=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$
$$-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,\ V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T,\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=$$
$$=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (28.18)$$

Четыре равенства между производными в (28.18) являются *соотношениями Максвелла.*

Термодинамические потенциалы. Из формулы (23.14) следует, что T и p играют роль обобщенных сил, если внутреннюю энергию U рассматривать как потенциальную энергию, выраженную через обобщенные координаты S и V, т.е. $U=U(S, V)$. Это дает повод называть $U(S, V)$ *термодинамическим потенциалом.* Следует заметить, что такое название приложимо к внутренней энергии только тогда, когда в качестве независимых переменных выбраны энтропия S и объем V. При другом выборе независимых переменных термодинамическими потенциалами являются другие функции состояния. Формулы (28.15)–(28.17) показывают, что энтальпия H является термодинамическим потенциалом относительно независимых переменных (S, p), свободная энергия F – относительно (T, V), термодинамический потенциал Гиббса G – относительно (T, p).

Другой вид дифференциалов внутренней энергии, энтальпии и энтропии. В различных применениях бывает иногда необходимо представить дифференциалы dU, dH и dS в виде, отличном от (28.14), (28.15) и (28.10). Принимается, что внутренняя энергия вещества является функцией только температуры и объема, т.е. $U=U(T, V)$, поэтому

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=$$
$$=C_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \qquad (28.19а)$$

где, по определению, $C_V=(\partial U/\partial T)_V$. Из (28.10) и (28.19а) получим

$$dS=\frac{dU}{T}+\frac{p}{T}dV=$$
$$=C_V\frac{dT}{T}+\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\frac{p}{T}\right]dV. \qquad (28.19б)$$

С другой стороны, рассматривая энтропию как функцию от (T, V), т.е. $S=S(T, V)$, получаем

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \qquad (28.20)$$

Из сравнения (28.19б) и (28.20) находим

$$\frac{C_V}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]. \qquad (28.21)$$

Второе из равенств (28.21) с помощью соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$ приводится к формуле

$$(\partial U/\partial V)_T=T(\partial p/\partial T)_V-p, \qquad (28.22)$$

которая позволяет представить выражение (28.19а) в виде

$$dU=C_V dT+[T(\partial p/\partial T)_V-p]dV. \qquad (28.23)$$

Аналогичные вычисления для дифференциала энтропии и энтальпии приводят к формулам

$$dS=C_V\frac{dT}{T}+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \qquad (28.24)$$

$$dH=C_p dT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp, \qquad (28.25)$$

причем в последнем равенстве, по определению, $C_p=(\partial H/\partial T)_p$.

Если в качестве независимых переменных взять T и p, то дифференциал энтропии равен

$$dS=C_p\frac{dT}{T}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \qquad (28.26)$$

Формулы для теплоемкостей. Приравнивая выражения для dS из (28.24) и (28.26), имеем

$$C_V\frac{dT}{T}+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV=C_p\frac{dT}{T}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp,$$

откуда (28.27)

$$C_p-C_V=T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\frac{dV}{dT}+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\frac{dp}{dT}\right], \qquad (28.28)$$

где C_p-C_V ведет себя одинаково как при изменении объема при $p=\text{const}$, так и при изменении давления при $V=\text{const}$. Это видно непосредственно из (28.28), поскольку

$$(C_p-C_V)_V=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$
$$(C_p-C_V)_p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (28.29)$$

Соотношение (23.5) для переменных V, p, T имеет вид

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \qquad (28.30)$$

Поэтому формула (28.28) с учетом (28.29) и (28.30) окончательно записывается следующим образом:

$$C_p-C_V=-T\frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}. \qquad (28.31)$$

Экспериментальные данные, необходимые для полного термодинамического описания вещества. Формула (28.31) в комбинации с ранее полученными формулами для dU, dH и dS позволяет в принципе определить U, H и S, если только заданы p, V, T и одна из теплоемкостей C_V или C_p. С другой стороны, свободная энергия F и функция Гиббса G выражаются через U, H и S, поэтому они также могут быть определены. Тем самым фиксированы свойства вещества, которые необходимо измерить для того, чтобы можно было описать все его термодинамические свойства. Не лишне отметить, что речь идет о чистых веществах.

Если рассматривается чистое вещество в какой-то определенной фазе (например, в виде пара или жидкости), то для него имеется уравнение состояния $p=p(T, V)$, которое, в принципе, можно установить экспериментально, проделав достаточно большое число измерений, или теоретически, хотя бы приблизительно. Затем из эксперимента необходимо получить данные о теплоемкостях. Эти данные вместе с уравнением (28.31) позволяют полностью описать количественно все термодинамические характеристики вещества.

** Состояние адиабатно изолированной системы устойчиво при максимальной энтропии системы.
Состояние системы с постоянным объемом и энтропией устойчиво при минимуме внутренней энергии.

Именно таким путем получают термодинамические таблицы для реальных веществ.

Основной критерий термодинамической устойчивости. Состояние равновесия адиабатно изолированной системы достигается при максимальности энтропии. Это означает, что все бесконечно близкие состояния, переход в которые мысленно возможен без подвода и отвода теплоты, имеют меньшую энтропию. Второе начало термодинамики запрещает переход в такие состояния. А это означает, что

состояние адиабатно изолированной системы устойчиво при максимальной энтропии системы.

Общая теория термодинамической устойчивости была разработана в 1875–1878 гг. американским физиком Д. Гиббсом, который сформулировал следующие необходимые и достаточные условия устойчивости для изолированной системы:

1) при всех возможных изменениях состояния системы, не влияющих на ее энергию, вариация энтропии исчезает или отрицательна;

2) при всех возможных изменениях состояния системы, не влияющих на ее энтропию, вариация ее энергии исчезает или положительна.

Исходя из этих общих условий, Гиббс рассмотрел также и частные случаи и развил теорию термодинамического потенциала.

Критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и энтропией. Неравенство Клаузиуса (27.7) с учетом (27.11) для бесконечно малого необратимого процесса, происходящего в системе, имеет вид

$$\delta Q < T\,dS. \tag{28.32}$$

Принимая во внимание первое начало термодинамики, условие (28.32) можно переписать:

$$dU + p\,dV - T\,dS < 0. \tag{28.33}$$

При постоянстве энтропии ($dS = 0$) и объема ($dV = 0$) это дает

$$\boxed{dU < 0,} \tag{28.34}$$

т.е. в системе могут происходить лишь процессы с уменьшением внутренней энергии. Следовательно,

устойчивым является состояние при минимуме внутренней энергии.

Критерий устойчивости для системы с постоянными давлением и энтропией. В этом случае условие (28.33) имеет вид

$$\boxed{d(U + pV) < 0,} \tag{28.35}$$

т.е. в системе могут происходить лишь процессы с уменьшением энтальпии $H = U + pV$. Следовательно, устойчивым является состояние при минимуме энтальпии.

Критерий устойчивости для системы с постоянными объемом и температурой. При $dV = 0$ и $T = \text{const}$ неравенство (28.33) записывается в виде

$$\boxed{d(U - TS) < 0,} \tag{28.36}$$

т.е. в системе могут происходить лишь процессы с уменьшением свободной энергии $F = U - TS$. Следовательно,

устойчивым является лишь состояние при минимуме свободной энергии.

Критерий устойчивости для системы с постоянными температурой и давлением. С помощью выражения (28.13) для термодинамического потенциала неравенство (28.33) преобразуется к виду

$$dG - S\,dT + V\,dp < 0. \tag{28.37}$$

При постоянных температуре и давлении дифференциалы $dT = 0$, $dp = 0$ и (28.37) сводятся к неравенству

$$\boxed{dG < 0,} \tag{28.38}$$

т.е. в системе могут происходить лишь процессы с уменьшением термодинамического потенциала. Следовательно,

устойчивым является состояние при минимуме термодинамического потенциала.

Принцип Ле Шателье–Брауна. Устойчивость состояния обеспечивается тем, что при выводе системы из состояния равновесия в ней возникают факторы, стремящиеся вернуть ее в состояние равновесия. Необходимость возникновения таких факторов вытекает из существования устойчивых состояний. В электродинамике формулировка этого положения известна как правило Ленца. В термодинамике она выражается в виде *принципа Ле Шателье–Брауна*: если на систему, находящуюся в устойчивом термодинамическом равновесии, воздействуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями.

Выражение термодинамических потенциалов через статистическую сумму. Если в выражение (7.15) для средней энергии не входит кинетическая энергия общего упорядоченного поступательного движения молекул, т.е. если движение центра масс отсутствует, то это выражение можно принять за статистическое определение внутренней энергии. Учитывая, что Z есть функция температуры и объема и $\beta = 1/(kT)$, производную по β в этом выражении следует считать взятой при постоянном объеме:

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V kT^2. \tag{28.39}$$

Запишем формулу (28.16) с учетом выражения для S из (28.12) в виде

$$dF = -(U - F)\,dT/T - p\,dV \tag{28.40а}$$

и сравним ее с дифференциалом от выражения $-kT\ln Z$, учитывая, что оно зависит только от T и V:

$$d(-kT\ln Z) = \left(-kT\frac{\partial \ln Z}{\partial T} - k\ln Z\right)dT - \frac{\partial (kT\ln Z)}{\partial V}\,dV. \tag{28.40б}$$

Формулы (28.40а) и (28.40б) тождественны, если внутренняя энергия определяется (28.39), а свободная энергия выражается в виде

$$F = -kT\ln Z. \tag{28.41}$$

Остальные термодинамические потенциалы связаны со свободной энергией формулами (28.18):

** Состояние системы с постоянным давлением и энтропией устойчиво при минимуме энтальпии.
Состояние системы с постоянным объемом и температурой устойчиво при минимуме свободной энергии.
Состояние системы с постоянными температурой и давлением устойчиво при минимуме термодинамического потенциала Гиббса.

давление

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \qquad (28.42)$$

энтропия

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V;$$

внутренняя энергия (28.42а)

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V; \qquad (28.42б)$$

энтальпия

$$H = U + pV; \qquad (28.42в)$$

температура и объем

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S; \qquad (28.42г)$$

термодинамическая функция Гиббса

$$G = F + pV = H - TS. \qquad (28.42д)$$

Таким образом,

знание статистической суммы позволяет провести полный анализ термодинамического состояния системы.

Пример 28.1. Найти с помощью статистической суммы термодинамические потенциалы одноатомного идеального газа.

В примере 18.1 вычислена статистическая сумма одноатомного идеального газа, которая задается формулой (18.66). С учетом (28.41) для его свободной энергии, принимая во внимание (18.67), находим выражение

$$F = -nkT\left\{\ln\left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{n(2\pi\hbar)^3}\right] + 1\right\}. \qquad (28.43)$$

Энтропия в соответствии с (28.42а) равна

$$S = -(\partial F/\partial T)_V =$$

$$= nk\left\{\ln\left[\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{n(2\pi\hbar)^3}\right] + \frac{5}{2}\right\}. \qquad (28.44)$$

Внутренняя энергия на основе (28.42б) задается формулой

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = {}^3/_2 nkT. \qquad (28.45)$$

Давление вычисляется в соответствии с (28.42):

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{nkT}{V} = \frac{\nu N_A kT}{V} = \frac{\nu RT}{V}, \qquad (28.46)$$

где $\nu = n/N_A$ – число молей. Энтальпия и термодинамический потенциал Гиббса находятся с помощью (28.42в) и (28.42д).

Пример 28.2. Найти изменение энтропии при смешении двух масс одноатомных газов, первоначально занимавших объемы V_1 и V_2 при температурах T_1 и T_2. Массы газов m_1 и m_2.

Процесс смешения разбивается на два последовательных процесса: процесс изотермического расширения каждой части от их объемов V_1 и V_2 до окончательного объема $V = V_1 + V_2$ и затем процесс выравнивания температур при постоянном объеме. Для начального состояния

$$p_1V_1 = \nu_1 RT_1, \quad p_2V_2 = \nu_2 RT_2, \qquad (28.47)$$

где $\nu_1 = m_1/M$, $\nu_2 = m_2/M$ – число молей в каждой из смешиваемых частей газа; M – молярная масса газа. После выравнивания температуры и давления и установления равновесия получаем:

$$pV = \nu RT, \quad V = V_1 + V_2, \quad \nu = \nu_1 + \nu_2. \qquad (28.48)$$

Закон сохранения энергии при выравнивании температур дает следующее выражение для конечной температуры:

$$T = (\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2)/(\nu_1 + \nu_2). \qquad (28.49)$$

Выражение (28.44) для энтропии с помощью соотношений $V = \nu RT/p$, $n = \nu N_A$ приводится к виду

$$S = \nu R\left\{\ln\left[\frac{kT}{p}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right] + \frac{5}{2}\right\}. \qquad (28.50)$$

Изменение энтропии складывается из двух частей: изменения энтропии первой массы газа при ее расширении до окончательного объема и давления и последующего изменения температуры до окончательного значения T. Это изменение энтропии равно

$$\Delta S_1 = \nu_1 R\left\{\ln\left[\frac{kT}{p}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right] + \frac{5}{2}\right\} -$$

$$- \nu_1 R\left\{\ln\left[\frac{kT_1}{p_1}\frac{(2\pi mkT_1)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right] + \frac{5}{2}\right\} =$$

$$= \nu_1 R\ln\left[\frac{p_1}{p}\left(\frac{T}{T_1}\right)^{5/2}\right]. \qquad (28.51)$$

Энтропия ΔS_2 вычисляется аналогично. Полное изменение энтропии при смешении газов

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R\ln\left[\frac{p_1}{p}\left(\frac{T}{T_1}\right)^{5/2}\right] +$$

$$+ \nu_2 R\ln\left[\frac{p_2}{p}\left(\frac{T}{T_2}\right)^{5/2}\right]. \qquad (28.52)$$

Пример 28.3. Известно, что сила натяжения f резиновой нити фиксированной длины пропорциональна термодинамический температуре T, т.е. $f = \alpha T$, где $\alpha > 0$ и зависит только от длины нити. Доказать, что внутренняя энергия U нити является только функцией температуры, а энтропия S нити уменьшается с увеличением длины. Показать, что при адиабатном удлинении нити ее температура повышается.

Учитывая выражение (19.2) для работы через обобщенные силы, запишем соотношение (28.16) для резиновой нити в виде

$$dF = -SdT + fdl, \qquad (28.53)$$

где $F = F(l, T)$ – свободная энергия нити, S – ее энтропия. Из (28.53) следует, что

$$-S = (\partial F/\partial T)_l, \qquad (28.54)$$

$$f = (\partial F)/\partial l)_T. \qquad (28.55)$$

Заменяя в (28.12) выражение S его значением по (28.54), получаем

$$F = U + T(\partial F/\partial T)_l. \qquad (28.56)$$

Дифференцируя (28.56) по l при $T = \text{const}$, находим

$$(\partial F/\partial l)_T = (\partial U/\partial l)_T + T\partial^2 F/\partial l\partial T. \qquad (28.57)$$

С учетом (28.55) это равенство принимает вид

$$f = (\partial U/\partial l)_T + T(\partial f/\partial T)_l. \qquad (28.58)$$

Подставляя в (28.58) выражение $f = \alpha T$, получаем $(\partial U/\partial l)_T = 0$, т.е. внутренняя энергия нити не зависит от ее удлинения. Дифференцируя (28.54) по l при $T = \text{const}$, находим

$$(\partial S/\partial l)_T = -\partial^2 F/\partial l\partial T = -(\partial f/\partial T)_l = -\alpha < 0, \qquad (28.59)$$

т.е. энтропия уменьшается с увеличением длины нити.

При адиабатном квазистатическом увеличении длины нити $S = \text{const}$, поэтому на основании (28.5) можно написать

$$(\partial T/\partial l)_S = -\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l}. \qquad (28.60)$$

Из формулы (28.24) следует, что $(\partial S/\partial T)_l = C_l/T$ и поэтому (28.60) принимает вид

$$(\partial T/\partial l)_S = -\frac{T}{C_l}(\partial S/\partial l)_T = \frac{\alpha T}{C_l} > 0, \qquad (28.61)$$

где принято во внимание (28.59). Следовательно, при адиабатном удлинении нити ее температура повышается.

Задачи

2.1. Пользуясь законом равнораспределения энергии по степеням свободы, найти внутреннюю энергии 2 л водорода и 3 л углекислого газа при давлении 10^5 Па.

2.2. Происходит политропное расширение газа с показателем политропы $n = 2$. В начале расширения $T_0 = 350$ К, $p_0 = 19{,}6 \cdot 10^5$ Па и $V_0 = 5$ л, в конце расширения $p = 1{,}96 \cdot 10^5$ Па. Найти объем и температуру газа в конечном состоянии.

2.3. Один киломоль идеального газа, взятого при нормальных условиях ($p_0 = 101{,}3$ кПа, $T_0 = 273{,}15$ К), сжимается в политропном процессе с показателем политропы $n = 1{,}25$ до объема, в два раза меньшего первоначального. Каковы давление и температура в конце процесса?

2.4. Вычислить свободную энергию F, энтропию S и энтальпию H для 1 м^3 гелия при температуре 1227°С и давлении 100 Па.

2.5. Вычислить изменение свободной энергии и энтропии 50 см^3 гелия при адиабатном расширении до объема 100 см^3, если в начальном состоянии температура гелия 1227°С и давление 100 Па.

2.6. Найти изменение свободной энергии и энтропии 50 см^3 гелия при изотермическом расширении до объема 100 см^3, если начальная температура 1500 К и давление 100 Па.

2.7. Имеется 28 г азота при температуре 127°С и давлении $0{,}98 \cdot 10^5$ Па и 64 г кислорода при температуре 27°С и том же давлении. Газы смешиваются при постоянном давлении, температура выравнивается. Колебательные степени свободы в данном интервале температур не эффективны. Найти изменение энтропии и температуру смеси газов после выравнивания температуры.

2.8. Происходит перемешивание 1 моль молекул азота, имеющего начальное давление $0{,}98 \cdot 10^5$ Па и 2 моль молекул кислорода с начальным давлением $1{,}96 \cdot 10^5$ Па. Температуры газов одинаковы и равны 300 К. Найти изменение температуры при перемешивании.

2.9. Идеальный газ сжимается так, что его внутренняя энергия не изменяется. Найти его молярную теплоемкость.

2.10*. Проанализировать поведение термодинамических потенциалов спиновой системы, вычисленных в § 26 при отрицательной абсолютной термодинамической температуре. Указание. Воспользоваться таблицами гиперболических функций.

2.11. В цилиндрическом сосуде высотой h в поле тяжести помещен 1 моль молекул идеального газа, масса молекулы которого m. Найти теплоемкость газа в сосуде (при условии $mgh \ll kT$).

2.12. В результате некоторого процесса молекулы двухатомного газа начинают диссоциировать. На сколько увеличится давление газа, если диссоциируют 10% молекул при неизменной температуре?

2.13. Какова концентрация молекул идеального газа при $T = 290$ К и $p = 10^5$ Па?

Ответы

2.1. $U_{H_2} = 490$ Дж; $U_{CO_2} = 882$ Дж. **2.2.** 15,8 л; 110,6 К. **2.3.** $2{,}33 \cdot 10^5$ Па; 324,8 К. **2.4.** $F = -2460$ Дж; $S = 1{,}7$ Дж/К; $H = 250$ Дж. **2.5.** $\Delta F = 0{,}0455$ Дж, $\Delta S = 0$. **2.6.** $\Delta F = -0{,}00345$ Дж; $\Delta S = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$ Дж/К. **2.7.** 8,3 Дж/К; 60,3°С. **2.8.** 17,3 Дж/К. **2.9.** $C = -C_V$. **2.11.** $C = C_V + (R/12)[mgh/(kT)]^2$. **2.12.** 10%. **2.13.** $2{,}5 \times 10^{25}$ м$^{-3}$.

29 Силы взаимодействия

30 Переход из газообразного состояния в жидкое

31 Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

32 Уравнение Ван-дер-Ваальса

33 Эффект Джоуля–Томсона

34 Поверхностное натяжение

35 Испарение и кипение жидкостей

36 Структура жидкостей. Жидкие кристаллы

37 Жидкие растворы

38 Кипение жидких растворов

39 Осмотическое давление

40* Химический потенциал и равновесие фаз

41* Правило фаз

3

ГАЗЫ С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ И ЖИДКОСТИ

Силы взаимодействия между молекулами являются силами притяжения, но при очень малых расстояниях между молекулами – силами отталкивания. Результат взаимодействия определяется соотношением между средней кинетической и средней потенциальной энергией взаимодействия молекул. Жидкое состояние возникает при уменьшении средней полной энергии молекул до отрицательных значений.

29. Силы взаимодействия

Обсуждаются основные типы связи между молекулами. Отмечается промежуточный характер структуры между газами и твердыми телами. Рассматриваются силы Ван-дер-Ваальса и потенциал межмолекулярного взаимодействия. Анализируется критерий образования жидкого состояния из газообразного.

Силы связи в молекулах. Электроны около ядра в атоме удерживаются кулоновскими силами притяжения разноименных зарядов. Атом в целом электрически нейтрален. Молекулы состоят из атомов. Силы, удерживающие вместе атомы в молекуле, по своей природе также являются электрическими, однако возникновение их несколько сложнее. Существует в основном два типа связей атомов в молекуле.

Ионная связь. Сила связи различных электронов в атоме с атомом в целом различна. Она зависит от строения атома. Строение атомов и законы движения электронов в них рассматриваются в квантовой механике. Здесь необходимо лишь знать, что в некоторых случаях имеется электрон или несколько электронов, которые очень слабо связаны с соответствующим атомом в целом. Эти электроны легко теряются атомом, в результате чего образуется положительно заряженный ион.

В других случаях, наоборот, не только все электроны очень крепко связаны с атомом, но при благоприятных условиях атом охотно захватывает электрон или даже два электрона и превращается в отрицательно заряженный ион. Такие атомы при образовании молекулы превращаются в ионы с отрицательным знаком заряда.

Между ионами действуют кулоновские силы притяжения, которые и обеспечивают образование молекулы.

К числу таких молекул относится, например, молекула хлористого натрия NaCl, структура которой в виде ионов может быть записана как Na^+Cl^-, т.е. Na^+ является положительным ионом, а Cl^- – отрицательным Многие другие молекулы также обязаны своим существованием ионной связи.

Потенциальная энергия притяжения ионов Na^+ и Cl^- равна

$$E_0(r) = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_0), \qquad (29.1)$$

где r_0 – расстояние (равновесное) между ионами.

Наряду с этой энергией имеется положительная энергия, связанная с силами отталкивания между ионами при их очень большом сближении, поскольку они не могут проникнуть друг в друга. Эти силы велики лишь на малых расстояниях между ионами и быстро убывают с расстоянием. Их вклад в полную энергию взаимодействия ионов невелик и не превосходит примерно 10% ее общего значения. Поэтому для энергии диссоциации молекулы NaCl из (29.1) с достаточной для оценки порядка величины точностью можно написать

$$\Delta E = e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_0). \qquad (29.2)$$

Изменения r_0 в газообразном состоянии дают $r_0 = 2{,}5\cdot10^{-10}$ м. Учитывая, что $1/(4\pi\varepsilon_0) = 9\cdot10^9$ м/Ф, $e = 1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл, для ΔE из (29.2) получаем $\Delta E \approx 9\cdot10^{-19}$ Дж, что с точностью примерно до 5% совпадает с экспериментальным значением. Аналогично очень простыми методами получаются удовлетворительные результаты и для других молекул с ионной связью.

С физической точки зрения ионная связь характеризуется полным обменом заряда, кратным заряду электрона, между ионами. При частичном обмене возникает ковалентная связь.

Ковалентная связь. Очевидно, что ионная связь не в состоянии объяснить существование молекул, состоящих из двух одинаковых атомов, таких, например, как H_2, O_2, N_2 и т.д., потому что два атома входят в молекулу равноправно и нет оснований для одного из них стать положительным ионом, а для другого – отрицательным. Существующая в таких молекулах связь между атомами называется *ковалентной*.

Полное понимание ковалентной связи возможно лишь в рамках квантовой механики, но физическая суть дела может быть наглядно пояснена и в рамках классических представлений.

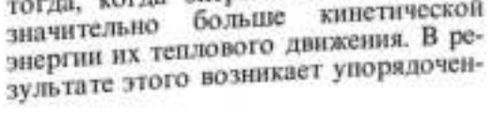
Два положительных заряда отталкиваются кулоновскими силами:



Поместим на середине расстояния между ними отрицательный заряд, по абсолютному значению равный положительным зарядам:



Тогда со стороны этого заряда на положительные заряды действуют силы притяжения, в четыре раза большие, чем силы отталкивания положительных зарядов друг от друга. В результате на положительные заряды действует сила, стремящаяся их сблизить, т.е. сила притяжения:



Силы, действующие на отрицательный заряд со стороны положительных, взаимно уравновешиваются. В этом и состоит процесс возникновения ковалентной связи. Однако статическое равновесие такого вида невозможно. Квантовая механика объясняет, как возникает движение электронов, при котором в среднем некоторые электроны при своем движении бóльшую часть времени проводят между положительно заряженными ядрами, т.е. эти электроны эффективно образуют отрицательный заряд между ядрами (рис. 63). Речь идет обычно о двух электронах, движение которых обобществляется, и нельзя сказать, какому из атомов молекулы они принадлежат. Поэтому возникающая при этом связь и называется ковалентной.



63

Механизм осуществления ковалентной связи

Межмолекулярные силы в твердых телах. Твердое состояние возникает тогда, когда энергия связи молекул значительно больше кинетической энергии их теплового движения. В результате этого возникает упорядочен-

** Не существует универсального закона, описывающего межмолекулярное взаимодействие. Оно зависит от свойств молекул, условий взаимодействия, механизма его осуществления и других конкретных факторов. Поэтому межмолекулярное взаимодействие описывается всегда приближенными формулами со строго определенными границами их применимости.

ная кристаллическая структура, соответствующая минимуму свободной энергии.

Ионные и ковалентные связи являются важными для удержания не только атомов в молекуле, но и молекул и атомов в твердом теле.

В результате этого образуется кристаллическая структура твердого тела. Если кристаллическая структура возникает за счет ковалентной связи, то кристаллы называются ковалентными, а если за счет ионной связи – ионными. Механизм образования ковалентной связи показывает, что у ковалентных кристаллов электроны не очень строго локализованы в окрестности ионов, составляющих решетку кристалла. Осуществляющие ковалентную связь электроны распределяются между ионами, причем обычно концентрируются вдоль некоторых выделенных направлений, которые называются направлением связей. Это понятие используется в § 48 при описании макромолекул. У ионных кристаллов электронное облако локализовано вблизи ионов, а между ионами электроны практически отсутствуют. Моделью ионного кристалла является совокупность непроницаемых заряженных сфер, между которыми действуют кулоновские силы, причем определяющую роль играют силы притяжения между разноименно заряженными сферами. Непроницаемость сфер препятствует коллапсу.

С теоретической точки зрения, непроницаемость сфер обусловлена принципом Паули и существованием устойчивых электронных конфигураций электронов в атомах и молекулах. Силы отталкивания, которые уравновешивают кулоновские силы притяжения между ионами, возникают при соприкосновении сфер. Кроме того, расстояния между центрами сфер должны быть минимальными, чтобы обеспечить минимизацию свободной энергии для получения устойчивого равновесия. Это требование определяет способ «упаковки» сфер, моделирующих ионы, при образовании структуры кристалла. На рис. 64 показана возможность упаковки шаров одинакового радиуса. Если имеется два сорта ионов различного радиуса, то возможности упаковки более разнообразны. Наиболее типичные из них показаны на рис. 65–67. Следует сказать лишь несколько слов об упаковке ионов, изображенной на рис. 66. Маленькие шары как бы «висят», не соприкасаясь с соседями. Это означает, что действующие на них кулоновские силы как бы уравновешивают друг друга.

Не следует думать, что эта ситуация противоречит известной из теории электромагнетизма теореме Ирншоу, согласно которой статическое равновесие электрических зарядов невозможно. В данной системе присутствуют не только кулоновские силы, но и «упругие» силы, возникающие от соприкосновения сфер, которые хотя и имеют электромагнитное происхождение, но не сводятся к нему. Кроме того, в целом вся структура является динамической и поэтому никакого противоречия с теоремой Ирншоу не возникает.

Следующим типом кристаллов являются молекулярные кристаллы, когда в узлах кристаллической решетки располагаются молекулы. Между молекулами в этом случае действуют очень слабые силы, называемые *ван-дер-ваальсовыми*. Их происхождение и особенности рассмотрены в этом же параграфе несколько позднее. Сейчас достаточно отметить лишь слабость этих сил, чтобы показать относительную непрочность молекулярных кристаллов.

У металлов, или металлических кристаллов, ковалентная связь усиливается и приводит к тому, что плотность электронов между остовами ионов достигает заметных значений. Электроны, осуществляющие связь между ионами, практически потеряли всякую связь с ионами, от которых они произошли, и могут рассматриваться как общие электроны всего кристалла. В кристалле образуется электронный газ. Возникающая при этом связь называется металлической.

Такие типы связи не исчерпывают всего многообразия связей, существующих в кристаллах. Вещества с достаточно сложной кристаллической структурой часто не удается отнести к кристаллам с каким-то определенным типом связи. Кроме того, если какая-то связь имеет доминирующее значение, другие типы связи могут также играть некоторую роль. Например, у металлов проявляются некоторые особенности ковалентной и молекулярной связи. Кроме того, в ряде случаев вообще недостаточно принять во внимание лишь парные взаимодействия. Непарные взаимодействия убывают с расстоянием быстрее, чем другие парные силы между молекулами, но тем не менее в ряде ситуаций играют заметную роль.

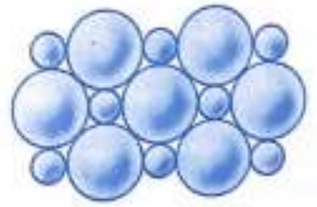
Важную роль в образовании связей в твердых телах играет водородная связь. По своей физической природе она не является отдельным

** **Ионная связь возникает в результате полного обмена зарядами, а ковалентная – в результате частичного. Силы Ван-дер-Ваальса возникают без обмена зарядами. Металлическая связь по своей физической природе является ковалентной, но обобществляются многие электроны.**



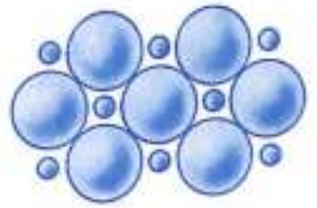
64

Плотная упаковка ионов одинакового радиуса



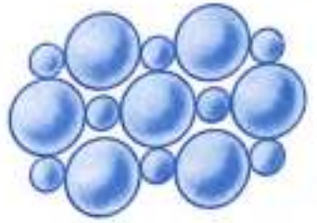
65

Расположение ионов, когда отношение их радиусов равно $\sqrt{2}+1$



66

Расположение ионов, когда различие их радиусов велико



67

Расположение ионов различного радиуса, когда расстояние между ближайшими соседями равно сумме их ионных радиусов

типом связи. Но по своей роли ее целесообразно выделить в отдельную категорию. Это обусловлено особенностями строения атома водорода. Во-первых, ионом атома водорода является протон, размеры которого примерно в 10^5 раз меньше всех других ионов. Поэтому практически этот ион можно считать точечным. Во-вторых, электрон в атоме водорода очень сильно привязан к ионному остову (протону). Ионизационный потенциал атомарного водорода около 13,5 эВ, что в несколько раз больше ионизационного потенциала для других атомов. Это означает, что при образовании ионных кристаллов он ведет себя иначе, чем другие элементы, в частности протон как бы «садится» непосредственно на поверхность отрицательного иона, в результате чего возникают такие структуры, которые невозможны при наличии любых других ионов.

При подходящих условиях протон может, например, обеспечить возникновение сил притяжения между двумя отрицательными ионами по схеме, данной на рис. 63. Электрон при этом должен, конечно, «не мешать» возникновению этого притяжения. Сущность водородной связи состоит в том, что электрон и протон движутся так, что в кристалле возникают обусловленные их движением связи, называемые *водородными*. Важным при возникновении водородных связей является то, что первой заполненной электронной оболочкой в кулоновском поле является оболочка с двумя электронами. Поэтому атом водорода может образовать лишь одну ковалентную связь, что очень существенно для характеристики структуры соответствующих ковалентных кристаллов.

Структура жидкостей. В газах и в жидкостях молекулы не связаны между собой стационарными устойчивыми связями. Молекулы изменяют относительные положения. В газах расстояние между молекулами в среднем большое и они быстро изменяют взаимное положение.

В жидкостях расстояние между молекулами мало, они плотно заполняют занимаемое жидкостью пространство и сравнительно медленно меняют взаимное положение. В течение сравнительно продолжительных промежутков времени группы молекул могут образовывать агрегаты молекул. Эти агрегаты молекул по своим свойствам напоминают твердое тело.

Таким образом, жидкости по своей структуре и межмолекулярным силам имеют как свойства газа, так и свойства твердых тел. В связи с этим теория жидкостей является наиболее трудной и наименее разработанной.

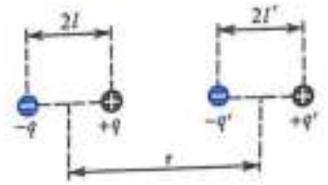
Силы Ван-дер-Ваальса. При сравнительно больших расстояниях между молекулами действуют силы притяжения, называемые силами Ван-дер-Ваальса.

Эти силы возникают вследствие того, что при небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестает быть нейтральной в электрическом отношении, превращаясь в диполь,

т. е. совокупность разноименных одинаковых по абсолютному значению, расположенных на близком друг от друга расстоянии зарядов (рис. 68). Диполь характеризуется электрическим моментом, равным произведению заряда на расстояние между зарядами. Диполь создает в пространстве вокруг себя электрическое поле, обусловленное полями обоих зарядов диполя. Ясно, что напряженность этого поля не равна нулю, поскольку расстояния до зарядов диполя от точек пространства различны и, следовательно, поля противоположных зарядов диполя не компенсируют друг друга. С другой стороны, на диполь действуют силы со стороны внешнего электрического поля, в котором находится диполь, если только это поле не однородно.

Имеются молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом. Такие молекулы называются полярными. При приближении друг к другу они стремятся развернуться так, чтобы их обращенные друг к другу стороны были заряжены разноименно. Если обращенные друг к другу стороны заряжены одноименно, то такая взаимоориентировка, как легко видеть, является неустойчивой. Когда полярные молекулы обращены друг к другу разноименными зарядами, то, как легко проверить, суммарная сила притяжения между зарядами диполя будет больше, чем суммарная сила отталкивания. Поэтому полярные молекулы притягиваются. Такие силы называются *дипольно-ориентационными*.

Если молекулы не имеют постоянного дипольного момента, то при помещении во внешнее электрическое поле они его приобретают. Во внешнем электрическом поле положительные заряды молекулы несколько смещаются в направлении поля, а отрицательные – в противоположном направлении. В результате, если внешнее поле неоднородно, на нейтральную молекулу действует сила со стороны электрического поля. Явление образования дипольного момента у молекулы под действием поля называется *поляризацией*. При сближении неполярных молекул электрические поля составляющих их зарядов быстро меняются во времени и лишь в среднем компенсируют друг друга в различных точках пространства. Поэтому при сближении молекулы поляризуют друг друга, причем обращенные друг к другу стороны поляризованных молекул обладают зарядами противоположного знака. Такие взаимно поляризованные молекулы притягивают друг друга. Эти силы называются *дисперсионными*. Это название обусловливается тем, что поляризуемостью молекул объясняется также дисперсия света, т. е. изменение скорости света и показателя преломления среды в зависимости от частоты.

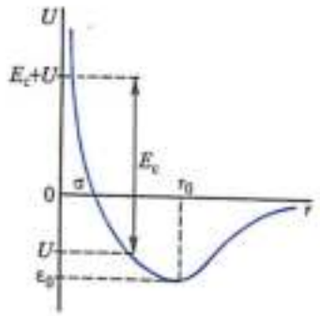


68

Возникновение сил Ван-дер-Ваальса

Потенциал межмолекулярного взаимодействия. На малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания. Это является просто выражением того факта, что молекула занимает некоторую область пространства и препятствует другим молекулам проникать в эту область. Эти силы обнаруживаются в очень малой области, порядка размеров молекулы. Характер изменения потенциальной энергии взаимодействия в зависимости от расстояния

** Если средняя кинетическая энергия молекул меньше модуля средней энергии их притяжения, т. е. если средняя полная энергия молекул (энергия взаимодействия + кинетическая энергия) отрицательна, то возникает связанное состояние системы молекул, т. е. либо жидкость, либо твердое тело.



69

Потенциал межмолекулярного взаимодействия

r между молекулами показан на рис. 69. При $r > r_0$ между молекулами действуют силы притяжения, при $r < r_0$ – силы отталкивания. Более точно характеристика $E_п(r)$ может быть дана лишь конкретно для данных молекул. Какой-либо универсальной формулы $E_п(r)$, пригодной для всех молекул, не существует. Обычно функция $E_п(r)$ аппроксимируется формулой вида

$$E_п(r) = a_1/r^n - a_2/r^m, \tag{29.3}$$

в которой постоянные a_1, a_2, n, m подбираются из требований наилучшей аппроксимации реального потенциала. Как показало исследование потенциалов, в большинстве случаев хорошим приближением является $n = 12$, $m = 6$ при a_1 и a_2, уточняемых для конкретных атомов. Получаемый при этом потенциал записывается в виде

$$E_п(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \tag{29.4}$$

и называется *потенциалом Леннарда–Джонса*. Он широко используется в теории жидкостей и газов. Смысл величин σ и ε_0 ясен из рис. 69. Потенциал вида (29.4) является двухчастичным. Его использование предполагает, что сила взаимодействия между двумя молекулами не изменяется в присутствии, например, третьей молекулы. Однако ясно, что, строго говоря, это не может быть справедливым, поскольку третья молекула вызывает перераспределение положительных и отрицательных зарядов в молекулах (поляризация), а следовательно, и изменение взаимодействия между ними. Однако учет многочастичных сил значительно усложняет теоретическое исследование проблемы. Поэтому, хотя заведомо ясно, что в жидкостях многочастичные силы во многих случаях играют существенную роль, при изучении взаимодействия молекул ограничиваются учетом эффективных двухчастичных сил, где в некотором смысле учтены эффекты многочастичных сил.

Зависимость сил Ван-дер-Ваальса от расстояния может быть оценена следующим образом. Как видно из рис. 68, силы взаимодействия направлены по линии, соединяющей молекулы. Напряженность поля на расстоянии r от центра молекулы равна

---

* За счет каких физических факторов сила Ван-дер-Ваальса убывает обратно пропорционально расстоянию в седьмой степени? Распределите эти семь обратных степеней между различными факторами. Что такое многочастичные силы и когда их роль существенна? При каких условиях мала?
Почему среди молекулярных кристаллов имеются кристаллы с очень малой энергией связи?
Какие факторы делают структуру жидкости промежуточной между твердым телом и газом?

$$\mathcal{E}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{q}{(r-l)^2} - \frac{q}{(r+l)^2}\right] =$$

$$= \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\left[\frac{1}{(1-l/r)^2} - \frac{1}{(1+l/r)^2}\right], \tag{29.5}$$

где q – абсолютное значение зарядов, разошедшихся в молекуле на расстояние $2l$. Принимая во внимание, что

$$\frac{1}{(1+l/r)^2} \approx 1 \pm \frac{2l}{r} \pm \ldots, \tag{29.6}$$

можно ограничиться величинами первого порядка по l/r, поскольку $l \ll r$. Тогда формула (29.5) принимает вид

$$\mathcal{E}(r) = ql/(\pi\varepsilon_0 r^3). \tag{29.7}$$

Теперь вычислим силу, с которой это поле действует на поляризованную молекулу (рис. 69). Очевидно,

$$F(r) = [q'E(r+l') - q'E(r-l')] =$$

$$= \frac{qq'l}{\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{(r+l')^3} - \frac{1}{(r+l')^3}\right] =$$

$$= \frac{qq'l}{\pi\varepsilon_0 r^3}\left[\left(1+\frac{l'}{r}\right)^{-3} - \left(1-\frac{l'}{r}\right)^{-3}\right]. \tag{29.8}$$

Пользуясь тем, что $l' \ll r$, можно положить $(1 \pm l'/r)^{-3} \approx 1 \mp 3l'/r$. Формула (29.8) принимает вид

$$F(r) = -6qlq'l'/(\pi\varepsilon_0 r^4). \tag{29.9}$$

Поляризованность молекул зависит от напряженности поля. Принимая, что она пропорциональна напряженности, заключаем, что в формуле (29.9) необходимо положить $l' \sim E \sim 1/r^3$ и, следовательно, сила $F(r)$ дается формулой

$$F(r) \sim 1/r^7, \tag{29.10}$$

т.е. силы Ван-дер-Ваальса очень быстро убывают с расстоянием. Потенциал сил Ван-дер-Ваальса на основании (29.10) изменяется обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами:

$$E_п(r) \sim 1/r^6. \tag{29.11}$$

Силы Ван-дер-Ваальса возникают при полном отсутствии обмена зарядом. Поэтому по сравнению с силами ионной связи они представляют другой крайний случай. Ковалентная связь возникает в результате частичного обмена зарядом и является промежуточной между ионной связью и силами Ван-дер-Ваальса.

Системы молекул. Жидкое и газообразное состояния. Потенциальная энергия притяжения между молекулами отрицательна.

Если сумма кинетической и потенциальной энергий рассматриваемой системы молекул положительна, то молекулы, предоставленные самим себе, стремятся разойтись на бесконечно большое расстояние. Это соответствует стремлению газа к расширению.

При сжатии газа его плотность увеличивается и среднее расстояние между молекулами уменьшается. При этом [см. (29.4)] уменьшается потенциальная энергия.

Если средняя кинетическая энергия молекул не слишком велика, то наступает такой момент, когда сумма кинетической и потенциальной энергий системы станет отрицательной. Такая система молекул уже не может самопроизвольно рассеяться в большом объеме,

поскольку после рассеяния ее энергия состояла бы лишь из кинетической, т.е. была бы положительной, что невозможно, поскольку полная энергия системы отрицательна. Иначе говоря, в этом случае осуществляется ситуация связанного состояния. Молекулы не могут разойтись на бесконечно

большие расстояния, а, наоборот, удерживаются друг около друга в конечном объеме. Такое состояние системы молекул является либо жидким, либо твердым. Чаще всего, хотя и не всегда, при сжатии газа образуется жидкое состояние.

Этот процесс образования жидкости при сжатии газа может быть лишь в том случае, если кинетическая энергия молекул не очень велика, т. е. если температура не очень велика. Дело в том, что минимальная отрицательная энергия взаимодействия (рис. 69) имеет конечное значение. Поэтому при достаточно высокой температуре сумма кинетической и потенциальной энергий молекул никогда не может стать отрицательной. Следовательно,

при достаточно высокой температуре газ не может быть переведен в жидкое состояние простым увеличением плотности. Температура, выше которой газ не может быть приведен в жидкое состояние просто увеличением давления, называется критической температурой.

При уменьшении давления процесс развивается в обратном направлении – система молекул из жидкого состояния переходит в газообразное.

30. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое

Обсуждаются экспериментальные изотермы и область двухфазных состояний. Описываются свойства насыщенного пара и динамический характер равновесия пар – жидкость. Рассматриваются свойства вещества в критическом состоянии. Обсуждаются скрытая теплота перехода и общая характеристика фазовых переходов первого рода.

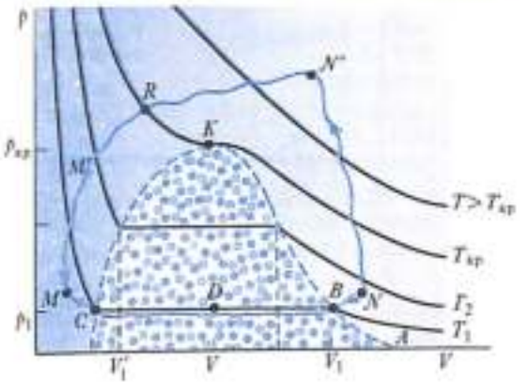
Экспериментальные изотермы. Экспериментальное исследование подтверждает теоретические выводы о поведении системы многих молекул, которые были сделаны в § 29 на основании анализа межмолекулярного взаимодействия. Типичный вид изотерм реального газа, наблюдаемый в экспериментах при его сжатии, показан на рис. 70.

Рассмотрим на диаграмме процесс сжатия газа, например при температуре T. При сжатии газа до объема V_1 его давление повышается до p. При дальнейшем уменьшении объема газа часть его превращается в жидкость, но давление остается равным p. Следовательно, на участке изотермы от B до C в сосуде одновременно имеются и жидкость, и газ, разделенные границей, являющейся поверхностью жидкости. Физически однородные части, на которые распалась система, называются *фазами*. Таким образом, на участке CB система состоит из жидкой и газообразной фаз. В точке B весь объем заполнен газообразной фазой, при движении от B к C доля объема, заполненного газообразной фазой, уменьшается, а заполненного жидкой фазой – увеличивается. В точке C весь объем V_2 заполнен жидкой фазой – произошло полностью превращение газа в жидкость. При дальнейшем уменьшении объема производится сжатие жидкости. Жидкость оказывает очень большое сопротивление сжатию, и поэтому при небольшом уменьшении объема давление увеличивается.

Критическое состояние. При повышении температуры участок изотермы, соответствующий двухфазной системе, уменьшается. Наконец, при критической температуре $T_{кр}$ этот участок изотермы превращается в точку.

В этой точке исчезает разница между жидкостью и газом или, иначе говоря, жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства.

Такое состояние называется *критическим*, а величины $T_{кр}$, $p_{кр}$ и $V_{кр}$ – *критическими температурой, давлением и объемом*. Выше критической температуры газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Выше давления $p_{кр}$ изотерма $T_{кр}$ разделяет газообразное и жидкое состояния вещества так, что в точках этой изотермы свойства фаз одинаковы. Поэтому при пересечении изотермы происходит непрерывный переход из газообразной фазы в жидкую.



70

Изотермы реального газа и жидкости

Область двухфазных состояний. Область двухфазных состояний на рис. 70 выделена штриховой кривой, проходящей через точки C, K, B, A. Таким образом, переход из газообразного состояния в жидкое можно совершить как через область двухфазных состояний, так и минуя ее. Например, переход из газообразного состояния N в жидкое M можно осуществить либо по пути $NBCM$, либо по пути $NN'RM'M$. Во втором случае в точке R будет совершен переход в жидкое состояние минуя двухфазную систему. В этой точке свойства жидкого и газообразного состояний совпадают.

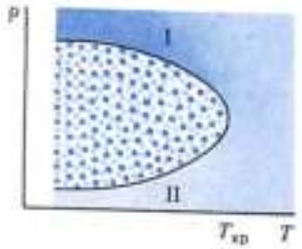
Однако в соседних точках, по разные стороны от изотермы, эти свойства различны: с одной стороны изотермы вещество является газом и стремится расшириться, а с другой стороны – оно жидкость и стремится сохранить свой объем.

Насыщенный пар. В двухфазной системе жидкость и пар находятся в динамическом равновесии и при данной температуре имеют вполне определенные плотности и давления. Давление p называется давлением насыщенного пара при температуре T. Как видно из рис. 70, с увеличением температуры давление насыщенного пара возрастает. Пар называется насыщенным потому, что его нельзя «уплотнить» при той же температуре. При попытке «уплотнения» часть насыщенного пара превращается в жидкость. Именно этот процесс и происходит в двухфазной системе при изменении ее объема.

Плотность насыщенного пара. При температуре T весь объем V_1 заполнен насыщенным паром, поскольку при малейшем уменьшении этого объема часть пара переходит в жидкость (рис. 70). Следовательно, плотность насыщенного пара при этой температуре равна $\rho_T = M/V_1$. При температуре T' плотность насыщенного пара равна $\rho_T' = M/V_1' > \rho_T$.

Таким образом, плотность насыщенного пара с увеличением температуры возрастает. Если рассматривается моль молекул газа, то под объемами V_1 и V_1' понимают молярные объемы, а под M – молярную массу газа. Если же рассматривается другое количество молекул газа, то под объемами V_1 и V_1' понимаются объемы газа, а под M – его масса. Аналогичные замечания относятся и к объемам жидкостей.

В точке C весь объем V_2 заполнен жидкостью. Следовательно, плот-



71

Зависимость плотности жидкости и насыщенного пара от температуры
I – жидкость; II – насыщенный пар

ность жидкости при температуре T равна $\rho_ж = M/V_2$. Очевидно, что плотность жидкости при температуре T больше плотности насыщенных паров при той же температуре. Плотность жидкости при температуре T' равна $\rho'_ж = M/V'_2 < \rho_ж$. Это означает, что с увеличением температуры плотность жидкости уменьшается.

При приближении к критической температуре разность в плотности жидкой и газообразной фаз уменьшается и в критической точке плотность жидкой фазы равна плотности газообразной фазы: $\rho_{кр} = M/V_{кр}$. Зависимость плотности жидкости и насыщенного пара от температуры показана на рис. 71.

Правило рычага. Рассмотрим состояние двухфазной системы, характеризуемое точкой D (см. рис. 70). Пусть полный объем, занимаемый при этом системой, V. Спрашивается: какая часть объема при этом занята жидкой фазой и какая – газообразной? Обозначим $V_ж$, $V_г$, $\rho_ж$, $\rho_г$ соответственно объемы и плотности жидкой и газообразной фаз. Закон сохранения массы вещества записывается в виде

$$V_ж \rho_ж + V_г \rho_г = M. \qquad (30.1)$$

Учитывая, что $V_ж + V_г = V$, получаем

$$V_ж(\rho_ж - \rho_г) = M - V\rho_г. \qquad (30.2)$$

Следовательно,

$$V_ж = \frac{1 - V/V_1}{1/V_2 - 1/V} = V_2 \frac{V_1 - V}{V_2 - V_1},$$

где $\rho_г = M/V_1$, $\rho_ж = M/V_2$. Умножая левую и правую части предшествующего равенства на $\rho_ж$ и принимая во внимание, что $\rho_ж V_ж = m_ж$, $\rho_ж V_2 = M$, где $m_ж$ – масса жидкой фазы, получаем

$$m_ж = M(V_1 - V)/(V_2 - V_1). \qquad (30.3)$$

Аналогично,

$$m_г = M(V - V_2)/(V_2 - V_1). \qquad (30.4)$$

Отсюда находим отношение масс жидкой и газообразной фаз:

$$m_ж/m_г = (V_1 - V)/(V - V_2). \qquad (30.5)$$

Оно обратно пропорционально расстояниям от точки D до точек C и B: удаление D от B соответствует увеличению массы жидкости. Формула (30.5) называется *правилом рычага*.

Изотермы реального вещества показаны на рис. 70, однако их не всегда можно изобразить на чертеже в таком виде, если не пользоваться специальными масштабами. Например, плотности воды и ее насыщенного пара при 50°C равны соответственно 988,0 и $8{,}3 \cdot 10^{-2}$ кг/м^3, а давление насыщенного пара – $122 \cdot 10^3$ Па. Это означает, что отношение абсцисс V_1/V_2 должно быть 10^4. Учитывая, что критическое давление воды $p_{кр} = 220{,}53 \cdot 10^5$ Па, мы видим, что отношение ординат $p_{кр}/p_1$ на чертеже должно было бы быть примерно 2000. Ясно, что такую кривую в линейных масштабах изобразить на диаграмме невозможно. Поэтому такого рода диаграммы призваны лишь отразить характер зависимостей и поведения величин, а отнюдь не реальные соотношения между величинами, изображенными на чертеже.

Свойства вещества в критическом состоянии. В точке K (см. рис. 70) (критическое состояние) изотерма имеет горизонтальное направление. Следовательно, $(\partial p/\partial V)_T = 0$, т.е. давление (плотность) не зависит от объема. Это означает, что если в некоторой области плотность частиц увеличилась, то не возникает сил давления, которые стремились бы эту плотность уменьшить, и, наоборот, уменьшение плотности (давления) не приводит к возникновению факторов, которые бы стремились восстановить прежнее равновесное состояние.

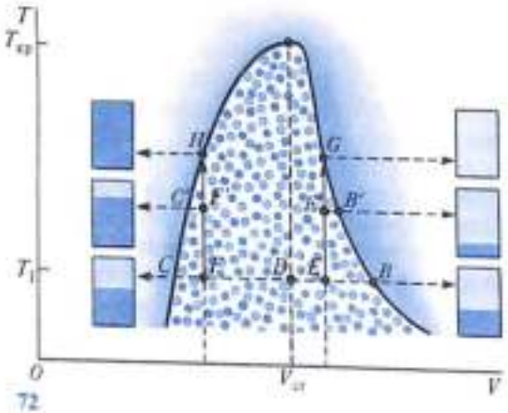
В результате этого в критическом состоянии флуктуации плотности становятся очень большими. Это приводит к явлению критической опалесценции.

Критическая опалесценция. Если в прозрачном сосуде сжимать газ и просвечивать сосуд лучом света, то на экране проходящий свет дает изображение сосуда. Ввиду некоторого различия в коэффициентах поглощения жидкости и насыщенного пара на экране видны жидкая и газообразная фазы и граница между ними. При соответствующих условиях, о которых сейчас будет сказано, при нагревании двухфазной системы граница между фазами является неподвижной, т.е. доли объемов, занимаемых жидкостью и газообразной фазой, не изменяются. При приближении к критической температуре граница становится все менее резкой. Поскольку при критической температуре различие между жидкой и газообразной фазами пропадает, следует ожидать исчезновения границы. Однако вместо этого в тот момент, когда граница должна исчезнуть, весь объем сосуда становится непрозрачным для света и на экране появляется темнота. Это явление называется *критической опалесценцией*. Через небольшой промежуток времени при дальнейшем повышении температуры прозрачность восстанавливается, но в сосуде находится уже одна газообразная фаза вещества и никакой границы нет.

Критическая опалесценция объясняется тем, что в критическом состоянии флуктуации плотности велики. Благодаря этому очень сильно от точки к точке изменяется показатель преломления и поглощения среды. В результате свет сильно рассеивается и поглощается в среде, что и составляет суть явления критической опалесценции.

Поведение двухфазной системы при изменении температуры при постоянном объеме. В объеме V, содержащем двухфазную систему, может находиться, вообще говоря, вещество различной массы. Ход процесса при изменении температуры зависит от соотношения между массой вещества, находящегося в объеме, и объемом (рис. 72). Если вещество способно при критической плотности заполнить весь объем, т.е. $m = \rho_{кр} V_{кр}$, то на диаграмме двухфазной системы состояние T_1 характеризуется точкой D. При повышении температуры точка движется по вертикальной прямой к точке $T_{кр}$. В сосуде все время

** В критическом состоянии теряется различие между жидким и газообразным состоянием. Это означает, что вещество не оказывает сопротивления изменению объема и не стремится увеличить свой объем. Оно становится как бы безразличным к своей плотности. В результате этого создаются благоприятные условия для возникновения больших флуктуаций плотности. Равновесие между жидкостью и насыщенным паром является динамическим и осуществляется путем постоянного обмена веществом между фазами.



72

Поведение двухфазной системы при повышении температуры при неизменном давлении

имеются две фазы, граница между фазами практически неподвижна. При достижении $T_{кр}$ вещество переходит в критическое состояние и наблюдается критическая опалесценция.

Если масса вещества меньше, чем необходимо для заполнения объема с критической плотностью ($m < \rho_{кр} V_{кр}$), то начальное состояние вещества характеризуется точкой E. По правилу рычага часть объема, занятая жидкой фазой, пропорциональна отрезку EB, а часть объема, занятая газообразной фазой, пропорциональна отрезку EC. С повышением температуры при переходе системы в точку E доля объема, занимаемая жидкостью, уменьшается, а занимаемая газом – увеличивается. Граница, разделяющая жидкую и газообразную фазы, опускается в сосуде вниз. При достижении температуры, соответствующей точке G, весь объем заполнен газом и дальнейшее повышение температуры при неизменном объеме объясняется нагреванием газа.

Если масса вещества больше необходимой для заполнения объема с критической плотностью ($m > \rho_{кр} V_{кр}$), то начальное состояние газа характеризуется точкой F. При повышении температуры доля объема, занятого газом, уменьшается, как это следует из правила рычага. Граница раздела между жидкостью и газом при этом поднимается вверх. При достижении точки H весь объем оказывается заполненным жидкостью. Дальнейшее повышение температуры при неизменном объеме объясняется нагреванием жидкости.

Теплота фазового превращения. В двухфазной системе фазы находятся в равновесии при одинаковой температуре. При увеличении объема некоторая часть жидкости превращается в пар, но при этом для поддержания постоянства температуры системе извне необходимо сообщать соответствующее количество теплоты. Таким образом,

для осуществления перехода из жидкой фазы в газообразную системе необходимо сообщать теплоту без изменения температуры системы. Эта теплота идет на изменение фазового состояния вещества и называется теплотой фазового превращения или скрытой теплотой перехода.

Скрытая теплота затрачивается на преодоление сил притяжения или, иначе говоря, на компенсацию отрицательной потенциальной энергии притяжения между молекулами. Очевидно, что с повышением температуры скрытая теплота перехода фиксированной массы вещества уменьшается, а при критической температуре она равна нулю.

Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы с поглощением или выделением скрытой теплоты перехода называются фазовыми переходами первого рода. Наряду с ними существуют другие типы фазовых переходов, не связанных со скрытой теплотой перехода.

* Какой смысл имеет утверждение о том, что по различные стороны от критической изотермы выше критического давления имеются жидкость и газ?
Почему в критическом состоянии флуктуации плотности могут достигать очень больших значений?
В чем состоит природа динамического равновесия в двухфазных системах?
С какими факторами на молекулярном уровне связана скрытая теплота перехода?

31. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Дается вывод уравнения Клапейрона – Клаузиуса и обсуждается область его применимости. Вычисляется приближенный интеграл уравнения. Рассматриваются различные применения.

Вывод уравнения. С увеличением температуры давление насыщенных паров увеличивается (см. § 30). Однако до сих пор нами не была выведена количественная связь между этими двумя величинами, установленная уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

Рассмотрим бесконечно малый обратимый цикл Карно, изотермами в котором являются состояния двухфазной системы при T и $T - dT$ (рис. 73). Работа в этом цикле

$$A = (V_1 - V_2)\,dp \tag{31.1}$$

и, следовательно, коэффициент полезного действия

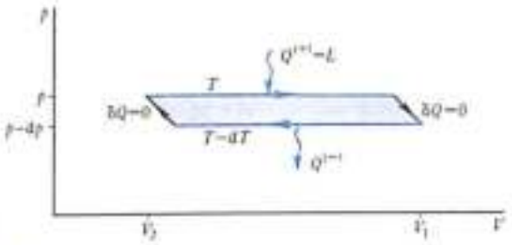
$$\eta = A/Q^+ = (V_1 - V_2)\,dp/L, \tag{31.2}$$

где L – скрытая теплота перехода данной массы вещества. С другой стороны, для цикла Карно коэффициент полезного действия

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = 1 - (T - dT)/T = dT/T. \tag{31.3}$$

Приравнивая (31.2) и (31.3), находим

$$\boxed{dp/dT = L/[T(V_1 - V_2)]}. \tag{31.4}$$



73

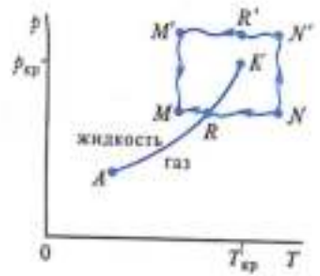
К выводу уравнения Клапейрона – Клаузиуса

– уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Оно связывает давление, при котором находится в равновесии двухфазная система, с температурой. Если известны скрытая теплота перехода L и объемы жидкой V_2 и газообразной V_1 фаз как функции температуры, то решение дифференциального уравнения (31.4) позволяет найти давление как функцию температуры.

Уравнение (31.4) впервые было получено в 1834 г. французским инженером Б. П. Э. Клапейроном (1799–1864), рассмотревшим цикл, в котором рабочим телом является система из жидкости и насыщенного пара. В дальнейшем это уравнение было выведено Р. Э. Клаузиусом (1822–1888) на основании второго начала термодинамики.

Фазовая диаграмма. Объем данной массы пара V_1 больше, чем объем жидкости. Поэтому в (31.4) $dp/dT > 0$. Это означает, что давление равновесия фаз увеличивается с ростом температуры. На рис. 74 изображена кривая $p(T)$, точки которой дают определенное соотношение между давлением и температурой, при котором возможно равновесное состояние двухфазной системы. Этот график называется *фазовой диаграммой*.

Кривая начинается в точке A. Это тройная точка, в которой в равновесии находятся три фазы (жидкая, газообразная и твердая). Отметим, что



74

Фазовая диаграмма перехода жидкость – пар

кроме рассматриваемой кривой в этой точке сходятся еще две кривые, не показанные на этом рисунке. Кривая $p = p(T)$ заканчивается в точке K, которая описывает критическое состояние (см. § 30). Из газообразного состояния (точка N) можно перейти в жидкое состояние (точка M) двумя способами. При переходе по NRM необходимо пройти двухфазное состояние. Но можно при переходе из точки N в точку M миновать двухфазное состояние. Для этого надо идти по пути $NN'R'M'M$. В точке R' совершается переход из газообразного состояния в жидкое, но этот переход происходит при критической температуре, когда нет различия между жидким и газовым состояниями и всегда в процессе перехода имеется лишь одна фаза. Эти два типа переходов из N в M были рассмотрены на диаграмме p, V (см. рис. 70).

Область применимости. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (31.4) по смыслу его вывода относится не только к фазовому переходу жидкость – пар. Оно применимо ко всем фазовым переходам первого рода. Явление кристаллизации, т. е. переход вещества из жидкого состояния в твердое, является другим примером фазового перехода первого рода. В этом процессе участвует скрытая теплота кристаллизации (или плавления). Поэтому к нему также применимо уравнение (31.4), чем мы воспользуемся при рассмотрении переходов жидкость – твердое состояние (см. гл. 4).

Приближенный интеграл уравнения Клапейрона – Клаузиуса. Для того чтобы проинтегрировать уравнение (31.4), необходимо прежде всего найти зависимость теплоты испарения от температуры. К состоянию пара при температуре T и давлении p от жидкости при температуре T_0 и давлении p_0 можно прийти двумя путями: испарить жидкость при температуре T_0 и нагреть пар при постоянном давлении до температуры T. Затрачиваемая на моль энергия равна

$$\Delta Q_1 = L_0 + C_p(T - T_0),$$

где L_0 – теплота испарения, при T_0 равная приблизительно теплоте испарения при давлении p_0 насыщенного пара. В первом случае жидкость сначала нагревается до T, а затем испаряется. Теплоту испарения при температуре T обозначим $L(T)$. Во втором случае затрачивается энергия

$$\Delta Q_2 = C_ж(T - T_0) + L(T).$$

Из закона сохранения энергии следует, что $\Delta Q_1 = \Delta Q_2$, т. е.

$$L_0 + C_p(T - T_0) = C_ж(T - T_0) + L(T), \quad (31.5)$$

откуда

$$L(T) = L_0 + (C_p - C_ж)(T - T_0). \quad (31.6)$$

Тогда уравнение (31.4) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_0 + (C_p - C_ж)(T - T_0)}{T(V_{m1} - V_{m2})}. \quad (31.7)$$

Молярным объемом жидкости можно пренебречь по сравнению с молярным объемом газа ($V_{m2} \ll V_{m1}$), а для пара воспользуемся уравнением идеальных газов, достаточно хорошо выполняющимся для ненасыщенных паров: $V_{m1} = RT/p$. С учетом этого уравнения (31.7) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{RT^2}[L_0 + (C_p - C_ж)(T - T_0)],$$

откуда

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{L_0 + (C_p - C_ж)(T - T_0)}{T^2}\,dT. \quad (31.8)$$

Интегрирование приводит к формуле

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{L_0 - (C_p - C_ж)}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{C_p - C_ж}{R}\ln\frac{T}{T_0}. \quad (31.9)$$

О точности этих формул дают представление следующие данные. Известно, что давление насыщенного водяного пара при 100 °C составляет $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, а теплота испарения равна 2,25 МДж/кг. Исходя из этих данных по формуле (31.6) теплота испарения $L(T)$ при температуре 150 °C равна 2,12 МДж/кг, а экспериментальное значение равно 2,11 МДж/кг. Для давления при этой температуре по формуле (31.9) получается $4{,}55 \cdot 10^5$ Па, а экспериментальное значение $4{,}76 \cdot 10^5$ Па. Эти расхождения обусловлены главным образом использованием приближения идеального газа. Погрешность увеличивается при приближении к критическому состоянию.

Пример 31.1. Температура кипения воды при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па составляет 100 °C, а при $1{,}05 \cdot 10^5$ Па она становится равной 101 °C. При испарении при давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па удельный объем увеличивается от $1{,}04 \cdot 10^{-3}$ до 1,673 м³/кг. Найти теплоту испарения при этом давлении.

Воспользуемся уравнением Клапейрона – Клаузиуса (31.4), представив его в виде

$$l = \frac{\Delta p}{\Delta T} T(v_1 - v_2).$$

При $\Delta p = 37$ гПа; $\Delta T = 1$ К; $T = 373$ К; $v_1 - v_2 = 1{,}672$ м³/кг получаем $l = 2{,}29$ МДж/кг. Отличие от экспериментального значения $l = 2{,}25$ МДж/кг обусловлено использованием конечных разностей.

32. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Описывается характер отклонения свойств газа от идеальности. Обсуждаются физические факторы, учитываемые уравнением Ван-дер-Ваальса. Дается анализ основных особенностей жидкого состояния с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Выводы теории сравниваются с экспериментальными данными.

Отклонение свойств газов от идеальных. Экспериментальные исследования газов, проведенные в широком диапазоне давлений, показали, что pV не является постоянным при $T = \text{const}$, как это должно быть по уравнению идеальных газов. Произведение pV изменяется с давлением так, как будто при малых давлениях газ сжимается более охотно, чем идеальный, а при больших давлениях он сопротивляется сжатию сильнее, чем идеальный. Другими словами, при малых плотностях газа в нем действуют дополнительные силы притяжения, а при больших плотностях – силы отталкивания.

Эти результаты экспериментальных исследований подтверждают общий

характер потенциальной кривой межмолекулярного взаимодействия (см. рис. 65).

Сжимаемость. *Изотермической сжимаемостью* $\varkappa$ называется коэффициент пропорциональности между относительным изменением объема $\Delta V/V$ и изменением давления Δp при $T = \text{const}$

$$(\Delta V/V)_T = -\varkappa \Delta p, \qquad (32.1)$$

откуда

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \qquad (32.2)$$

Для идеального газа $(\partial V/\partial p)_T = -V/p$ и, следовательно, $\varkappa = 1/p$. Эксперимент показывает, что при малом давлении сжимаемость реального газа больше, чем идеального, а при большом – меньше.

У жидкостей сжимаемость очень мала, поскольку в ней молекулы упакованы достаточно плотно. Поэтому требуются очень большие давления, чтобы незначительно изменить объем жидкости. Например, сжимаемость воды $0{,}47 \cdot 10^{-9}$ Па$^{-1}$; бензина $0{,}82 \cdot 10^{-9}$, глицерина $0{,}22 \times 10^{-9}$, ацетона $1{,}27 \cdot 10^{-9}$ Па$^{-1}$, т. е. сжимаемость жидкостей в тысячи раз меньше, чем газов.

Вириальное уравнение состояния. Уравнение состояния зависит от закона взаимодействия между молекулами. Поэтому, строго говоря, каждый сорт молекул имеет свое уравнение состояния. Никакого универсального уравнения состояния для газов с межмолекулярным взаимодействием и для жидкостей не существует.

В принципе, точное уравнение состояния может быть представлено в виде вириального уравнения состояния:

$$pV_m = RT + A_1(T)/V_m + A_2(T)/V_m^2 + \dots, \qquad (32.3)$$

где $A_i(T)$ – *вириальные коэффициенты*. Это уравнение является бесконечным рядом по обратным степеням молярного объема и требует знания бесконечного числа вириальных коэффициентов. В этом смысле оно имеет лишь теоретическое значение, а для практических расчетов ограничиваются небольшим числом первых членов. При изучении конкретных веществ было использовано очень большое число различных приближенных уравнений состояния. Наиболее широкую известность среди приближенных уравнений состояния получило уравнение Ван-дер-Ваальса. Оно в наиболее простой и компактной форме учитывает основные физические характеристики газа с взаимодействием и представляет их учет в очень наглядной форме.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. В уравнении идеального газа $pV = (m/M)RT$ не учтено наличие сил притяжения между молекулами, когда они удалены друг от друга, и сил отталкивания, когда они сближены. Действие отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения в занимаемый ею объем других молекул. Следовательно, силы отталкивания характеризуются эффективным объемом молекулы.

Обозначим суммарный эффективный объем молекул, пропорциональный массе газа, mb'. Тогда учет конечного объема молекул или, что то же самое, наличия сил отталкивания сводится к тому, что в уравнении идеального газа доступным для изменения является не весь объем V, а лишь его часть $V - mb'$.

Наличие сил притяжения приводит к появлению дополнительного внутреннего давления на газ.

Если представить себе молекулы на границе газа в сосуде, то они притягиваются другими молекулами внутри газа, что и создает эффективное дополнительное внутреннее давление, пропорциональное числу частиц, приходящихся на единицу площади границы, и силе, с которой каждая частица вблизи границы втягивается другими частицами. Ясно, что эта сила пропорциональна числу частиц, которые участвуют в ее создании. Число же таких частиц, в свою очередь, пропорционально также концентрации частиц n_0. Поэтому дополнительное внутреннее давление на газ за счет сил притяжения пропорционально n_0^2, т. е. обратно пропорционально квадрату удельного объема $\sim m^2/V^2$. Наличие дополнительного внутреннего давления на газ приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо приложить к газу для удержания его в заданном объеме. Поэтому с учетом рассмотренных двух поправок уравнение состояния идеального газа превращается в *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$(p + m^2a'/V^2)(V - mb') = (m/M)RT, \qquad (32.4а)$$

где a' и b' – постоянные, имеющие различное значение для различных газов. Они называются *постоянными Ван-дер-Ваальса*. Уравнение (32.4а) после деления обеих частей на m приобретает вид

$$(p + a'/v^2)(v - b') = R_0T, \qquad (32.4б)$$

где $v = V/m$ – удельный объем; $R_0 = R/M$ – удельная газовая постоянная, равная отношению молярной газовой постоянной к молярной массе.

Чаще вместо постоянных a' и b' в уравнении (32.4а) используют $a = a'M^2$ и $b = b'M$. Тогда с учетом того, что $\nu = m/M$, уравнение (32.4а) принимает вид

$$(p + \nu^2a/V^2)(V - \nu b) = \nu RT, \qquad (32.4в)$$

где a и b также называются постоянными Ван-дер-Ваальса. Нельзя их путать с постоянными a' и b'. Учитывая, что $V_m = V/\nu$, можно уравнение (32.4в) представить в виде

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT, \qquad (32.4г)$$

в котором оно часто встречается.

Если используют удельный объем и уравнение (32.4б), то в формулы входят постоянные a', b'. При расчетах с молярным объемом по уравнению (32.4г) необходимо оперировать с постоянными a, b. За этим необходимо внимательно следить. Формулы (32.4б) и (32.4г) имеют одинаковый вид. Поэтому очень часто для упрощения написания и придания формулам большей общности в них постоянные обозначаются a и b, газовая постоянная – R, а объем – V без индекса. Если под V понимать молярный объем, то эта формула имеет смысл формулы (32.4г), а если под V понимать удельный объем, то она имеет смысл формулы (32.4б), т. е. в этом случае под R следует понимать R_0, а под a и b – a' и b'.

Вириальная форма уравнения Ван-дер-Ваальса. В вириальной форме (32.3) уравнение Ван-дер-Ваальса (32.4г) имеет вид

$$pV_m = RT + \frac{RTb - a}{V_m} + RT\sum_{n=2}^{\infty}\frac{b^n}{V_m^n}. \qquad (32.5)$$

Это уравнение получается из

** Газовая постоянная, входящая в уравнение Ван-дер-Ваальса, вблизи критического состояния имеет индивидуальные для каждого вещества значения, отличающиеся от значения молярной газовой постоянной. Индивидуальная газовая постоянная меньше, чем молярная, что свидетельствует об объединении молекул вещества в комплексы вблизи критического состояния. Вдали от критического состояния в качестве газовой постоянной в уравнении Ван-дер-Ваальса можно брать молярную газовую постоянную.

(32.4г), если воспользоваться разложением в ряд

$$\frac{1}{1-b/V_m}=\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{b}{V_m}\right)^n, \qquad (32.6)$$

которое всегда можно произвести, поскольку в уравнении (32.4г) всегда $(b/V_m)<1$. Таким образом, в математическом смысле уравнение Ван-дер-Ваальса получается из вириального уравнения (32.3) в результате суммирования всех его членов в одном из частных случаев, когда это суммирование оказалось возможным. Для анализа изотерм уравнение (32.4г) удобнее представить в другом виде. Умножив левую и правую части этого уравнения на V_m^2 и раскрыв скобки, приведем его к виду

$$V_m^3-(b+RT/p)V_m^2+aV_m/p-ab/p=0. \qquad (32.7)$$

Это уравнение третьей степени относительно V_m.

Свойства многочленов третьей степени. Рассмотрим многочлен

$$f(x)=x^3+A_2x^2+A_1x+A_0, \qquad (32.8)$$

где A_i – вещественные величины. Из равенств $f(-\infty)=-\infty$, $f(\infty)=\infty$ следует, что этот многочлен обязательно имеет один действительный корень, т.е. обязательно пересекает ось X (рис. 75). Всего уравнение третьей степени $f(x)=0$ имеет три корня, один из которых, как только что показано, является действительным. Два других корня либо оба действительные, либо оба комплексные. Это очевидно из того обстоятельства, что если кривая после первого пересечения оси X (действительный корень) вернется еще раз к той же оси и пересечет ее еще раз (второй корень), то после этого $f(x)$ имеет отрицательное значение. Поэтому, чтобы удовлетворить условию $f(\infty)=\infty$, кривая в третий раз должна пересечь ось X, т.е. будет три действительных корня (сплошная линия). Ситуация одного действительного и двух комплексных корней изображена штриховой линией.

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса. Из изложенного выше о корнях многочлена третьей степени следует, что если в уравнении (32.7) фиксировать изотерму, положив $T=\mathrm{const}$, то V при различных значениях p будет иметь либо одно, либо три действительных значения. Это означает, что изотерма этого уравнения в плоскости p, V пересекается прямой линией $p=\mathrm{const}$ либо в одной точке, либо в трех точках. Поэтому изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса имеют вид, изображенный на рис. 76.

Изотерма $T_{кр}$ разделяет немонотонные изотермы $T<T_{кр}$, имеющие три точки пересечения с прямыми $p=\mathrm{const}$, и монотонные изотермы, которые прямыми $p=\mathrm{const}$ пересекаются при всех значениях p лишь в одной точке (рис. 76).

Изотерма $T_{кр}$ соответствует изотерме при критической температуре (см. рис. 70), полученной из эксперимента. Изотермы при $T>T_{кр}$ по своему виду хорошо согласуются с изотермами газа при температуре выше критической. Изотермы при $T<T_{кр}$ отличаются от экспериментальных изотерм реального газа (см. рис. 70).

Для каждого газа с межмолекулярным взаимодействием имеется свое уравнение состояния. Никакого универсального уравнения состояния для реальных газов не существует.

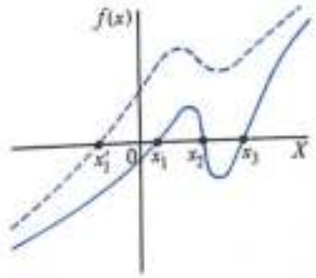
Закон соответственных состояний: если два приведенных параметра вещества одинаковы, то и третий параметр одинаков.

Рассмотрим их более подробно на примере изотермы T_1. Участок CB характеризуется тем, что на нем давление растет с увеличением объема $(\partial p/\partial V>0)$. Ясно, что ни в одной из точек этого участка система не может находиться в устойчивом равновесии – малейшие флуктуации плотности должны самопроизвольно усиливаться. Поэтому область CB не может устойчиво существовать. В областях $D'DC$ и BAA' давление с увеличением объема падает $\partial p/\partial V<0$ и, следовательно, соответствующие состояния могут существовать физически, причем условие $(\partial p/\partial V)_T<0$ является необходимым условием устойчивого равновесия, но оно не всегда достаточно. Спрашивается: как же система может перейти из первой области во вторую, если промежуточная область является абсолютно неустойчивой?

Как показал эксперимент (см. рис. 70), система осуществляет этот переход через двухфазное состояние, причем изотерма в этом переходе горизонтальна (рис. 76; отрезок DA). Вопрос заключается лишь в том, на каком уровне провести эту прямую.

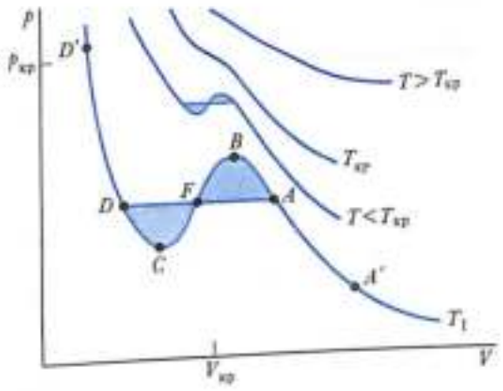
Переход из D в A можно осуществить как по изотерме DFA, так и по изотерме $DCBA$, не существующей устойчиво, но состояния, последовательностью которых она осуществляется, характеризуются конкретными объемом, давлением, энтропией и т.д. Энтропии в состояниях A и D имеют вполне определенные значения. Осуществляя оба перехода обратимо, можно для одинакового изменения энтропии в них написать

$$\int_{DFA}\frac{\delta Q}{T_1}=\int_{DCBA}\frac{\delta Q}{T_1}. \qquad (32.9)$$



75

Определение корней многочлена третьей степени



76

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Принимая во внимание, что $T_1=\mathrm{const}$, $\delta Q=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V$, из (32.9) находим

$$U(A)-U(D)+\int_{DFA}p\mathrm{d}V=$$

$$=U(A)-U(D)+\int_{DCBA}p\mathrm{d}V, \qquad (32.10)$$

где $\mathrm{d}U$ – полный дифференциал. Следовательно, горизонтальная прямая DFA должна быть проведена так, чтобы выполнялось равенство

$$\int_{DFA}p\mathrm{d}V=\int_{DCBA}p\mathrm{d}V, \qquad (32.11)$$

означающее, что площади под кривой $DCBA$ и прямой DFA должны быть одинаковыми или, что то же самое, работа при переходе по двум путям должна быть одинаковой. Это происходит в том случае, если площади, ограниченные замкнутыми кривыми $DCFD$ и $FABF$, одинаковы.

Метастабильные состояния. Теперь ясно, что участки $A'A$ и DD' изотерм Ван-дер-Ваальса описывают газообразное и жидкое состояния. Остается выяснить, чему соответствуют участки AB и CD изотерм, поскольку на них $\partial p/\partial V<0$ и, следовательно, нет запрета на их осуществление. Эксперимент показывает, что действительно соответствующие состояния могут осуществляться. Участки AB и DC характеризуют состояния переохлажденного пара и перегретой жидкости. Переохлажденный пар – это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим свойствам оно продолжает находиться в газообразном состоянии, т. е. не сохраняет свой объем, стремится, как газ, расшириться. Перегретая жидкость – это такое состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим свойствам продолжает оставаться жидкостью.

Эти состояния не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние. Такие состояния называются *метастабильными*.

Эти состояния могут быть осуществлены в эксперименте следующим образом. Если приготовить в замкнутом сосуде очень чистые пары вещества (например, воды) и затем их охладить, то по достижении условий перехода в жидкое состояние (см. рис. 74; точка R) такой переход не происходит. При дальнейшем понижении температуры попадаем в область жидкого состояния (в область левее кривой AK), а вещество тем не менее продолжает быть газообразным. Если в объем, занимаемый газом, ввести небольшое количество ионов какого-либо вещества, то произойдет быстрый переход в жидкое состояние определенной доли газа, что приводит к появлению тумана.

Состояние перегретой жидкости достигается следующим образом. Берется очень чистая жидкость, лишенная не только примесей, но и микроскопических пузырьков воздуха в занимаемом ею объеме. Последнее достигается посредством очень длительного кипячения жидкости, в результате которого все микроскопические пузырьки покидают жидкость. Если приготовленную таким образом жидкость нагревать, то при достижении условий перехода от жидкого состояния в газообразное такой переход не наблюдается. Параметры вещества (температура, давление) соответствуют его нахождению в газообразном состоянии, но оно существует в виде жидкости. Если в такую жидкость ввести небольшое количество постороннего вещества (например, щепотку мела), то совершается быстрый переход определенной части жидкости из жидкого состояния в газообразное по всему объему, сопровождающийся бурным кипением жидкости.

Физические факторы, которые обеспечивают существование метастабильных состояний переохлажденного пара и перегретой жидкости, будут ясны после изучения вопроса о зависимости давления насыщенных паров от формы поверхности жидкости (см. § 34).

Критические параметры. Уравнение Ван-дер-Ваальса (32.7) при $T> T_{кр}$ всегда имеет лишь один вещественный корень, а при $T< T_{кр}$ для некоторой области значений p имеет три вещественных корня. Очевидно (рис. 76), что при повышении температуры значения этих трех вещественных корней сближаются и при критической температуре $T_{кр}$ все три корня становятся равными. Следовательно, для критического состояния уравнение (32.7) принимает вид

$$(V-V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V^2_{кр}V - V^3_{кр} = 0. \quad (32.12)$$

Из сравнения уравнений (32.12) и (32.7) получаем:

$$3V_{кр} = b + RT_{кр}/p_{кр},$$

$$3V^2_{кр} = a/p_{кр}, \qquad V^3_{кр} = ab/p_{кр}. \quad (32.13)$$

Равенства (32.13) являются системой трех уравнений с тремя неизвестными: $V_{кр}$, $p_{кр}$, $T_{кр}$. Решение системы:

$$V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = a/(27b^2),$$

$$T_{кр} = 8a/(27Rb). \quad (32.14а)$$

Тем самым параметры критического состояния вещества выражены через постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, имеется три уравнения для двух постоянных Ван-дер-Ваальса. Они могут быть удовлетворены только в том случае, если и R определяется из (32.14а).

Решая эти уравнения относительно a, b и R, получаем:

$$a = 3p_{кр}V^2_{кр}, \quad b = V_{кр}/3,$$

$$R = 8p_{кр}V_{кр}/(3T_{кр}). \quad (32.14б)$$

Если пользоваться удельными объемами, то соотношения (32.14б) сохраняют свой вид: надо заменить $a \to a'$; $b \to b'$, $V \to v$, $R \to R_0$.

Соотношения (32.14б) показывают, что

для каждого реального газа необходимо вычислять его индивидуальную газовую постоянную R, которая отличается от молярной газовой постоянной kN_A, причем оказывается, что индивидуальная газовая постоянная меньше, чем молярная.

Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу молекул в моле, заключаем, что

в критическом состоянии происходит уменьшение структурных единиц, образующих газовую постоянную, т. е. молекулы объединяются в комплексы.

При удалении от критического состояния эти комплексы распадаются и индивидуальная газовая постоянная становится равной молярной. Поэтому достаточно далеко от критического состояния в качестве постоянной R можно брать молярную газовую постоянную.

При анализе явлений вблизи критического состояния необходимо пользоваться значением индивидуальной газовой постоянной.

Значения критических параметров для некоторых веществ приводятся в табл. 2.

Таблица 2. **Значение критических параметров**

Вещество	$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, 10^5 Па	$V_{кр}$, 10^{-3} м^3/кг
Водород	33,2	13,29	32,26
Азот	126,0	33,93	3,22
Кислород	164,3	50,34	2,32
Хлор	417,1	77,08	1,75
Водяной пар	647,25	220,53	2,50

Закон соответственных состояний. Уравнение Ван-дер-Ваальса (32.4) удобно представить в безразмерном виде. Приняв в качестве единицы объема, давления и температуры их критические значения (32.14а), можно написать:

$$V_r = V/V_{кр}, \quad p_r = p/p_{кр}, \quad T_r = T/T_{кр}. \tag{32.15}$$

где V_r, p_r, T_r – безразмерные параметры, которыми измеряются объем, давление и температура рассматриваемого вещества. Они называются приведенными параметрами. Подставляя (32.15) в (32.4) и принимая во внимание (32.14б), находим

$$(p_r + 3/V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r. \tag{32.16}$$

Таким образом, при выборе в качестве единиц критических параметров вещества уравнение его состояния принимает вид (32.16), одинаковый для всех веществ. Отсюда можно заключить, что и поведение различных веществ одинаково.

Это обстоятельство в свое время сыграло в науке большую роль, поскольку по известному поведению одних веществ позволяло предсказать поведение других веществ. В частности, поэтому не только возникла уверенность, что например, водород может быть переведен из газообразного в жидкое состояние, но и были оценены температура и давление, при которых это возможно. Утверждение об одинаковости поведения всех систем жидкость – газ называется *законом соответственных состояний*. Количественная формулировка этого утверждения гласит:

если два приведенных параметра вещества одинаковы, то и третий параметр одинаков.

Следовательно, закон соответственных состояний не является просто словесным выражением особенностей уравнения Ван-дер-Ваальса (32.16) в безразмерном виде, а имеет общее значение, независимое от уравнения Ван-дер-Ваальса, поскольку приведенные параметры определяются независимо от уравнения состояния вещества. Однако здесь же надо отметить, что закон соответственных состояний не соблюдается точно для реальных газов и жидкостей.

Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с экспериментальными данными. Уравнение Ван-дер-Ваальса очень удачно, просто и наглядно учитывает основные особенности вещества в жидком и газообразном состояниях. Поэтому оно сыграло в течение нескольких десятилетий после своего появления (1873) большую роль в работах по сжижению газов, причем не только в том смысле, что позволило оценить значение температур и давлений, при которых сжижение возможно, но, главное, в том смысле, что создало твердую уверенность в возможности сжижения вообще.

В качественном смысле уравнение Ван-дер-Ваальса очень хорошо описывает систему жидкость – газ, однако в количественном отношении предсказания на его основе отклоняются от данных эксперимента. Главные отклонения состоят в следующем:

1. Для данного вещества постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса должны быть независимыми

** Поправка на давление в уравнении Ван-дер-Ваальса предполагает, что притяжение между молекулами распространяется на большие расстояния, во много раз превосходящие размеры молекул. Однако эксперимент показывает, что уже на расстояниях примерно пяти диаметров молекулы силы притяжения практически не действуют. Поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса может претендовать лишь на качественное описание реального газа.

от температуры. В действительности же для изотерм, соответствующих различным температурам, приходится подбирать различные постоянные a и b, т.е. они зависят от температуры.

2. Из (32.14а) следует, что величина

$$p_{кр}V_{кр}/(RT_{кр}) = 3/8 = 0{,}375 \tag{32.17}$$

должна быть универсальной постоянной для всех веществ. В действительности же она изменяется. Например, для воды она равна 0,23, а для гелия – 0,31. Вообще для легких газов согласие с предсказанием уравнения Ван-дер-Ваальса лучше, чем для тяжелых. Этим объясняется успех предсказаний теорий об условиях сжижения водорода и гелия, которыми руководствовались экспериментаторы в начале XX в.

3. Соотношение $V_{кр} = 3b$ не соблюдается. Более точным соотношением является $V_{кр} \approx 2b$.

4. В области двухфазных состояний уравнение Ван-дер-Ваальса не обосновано теоретически и дает расхождения с экспериментом.

Как уже отмечалось, универсального уравнения состояния вещества существовать не может и уравнение Ван-дер-Ваальса не претендовало на эту роль. Однако даже для описания конкретного вещества уравнение Ван-дер-Ваальса является лишь приближенным уравнением состояния.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Эта энергия слагается из внутренней энергии молекул, составляющих газ, и кинетической энергии движения центра масс молекул, в сумме равной $C_V T$, и из потенциальной энергии взаимного притяжения молекул, которая имеет отрицательное значение. Заметим, что первая часть теплоемкости может быть представлена в виде $C_V T$ лишь в том случае, если C_V не зависит от температуры.

Потенциальная энергия притяжения равна работе, которую надо затратить против сил притяжения для того, чтобы молекулы развести на бесконечно большое расстояние друг от друга, когда взаимодействие между ними можно считать отсутствующим, а потенциальную энергию взаимодействия – равной нулю. Давление за счет притяжения между молекулами в уравнении Ван-дер-Ваальса равно a/V^2, и, следовательно, потенциальная энергия взаимодействия равна

$$E_п = \int_{\infty}^{V} \frac{a}{V^2}\,dV = -\frac{a}{V}, \tag{32.18}$$

где нижний предел интегрирования выбран таким, чтобы потенциальная энергия при нем была равна нулю. Поэтому внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса дается формулой

$$U = C_V T - a/V. \tag{32.19}$$

Эту формулу можно, конечно, получить и чисто термодинамическими методами. Исходной является формула (23.28):

$$dU = C_V dT + [T(\partial p/\partial T)_V - p]\,dV. \tag{32.20}$$

Из уравнений Ван-дер-Ваальса следует, что

$$p = RT/(V-b) - a/V^2, \tag{32.21}$$

поэтому

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} = p + \frac{a}{V^2}. \tag{32.22}$$

Тогда уравнение (32.20) принимает вид

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2}\,dV. \tag{32.23}$$

Считая, что $U=0$ при $T=0$ и $V=\infty$, из (32.23) получаем

$$U=\int_0^T C_V\mathrm{d}T+\int_{+\infty}^{V}\frac{a}{V^2}\mathrm{d}V=C_VT-\frac{a}{V}, \tag{32.24}$$

где C_V не зависит от T.

Об интерпретации величин, входящих в уравнение Ван-дер-Ваальса. Выведем уравнение состояния газа, статистическая модель которого рассмотрена в § 5. Максимальное число микросостояний, соответствующее равновесному состоянию системы, дается формулой (5.6):

$$\Gamma_0=N!/(N-n)!, \tag{32.25}$$

причем значения всех величин в этой формуле и в последующих такие же, какие были использованы в § 5. В соответствии с формулой Больцмана (24.12) энтропия такой системы молекул равна

$$S=k\ln\Gamma_0=k\ln[N!/(N-n)!]\approx$$

$$\approx k[N\ln N-N-(N-n)\ln(N-n)+N-n], \tag{32.26}$$

где использована формула Стирлинга. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{l^3}\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T=\frac{k}{l^3}[\ln N-\ln(N-n)]=$$

$$=-\frac{k}{l^3}\ln\left(1-\frac{n}{N}\right)=-\frac{k}{l^3}\ln\left(1-\frac{l^3n}{l^3N}\right)=$$

$$=-\frac{k}{l^3}\ln\left(1-\frac{b}{V}\right), \tag{32.27}$$

где $V=Nl^3$, l^3 – объем элементарной ячейки, на которые разбит объем V; $b=nl^3$ – постоянная уравнения Ван-дер-Ваальса. На основании одного из соотношений Максвелла (28.18), а именно соотношения $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$, равенство (32.27) может быть представлено в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\frac{k}{l^3}\ln\left(1-\frac{b}{V}\right)=-\frac{nk}{nl^3}\ln\left(1-\frac{b}{V}\right)=$$

$$=-\frac{nk}{b}\ln\left(1-\frac{b}{V}\right). \tag{32.28}$$

Интегрируя его по T при $V=\mathrm{const}$, находим

$$p=-\frac{nkT}{b}\ln\left(1-\frac{b}{V}\right)=$$

$$=nkT\left(\frac{1}{V}+\frac{b}{2V^2}+\frac{b^2}{3V^3}+\dots\right), \tag{32.29}$$

где $\ln[1-b/V]$ разложен в ряд по $(b/V)<1$. Уравнение (32.29) при $b=0$ совпадает с уравнением идеального газа, а при $b\neq 0$ напоминает уравнение Ван-дер-Ваальса с $a=0$ и заменой $1/V-b)$ на $(1/b)\ln(1-b/V)$.

Для учета сил притяжения будем считать, что энергия взаимодействия слагается из энергии парных взаимодействий всех молекул друг с другом. Число пар молекул пропорционально n^2. Если бы все ячейки рассматриваемого объема были заполнены молекулами, т. е. $n=N$, то полная энергия взаимодействия должна была бы быть пропорциональной объему сосуда, как это следует из физических соображений об аддитивности энергии. Поэтому энергия парного взаимодействия n молекул пропорциональна n^2/N. Энтропия при этом не изменится, а свободная энергия на основании (28.12) принимает вид

$$F=-An^2/N-kT\ln[N!/(N-n)!], \tag{32.30}$$

где A – коэффициент пропорциональности. Отсюда для давления по одной из формул (28.18) получаем

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-\frac{1}{l^3}\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_T=$$

$$=-\frac{An^2}{l^3N^2}+kT\frac{\partial}{\partial N}\frac{N!}{(N-n)!}=$$

$$=-\frac{a}{V^2}+\frac{nkT}{b}\ln\left(1-\frac{b}{V}\right), \tag{32.31}$$

где $a=Al^3n^2$, а дифференцирование выполнено точно так же, как в (32.27). Формула (32.31) очень похожа на уравнение Ван-дер-Ваальса, лишь $1/(V-b)$ заменена на $(1/b)\ln(1-b/V)$. Поправка на давление в уравнении Ван-дер-Ваальса предполагает, что притяжение между молекулами распространяется на расстояния, значительно превосходящие размер молекулы. Однако из эксперимента известно, что уже на расстояниях примерно в пять диаметров молекулы силы притяжения между ними практически исчезают. Это означает, что уравнение Ван-дер-Ваальса не в состоянии дать достаточно аккуратный учет сил притяжения между молекулами и может претендовать лишь на качественное описание.

Однако такой приближенный метод описания взаимодействия между молекулами широко применяется и в других физических проблемах и называется теорией молекулярного поля. В нем предполагается, что каждая молекула находится в потенциальном поле, созданном всеми остальными молекулами, причем напряженность этого поля пропорциональна концентрации молекул.

Уравнение состояния на основе теоремы вириала. Общий вид уравнения состояния для простых жидкостей может быть получен с помощью теоремы вириала. Простой называется жидкость, молекулы которой сферически симметричны, а потенциал межмолекулярного взаимодействия также зависит только от расстояния (например, потенциал Леннарда–Джонса). Уравнение движения каждой из молекул имеет вид

$$\mathbf{F}_i=m\mathrm{d}^2\mathbf{r}_i/\mathrm{d}t^2, \tag{32.32}$$

где $\mathbf{F}_i$ – полная сила, действующая на i-ю молекулу; $\mathbf{r}_i$ – ее радиус-вектор; m – масса молекулы. Начало отсчета радиусов-векторов произвольно. Умножая обе части (32.32) скалярно на $\mathbf{r}_i$, получаем

$$\mathbf{F}_i\cdot\mathbf{r}_i=m\mathbf{r}_i\mathrm{d}^2\mathbf{r}_i/\mathrm{d}t^2. \tag{32.33}$$

Учтем, что

$$\mathbf{r}_i\cdot\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t^2}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\mathbf{r}_i\cdot\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t}\right)-\left(\frac{\mathrm{d}r_i}{\mathrm{d}t}\right)^2=$$

$$=\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\mathbf{r}_i^2)-\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t}\right)^2, \tag{32.34}$$

и перепишем (32.33) в виде

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(\mathbf{r}_i^2)=\mathbf{F}_i\cdot\mathbf{r}_i+mv_i^2, \tag{32.35}$$

где $\mathbf{v}_i=\mathrm{d}\mathbf{r}_i/\mathrm{d}t$ – скорость i-й молекулы. Сложив эти равенства для всех молекул (для моля молекул число членов в сумме равно N_A), находим

$$\sum_i\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}(r_i^2)=\sum_i\mathbf{F}_i\cdot\mathbf{r}_i+\sum_i mv_i^2. \tag{32.36}$$

Усредняя обе стороны равенства по времени, видим, что левая часть равна нулю, поскольку молекулы находятся в стационарном состоянии в конечном объеме, поэтому

$$\langle\sum_i\mathbf{F}_i\cdot\mathbf{r}_i\rangle_t+\langle\sum_i mv_i^2\rangle_t=0. \tag{32.37}$$

Действующая на молекулу сила может быть представлена в виде суммы двух сил:

$$\mathbf{F}_i=\mathbf{F}_i^s+\mathbf{F}_i^w, \tag{32.38}$$

где $\mathbf{F}_i^s$ – сила, действующая на i-ю молекулу со стороны всех остальных молекул; $\mathbf{F}_i^w$ – сила, действующая на i-ю молекулу со стороны стенок сосуда, благодаря которым жидкость удерживается в сосуде и приобретает форму сосуда (сила тяжести отсутствует).

Иначе говоря, сила $\mathbf{F}_i^w$ учитывает давление со стороны стенок сосуда на жидкость. Подставляя (32.38) в (32.37), находим

$$\langle\sum\mathbf{F}_i^s\cdot\mathbf{r}_i\rangle+\langle\sum\mathbf{F}_i^w\cdot\mathbf{r}_i\rangle+\langle\sum mv_i^2\rangle=0. \tag{32.39}$$

Возьмем в качестве сосуда куб с длиной ребра L. Поместим начало координат в его центре, а оси координат направим параллельно ребрам. Ясно, что сила $\mathbf{F}_i^w$ в этом смысле отлична от нуля только при $x_i=+L/2$, $y_i=\pm L/2$, $z_i=\pm L/2$. Поэтому второй член в (32.39) принимает вид

$$\langle\sum_i\mathbf{F}_i^w\cdot\mathbf{r}_i\rangle=$$

$$=\langle\sum F_{xi}^w x_i\rangle+\langle\sum F_{yi}^w y_i\rangle+\langle\sum F_{zi}^w z_i\rangle=$$

$$=(L/2)\langle\sum_{x=L/2}F_{xi}^w\rangle-(L/2)\langle\sum_{x=-L/2}F_{xi}^w\rangle+\dots, \tag{32.40а}$$

где отточием обозначены соответствующие члены, относящиеся к двум другим осям координат. Учитывая, что давление направлено внутрь жидкости, имеем

$$\langle\sum_{x=L/2}F_{xi}^w\rangle=-pS=-pL^2,$$

$$\langle\sum_{x=-L/2}F_{xi}^w\rangle=pS=pL^2, \tag{32.40б}$$

где $S=L^2$ – площадь грани куба. Поскольку рассматривается 1 моль молекул жидкости, объем куба равен молярному объему жидкости, т. е. $L^3=V_m$. Аналогичные (32.40б) соотношения могут быть написаны также и для осей Y и Z. Поэтому (32.40а) принимает вид

$$\langle\sum\mathbf{F}_i^w\cdot\mathbf{r}_i\rangle=-3pV_m, \tag{32.41}$$

а равенство (32.39) может быть записано в форме

$$\langle\sum\mathbf{F}_i^s\cdot\mathbf{r}_i\rangle-3pV_m=-\langle\sum mv_i^2\rangle. \tag{32.42}$$

Для дальнейшего преобразования учтем, что сила $\mathbf{F}_i^s$, действующая на i-ю молекулу, является суммой сил, действующих на нее со стороны всех других молекул, т. е.

$$\mathbf{F}_i^s=\sum_{j\neq i}\mathbf{F}_{ji}, \tag{32.43}$$

где $\mathbf{F}_{ji}$ – сила на i-ю молекулу со стороны j-й

молекулы. Принимая во внимание (32.43), получаем

$$\sum_i \mathbf{F}_i\cdot\mathbf{r}_i = \sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}} \mathbf{F}_{ji}\cdot\mathbf{r}_i = \sum_{(\text{пары})} (\mathbf{F}_{ji}\cdot\mathbf{r}_i + \mathbf{F}_{ij}\cdot\mathbf{r}_j) =$$

$$= \sum_{(\text{пары})} \mathbf{F}_{ji}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \sum_{(\text{пары})} \mathbf{F}_{ji}\cdot\mathbf{r}_{ji}, \qquad (32.44)$$

где $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ – радиус-вектор, проведенный от j-й молекулы к i-й. В (32.44) учтено, что в соответствии с третьим законом Ньютона $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$. Поскольку силы – центральные, векторы $\mathbf{F}_{ji}$ и $\mathbf{r}_{ji}$ коллинеарны и поэтому

$$\mathbf{F}_{ji}\cdot\mathbf{r}_{ji} = F_{ji}r_{ji}, \qquad (32.45)$$

где r_{ji} – расстояние между j-й и i-й молекулами, а F_{ji} – алгебраическое значение силы, действующей со стороны j-й молекулы на i-ю (она положительна для сил отталкивания и отрицательна для сил притяжения).

Примем во внимание, что по теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы можно написать

$$\left\langle \sum_i m v_i^2 \right\rangle = \sum_i 3kT = 3RT, \qquad (32.46)$$

поскольку число членов суммы равно N_A – постоянной Авогадро. С учетом (32.44) – (32.46) равенство (32.42) принимает вид

$$pV_m = RT + {}^1/_3 \left\langle \sum_{(\text{пары})} F_{ji}r_{ji} \right\rangle. \qquad (32.47)$$

Если $\rho(r)$ характеризует радиальное распределение концентрации молекул, то число молекул, находящихся в слое толщиной dr на расстоянии r от данной молекулы, равно $4\pi r^2\rho(r)dr$. Обозначая $U(r)$ межмолекулярный потенциал взаимодействия, находим

$$\left\langle \sum_{j,dr} F_{ji}^{*} r_{ji} \right\rangle = -r\frac{dU}{dr}4\pi r^2\rho(r)\,dr, \qquad (32.48)$$

где $F_r = -dU/dr$ для центральных сил; j, dr под знаком суммы в левой части равенства (32.48) показывает, что суммирование производится по молекулам j, находящимся в слое толщиной dr на расстоянии r от молекулы i. Для вычисления полного вклада в сумму от взаимодействия выделенной молекулы i со всеми остальными молекулами j, находящимися от нее на всевозможных расстояниях r, необходимо в (32.48) произвести интегрирование по r:

$$\left\langle \sum_j F_{ji}r_{ji} \right\rangle = -4\pi\int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} r^3\rho(r)\,dr, \qquad (32.49)$$

где силы взаимодействия быстро убывают с расстоянием, и поэтому пределы интегрирования можно распространить до бесконечности.

Далее необходимо произвести суммирование по i, что дает N_A величин (32.49). Так как при этом каждая молекула учитывалась во взаимодействии дважды, то

$$\left\langle \sum_{(\text{пары})} F_{ji}r_{ji} \right\rangle = -\frac{N_A}{2}4\pi\int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} r^3\rho(r)\,dr. \qquad (32.50)$$

Уравнение состояния (32.47) принимает вид

$$pV_m = RT - \frac{N_A}{6}4\pi\int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} r^3\rho(r)\,dr. \qquad (32.51)$$

Распределение концентрации $\rho(r)$ зависит от состояния жидкости, т.е., например, от ее давления и температуры. Из (32.51) видно, что для нахождения уравнения состояния необходимо знать $\rho = \rho(r, p, T)$ и потенциал $U(r)$ межмолекулярного взаимодействия. Формула (32.51) в очень общем виде связывает макроскопические параметры жидкости с ее молекулярными характеристиками, которые могут измеряться в экспериментах независимо. Поэтому формула (32.51) дает хорошую и надежную основу для проверки правильности молекулярно-кинетических гипотез о структуре простых жидкостей.

Численные эксперименты. С появлением быстродействующих ЭВМ возникла возможность теоретически изучать свойства жидкостей, не зная их уравнения состояния. Если известны потенциал межмолекулярного взаимодействия и силы, действующие на молекулу со стороны других молекул, то при наличии достаточно быстродействующей ЭВМ сравнительно не сложно рассчитать движение нескольких сотен молекул с учетом их взаимодействия. Для этого выбираются достаточно малые шаги δt по времени, в течение которых молекулярная картина не очень сильно изменяется. Обычно δt имеет порядок 10^{-14} с.

При средней скорости порядка 10^3 м/с проходимое молекулами за это время расстояние равно 10^{-11} м, что примерно в 10 раз меньше молекулярного диаметра. Координаты и скорости частицы за время δt меняются на $\Delta r = v\delta t + F(\delta t)^2/(2m)$ и $\Delta v = F\delta t/m$. Прибавлением этих величин к предыдущим координатам и скоростям получаем их новые значения, рассчитываем силы, делаем следующий шаг и т. д. Независимо от первоначального распределения координат и скоростей через несколько десятков или сотен шагов устанавливается максвелловское распределение по скоростям. После этого можно брать данные для координат и скоростей молекул и рассчитывать все характеристики, такие, как давление, температура, радиальное распределение концентрации частиц $\rho(r)$ и т. д.

Результаты таких экспериментов находятся в хорошем согласии с опытными данными для жидкостей с потенциалом Леннарда – Джонса. Расхождение теоретических и опытных данных позволяет найти даже очень небольшие отклонения от потенциала, принятого для расчета, и ввести соответствующие поправки. Таким образом, с помощью ЭВМ удается с большой точностью моделировать поведение жидкости и исследовать ее свойства при различных условиях, т.е. проводить численные эксперименты. Такие методы в настоящее время широко используются при изучении жидкостей.

* За счет каких физических факторов сжимаемость реального газа при малом давлении больше, чем идеального, а при больших давлениях – меньше?
Какие соображения позволяют выбрать давление, при котором должна быть проведена горизонтальная изотерма реального газа, соответствующая двухфазному состоянию?
Почему переохлажденный пар и перегретая жидкость называются метастабильными состояниями?

Происходящие при этом физические процессы заключаются в следующем. Вблизи поверхности имеет место динамическое равновесие – число молекул, выходящих на поверхность, каждую секунду из внутренних областей, равно числу молекул, уходящих каждую секунду из поверхностного слоя во внутренние области. Для того чтобы перейти из внутренних слоев в поверхностный, молекуле необходимо «раздвинуть» молекулы поверхностного слоя и преодолеть силы притяжения со стороны молекул внутренних слоев, стремящихся удержать ее там.

Чтобы перейти из поверхностного слоя во внутренний, молекуле надо лишь «раздвинуть» молекулы внутреннего слоя. Таким образом, молекуле труднее перейти из внутреннего слоя в поверхностный, чем из поверхностного во внутренний. Поэтому динамическое равновесие возможно лишь при условии, что плотность молекул в поверхностном слое меньше, чем внутри жидкости.

Следовательно, поверхностный слой находится как бы в растянутом состоянии. Уменьшение плотности молекул в поверхностном слое подтверждается опытами по отражению поляризованного света. Толщина поверхностного слоя составляет несколько молекулярных слоев.

Пример 32.1. Вычислить постоянные Ван-дер-Ваальса для водорода, если известно, что его критическая температура $T_{кр} = 33{,}2$ К, критическое давление $p_{кр} = 1{,}295$ МПа и молярный объем в критическом состоянии $V_{m\,кр} = 6{,}5\cdot10^{-5}$ м^3/моль.

На основании (32.14б) имеем

$$a = 3p_{кр}V_{m\,кр}^2, \quad b = V_{m\,кр}/3,$$

$$R = 8p_{кр}V_{m\,кр}/(3T_{кр}). \qquad (32.52)$$

откуда

$$a = 3 \cdot 1{,}295 \cdot (0{,}065)^2 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2 =$$

$$= 1{,}64 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2;$$

$$b = 6{,}5 \cdot 10^{-5}/3 \text{ м}^3/\text{моль} =$$

$$= 2{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}; \qquad (32.53)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{1{,}295 \cdot 10^6 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5}}{33{,}2} \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} =$$

$$= 6{,}76 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Видно, что индивидуальная молярная газовая постоянная водорода вблизи критического состояния отличается от молярной газовой постоянной $R = 8{,}31$ Дж/(моль · К).

Пример 32.2. Найти давление водорода по уравнению Ван-дер-Ваальса при температуре 300 К и молярном объеме 10^{-3} м^3/моль, а также при температуре 35 К и молярном объеме 10^{-4} м^3/моль.

В первом случае состояние далеко от критического и можно пользоваться молярной газовой постоянной:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} =$$

$$= \left[\frac{8{,}31 \cdot 300}{10^{-3} - 2{,}2 \cdot 10^{-5}} - \frac{1{,}64 \cdot 10^{-2}}{(10^{-3})^2} \right] \text{Па} =$$

$$= 2{,}53 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Давление идеального газа при этих условиях

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8{,}31 \cdot 300}{10^{-3}} \text{ Па} = 24{,}93 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Во втором случае состояние газа близко к критическому и следует пользоваться индивидуальной газовой постоянной [для водорода $R = 6{,}763$ Дж/(моль · К), см. (32.53)]:

$$p = \left[\frac{6{,}763 \cdot 35}{10^{-4} - 2{,}2 \cdot 10^{-5}} - \right.$$

$$\left. - \frac{1{,}64 \cdot 10^{-2}}{(10^{-4})^2} \right] \text{Па} = 1{,}39 \text{ МПа}. \qquad (32.54)$$

Давление же идеального газа в этом случае

$$p = \frac{8{,}31 \cdot 35}{10^{-4}} \text{ Па} = 2{,}91 \text{ МПа},$$

т.е. в два раза больше, чем давление реального газа. Таким образом, вблизи критического состояния учет индивидуальной газовой постоянной весьма существен.

Пример 32.3. Известны постоянные Ван-дер-Ваальса и индивидуальная газовая постоянная водяного пара вблизи критического состояния: $a = 0{,}199$ Па · м^6/моль^2; $b = 1{,}83 \times 10^{-5}$ м^3/моль; $R = 5{,}008$ Дж/(моль · К). Найти параметры критического состояния.

С помощью формул (32.14а) получаем:

$$p_{\text{кр}} = \frac{0{,}199}{27(1{,}83 \cdot 10^{-5})^2} \text{ Па} = 22 \text{ МПа};$$

$$V_{m\,\text{кр}} = 3 \cdot 1{,}83 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль} =$$

$$= 5{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль};$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{8 \cdot 0{,}199}{27 \cdot 5{,}008 \cdot 1{,}83 \cdot 10^{-5}} \text{ К} = 643 \text{ К}.$$

Для описания поведения пара при комнатной температуре можно пользоваться молярной газовой постоянной, но для постоянных Ван-дер-Ваальса при этом необходимо брать следующие значения:

$$a = 0{,}554 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2;$$

$$b = 3{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}. \qquad (32.55)$$

33. Эффект Джоуля – Томсона

Обсуждаются физическое содержание и математический расчет дифференциального и интегрального эффектов Джоуля – Томсона. Рассматриваются применения эффекта к сжижению газов и свойства вещества вблизи 0 К.

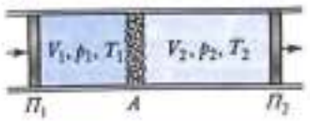
Физическая сущность эффекта. При расширении газ производит работу. Если газ изолирован, то источником работы является внутренняя энергия. Если бы вся внутренняя энергия сводилась к кинетической энергии частиц, то температура газа должна была бы уменьшиться. Если бы это расширение газа проводилось без совершения работы, то температура газа не изменилась бы. Процесс расширения без теплообмена может быть осуществлен следующим образом.

Пусть имеется цилиндр (рис. 77), разделенный пористой перегородкой A. По разные стороны перегородки один и тот же газ занимает объемы V_1 и V_2 и находится под разными давлениями. Если $p_1 > p_2$, то газ медленно просачивается через пористую перегородку из объема V_1 в объем V_2. Для поддержания давлений p_1 и p_2 постоянными необходимо поршень Π_1 вдвигать в цилиндр, уменьшая объем V_1 и совершая работу над газом, а поршень Π_2 – выдвигать из цилиндра, благодаря чему сам газ совершит работу. В случае идеального газа работа, совершаемая над газом в результате движения поршня Π_1, равна работе, совершаемой газом в результате движения поршня Π_2 по закону Бойля – Мариотта:

$$p_1 |\Delta V_1| = p_2 |\Delta V_2| \qquad (T = \text{const}).$$

По-другому обстоит дело в реальном газе, когда внутренняя энергия включает в себя также потенциальную энергию взаимодействия молекул. На рис. 69 показан общий характер изменения взаимной потенциальной энергии молекул в зависимости от расстояния между ними. Фактически молекулы находятся в быстром движении и можно говорить о некотором среднем расстоянии между ними и о средней потенциальной энергии. Среднее расстояние зависит от плотности: чем больше плотность, тем меньше среднее расстояние. Оно зависит также и от температуры: чем больше температура, тем меньше среднее расстояние. Это обусловлено тем, что при увеличении температуры кинетическая энергия молекул возрастает и они при столкновении подходят друг к другу на меньшие расстояния и, следовательно, относительно большую долю времени проводят на малом расстоянии друг от друга. При этих условиях ясно, что

расширение реального газа без теплообмена должно сопровождаться изменением его температуры.



77

Схема осуществления процесса Джоуля – Томсона

В самом деле, если плотность и температура газа достаточно велики, то среднее расстояние между молекулами меньше r_0. На рис. 69 указаны значения кинетической энергии $E_к$, потенциальной $E_п$ и полной $E_к + E_п$. Очевидно, что

в обсуждаемом случае при небольшом увеличении объема и, следовательно, при небольшом уменьшении давления температура газа должна возрасти. Если же плотность и температура газа таковы, что среднее расстояние между молекулами больше

r_{01} то при небольшом увеличении объема и, следовательно, при небольшом уменьшении давления температура газа уменьшается.

Такое изменение температуры реального газа при очень малом адиабатном изменении его объема и давления называется дифференциальным эффектом Джоуля–Томсона. При значительном изменении давления (объема) необходимо просуммировать малые изменения температуры. Этот суммарный эффект называется интегральным эффектом Джоуля–Томсона. Он может состоять как в увеличении температуры газа, когда вклад дифференциальных эффектов с $\Delta T > 0$ превышает отрицательный вклад дифференциальных эффектов с $\Delta T < 0$, так и в уменьшении температуры.

Тщательные экспериментальные исследования этого явления, подтвердившие изменение температуры при стационарном течении газа через пористую перегородку, были выполнены в 1852–1862 гг. Джоулем и Томсоном. Открытое ими явление получило название эффекта Джоуля–Томсона.

Расчет дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. Между газами в объемах V_1 и V_2 отсутствует прямой теплообмен через пористую перегородку, которая делается из материала с достаточно низкой теплопроводностью. Вся система теплоизолирована. Поэтому закон сохранения энергии для некоторого количества газа, который, находясь слева от перегородки, занимал объем ΔV_1 и обладал внутренней энергией ΔU_1, а, пройдя через пористую перегородку, стал занимать объем ΔV_2 и обладать внутренней энергией ΔU_2, имеет вид

$$\Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 = \Delta U_2 + p_2 \Delta V_2. \tag{33.1}$$

Величины, стоящие в левой и правой частях равенства (33.1), являются энтальпией рассматриваемого количества газа. Поэтому равенство (33.1) означает, что эффект Джоуля–Томсона проходит при постоянной энтальпии. Для некоторой массы газа равенство (33.1) принимает вид

$$H = U + pV = \text{const}, \tag{33.2}$$

где использовано обозначение для энтальпии, введенное в (17.7).

Выбирая в качестве независимых переменных T и p, из (33.2) получаем

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0. \tag{33.3}$$

Принимая во внимание (23.30), можно написать

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{33.4}$$

и, следовательно, из (33.3) находим

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right].} \tag{33.5}$$

Эта формула описывает *дифференциальный эффект Джоуля–Томсона.*

Для идеального газа $(\partial V/\partial T)_p = R/p = V/T$ и, следовательно, $(\partial T/\partial p)_H = 0$, т.е. эффект Джоуля–Томсона отсутствует.

Интегральный эффект. Если давления p_1 и p_2 по разные стороны перегородки отличаются на конечное значение, то процесс Джоуля–Томсона может быть представлен в виде последовательности квазистатических процессов Джоуля–Томсона, в каждом из которых давление изменяется на бесконечно малое значение dp. Для этой последовательности процессов

$$\boxed{T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2}\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]dp.} \tag{33.6}$$

Так как последовательность квазистатических процессов Джоуля–Томсона переводит систему из такого же начального состояния в такое же конечное состояние, то формула (33.6) дает полное изменение температуры в реальном процессе Джоуля–Томсона, т.е. является *формулой интегрального эффекта.*

Эффект Джоуля–Томсона в газе Ван-дер-Ваальса. Вычисление производной $(\partial V/\partial T)_p$ в общем случае громоздко, поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно V. Поэтому ограничимся случаем достаточно разреженного газа Ван-дер-Ваальса, когда в вириальном представлении (32.5) этого уравнения можно ограничиться лишь членами, линейными по a и b, которые учитывают первую поправку на отклонение газа от идеального. При этих условиях уравнение (32.5) принимает вид

$$V = \frac{RT}{p} + \frac{1}{pV}(RTb - a) = \frac{RT}{p} + \frac{1}{RT}(RTb - a) = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}, \tag{33.7}$$

где в поправочном члене pV заменено по уравнению идеальных газов на RT, поскольку при такой замене в уравнение вносятся лишь поправки более высокого порядка по a и b, чем те, которые учитываются в этом уравнении. Из (33.7) следует, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}; \tag{33.8}$$

следовательно, формула (33.5) для дифференциального эффекта принимает вид

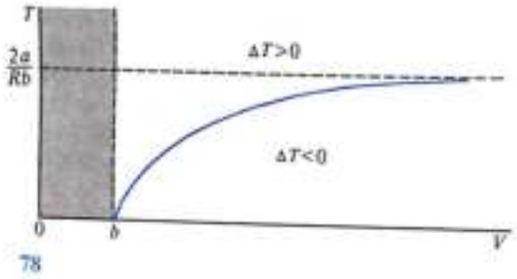
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{TR}{p} + \frac{Ta}{RT^2} - \frac{RT}{p} - b + \frac{a}{RT}\right) = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right). \tag{33.9}$$

Из этой формулы видно, что при достаточно низкой температуре $(\partial T/\partial p)_H > 0$, т.е. газ при расширении охлаждается, а при достаточно высокой температуре $(\partial T/\partial p)_H < 0$, т.е. газ при расширении нагревается. Такое поведение газа находится в полном соответствии с физической сущностью эффекта Джоуля–Томсона. Температура, при которой $(\partial T/\partial p)_H = 0$, т.е. происходит изменение знака эффекта Джоуля–Томсона, называется *температурой инверсии*:

$$T_{\text{инв}} = 2a/(Rb). \tag{33.10}$$

Для вычисления интегрального эффекта Джоуля–Томсона у газа Ван-дер-Ваальса удобнее исходить непосредственно из условия постоянства энтальпии (33.2). Пусть до просачивания через пористую перегородку газ имеет объем V, а после просачивания – V'. Никаких ограничений на плотность газа в начальном состоянии не накладывается, а в конечном состоянии считается, что газ доста-

** В реальном газе происходит постоянное противоборство сил притяжения и отталкивания. Если при некотором изменении давления средняя энергия взаимодействия между молекулами уменьшается, то газ нагревается, а если увеличивается, то газ охлаждается. Этим определяется знак эффекта Джоуля–Томсона. Эффект может иметь различные знаки при различных давлениях.



78

Кривая инверсии эффекта Джоуля–Томсона у газа Ван-дер-Ваальса

точно разрежен и ведет себя как идеальный. Тогда условие (33.2) принимает вид

$$C_V T - a/V + pV = C_V T' + p'V' = \\ = C_V T' + RT', \qquad (33.11)$$

где величины без штрихов относятся к начальному состоянию, а со штрихами – к конечному. Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что

$$pV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} = RT + \frac{bRT}{V-b} - \frac{a}{V}, \qquad (33.12)$$

и поэтому из равенства (33.11) получаем

$$T' - T = \Delta T = \frac{1}{C_p}\left(RT\frac{b}{V-b} - \frac{2a}{V}\right), \qquad (33.13)$$

где $C_p = C_V + R$. Эта формула дает *интегральный эффект Джоуля – Томсона*. Обращение знака эффекта происходит в точках, для которых $\Delta T = 0$, т.е.

$$RT\frac{b}{V-b} - \frac{2a}{V} = 0,$$

$$T = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V}\right). \qquad (33.14)$$

Кривая инверсии интегрального эффекта Джоуля – Томсона для газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис. 78. У достаточно разреженного газа температура инверсии равна $2a/(Rb)$, причем видно, что она совпадает с температурой инверсии дифференциального эффекта, как это было получено в (33.10). При увеличении плотности газа температура инверсии понижается. Наименьшим возможным объемом газа Ван-дер-Ваальса, по определению, является b, однако при этом надо иметь в виду, что при выводе формул начальное состояние предполагалось газообразным и только для таких состояний имеет смысл говорить о температуре инверсии.

Поведение кривой инверсии (рис. 78), найденное для газа Ван-дер-Ваальса, характерно для всех реальных газов, что следует из закона соответственных состояний. Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной, поэтому они в процессе Джоуля – Томсона охлаждаются.

К таким газам относятся, например, кислород и азот. Для некоторых других газов, таких, как водород и гелий, температура инверсии лежит значительно ниже комнатной, поэтому они в процессе Джоуля – Томсона нагреваются.

Сжижение газов. Если газ находится ниже критической температуры, то его можно перевести в жидкое состояние простым сжатием. Однако критическая температура многих газов очень низкая. Например, критическая температура гелия, водорода, азота и кислорода равна соответственно 5,3; 33; 126,1 и 154,4 К. Однако технически проще и практически важнее для хранения сжиженных газов получать их при атмосферном давлении. Для этого необходимо их сжижать при температуре ниже критической, когда давление их насыщенных паров равно атмосферному. Для указанных газов эта температура равна соответственно 4,4; 20,5; 77,4 и 90 К.

Достижение столь низкой температуры является не простой задачей. Для понижения температуры пользуются охлаждением газа в процессе Джоуля – Томсона и адиабатным расширением.

Схема охлаждения газа с помощью этих методов такова. Газ изотермически сжимается до большого давления в несколько сотен атмосфер при доступной температуре (например, комнатной). После этого он расширяется либо в процессе Джоуля – Томсона, либо адиабатно. В обоих случаях газ охлаждается. Далее он используется для охлаждения следующей порции газа, сжатого до большего давления. Таким образом, следующая исходная порция сжатого газа имеет более низкую температуру, чем в предыдущем акте охлаждения. Поэтому после расширения этой порции газа либо в процессе Джоуля – Томсона, либо адиабатно температура полученного газа более низка, чем в предыдущем цикле. С ее помощью охлаждается следующая исходная порция газа и т.д. В конце концов температура понижается до необходимого значения.

В реально действующих холодильных машинах обычно используется комбинация процессов охлаждения. Кроме того, процесс охлаждения совершается квазинепрерывно, т.е. охлажденная на предшествующей стадии порция газа частично возвращается на стадию сжатия и на пути охлаждает очередную порцию сжатого газа, которая затем испытывает охлаждение в процессе Джоуля – Томсона или при адиабатном расширении. Такой метод охлаждения газа путем теплообмена между встречными потоками газа называется *методом противоточного обмена теплотой*.

Устройство, в котором это происходит, называется *теплообменником*. Устройство, в котором газ охлаждается в результате адиабатного расширения, называется *детандером*, а устройство для изотермического сжатия – *компрессором*. Комбинации процессов Джоуля – Томсона и адиабатного расширения выбираются с таким расчетом, чтобы сделать процесс сжижения газа наиболее эффективным. Часто газ целесообразно в исходном сжатом состоянии охлаждать до достаточно низкой температуры другим сжиженным газом, полученным в другой машине. Например, при производстве жидкого гелия осуществляется его предварительное охлаждение с помощью жидкого водорода. Конструктивные детали машин и возможные комбинации методов охлаждения довольно разнообразны и лежат вне рамок настоящей книги. С ними можно ознакомиться в руководствах к лабораторным работам по физике низких температур.

С помощью сжиженных газов можно непосредственно охладить другие объекты, поскольку теплообмен при этом достаточно хорош. При дальнейшем понижении температуры жидкости переходят в твердое состояние (за исключением He-II). Однако

** При приближении к 0К внутренняя энергия всех частей системы стремится к своему минимальному значению, энтропия – к определенному пределу и все процессы при 0К, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, должны происходить без изменения энтропии.
Температура 0К не может быть достигнута посредством конечного числа операций (третье начало термодинамики).

в твердом состоянии вещества не могут служить хладоагентами потому, что теплообмен с ними проходит неэффективно. Принимая во внимание температуры затвердевания и кипения указанных газов, путем сжижения газов можно получить следующие интервалы температур:

63,14 – 77,32 К (азот);
54,36 – 90,12 К (кислород);
14,04 – 20,39 К (водород);
0,7 – 4,21 К (гелий).

В первых трех случаях внешнее давление атмосферное. У жидкого гелия 0,7 К является наинизшей температурой, которая может быть достигнута при откачке паров жидкого гелия ^{4}He. При этом давление равно 0,293 Па. Дальнейшее понижение температуры путем понижения давления оказывается невозможным ввиду легкой испаримости гелия, в результате которой насосы не успевают откачивать пары и понижать давление.

Для получения более низкой температуры используется *метод магнитного охлаждения*. Суть метода состоит в следующем. Имеются вещества, молекулы которых обладают постоянным магнитным моментом. Такие вещества называются *парамагнетиками*. Намагничение парамагнетиков состоит в том, что магнитные моменты молекул переориентируются преимущественно по направлению магнитного поля, что соответствует уменьшению потенциальной энергии магнитных моментов молекул во внешнем магнитном поле. Ясно, что при упорядочении, т.е. намагничении, потенциальная энергия взаимодействия с магнитным полем убывает и энтропия системы уменьшается (поскольку речь идет об упорядочении).

Представим себе, что некоторый парамагнетик в результате контакта с жидким гелием охладился до его температуры (например, до 0,7 К). После этого поместим парамагнетик в медленно растущее магнитное поле и адиабатно намагнитим его. При адиабатном медленном процессе, являющемся обратимым, энтропия системы остается без изменения. С другой стороны, энтропия, связанная с ориентировкой молекул в магнитном поле, уменьшается и потому увеличивается энтропия, связанная с тепловым движением, т.е. парамагнетик нагревается. Теперь приведем его в намагниченном состоянии в контакт с жидким гелием. Его температура должна понизиться до 0,7 К. После этого разорвем его контакт с жидким гелием и затем медленно уменьшим внешнее магнитное поле до нуля. Парамагнетик размагничивается, энтропия, связанная с ориентировкой магнитных моментов, растет, а энтропия, связанная с тепловым движением молекул, уменьшается, т.е. парамагнетик охлаждается значительно ниже исходной температуры 0,7 К.

Практически, конечно, нет необходимости адиабатно проводить нагревание парамагнетика. Оно описано лишь для полноты физической картины. Достаточно намагнитить парамагнетик в контакте с жидким гелием, затем прервать контакт и размагнитить достаточно медленно адиабатно, чтобы процесс совершался обратимо.

В качестве парамагнетиков для охлаждения используются различные парамагнитные соли. В частности, широко применяются для этих целей железоаммониевые квасцы.

Методом магнитного охлаждения в настоящее время получена рекордно низкая температура $\sim 10^{-3}$ К.

Охлажденную соль можно использовать для охлаждения других веществ, приведенных в контакт с ней.

При низкой температуре проявляются многие необычные свойства, вещества. Наиболее интересными свойствами, которые подробно рассмотрены в § 46, обладает He-II.

Свойства вещества вблизи 0 К. Поскольку теплоемкость C_V является положительной, внутренняя энергия U является монотонной функцией температуры. С уменьшением температуры внутренняя энергия уменьшается и, следовательно, при 0 К достигает своего минимально возможного значения. Это рассуждение можно отнести как к системе в целом, так и к ее частям. Поэтому

при 0 К достигает своих минимальных значений внутренняя энергия всех частей системы, т.е. любая часть системы находится в своем основном состоянии с минимальной энергией.

Из соотношения $\delta Q = T dS$ следует, что при охлаждении тела его энтропия уменьшается. Спрашивается: стремится ли энтропия при своем уменьшении к какому-либо определенному значению? Положительный ответ на этот вопрос дается *принципом Нернста*, который не может быть выведен из двух начал термодинамики и поэтому иногда называется *третьим началом*.

Кроме утверждения о том, что при приближении к 0 К энтропия стремится к определенному пределу, этот принцип утверждает также, что все процессы при температуре 0 К, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.

Из последнего утверждения следует, что

энтропия при 0 К не зависит от значений параметров, характеризующих состояние системы (т.е. давления, объема и т.д.).

Третье начало термодинамики было высказано в 1906 г. В.Г. Нернстом (1864–1941).

Числовое значение энтропии при 0 К не фиксировано. Его удобно принять равным нулю.

Определенная таким образом энтропия называется *абсолютной*. Ее значение в любом состоянии системы равно

$$S = \int_{T=0}^{T} \frac{\delta Q}{T}. \qquad (33.15)$$

В этом интеграле нижний предел означает состояние при 0 К, а верхний – рассматриваемое состояние при температуре T, причем другие переменные, характеризующие это состояние, явно не выписаны.

Из принципа Нернста может быть выведен ряд важных физических следствий. Прежде всего из него следует, что

0 К температуры не может быть достигнут посредством конечного числа операций.

Это очевидно из рассмотрения, например, магнитного охлаждения. При каждом адиабатном перемагничивании получается понижение темпера-

* Как наглядно можно объяснить зависимость знака дифференциального эффекта Джоуля–Томсона от давления газа? Каким физическим условиям в газе соответствует точка инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона? Докажите качественно, что существует область давлений для данного газа, при которых интегральный эффект Джоуля-Томсона может быть только либо положительным, либо отрицательным, и существует область давлений, при которых эффект может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от конечного давления.

туры. Таким путем можно последовательно приближаться к 0 К. Однако, поскольку энтропии системы в магнитном поле и без магнитного поля при приближении к 0 К сближаются по значению, стремясь к общему пределу, величины этих шагов постепенно уменьшаются. Поэтому, сделав достаточно большое число перемагничиваний, можно, в принципе, сколь угодно близко подойти к 0 К, но нельзя достигнуть 0 К в результате конечного числа таких шагов.

Иногда третье начало термодинамики формулируется в виде утверждения о недостижимости 0 К посредством конечного числа операций.

Из принципа Нернста следует, что теплоемкости C_p и C_V тела при 0 К равны нулю. Чтобы в этом убедиться, достаточно переписать выражения для теплоемкостей на основании их определения $C = \delta Q/\partial T$ и формулы $\delta Q = T\mathrm{d}S$ в виде

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}, \qquad (33.16)$$

где под C можно понимать либо C_V, либо C_p, а производные в правой части вычисляют соответственно либо при постоянном значении V, либо p. Поскольку при $T \to 0$ К $\ln T \to -\infty$, а S стремится к определенному пределу, из формулы (33.16) следует, что

$$C_V = 0, \quad C_p = 0 \text{ при } T = 0 \text{ К}. \qquad (33.17)$$

Теперь рассмотрим зависимость давления и объема тела от температуры при 0 К. Последние два из соотношений Максвелла (28.18) имеют вид

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V;$$
$$-(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p. \qquad (33.18)$$

Из принципа Нернста следует, что левые части этих равенств равны нулю при $T = 0$ К. Следовательно,

$$(\partial p/\partial T)_V = 0, \quad (\partial V/\partial T)_p = 0 \text{ при } T = 0 \text{ К}, \qquad (33.19)$$

т.е. давление и объем при 0 К перестают зависеть от температуры. Иными словами,

при приближении к 0 К термический коэффициент давления и коэффициент теплового расширения стремятся к нулю.

34. Поверхностное натяжение

Выясняется механизм возникновения поверхностного натяжения и дается его количественная характеристика. Рассматриваются условия равновесия на границе раздела между средами. Описываются капиллярные явления и свойства поверхностно-активных веществ.

Свободная поверхностная энергия. Жидкое состояние возникает тогда, когда потенциальная энергия притяжения молекул превосходит по абсолютному значению их кинетическую энергию. Силы притяжения между молекулами в жидкости значительны и обеспечивают удержание молекул в объеме жидкости. Таким образом, у жидкости образуется поверхность, которая ограничивает ее объем. Поверхность, ограничивающая данный объем, зависит от формы. Из геометрии известно, что при заданном объеме минимальной поверхностью обладает шар.

На частицы, находящиеся в тонком слое вблизи поверхности жидкости, действуют со стороны других молекул жидкости силы, равнодействующая которых направлена внутрь жидкости, нормально к поверхности (рис. 79). При увеличении поверхности жидкости некоторое число молекул из объема жидкости должно быть поднято в поверхностный слой. Для этого необходимо затратить работу, причем

если процесс образования поверхности происходит изотермически, то потенциальная поверхностная энергия равна с обратным знаком энергии, затраченной на ее образование.

С другой стороны (см. § 28), при изотермических процессах роль потенциальной энергии играет свободная энергия F, для которой справедливо соотношение

$$\mathrm{d}F = -\mathrm{d}A, \qquad (34.1)$$

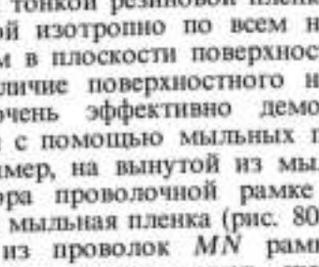
где $\mathrm{d}A$ – работа, связанная с возникновением свободной энергии $\mathrm{d}F$.

В результате однородности поверхности очевидно, что свободная поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности. Поэтому с учетом (34.1) можно написать

$$\boxed{F = \sigma S}, \qquad (34.2)$$

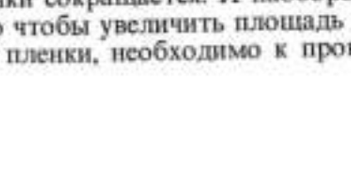
где σ – удельная плотность свободной энергии поверхности.

Поверхностное натяжение. Так же как в механике, система стремится достигнуть состояния с наименьшей потенциальной энергией и только состояние с наименьшей потенциальной энергией является устойчивым, в термодинамике система в изотермических условиях стремится достигнуть состояния с наименьшей свободной энергией. Поэтому



79

Равнодействующая сил, действующих на молекулы, находящиеся вблизи поверхности жидкости



80

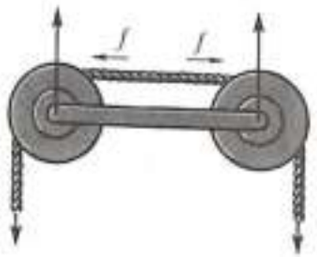
К вычислению поверхностного натяжения

поверхность жидкости стремится сократиться. Благодаря этому вдоль поверхности жидкости действуют силы, называемые силами поверхностного натяжения.

В этом отношении жидкость уподобляется тонкой резиновой пленке, растянутой изотропно по всем направлениям в плоскости поверхности.

Наличие поверхностного натяжения очень эффективно демонстрируется с помощью мыльных пленок. Например, на вынутой из мыльного раствора проволочной рамке образуется мыльная пленка (рис. 80). Если одна из проволок MN рамки без сильного трения может скользить вдоль проволок MM' и NN', то силы поверхностного натяжения увлекают ее по направлению к $M'N'$ и площадь пленки сокращается. И наоборот, для того чтобы увеличить площадь мыльной пленки, необходимо к проволоке

** Знак дифференциального эффекта Джоуля–Томсона может быть различным при различных давлениях и температурах. Знак интегрального эффекта Джоуля–Томсона также может быть различным в зависимости от области изменения параметров, для которой он вычисляется. Его знак определяется знаком дифференциального эффекта в области изменения параметров, дающим преимущественный вклад в интегральный эффект.



81

Схема сил, приводящих к возникновению поверхностного натяжения

MN приложить силу f. При смещении проволоки на dx совершается работа $dA = f dx$, а площадь мыльной пленки при этом изменяется на $dS = l dx$. Поэтому

$$dF = 2\sigma dS = -f dx = -f dS/l, \qquad (34.3)$$

где множитель 2 учитывает, что у пленки две поверхности; $-f/(2l)$ – сила, отнесенная к длине MN каждой из поверхностей пленки и действующая в направлении мыльной пленки. Численно эта сила равна плотности поверхностной свободной энергии, поскольку $1\ Дж/м^2 = 1\ Н/м$. Поэтому σ называется *поверхностным натяжением*. Оно зависит от свойств жидкости и варьируется в широких пределах. У большинства жидкостей поверхностное натяжение имеет при 20 °С порядок от 10^{-2} до 10^{-1} Н/м. Например, у эфира, ацетона, бензола, глицерина и воды оно равно соответственно $1{,}71 \cdot 10^{-2}$; $2{,}33 \cdot 10^{-2}$; $2{,}89 \cdot 10^{-2}$; $6{,}57 \cdot 10^{-2}$; $7{,}27 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Однако у ртути $\sigma = 0{,}465$ Н/м.

Механизм возникновения поверхностного натяжения. Удельная плотность свободной энергии поверхности, характеризуемая σ, локализована в небольшом поверхностном слое жидкости, поэтому и силы поверхностного натяжения действуют только в тонком поверхностном слое. В этом отношении тонкий поверхностный слой действует наподобие резиновой оболочки, которой окружен объем жидкости. Разница с резиновой оболочкой состоит лишь в том, что она имеет постоянное натяжение независимо от того, как изменяется поверхность жидкости в результате изменения формы занимаемого ею объема.

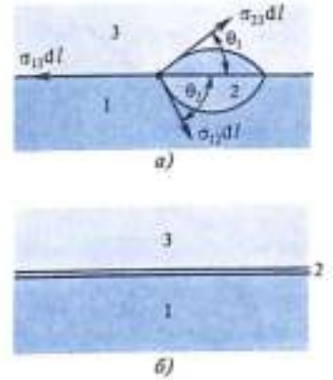
На первый взгляд (см. рис. 79) не ясно, как возникают силы поверхностного натяжения, действующие вдоль поверхности. Чтобы это понять, необходимо принять во внимание, что кроме сил притяжения на молекулы поверхностного слоя действуют также и другие силы, которые не позволяют этим молекулам переместиться внутрь жидкости. Равнодействующая этих сил и обеспечивает возникновение поверхностного натяжения (рис. 81); через закрепленные блоки перекинута нить, на которую в вертикальном направлении действуют силы f, а в горизонтальном направлении в нити действует сила натяжения f.

Поверхностное натяжение зависит от свойств вещества, с которым соприкасается поверхность жидкости. Это особенно очевидно из интерпретации σ как плотности свободной энергии, поскольку вещество у поверхности жидкости также воздействует на молекулы поверхностного слоя жидкости и, следовательно, изменяет силы, втягивающие их внутрь жидкости. Это означает, что поверхностное натяжение σ изменяется. Поэтому, когда идет разговор о поверхностном натяжении, надо указывать не только жидкость, которая имеется в виду, но и вещество, с которым поверхность жидкости соприкасается, т.е. σ должна быть снабжена двумя индексами, указывающими две граничащие между собой среды, например σ_{12}, σ_{23} и т.д. Ясно, что поверхностное натяжение на поверхности раздела двух жидкостей должно быть меньше, чем на свободной поверхности. Например, на поверхности раздела вода – эфир оно равно 0,0122 Н/м, вода – бензол – 0,0336 Н/м.

На поверхности раздела твердого тела с жидкостью поверхностное натяжение также уменьшается. Например, σ на свободной поверхности ртути равно 0,465 Н/м, на поверхности раздела с водой – 0,427 Н/м, а со спиртом – 0,399 Н/м.

Значения указанных величин даны при комнатной температуре.

Простые проявления поверхностного натяжения. Так как при фиксированном объеме наименьшей поверхностью обладает шар, то в условиях невесомости жидкость принимает форму шара. В условиях земного тяготения лишь сравнительно небольшие капли принимают форму шара. Это связано с тем, что свободная энергия поверхности убывает пропорционально ее величине, т.е. квадрату линейных размеров капли, а сила тяжести, действующая на нее, убывает пропорционально ее массе, т.е. кубу линейных размеров. Поэтому с уменьшением размеров относительная роль поверхностной свободной энергии возрастает и при достаточно малых размерах капля принимает форму, близкую к шарообразной. Небольшие ртутные шарики также служат хорошей иллюстрацией проявления поверхностного натяжения. Если взять две жидкости с почти одинаковыми плотностями, но такие, чтобы они не смешивались, то небольшое количество одной из них, введенное в другую жидкость, принимает форму шара. В этом случае архимедова сила уравновешивает силу тяжести и поверхностное натяжение проявляется в почти чистом виде.

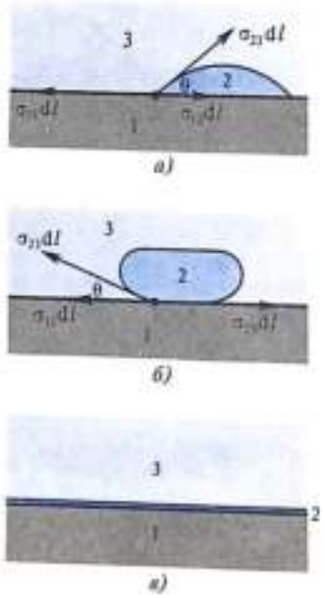


82

Условия равновесия на поверхности двух жидкостей

Условия равновесия на границе раздела двух жидкостей. Если на поверхность одной жидкости поместить каплю другой, более легкой, то возможны два результата в зависимости от соотношения поверхностных натяжений (рис. 82). Если обозначить dl элемент длины, направленный вдоль линии соприкосновения трех сред *1, 2, 3*, то силы поверхностного натяжения, действующие на этот элемент, равны $\sigma_{12}dl$, $\sigma_{23}dl$, $\sigma_{13}dl$. Заметим, что элемент dl направлен перпендикулярно плоскости чертежа. Если $\sigma_{13} < (\sigma_{23} + \sigma_{12})$, то равновесие реализуется

** Свободная энергия, связанная с поверхностным натяжением, пропорциональна площади поверхности тела, т.е. квадрату его линейных размеров, а вес пропорционален массе, т.е. кубу линейных размеров. Поэтому в условиях земного притяжения поверхностное натяжение проявляется лишь для малых объемов жидкости, например капель, и для малых поверхностей, например поверхностей жидкости в капиллярах.



83

Условия равновесия на границе жидкости с твердым телом

в виде ситуации, изображенной на рис. 82, *а*. Условием равновесия является обращение в нуль равнодействующих всех сил, действующих на элемент d*l*:

$$\sigma_{13} = \sigma_{23}\cos\theta_1 + \sigma_{12}\cos\theta_2,$$

$$\sigma_{23}\sin\theta_1 = \sigma_{12}\sin\theta_2. \qquad (34.4)$$

Система этих уравнений позволяет определить углы θ_1 и θ_2, которые называются *краевыми*.

Если же $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$, то равновесная ситуация указанного вида невозможна и капля 2 растечется по всей поверхности жидкости 1 в виде тонкого молекулярного слоя (рис. 82, *б*).

Условия равновесия на границе жидкость – твердое тело. В этом случае возможны равновесные ситуации, показанные на рис. 83, *а*, *б*. Условия равновесия при этом имеют соответственно вид

$$\sigma_{13} = \sigma_{23}\cos\theta + \sigma_{12},$$

$$\sigma_{23}\cos\theta + \sigma_{13} = \sigma_{12}. \qquad (34.5)$$

Если $\sigma_{13} > (\sigma_{23} + \sigma_{12})$, жидкость растекается по поверхности тела молекулярным слоем. Говорят, что она смачивает поверхность твердого тела. Это случай полного смачивания (рис. 83, *в*). Рис. 83, *а* иллюстрирует частичное смачивание поверхности твердого тела жидкостью, а рис. 83, *б* – полное несмачивание твердого тела.

Если жидкость налита в сосуд, то форма жидкости при соприкосновении с вертикальными стенками сосуда различна в зависимости от того, смачивает жидкость стенки сосуда (рис. 84, *а*) или не смачивает их (рис. 84, *б*).

При плавании тел в жидкости из-за эффектов смачивания и несмачивания возникают дополнительные силы, которые либо увеличивают подъемную силу, либо уменьшают ее.

Когда жидкость смачивает твердое тело, то поверхностное натяжение направлено против подъемной силы и стремится погрузить тело в жидкость (рис. 85, *а*). Когда жидкость не смачивает твердое тело, поверхностное натяжение направлено вверх и стремится вытолкнуть тело из жидкости (рис. 85, *б*). Эти дополнительные силы за счет поверхностного натяжения обычно невелики по сравнению с силами Архимеда. Но бывают ситуации, когда они существенны. Например, если плотность плавающего тела лишь незначительно превосходит плотность жидкости, а его линия соприкосновения с поверхностью жидкости достаточно велика, то может случиться, что тело не утонет исключительно из-за поверхностного натяжения, если тело не смачивается жидкостью. Известны насекомые, которые бегают по поверхности воды и при этом не тонут за счет поверхностного натяжения воды.

Давление под искривленной поверхностью. Если поверхность не плоская, то наличие поверхностного натяжения приводит к возникновению давления со стороны поверхностного слоя на нижележащие слои. Чтобы вычислить его, рассмотрим мыльный шарообразный пузырь. Избыточное по сравнению с атмосферным давление p' газа внутри пузыря уравновешивается давлением со стороны стенок пузыря, обусловленным поверхностным натяжением. При увеличении давления внутри пузыря его радиус увеличивается на dr и при этом совершается работа $4\pi r^2 p'\mathrm{d}r$, которая переходит в свободную энергию поверхности пузыря $\sigma\mathrm{d}S$, причем dS является суммарным увеличением внутренней и внешней поверхности мыльного пузыря, т. е. $\mathrm{d}S = 2\mathrm{d}(4\pi r^2) = 2\cdot 8\pi r\mathrm{d}r$. По закону сохранения энергии,

$$4\pi r^2 p'\mathrm{d}r = 2\sigma\cdot 8\pi r\mathrm{d}r, \qquad (34.6)$$

откуда

$$p' = 2\cdot 2\sigma/r, \qquad (34.7)$$

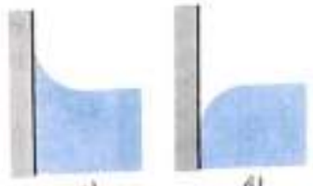
причем это давление создается двумя изогнутыми поверхностями мыльного пузыря (внутренней и внешней). Одна поверхность создает давление, в два раза меньшее:

$$p = p'/2 = 2\sigma/r. \qquad (34.8)$$

В общем случае кривизна поверхности определяется двумя главными радиусами кривизны r_1 и r_2. При этом давление дается выражением

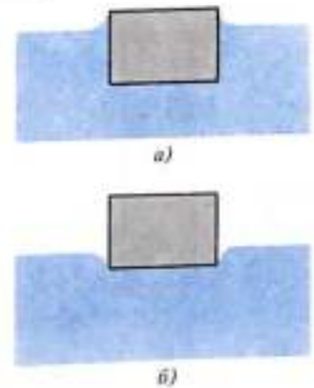
$$\boxed{p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2),} \qquad (34.9)$$

которое называется *формулой Лапласа* и приводится здесь без вывода. Для $r_1 = r_2$ эта формула переходит в (34.8).



84

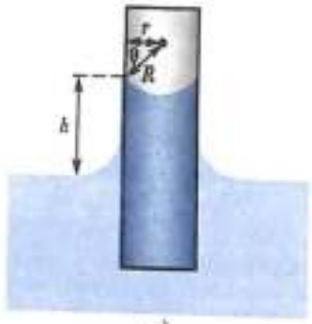
Форма поверхности жидкости у стенки сосуда, когда она смачивает (*а*) стенки сосуда и не смачивает (*б*) их



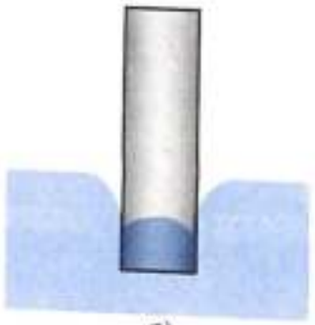
85

Плавание тела, смачиваемого (*а*) и не смачиваемого (*б*) жидкостью

** Капли имеют шарообразную форму потому, что шар является геометрическим телом с минимальной поверхностью при заданном объеме.
Из-за того, что молекулам легче совершить переход из поверхностного слоя жидкости во внутренние, чем в обратном направлении, концентрация молекул в поверхностном слое меньше, чем внутри жидкости. Благодаря этому возникает поверхностное натяжение.



а)



б)

86

Капиллярные явления

Капиллярные явления. При взаимодействии со стенкой сосуда силы поверхностного натяжения стремятся либо поднять уровень жидкости (см. рис. 84, *а*), либо опустить его (см. рис. 84, *б*). Если стенки трубки смачиваются жидкостью, то жидкость в ней поднимается (рис. 86, *а*), если не смачиваются, то опускается (рис. 86, *б*). Давление столба жидкости в трубке, поднятой на высоту h, компенсируется давлением, создаваемым поверхностным натяжением искривленной поверхности и направленным вверх (рис. 86, *а*). С учетом формулы (34.8) имеем

$$\rho g h = 2\sigma/R = 2\sigma\cos\theta/r, \qquad (34.10)$$

где ρ – плотность жидкости; R – радиус кривизны поверхности жидкости; r – радиус трубки ($r = R\cos\theta$).

Аналогично вычисляется глубина, на которую опускается уровень (рис. 86, *б*), когда жидкость несмачивающая. Высота ее подъема увеличивается с уменьшением радиуса трубки и велика у достаточно узких трубок, называемых капиллярами (по аналогии с очень узкими сосудами у растений и животных). Благодаря этому явления, обусловленные взаимодействием жидкости со стенками трубок, приводящем к возникновению поверхностного натяжения, получили название *капиллярных*.

Движение жидкости в капиллярах происходит под действием сил поверхностного натяжения. Однако поверхностное натяжение может вызывать не только движение жидкости в капиллярах, но и движение частиц на поверхности жидкости. Наиболее наглядным примером является «танец камфоры».

При растворении камфоры изменяется поверхностное натяжение воды. Растворение происходит с различной скоростью на разных участках поверхности кристаллов камфоры, находящихся в верхних слоях воды.

В результате на кристаллы с разных сторон действуют различные силы поверхностного натяжения. Кристаллик приходит в движение, направление которого быстро меняется в соответствии с изменением распределения поверхностного натяжения вокруг него. Движение кристаллика вызывает определенные гидродинамические перемещения жидкости в прилегающих слоях и может даже привести к образованию ряби.

Поверхностно-активные вещества. Поверхностная энергия стремится достигнуть минимального значения. Это возможно вследствие уменьшения как площади поверхности, так и поверхностного натяжения σ. Поэтому при добавлении в жидкость другой жидкости с меньшим поверхностным натяжением последняя будет адсорбироваться преимущественно в поверхностном слое, в результате чего поверхностное натяжение уменьшается. Такое вещество называется *поверхностно-активным* (например, мыло). Другие вещества увеличивают поверхностное натяжение (например, раствор сахара, растворы различных солей и т. д.). Такое вещество, наоборот, концентрируется вне поверхностного слоя жидкости. При его добавлении в раствор, содержащий поверхностно-активные вещества, последние интенсивно выталкиваются на поверхность. Например, добавление соли в мыльный раствор вызывает вытеснение мыла на поверхность раствора.

* При каких условиях растворенное вещество концентрируется либо в поверхностном слое, либо внутри жидкости? Приведите повседневные примеры этого.
Поверхностное натяжение не зависит от геометрических размеров сосудов или объема жидкости. Почему же его существование наиболее четко проявляется лишь в узких трубках и маленьких каплях?

Пример 34.1. На рис. 80 изображена пленка, образованная водой. Зависимость поверхностного натяжения σ воды от температуры дается приближенно формулой $\sigma = 7{,}3\cdot10^{-2}\times$ $\times[1 + 0{,}5(1 - T/273)]$. Длина подвижной проволочки равна 5 мм. Найти при изотермическом процессе для $T = 293$ К силу f, работу A, которая затрачивается при растяжении пленки на $d = 1$ см, и изменение внутренней энергии ΔU системы при увеличении площади пленки на 1 см^2. Чему равна скрытая теплота образования пленки $L = (\partial Q/\partial s)_T$ (s – площадь пленки)?

Обозначая $C = (\partial Q/\partial T)_s$ теплоемкость пленки, можно написать баланс энергий

$$\delta Q = C\,dT + L\,ds. \qquad (34.11)$$

Первое начало термодинамики принимает вид

$$dU = C\,dT + (L + \sigma)\,ds. \qquad (34.12)$$

Сила и работа равны

$$f = 2\sigma l = 2\cdot7{,}3\cdot10^{-2}\times$$
$$\times\,[1 + 0{,}5(1 - 293/273)]\cdot5\cdot10^{-3}\ \text{Н} =$$
$$= 0{,}7\ \text{мН};$$
$$A = fd = 7\cdot10^{-4}\cdot10^{-2}\ \text{Дж} = 7\ \text{мкДж},$$

где учтено, что пленка имеет две поверхности.

Для энтропии на основании (34.11) получаем формулу

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C}{T}\,dT + \frac{L}{T}\,ds. \qquad (34.13)$$

Так как dS в (34.13) является полным дифференциалом, то

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{C}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L}{T}\right)_s, \qquad (34.14)$$

откуда

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C}{\partial s}\right)_T = -\frac{L}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_s. \qquad (34.15)$$

С другой стороны, учитывая, что dU в (34.12) также полный дифференциал, можем написать

$$\left(\frac{\partial C}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_s + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s. \qquad (34.16)$$

Из (34.15) и (34.16) находим

$$L = -T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_s. \qquad (34.17)$$

Принимая во внимание, что

$\partial\sigma/\partial T =$
$= -7{,}3\cdot10^{-2}\cdot0{,}5/273$ Дж/(м$^2\cdot$К),
получаем

$$L=\frac{293\cdot10^{-2}\cdot7{,}3\cdot0{,}5}{273}\ \text{Дж/м}^2=$$

$=3{,}9\cdot10^{-2}$ Дж/м^2.

Поскольку L положительна, пленка при увеличении поверхности охлаждается.

Изменение внутренней энергии при $T=\text{const}$ на основе (34.12) равно

$$\Delta U=\int_{s_0}^{s}(L+\sigma)\,ds=(L+\sigma)\Delta s, \qquad (34.18)$$

так как L и σ от s не зависят. Учитывая, что

$\sigma(293)=$

$$=7{,}3\cdot10^{-2}\left|1+\frac{1}{2}\left(1-\frac{293}{273}\right)\right|\frac{\text{Н}}{\text{м}}=$$

$=7\cdot10^{-2}$ Н/м $=7\cdot10^{-2}$ Дж/м^2,

с помощью (34.18) находим

$\Delta U=(3{,}9\cdot10^{-2}+7\cdot10^{-2})=0{,}5\cdot10^{-4}$ Дж $=$
$=5{,}45$ мкДж.

Пример 34.2. Считая, что вначале пленка (см. условие примера 34.1) имела площадь 0,5 см^2 и толщину 1 мкм, найти изменение энтропии пленки при увеличении ее площади на 2 см^2 при температуре 273 К и изменение энтропии при увеличении температуры пленки от 273 до 293 К при постоянной площади. Найти изменение температуры пленки при адиабатном увеличении ее площади на 1 см^2. Исходные данные те же, что и в примере 34.1.

Для вычисления изменения энтропии исходим из (34.13). Поскольку объем пленки $V=10^{-6}\cdot0{,}5\cdot10^{-4}$ м$^3=$ $=0{,}5\cdot10^{-10}$ м$^3=\text{const}$, теплоемкость C [см. (34.13)] равна

$C=0{,}5\cdot10^{-10}\cdot4{,}18\cdot10^3\cdot10^3$ Дж/К $=$
$=2{,}09\cdot10^{-4}$ Дж/К $=\text{const}$.

Интегрируя (34.13), находим

$$S-S_0=C\ln\frac{T}{T_0}-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_s(s-s_0), \qquad (34.19)$$

где учтено соотношение (34.17).

При изменении температуры и постоянной площади

$$(\Delta S)_s=C\ln\frac{T}{T_0}=2{,}09\cdot10^{-4}\ln\frac{293}{273}\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}=$$

$=1{,}4776\cdot10^{-5}$ Дж/К.

При изменении площади $\Delta s=$ $=2\cdot10^{-4}$ м^2 и постоянной температуре

$$(\Delta S)_T=-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_s\Delta s=$$

$$=\frac{+7{,}3\cdot10^{-2}\cdot0{,}5\cdot2\cdot10^{-4}\ \text{Дж}}{273\ \text{К}}=$$

$=2{,}67\cdot10^{-8}$ Дж/К.

При адиабатном изменении площади пленки из (34.11) при $\delta Q=0$ находим

$$dT=-\frac{L}{C}ds=\frac{T}{C}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_s ds, \qquad (34.20)$$

откуда

$$\Delta T=\frac{-293\cdot1{,}33\cdot10^{-4}\cdot2\cdot10^{-4}}{2{,}09\cdot10^{-4}}\ \text{К}=$$

$=-0{,}038$ К.

* Зависит ли плотность жидкости при отсутствии силы тяжести от ее количества (в принципе)? Как? Какие факторы надо учесть, чтобы оценить количественно величину эффекта?

Пример 34.3. Найти радиус капли жидкости, вытекающей из узкой вертикальной трубки радиуса r. Считать, что в момент отрыва капля сферическая.

Капля удерживается у трубки силами поверхностного натяжения на длине отверстия $2\pi r$. Поэтому сила равна $2\pi r\sigma$. Вес висящей сферической капли радиуса R равен $^4/_3\pi R^3\rho g$, где ρ – плотность жидкости. Условие отрыва капли $^4/_3R^3\rho g=2\pi r\sigma$, поэтому

$$R=[3r\sigma/(2\rho g)]^{1/3}. \qquad (34.21)$$

Например, принимая для воды $\sigma=75\cdot10^{-2}$ Н/м при $r=10^{-3}$ м, получаем $R=2{,}26\cdot10^{-3}$ м.

35. Испарение и кипение жидкостей

Исследуются зависимость давления насыщенных паров от кривизны поверхности и роль этой зависимости в испарении и кипении жидкостей. Обсуждаются условия существования перегретой жидкости и переохлажденного пара.

Испарение. В поверхностном слое и вблизи поверхности жидкости действуют силы, которые обеспечивают существование поверхности и не позволяют молекулам покидать объем жидкости. Благодаря тепловому движению некоторая часть молекул имеет достаточно большие скорости, чтобы преодолеть силы, удерживающие молекулы в жидкости, и покинуть жидкость. Это явление называется *испарением*. Оно наблюдается при любой температуре, но его интенсивность возрастает с увеличением температуры.

Динамическое равновесие. Система пар – жидкость. Если покинувшие жидкость молекулы удаляются из пространства вблизи поверхности жидкости, то в конце концов вся жидкость испарится. Если же молекулы, покинувшие жидкость, не удаляются, а удерживаются в замкнутом объеме около поверхности жидкости, то дальнейший процесс развивается по-другому. Покинувшие жидкость молекулы образуют пар. Молекулы пара, попавшие в область вблизи поверхности жидкости, силами притяжения втягиваются в жидкость. Таким образом, скорость испарения уменьшается.

При дальнейшем увеличении плотности пара достигается такая ситуация, когда число молекул, покидающих жидкость за некоторое время, равно числу молекул, возвращающихся в жидкость за то же время. Наступает состояние динамического равновесия. Пар в состоянии динамического равновесия с жидкостью называется *насыщенным*.

Из этой картины очевидно, что с повышением температуры плотность, а следовательно, и давление насыщенного пара увеличиваются (табл. 3 и 4), как это и было показано при рассмотрении изотерм реального газа. С увеличением плотности насыщенных паров поверхностное натяжение жидкости уменьшается, поскольку силы, направленные внутрь жидкости, уменьшаются из-за роста проти-

Таблица 3. **Давление насыщенных паров некоторых веществ при 20°С**

Вещество	p, кПа
Ацетон	24,0
Бензол	10,0
Вода	2,34
Метиловый спирт	12,9
Ртуть	$1{,}63\cdot10^{-4}$
Толуол	2,93
Хлороформ	21,3
Этиловый спирт	5,87

Таблица 4. **Зависимость давления насыщенных паров воды от температуры**

t, °C	−5	−3	−1	0	1	3	5	9	15	20	25
p, кПа	0,401	0,463	0,563	0,611	0,656	0,757	0,872	1,148	1,704	2,337	3,168

воположно направленных сил со стороны насыщенного пара. Отсюда же следует, что скрытая теплота парообразования с повышением температуры уменьшается. При критической температуре плотность насыщенных паров становится равной плотности жидкости и различие между ними исчезает. Это означает, что и поверхность исчезает, и, следовательно, поверхностное натяжение и скрытая теплота парообразования при критической температуре обращаются в нуль.

Пар не является газом в строгом смысле этого слова. Газ – это агрегатное состояние вещества при данных температуре и давлении. Пар же не является агрегатным состоянием вещества, потому что агрегатным состоянием вещества при данных температуре и давлении является жидкое состояние. В связи с этим поведение пара отличается от поведения газа. В частности, у идеальных газов давление точно обратно пропорционально объему, а у реальных газов – с достаточно большой точностью. У паров же, близких к насыщению, давление незначительно изменяется с объемом, а у насыщенных паров совсем не изменяется. В грубом приближении газовые законы могут быть применены к ненасыщенным парам. Если же пары очень далеки от насыщения, то газовые законы для их описания являются хорошим приближением.

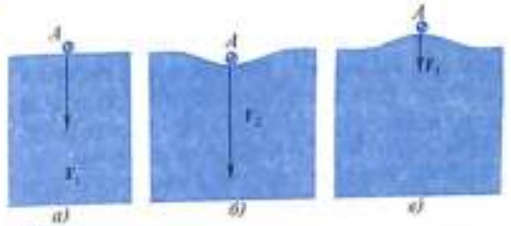
Давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности жидкости. Вблизи искривленной поверхности жидкости давление насыщенных паров отличается от их давления вблизи плоской поверхности. Чтобы выяснить характер этой зависимости, необходимо рассмотреть условия динамического равновесия пара и жидкости. Условия динамического равновесия вблизи искривленной поверхности по своему физическому содержанию одинаковы с условиями у плоской поверхности, т.е. состоят в том, что интенсивности перехода молекул из жидкости в газ и обратно одинаковы. Однако в случае искривленной поверхности интенсивность обмена молекулами зависит от кривизны поверхности. Учет этой зависимости позволяет определить давление насыщенных паров вблизи искривленной поверхности. На рис. 87 изображены различные искривления поверхности жидкости (буквой A обозначена молекула вблизи поверхности жидкости, которую притягивают молекулы жидкости). Очевидно, что в случае *б* сила больше, чем в *а*, а в случае *в* – меньше, чем в *а*. Поэтому в случае *б*, с одной стороны, молекулам труднее покинуть жидкость, а с другой стороны, молекулы пара более энергично втягиваются в жидкость, чем в случае *а*. Это означает, что

** Ион становится зародышем конденсации потому, что энергия его электрического поля уменьшается при образовании и увеличении капли жидкости вокруг него.

давление насыщенных паров в случае вогнутой поверхности жидкости меньше, чем в случае плоской. В случае *в* выпуклой поверхности жидкости давление насыщенных паров увеличивается, как это следует из аналогичных рассуждений.

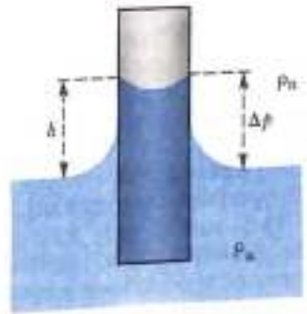
Имеется еще одна причина, усиливающая это изменение давления насыщенных паров из-за кривизны поверхности. В случае *б* давление за счет поверхностного натяжения направлено наружу жидкости, благодаря чему давление внутри жидкости вблизи ее поверхности уменьшается, столкновения между частицами становятся реже, а это еще больше уменьшает число частиц, покидающих жидкость, т.е. еще сильнее снижает давление насыщенных паров вблизи вогнутой поверхности жидкости. В случае *в* аналогичные причины действуют в противоположном направлении и увеличивают давление насыщенных паров вблизи выпуклой поверхности жидкости.

Чтобы найти выражение для изменения давления Δp насыщенных паров из-за искривления поверхности жидкости, обратимся к рис. 88. Если жидкость и трубка помещены в замкнутый сосуд, в пространстве над жидкостью будет находиться насыщенный пар. Высота h столба жидкости в капилляре и радиус R кривизны поверхности жидкости в капиллярной трубке зависят от поверхностного натяжения, плотности жидкости и насыщенного пара. Давление на уровне поверхности жидкости одинаково как внутри капилляра, так и вне капилляра. Давление насыщенных паров на высоте h во всем сосуде также одинаково. Если бы это было не так, то возникали бы горизонтальные потоки насыщенного пара. Чтобы при этом процесс был стационарным, должны



87

Схема, поясняющая зависимость давления насыщенных паров от формы поверхности жидкости



88

К вычислению давления насыщенных паров над искривленной поверхностью

были бы возникнуть соответствующие потоки в жидкости, которые замыкали бы линии циркуляции вещества. Поэтому следовало бы допустить, что при одной и той же температуре в разных частях плоской поверхности жидкости характер динамического равновесия пар – жидкость (см. § 34) совершенно различен. А это противоречит смыслу той картины динамического равновесия, которая была описана. Обозначая p_h давление насыщенных паров на высоте h, имеем

$$p_0 = p_h + \rho_{ж} g h, \tag{35.1а}$$

$$p_0 = p_h - 2\sigma/R + \rho_{ж} g h, \tag{35.1б}$$

где $\rho_ж$ и $\rho_п$ – плотности жидкости и насыщенного пара. Равенство (35.1а) выражает изменение давления между рассматриваемыми уровнями в паре, а (35.1б) – в жидкости. Член $-2\sigma/R$ учитывает разницу давлений по разные стороны искривленной поверхности жидкости. Приравнивая между собой величины p_0 из (35.1а) и (35.1б), находим

$$gh = 2\sigma/[R(\rho_ж - \rho_п)]. \qquad (35.2)$$

Из уравнения (35.1а) имеем

$$\Delta p = p_0 - p_h = \rho_п gh = 2\sigma\rho_п/[R(\rho_ж - \rho_п)], \qquad (35.3)$$

где gh в третьем равенстве выражено с помощью (35.2).

Это выражение называется *формулой Томсона*. В формуле (35.1а) принимается, что плотность насыщенных паров не изменяется с высотой. Это в большинстве случаев достаточно хорошо выполняется. При необходимости можно учесть эффект изменения плотности насыщенных паров с высотой с помощью барометрической формулы (10.13).

Кипение. Когда при нагревании жидкости достигается температура, при которой давление насыщенных паров равно внешнему давлению, устанавливается равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром. При сообщении жидкости дополнительного количества теплоты происходит немедленное превращение соответствующей массы жидкости в пар. Наименьшее давление в жидкости теоретически приходится на ее верхние слои, и это превращение жидкости в пар должно в первую очередь происходить в верхних слоях. Но в действительности разность в давлениях между различными слоями жидкости незначительна по сравнению с самим давлением, поскольку 10^5 Па соответствуют давлению примерно 10-метрового слоя воды. Кроме того, жидкость обычно подогревается снизу. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что интенсивное превращение жидкости в пар происходит по всему объему жидкости. Этот процесс называется *кипением*.

Температурой кипения является та температура, при которой давление насыщенных паров становится равным внешнему давлению. При увеличении давления температура кипения увеличивается, а при уменьшении – уменьшается.

Воду в герметически закрытом сосуде можно нагреть до температуры, значительно большей 100°С, без того, чтобы она закипела. Этот прием используется, например, в обыденной жизни для ускорения варки продуктов в герметически закрытом сосуде. С другой стороны, понизив достаточно давление над поверхностью воды, например путем откачки воздуха из такого сосуда, в котором находится жидкость, можно вызвать кипение жидкости при комнатной температуре.

Таким образом, кипение на различных уровнях в жидкости происходит, строго говоря, при различной температуре, и нет какой-то одной определенной температуры кипения жидкости. Определенную температуру имеет насыщенный пар над поверхностью кипящей жидкости. Его

** Зависимость плотности и давления насыщенных паров от температуры и зависимость температуры кипения от давления обусловливаются физической сущностью динамического равновесия. При повышении температуры динамическое равновесие обеспечивается возрастанием давления насыщенных паров, а при увеличении давления – повышением температуры.

температура не зависит от того, как происходит кипение жидкости на различной глубине, и определяется только внешним давлением. Именно температура насыщенного пара над поверхностью кипящей жидкости имеется в виду, когда говорят о температуре кипения.

Перегретая жидкость. Теперь можно объяснить существование перегретой жидкости (см. § 32). Если жидкость лишена примесей и не содержит пузырьков пара, то при достижении температуры кипения в ней стремятся образоваться пузырьки пара. Но как только такой пузырек образуется внутри жидкости, пар в нем, будучи насыщенным относительно плоской поверхности жидкости, является перенасыщенным относительно вогнутой поверхности жидкости, которой ограничен рассматриваемый пузырек. Поэтому пар пузырька медленно конденсируется в жидкость и пузырек исчезает.

Этому также способствует увеличение давления на пузырек пара со стороны вогнутой поверхности жидкости, ограничивающей пузырек. Это давление также стремится раздавить образовавшийся пузырек пара. Кипение начнется, если в жидкость ввести нечто такое, что обеспечит возможность образования пузырьков пара, имеющих с самого начала достаточно большой радиус для того, чтобы пар в пузырьке не был слишком сильно пересыщен и давление со стороны стенок пузырька не было слишком велико. Таким нечто может быть, например, порошок мела. Отдельные частицы порошка являются теми «зародышами», вокруг которых образуются пузырьки пара. Поэтому при бросании щепотки мела в перегретую воду возникает бурное кипение, напоминающее взрыв. Этим нечто, дающим начало образованию пузырьков жидкости, могут быть, например, ионы. Это обстоятельство используется для регистрации путей заряженных частиц.

Оценить максимально допустимый перегрев жидкости можно следующим образом. Прежде всего надо задать максимальные радиусы пузырьков, образующихся на зародышах жидкости. По формуле (35.3) находим давление, которое должен иметь этот пар, чтобы быть насыщенным внутри пузырька, причем, поскольку плотность насыщенных паров при температуре кипения много меньше плотности жидкости, эту формулу можно взять в виде $\Delta p = 2\sigma\rho_п/(R\rho_ж)$. Учитывая, что $V_2 \ll V_1$ по формуле Клапейрона – Клаузиуса, находим допустимый перегрев жидкости:

$$\Delta T = TV_1\Delta p/L = T\Delta p/(\rho_п l_0),\ l_0 = L/m.$$

Подставляя в эту формулу табличные значения величин, находим, что $\Delta T \approx 0{,}5$ К для $R = 0{,}5\cdot 10^{-7}$ м. Аналогично можно оценить повышение температуры кипения жидкости с глубиной:

$$\Delta T = TV_1\Delta p/L = TV_1\rho_ж g\Delta h/L = T\rho_ж g\Delta h/(\rho_п l_0).$$

Отсюда следует, что $\Delta T/\Delta h \approx 0{,}03$ К/см, т.е. в чайнике на глубине 10 см от поверхности воды температура кипения больше примерно на 0,3 К, чем на поверхности.

Пузырьковые камеры. Если через перегретую жидкость пролетает заряженная частица, то она на своем пути ионизирует атомы жидкости и сообщает ей некоторую энергию, которая превращается в теплоту и вызывает кипение жидкости, т.е. образование пузырьков. Другими словами, перегретая жидкость вскипает вдоль

траектории движения заряженной частицы, благодаря чему траектория хорошо видна и может быть сфотографирована.

Эти фотографии позволяют изучать движение частиц в различных полях их взаимодействия и т. д. В экспериментальных исследованиях элементарных частиц в качестве жидкости используется обычно жидкий водород. Из изложенного ясно, почему такого рода приборы для исследования траекторий заряженных частиц называются пузырьковыми камерами. Они играют очень большую роль в исследованиях элементарных частиц. С их помощью обнаружено большинство новых частиц и сделано много других важнейших открытий.

Переохлажденный пар. Насыщенный при некоторой температуре пар является перенасыщенным относительно более низкой температуры. Поэтому при понижении температуры насыщенного пара часть его превращается в жидкость. Это явление называется конденсацией. В обычных условиях пары воды конденсируются во всем объеме пара в виде мельчайших капелек – тумана. Однако если воздух, в котором находится насыщенный пар, достаточно хорошо очищен от примесей, то при охлаждении пара не происходит превращения пара в жидкость и возникает метастабильное состояние (см. § 32), названное переохлажденным паром.

При охлаждении насыщенного пара образуются маленькие капельки жидкости. Однако они не могут сколько-нибудь долго существовать, потому что насыщенный пар, в котором они образуются, является ненасыщенным для выпуклой поверхности капелек (см. рис. 83,*в*). Поэтому жидкость капелек немедленно испаряется и капельки исчезают.

Для начала процесса конденсации надо обеспечить существование такой ситуации, чтобы с самого начала могли образовываться капельки жидкости достаточно большого радиуса, для которых пар не явился бы сильно ненасыщенным. Для этого необходимо наличие зародышей конденсации. В этом отношении ситуация совершенно аналогична перегретой жидкости. Такими зародышами могут быть, например, ионы, пылинки, микроскопические организмы, находящиеся в воздухе, и т. д.

Камера Вильсона. Заряженная частица на своем пути в переохлажденном паре ионизует молекулы пара. Ионы становятся центрами конденсации, вокруг которых образуются капельки жидкости. Благодаря этому вдоль траектории частицы образуется туман и траектория становится видимой. Это позволяет исследовать заряженные частицы, их взаимодействие и т. д. Такие приборы называются *камерами Вильсона*. Они сыграли большую роль в научных исследованиях элементарных частиц.

Почему ионы становятся зародышами конденсации? Это обусловлено балансом энергии конденсации, поверхностной энергии и кулоновской энергии. Молекулы окружают заряженный ион, ориентируясь по направлению к нему противоположным зарядом своего диполя. Образующийся в результате такого построения агрегат вне себя действует как заряд иона, в результате чего происходит присоединение следующего слоя молекул и образуется растущая капелька жидкости. Энергия этой капельки зависит от радиуса и слагается из трех частей: поверхностной энергии $E_{пов} = 4\pi r^2\sigma$, где σ – поверхностное натяжение; электрической энергии кулоновского поля капли $E_{эл} = q^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$, где q – заряд иона, ε_0 – электрическая постоянная; энергии, обусловленной скрытой теплотой конденсации $E_{ск} = -{}^4/_3\pi r^3\rho L$, где ρ – плотность вещества капли, L – скрытая удельная теплота конденсации.

Полная энергия

$$E = 4\pi r^2\sigma + q^2/(4\pi\varepsilon_0 r) - {}^4/_3\pi r^3\rho L.$$

Поведение капли определяется тем, что́ происходит с энергией при росте капли, т. е. при прибавлении к ней массы δm: если энергия растет, то рост капли невозможен. Рост капли возможен лишь при условии $(\delta E/\delta m) < 0$. Учитывая, что $\delta m = 4\pi r^2\rho\delta r$, имеем

$$\frac{\delta E}{\delta m} = \frac{\delta E}{\delta r}\,\frac{\delta r}{\delta m} = \frac{2\sigma}{\rho r} - \frac{q^2}{16\pi^2\varepsilon_0\rho r^4} - L.$$

Видно, что при отсутствии иона ($q = 0$) условия для конденсации неблагоприятны, поскольку при малых r первый член правой части велик. Нужны значительные радиусы r_0 зародышей, чтобы $[2\sigma/(\rho r_0)] < L$. Наличие иона коренным образом изменяет ситуацию. Отрицательный член $-q^2/(16\pi^2\varepsilon_0\rho r^4)$ при малых r достаточно велик по абсолютному значению и делает конденсацию выгодной. Электрическая энергия компенсирует препятствующее конденсации действие поверхностных энергий при радиусах капли, удовлетворяющих условию $2\sigma/(\rho r) = q^2/(16\pi^2\varepsilon_0\rho r^4)$, т. е. при $r = [q^2/(32\pi^2\varepsilon_0\sigma)]^{1/3}$.

Для однократно заряженных ионов $q = e$ и r получается порядка нескольких ангстрем. Это означает, что условия образования центров конденсации из-за появления иона сделались действительно благоприятными.

Пример 35.1. Найти молярную теплоту испарения жидкости при температуре T и давлении p насыщенных паров, предполагая, что жидкость и ее насыщенный пар подчиняются уравнению Ван-дер-Ваальса с известными a и b, а температура T далека от критической, что позволяет в качестве R взять молярную газовую постоянную.

Применяя первое начало термодинамики к процессу испарения, получаем

$$L = U_п - U_ж + p(V_п - V_ж), \qquad (35.4)$$

где $U_п$ и $U_ж$ – внутренние энергии пара и жидкости; $p(V_п - V_ж)$ – работа, совершаемая при испарении против постоянного внешнего давления p. Разность внутренних энергий по уравнению Ван-дер-Ваальса равна

$$U_п - U_ж = a/V_ж - a/V_п$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} L &= a(1/V_ж - 1/V_п) + p(V_ж - V_п) = \\ &= V_п[RT/(V_п - b) - 2a/V_п^2] - \\ &- V_ж[RT/(V_ж - b) - 2a/V_ж^2]. \end{aligned} \qquad (35.5)$$

Пример 35.2. Найти скорость испарения жидкости, т. е. отношение массы жидкости, превращающейся в пар, к промежутку времени и площади поверхности, с которой произошло испарение, если известны да-

---

** **С увеличением температуры плотность и давление насыщенных паров увеличиваются, поверхностное натяжение и скрытая теплота парообразования уменьшаются.**

Давление насыщенных паров над вогнутой поверхностью жидкости меньше, а над выпуклой – больше, чем над плоской.

* Чем свойства пара отличаются от свойств газа? При каких условиях можно к пару применять газовые законы?

Каков механизм образования переохлажденного пара и перегретой жидкости?

вление насыщенных паров данной жидкости и температура.

В состоянии динамического равновесия между насыщенным паром и жидкостью скорость испарения равна скорости конденсации. Скорости молекул в насыщенном паре имеют распределение Максвелла, и поэтому в соответствии с формулой (8.32) скорость испарения жидкости равна

$$I_m = m\nu = n_0 m[kT/(2\pi m)]^{1/2}, \qquad (35.6)$$

где m, n_0, T – масса молекулы, концентрация молекул и температура.

Учитывая, что $n_0 = p_н/(kT)$, получаем

$$I_m = p_н[m/(2\pi kT)]^{1/2} = p_н[M/(2\pi RT)]^{1/2}, \qquad (35.7)$$

где $M = mN_A$ – молярная масса пара.

36. Структура жидкостей. Жидкие кристаллы

С помощью парной функции распределения характеризуются ближний и дальний порядки и вычисляется потенциальная энергия взаимодействия молекул. Обсуждается зависимость свойств жидкости от строения молекул. Описываются основные свойства и применения жидких кристаллов.

Парная функция распределения. В газах молекулы совершенно хаотично распределены по пространству. Газ может считаться примером бесструктурного образования. Противоположный пример дают твердые тела, атомы которых располагаются в строго определенных местах пространства, называемых *узлами кристаллической решетки*. Ясно, что кристаллические твердые тела имеют четко определенную внутреннюю структуру. Спрашивается: как обстоит дело с жидкостями?

Первоначально считалось, что жидкости по своей структуре уподобляются газу, т. е. являются бесструктурными образованиями. При таком подходе жидкость в структурном смысле считалась просто достаточно плотным газом. Однако эксперименты показали, что это не так. Суть этих экспериментов состоит в следующем. Если твердое кристаллическое тело облучать рентгеновским излучением, то картина рассеянных твердым телом лучей не является беспорядочной. Она настолько упорядочена, что из ее анализа можно сделать выводы о строении кристаллической решетки твердого тела, т. е. картина рассеянного рентгеновского излучения отражает структуру кристаллической решетки твердого тела.

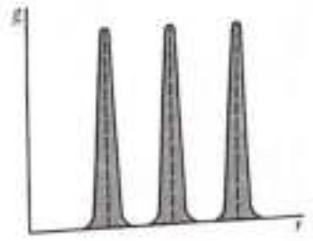
При прохождении рентгеновского излучения через газ никаких признаков регулярности в рассеянном излучении обнаружить не удается. Отсюда делаются заключения, что газ является бесструктурным образованием. Однако при прохождении через жидкость образуется рассеянное рентгеновское излучение, которое не так упорядочено, как в случае твердых тел, но и не так беспорядочно, как в случае газов. Поэтому можно сказать, что

жидкости обладают некоторой структурой, которая не так сильно выражена, как у твердых тел, но отличается от структуры газов. По внутренней структуре жидкости занимают промежуточное место между газами и твердыми телами.

При рассмотрении ряда вопросов оказалось удобнее представлять жидкость как в некотором смысле разупорядоченное твердое тело. Например, в одном из таких подходов жидкость рассматривается как кристалл, в котором часть ячеек не заполнена.

Количественной характеристикой упорядоченности структуры может служить *парная функция распределения* $g(r)$, которая определяется следующим образом. Пусть некоторый гипотетический наблюдатель находится в месте положения некоторой молекулы и наблюдает среднюю плотность других молекул в различных малых областях пространства, характеризуемых радиусом-вектором r. Распределение этой плотности характеризуется функцией $g(r)$. В случае кристаллической решетки твердого тела плотность отлична от нуля лишь вблизи узлов кристаллической решетки.

Например, если выбрать некоторое направление, проходящее через узлы решетки кристалла, то функция распределения $g(r)$ вдоль этого направления имеет вид, показанный на рис. 89. Пики соответствуют узлам решетки, а форма кривых в окрестности пиков является гауссовской, поскольку атом не покоится точно в узле решетки, а движется в окрестности этого узла. Ясно, что для кристалла $g(r)$ зависит не только от модуля вектора r, но и от его направления. В некотором другом направлении пики находятся на других расстояниях друг от друга и от начальной точки. У идеального газа распределение молекул одинаково по всем направлениям и на всех расстояниях от начальной точки, т. е. для газа $g(r) = \text{const}$. Как показывают экспериментальные исследования и теоретические соображения, у жидкости парная функция распределения изотропна, но зависит от расстояния (рис. 90). Плотность $g(r)$ колеблется вокруг средней плотности и на достаточно больших расстояниях становится равной средней плотности. Это показывает, что молекулы в жидкости распределены не столь беспорядочно, как в газе, хотя и не столь упорядоченно, как в твердом теле.



89

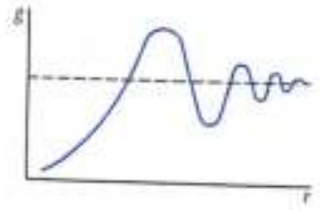
Парная функция распределения для кристалла

Когда мы говорили о средней плотности, то имели в виду усреднение по времени. Ясно, что это определение можно переформулировать на основе эргодической гипотезы о средних по ансамблю. Зафиксируем положение всех молекул в некоторый момент времени и рассмотрим всевозможные пары молекул. Просчитаем общее число пар молекул, расстояние между которыми заключено между r и $r + dr$ при различных значениях r, и разделим это на общее число пар и dr. Это относительное число пар молекул при различных значениях r в некотором масштабе и будет давать парную функцию распределения $g(r)$. Следовательно,

различные расстояния между молекулами в жидкости не равновероятны.

Это утверждение и есть количественная формулировка представления о том, что жидкость имеет внутреннюю структуру, причем имеется в виду упорядочение в ближнем порядке.

Необходимость существования некоторой структуры в жидкости может быть понята из такой грубой аналогии. Если в шкафу на большой полке необходимо поставить небольшое число банок, то нет необходимости заботиться о том, как их располо-



90

Парная функция распределения для жидкостей

жить относительно друг друга, чтобы они все поместились на полке. Если же число банок велико, так что они с трудом помещаются на полке, то дело обстоит по-другому. Кое-как поставить банки не удается, а приходится расставлять их определенным способом, обеспечивающим максимальную экономию места. Расставляемые таким образом банки образуют определенную структуру. Хотя, конечно, распределение молекул в жидкости – это не расстановка банок на полке, все же удается из чисто геометрических соображений о возможных взаимных расположениях молекул относительно друг друга в жидкости получить для $g(r)$ кривые, аналогичные изображенным на рис. 90.

Вычисление потенциальной энергии. Важность парной функции распределения состоит в том, что с ее помощью можно рассчитать потенциальную энергию взаимодействия, если известен (см. рис. 69) потенциал взаимодействия $U(r)$. Число пар молекул, между которыми расстояние равно r, пропорционально $r^2 g(r)$, а следовательно, потенциальная энергия взаимодействия пропорциональна интегралу

$$\int_0^\infty r^2 g(r) U(r) \mathrm{d}r. \qquad (36.1)$$

Если $g(r)$ и $U(r)$ известны как функции плотности и температуры, то можно определить все равновесные свойства жидкости.

Зависимость свойств жидкости от строения молекул. Поскольку в жидкости молекулы находятся близко друг к другу, их внутреннее строение и свойства оказывают существенное влияние на свойства жидкости. Например, наличие постоянных дипольных моментов у молекул и их взаимодействие приводят к неравноценности различных взаимных ориентаций молекул. На взаимное движение молекул оказывает существенное влияние их форма. Ясно, например, что длинные молекулы меняют относительные положения по-другому, чем шарообразные, и т. д. Это еще более осложняет описание жидкого состояния.

Жидкие кристаллы. Таким образом, жидкость имеет определенную структуру, хотя и не так ярко выраженную, как кристаллическая структура твердого тела. Однако возможны случаи, когда жидкость имеет еще более ярко выраженную структуру, чем просто наличие структуры ближнего порядка. Оказывается, для многих веществ, особенно для органических материалов, вообще нельзя говорить о переходе из твердого состояния в жидкое как об одном переходе. У них переход из твердого состояния в жидкое состоит из последовательности переходов, при каждом из которых изменяются состояние и строение вещества, и нельзя сказать, что оно находится либо в жидком, либо в твердом состоянии. Механические свойства и структура веществ в этих промежуточных состояниях являются промежуточными между жидким и кристаллическим состояниями. Вещество в таких промежуточных состояниях называется *жидким кристаллом*.

Виды жидких кристаллов. Особенностью жидкостей является отсутствие какого-либо пространственного упорядочения и изотропия их свойств. Наиболее существенной чертой кристаллической структуры твердых тел является наличие трехмерного упорядочения. Жидкие кристаллы проявляют упорядоченность, которая является промежуточной между упорядоченностью жидкости и твердых тел, приводящей к соответствующей анизотропии их свойств. В соответствии с этим жидкие кристаллы делятся на две группы. Первая группа жидких кристаллов, называемых *смектиками*, характеризуется одномерной пространственной упорядоченностью. Жидкость представляется состоящей из параллельных жидких слоев, регулярно следующих друг за другом и отличающихся друг от друга упорядоченностью структуры. Вторая группа жидких кристаллов, называемых *нематиками*, не имеет пространственной упорядоченности, а характеризуется ориентационной упорядоченностью их молекул. Они сильно вытянуты, и ориентационная упорядоченность возникает из-за преимущественной ориентации этих длинных молекул. У смектиков молекулы также сильно вытянуты. Поэтому можно сказать, что особенностью жидких кристаллов с молекулярной точки зрения является вытянутая структура их молекул, приводящая к анизотропии свойств.



91

Структура смектика типа А
Молекулы в слоях жидкости ориентированы в среднем нормально к поверхности слоев

Смектики. Смектики делятся на три типа. Обозначим их А, В, С. У смектиков типов А и С слои жидкости ведут себя как двумерная жидкость, центры масс молекул которой в слое описываются бинарной функцией распределения. У смектиков типа В слои жидкости по своим свойствам ближе к двумерному твердому телу. В пределах слоев имеются периодичность и жесткость, характерные для твердого тела. Благодаря этому, в частности, наблюдается дифракция рентгеновских лучей на твердодетельной упорядоченности внутри каждого слоя. В отличие от смектиков типов А и С, у которых слои, как правило, искривлены, слои смектиков типа В являются плоскими.

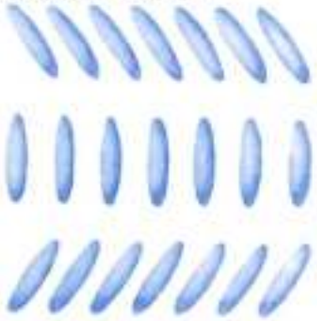
Толщина слоев смектика типа А близка к длине молекул, направленных в среднем перпендикулярно поверхности раздела между слоями (рис. 91). Локальные свойства системы слоев аксиально-симметричны относительно оси вращения, перпендикулярной поверхности раздела между слоями, причем оба направления вдоль перпендикуляра эквивалентны. Отсюда следует, что в оптическом

** **Парная функция распределения жидкостей доказывает существование в них ближнего порядка.**
При теоретическом исследовании некоторых явлений в жидкости оказывается целесообразным в качестве первого приближения взять модель твердого тела, а не модель газа.



92

Структура смектика типа С
Молекулы в слоях жидкости ориентированы под углом к поверхности жидкости



93

Прецессия осей молекул в смектике типа С с оптически активными молекулами при переходе от слоя к слою

отношении смектики типа А проявляют свойства одноосного кристалла.

Толщина слоев смектика типа С меньше длины молекул, и естественным является предположение, что молекулы у него направлены под углом к поверхности раздела (рис. 92). Благодаря этому локальные свойства не являются аксиально-симметричными относительно оси, перпендикулярной поверхности раздела. Смектики типа С обладают типичными свойствами двуосных кристаллов. Если длинные молекулы, образующие смектик типа С, оптически активны, причем правые и левые формы молекул присутствуют не в одинаковом количестве, то его структура усложняется. В этом случае при переходе от слоя к слою направление наклона осей молекулы прецессирует вокруг перпендикуляра к поверхности раздела между слоями (рис. 93).

Кроме смектиков типов А, В и С существуют также смектики других типов (H, D, E, ...), которые здесь не рассматриваются.

Нематики. Они не обладают пространственной упорядоченностью. Анизотропия их свойств возникает из-за ориентационной упорядоченности их длинных молекул (рис. 94), а дальний порядок в расположении центров масс молекул отсутствует, как это характерно для бинарной функции распределения жидкости. Выделенным направлением служит линия ориентации молекул нематика. Эта линия является осью симметрии свойств нематика, причем оба направления вдоль линии являются эквивалентными. Если молекулы обладают дипольным моментом, то ориентация диполей в обоих направлениях равновероятна: дипольные моменты одной половины молекул ориентированы

** **По своей структуре жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами: в расположении ее молекул нет регулярности, характерной для твердых тел, но нет и полного отсутствия регулярности, как у газов. Жидкие кристаллы обладают многими оптическими, электрическими, магнитными и другими свойствами, характерными для кристалла, и в то же время сохраняют многие механические свойства, характерные для жидкости, например свойство текучести.**

* Какова интерпретация парной функции распределения?
В каких физических явлениях и чем проявляется наличие структуры в строении жидкостей?
Какие главные механизмы образования анизотропии свойств существуют у жидких кристаллов?

в одном направлении, а у другой половины – в противоположном. Поэтому в оптическом отношении нематик является одноосным кристаллом, причем оптическая ось совпадает с выделенным направлением. Нематики встречаются лишь среди веществ, у которых правые и левые формы молекул совпадают. Если они различны, то присутствуют в одинаковом количестве (рацемическая система).

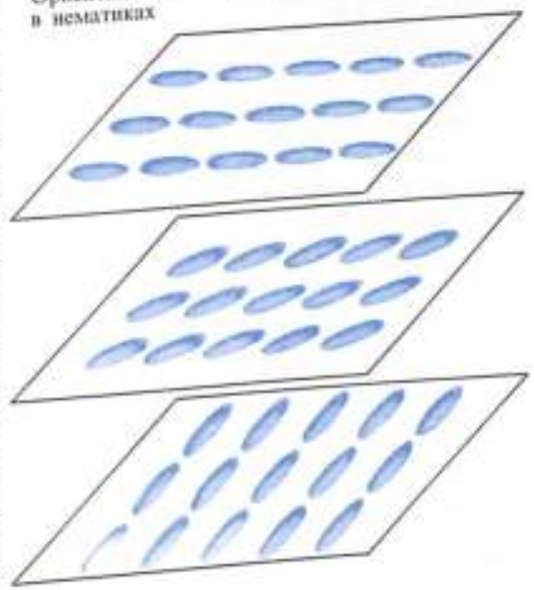
Холестерики. Если в нематике создать избыток правых или левых молекул, то структура нематической фазы искажается, а именно появляется спиральное искажение. Оно наблюдается, в частности, у чистого эфира холестерина. Поэтому возникающая при этом спиральная фаза называется *холестерической*. Распределение центров масс молекул при этом, так же как и в нематической фазе, не обнаруживает дальнего порядка, а локальные свойства в каждой области характеризуются направлением ориентации молекул в ней. Однако в отличие от нематиков при переходе от одной области к другой направление преимущественного ориентирования молекул изменяется, в результате чего возникает спиральная структура (рис. 95). Спирали могут быть как правого, так и левого вращения в зависимости от того, какие молекулы присутствуют в избытке. Ясно, что холестерики могут существовать лишь у веществ, правые и левые формы молекул которых различны и присутствуют в разных пропорциях (нерацемические системы).

Свойства и применение жидких кристаллов. Жидкие кристаллы обладают очень важными оптическими свойствами, которые обеспечили их многочисленное применение и большой интерес к их изучению. Как нематики, так и смектики типа А являются одноосными кристаллами, свойства которых легко и в широких пределах изменяются внешними воздействиями. Это открывает широкие возможности управления световыми потоками с помощью жидких кристаллов.



94

Ориентационная упорядоченность молекул в нематиках



95

К пояснению структуры холестерика

Холестерики вследствие спиральной периодичности их структуры проявляют дифракционные свойства в видимой части спектра. Поскольку шаг спирали изменяется под влиянием внешних воздействий, например температуры, то с помощью этих внешних воздействий также можно управлять световым потоком.

На свойства жидких кристаллов большое влияние оказывают электрические и магнитные поля. Изучение этих влияний является в настоящее время предметом интенсивных научных исследований, а получаемые результаты используются в практике. Широко известны цифровые указатели на жидких кристаллах, дисплеи. Разработан метод визуализации изображений в ультрафиолетовом излучении. Большими преимуществами жидкокристаллических пленок являются их сравнительная дешевизна и малая величина используемых мощностей и электрических напряжений.

37. Жидкие растворы

Рассматриваются физическая картина процесса растворения и его основные количественные характеристики. Обсуждается зависимость растворимости от давления и температуры. Приводятся диаграммы состояний раствора.

Определение. *Жидкими растворами* называется молекулярная смесь двух или нескольких веществ, находящихся в жидком состоянии. Если одно из веществ присутствует в растворе в значительно большем количестве, чем другие, то оно называется *растворителем*, а другие – *растворенными веществами*. Растворы, состоящие из двух веществ, называются *бинарными*.

Количественные характеристики. Относительную концентрацию веществ в растворе удобно характеризовать *молярной концентрацией*, определяемой как отношение числа молей одного из веществ в растворе к общему числу молей:

$$q_1 = \nu_1/(\nu_1 + \nu_2),\ q_2 = \nu_2/(\nu_1 + \nu_2),$$
$$q_1 + q_2 = 1. \qquad (37.1а)$$

Удобство такой характеристики состоит в том, что она дает долю числа молекул (или атомов) каждого из веществ относительно полного числа молекул в растворе. В самом деле, по определению, для чисел атомов имеем $N_1 = N_A\nu_1$, $N_2 = N_A\nu_2$, где N_A – постоянная Авогадро. Поэтому выражение (37.1а) может быть записано в виде

$$q_1 = N_1/(N_1 + N_2),\ q_2 = N_2/(N_1 + N_2),$$
$$q_1 + q_2 = 1. \qquad (37.1б)$$

Концентрация часто характеризуется относительной величиной масс компонентов, входящих в раствор. Тогда вместо (37.1) концентрации q_1 и q_2' определяются формулами

$$q_1' = m_1/(m_1 + m_2),\ q_2' = m_2/(m_1 + m_2),$$
$$q_1' + q_2' = 1. \qquad (37.2)$$

где m_1 и m_2 – массы компонентов, входящих в раствор.

Растворимость. Раствор может быть образован как в результате растворения в жидкости твердых веществ и газов, так и смешением жидкостей. При этом возможны различные случаи.

Бывают ситуации, когда в растворе может присутствовать любое количество компонентов. В некоторых ситуациях существует предел концентрации одного из веществ. При дальнейшем добавлении этого вещества в раствор оно уже не растворяется. Например, нельзя растворить в данном количестве воды сколь угодно большое количество сахара. В этом случае максимальная равновесная концентрация называется *растворимостью*. Она зависит от давления и температуры.

Твердые вещества всегда имеют предел концентрации при растворении в жидкости. Жидкости в большинстве случаев (например, спирт и вода) смешиваются в любых пропорциях.

Теплота растворения. Механизм растворения сводится к разрыву связей между молекулами каждого из исходных веществ и образованию новых связей между молекулами веществ, находящихся в растворе. Во многих случаях при растворении молекулы вещества распадаются на свои составные части – ионы (у солей, щелочей и т. д.).

Обычно на разъединение молекул при растворении вещества затрачивается определенная энергия. Благодаря этому при растворении происходит охлаждение. Энергия, затраченная на растворение, называется *теплотой растворения*.

После разъединения молекул растворяемого вещества силы притяжения между молекулами растворенного вещества и растворителя могут быть столь значительными, что приводят к образованию комплексов молекул. При этом за счет работы сил притяжения внутренняя энергия увеличивается и происходит нагревание. Если это нагревание больше, чем охлаждение при разъединении молекул растворяемого вещества, то чистый итог процесса растворения сводится к нагреванию при растворении. Выделяющаяся при этом теплота также называется *теплотой растворения*. К таким случаям относится, например, растворение кислот в воде. Взаимодействие между молекулами в газах очень слабое. Поэтому растворение газов в большинстве случаев сопровождается выделением теплоты.

Идеальные растворы. Это такие растворы, у которых теплота растворения равна нулю. Ясно, что в этих растворах характер взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя такой же, как и между молекулами растворителя. Это означает, что взаимодействие между молекулами в растворе не меняется, если заменить некоторое число молекул растворенного вещества на такое же число молекул растворителя, и наоборот.

Закон Рауля. Из условия динамического равновесия на границе между насыщенным паром и раствором следует, что давление насыщенных паров растворителя должно быть меньше их давления над чистым растворителем во столько раз, во сколько концентрация молекул растворителя меньше, чем когда он является чистым, без растворенного в нем вещества. Иначе говоря, давление насыщенных паров уменьшается во столько раз, во сколько уменьшается концентрация молекул растворителя:

$$\boxed{p_1 = \nu_1 p_1^{(0)}/(\nu_1 + \nu_2),} \qquad (37.3)$$

где p_1 – давление насыщенных паров над раствором; $p_1^{(0)}$ – давление насыщенных паров над чистым растворителем. Аналогично, для давления p_2 насыщенных паров растворенного вещества получаем

$$p_2 = \nu_2 p_2^{(0)}/(\nu_1 + \nu_2). \qquad (37.4)$$

Формулы (37.3) и (37.4) выражают *закон Рауля для идеальных растворов*. Однако он достаточно хорошо выполняется также для всех слабых рас-

творов (не обязательно идеальных), если речь идет о насыщенных парах растворителя. Это обусловлено незначительностью концентрации растворенного вещества, которая не способна заметно изменить в целом взаимодействие между молекулами растворителя.

У неидеальных растворов давление насыщенных паров меняется не только за счет изменения плотности молекул у поверхности, но и за счет изменения сил взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества в растворе. Это может вызвать отклонение от предсказаний по закону Рауля в любую сторону. Столь же простого закона, как закон Рауля, для неидеальных растворов не существует.

Закон Генри. Закон Рауля (37.4) можно прочитать справа налево. Тогда он характеризует концентрацию вещества в растворе, если над раствором поддерживается давление p_2 насыщенных паров этого вещества:

$$q_2 = \alpha p_2, \qquad (37.5)$$

где $\alpha = 1/p_2^{(0)}$.

Концентрация газа, растворенного в жидкости, пропорциональна давлению газа над поверхностью жидкости. Поэтому, в частности, для получения газированной воды углекислый газ к ней подводится под большим давлением.

** **При повышении температуры растворимость веществ с положительной теплотой растворения убывает, а с отрицательной – возрастает.**

* За счет каких физических факторов теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной?
Почему законы Рауля и Генри выполняются только для идеальных растворов?

Зависимость растворимости от температуры. Эту зависимость можно предсказать на основе принципа Ле Шателье – Брауна (см. § 28). Она определяется знаком теплоты растворения.

Если при растворении вещества происходит нагревание, то при достижении насыщения попытка дальнейшего нагревания путем добавления растворяемого вещества приводит к его выпаданию в виде осадка (раствор уже насыщен!). Отсюда по принципу Ле Шателье – Брауна следует, что

при повышении температуры растворимость веществ с положительной теплотой растворения убывает.

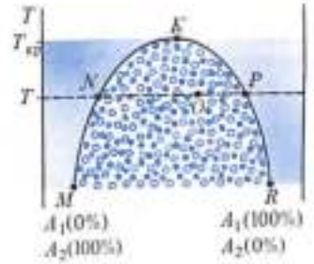
Если при растворении вещества происходит охлаждение, то при достижении насыщения попытка дальнейшего охлаждения при добавлении растворяемого вещества приводит к его выпаданию в виде осадка. Отсюда следует, что

при понижении температуры растворимость веществ с отрицательной теплотой растворения убывает, а с повышением температуры возрастает.

В частности, как было уже сказано, у газов в большинстве случаев теплота растворения отрицательна. Это означает, что растворимость газов в жидкости в большинстве случаев возрастает с увеличением температуры.

Диаграммы состояний раствора. Обычно нас интересует поведение раствора при атмосферном давлении. Независимыми параметрами при этом являются относительная концентрация компонентов и температура. Поэтому состояние бинарной смеси может быть охарактеризовано точкой на плоскости в прямоугольной системе координат, по оси абсцисс которой отложена концентрация компонентов, по оси ординат – температура.

На рис. 96 изображена диаграмма состояния жидкостей A_1 и A_2, которые смешиваются в произвольных количествах лишь при достаточно высокой температуре. При более низкой температуре эти жидкости не в состоянии смешиваться в произвольных пропорциях. Линия MNK характеризует насыщенный раствор жидкости A_1 в жидкости A_2, а точки левее ее соответствуют ненасыщенному раствору жидкости A_1 в жидкости A_2. Линия RPK характеризует насыщенный раствор жидкости A_2 в жидкости A_1, а точки правее ее соответствуют ненасыщенному раствору жидкости A_2 в жидкости A_1. Область ниже кривой $MNKPR$ описывает состояние двухфазной системы, состоящей из насыщенного раствора жидкости A_1 в жидкости A_2 и насыщенного раствора жидкости A_2 в A_1. Эти насыщенные растворы имеют различную плотность, благодаря чему более тяжелый компонент занимает нижнюю часть сосуда. Между компонентами имеется разделяющая их граница, которая и позволяет говорить о наличии двухфазной системы.



96

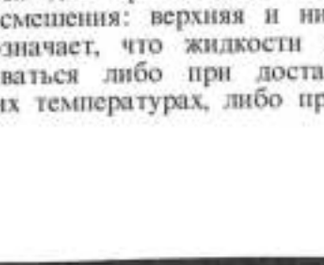
Диаграмма состояния бинарной смеси с верхней критической температурой смешения

Выше критической температуры $T_{кр}$ жидкости A_1 и A_2 смешиваются в любых пропорциях.

Для характеристики состояний двухфазной системы действует правило рычага, аналогичное описанному в § 30. Например, в состоянии, характеризуемом точкой O (рис. 96), массы m_{12} и m_{21} насыщенных растворов обратно пропорциональны длинам отрезков OP и ON:

$$m_{12}/m_{21} = |OP|/|ON|. \qquad (37.6)$$

Рекомендуется вывести это правило в качестве упражнения.

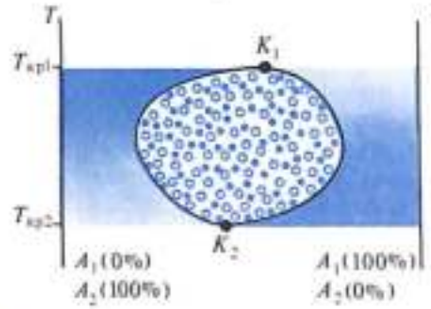


97

Диаграмма состояний бинарной смеси с нижней критической температурой смешения

На рис. 97 изображена диаграмма состояния жидкостей A_1 и A_2, которые смешиваются в произвольном количестве лишь при достаточно низкой температуре. При более высокой температуре эти жидкости не в состоянии смешиваться в произвольных пропорциях. Это аналогично предыдущему случаю, с той лишь разницей, что область неограниченного смешения лежит ниже температуры $T_{кр}$, которая называется *нижней критической температурой смешения*.

Наконец, возможен случай, когда имеются две критические температуры смешения: верхняя и нижняя. Это означает, что жидкости могут смешиваться либо при достаточно высоких температурах, либо при до-



98

Диаграмма состояний бинарной смеси с двумя критическими температурами смешения

статочно низких. В промежуточной области между критическими температурами верхней и нижней точек жидкости смешиваются лишь в определенных пропорциях. Характерная диаграмма состояний для этого случая изображена на рис. 98. Область внутри замкнутой кривой соответствует состоянию двухфазной системы. Различные области на этой диаграмме имеют смысл, аналогичный смыслу соответствующих областей на рис. 96 и 97.

Однако в реальных условиях при атмосферном давлении критическая температура достигается редко: верхняя – из-за кипения раствора при более низкой температуре, нижняя – из-за замерзания раствора при более высокой температуре.

Пример 37.1. Известно, что число ν' молей растворенного сахара составляет 3% от числа ν молей воды. Давление насыщенных паров воды при рассматриваемой температуре составляет $p_0 = 2{,}66$ кПа. Найти давление паров воды над раствором сахара.

Пользуясь законом Рауля, можно написать

$$p = p_0(1 - \nu'/\nu) = 2{,}58 \text{ кПа}.$$

38. Кипение жидких растворов

Обсуждаются особенности кипения растворов и диаграммы состояний бинарных смесей. Рассматриваются возможности разделения компонентов растворов и повышения точки кипения.

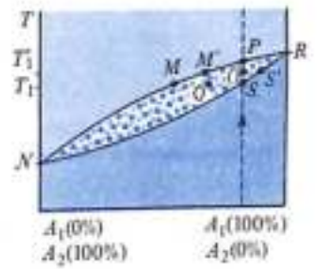
Особенности кипения растворов. Давление насыщенных паров компонентов над раствором зависит от концентрации и, вообще говоря, различно. При заданном давлении при достижении определенной температуры давление насыщенных паров одного из компонентов может стать равным внешнему давлению, которое, однако, для этого компонента не равно давлению насыщенных паров при этой температуре. Для первого компонента при данной температуре достигается кипение, а для второго – нет. Поэтому первый компонент начнет энергично превращаться в пар, а второй будет превращаться в пар в режиме испарения, т.е. значительно менее энергично. Следовательно, концентрация компонентов в паре отличается от их концентрации в кипящей жидкости. Благодаря этому относительная концентрация кипящего компонента жидкости изменяется, изменяется температура его кипения. Таким образом, весь процесс перехода раствора в пар выглядит более сложно, чем в случае чистой жидкости.

Диаграммы состояний бинарных смесей. Наиболее наглядно состояние системы пар – жидкий раствор может быть изображено в виде диаграммы состояний. Нас обычно интересует поведение системы при постоянном давлении (чаще всего при атмосферном). Тогда остается два независимых параметра, характеризующих состояние системы, – состав смеси и температура. Следовательно, состояние системы может быть охарактеризовано точкой на плоскости, причем по оси абсцисс откладывается концентрация компонентов, а по оси ординат – температура.

На рис. 99 изображена наиболее простая диаграмма состояния бинарной смеси, компоненты которой смешиваются в любых пропорциях. Область, ограниченная замкнутой кривой $NMPRSN$, соответствует двухфазным состояниям, когда в объеме имеются одновременно и насыщенный пар, и раствор. Ниже кривой NSR находится однофазное состояние, когда имеется только раствор. Область выше кривой $NMPR$ соответствует однофазным состояниям системы в виде пара.

В состоянии S имеется чистый раствор при температуре T_1, концентрация которого определяется абсциссой точки S, а точка M характеризует парообразное состояние при температуре T_1, концентрация компонентов которого задается абсциссой этой точки. Точка O определяет двухфазную систему. Полная концентрация компонентов в системе (суммарно в жидкой и газообразной фазах) дается абсциссой этой точки, а массы жидкой и газообразной фаз относятся друг к другу обратно пропорционально длинам отрезков $|OS|$ и $|OM|$ (*правило рычага*).

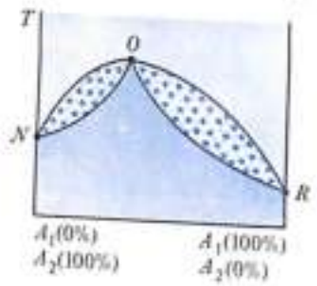
Пусть в замкнутом сосуде имеется раствор, концентрация которого дается абсциссой точки S при температуре ниже T_1. При повышении температуры система продолжает пребывать в однофазном состоянии вплоть до температуры T_1, когда достигается состояние, в котором начинается кипение раствора (точка S). Выкипающий пар имеет концентрацию, характеризуемую точкой M. Следовательно, состав раствора в результате кипения изменяется, причем, как это



99

Наиболее распространенная диаграмма кипения двух неограниченно смешивающихся жидкостей

непосредственно видно, концентрация компонентов A_1 в растворе увеличивается. Благодаря этому увеличивается и температура кипения раствора. Если этот процесс кипения происходит в замкнутом сосуде, объем которого изменяется в процессе кипения так, что давление остается постоянным (с помощью передвижения поршня), то в процессе кипения соотношение между суммарными по обеим фазам концентрациями компонентов в системе не меняется. Следовательно, изменение состояния системы при кипении описывается движением точки вдоль прямой SP. Например, в точке O' температура системы равна T_3', соотношение общих количеств A_1 и A_2 то же самое, что и в точке S, отношение масс газообразной фазы к жидкой равно отношению длин отрезков $O'S'$ и $O'M'$. При достижении точки P весь объем заполнен паром, причем соотношение между массами компонентов A_1 и A_2 такое же, как и в жидкости в точке S, когда началось кипение. Таким образом, полное превращение жидкого раствора в пар происходит не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур, зависящем от исходной концентрации раствора.



100

Диаграмма состояния с максимумом для бинарной смеси

Разделение компонентов раствора. Если система не находится в замкнутом сосуде и выкипающие пары удаляются от поверхности кипящего раствора, то, аналогично предыдущему случаю, будет изменяться концентрация раствора и повышаться температура его кипения. Однако при температуре кипения система в этом случае будет все время однофазной. Следовательно, изображающая состояние системы точка движется вдоль кривой $SS'R$. При достижении точки R компонент A_2 полностью выкипит и останется чистая жидкость A_1. На этом явлении основан один из наиболее распространенных способов разделения жидкого раствора по его компонентам. Пар является обогащенным преимущественно веществом A_2, но в некотором количестве в нем присутствует также и вещество A_1. Поэтому этот пар может быть сконденсирован и процесс повторен. В образующемся при этом паре концентрация вещества A_2 еще более увеличивается. Повторяя этот процесс, можно с любой степенью чистоты разделить компоненты A_1 и A_2.

Утверждение о возможности разделения компонет с любой степенью чистоты справедливо лишь в принципе. Практическая возможность метода ограничивается числом необходимых повторений процесса.

Наряду с рассмотренной наиболее распространенной диаграммой существуют и диаграммы другого вида. На рис. 100 изображена одна из возможных диаграмм. Двухфазная область находится внутри петлеобразной кривой. Точка O характерна тем, что в ней состав жидкости и насыщенного пара одинаков. Кроме того, если кипение производится в открытом сосуде и пары удаляются, то точка O изображает состояние, к которому придет кипящий раствор независимо от того, характеризовалась ли его исходная концентрация точками оси абсцисс левее или правее абсциссы точки O. Достигнув концентрации, соответствующей точке O, раствор далее кипит как чистая жидкость при постоянной температуре, поскольку в результате кипения его концентрация не меняется. Имеются и другие диаграммы, рассматривать которые не представляется целесообразным в рамках этой книги.

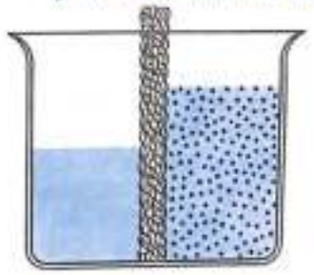
Повышение точки кипения раствора. Если имеется насыщенный раствор нелетучего вещества, то температура кипения его выше, чем температура кипения чистого растворителя. Чтобы в этом убедиться, примем во внимание, что давление насыщенных паров над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Это означает, что на фазовой диаграмме жидкость–пар (рис. 96) кривая раствор–пар проходит ниже и правее кривой AK чистая жидкость–пар. А это означает, что при фиксированном давлении температура кипения раствора нелетучего вещества выше, чем чистого растворителя.

39. Осмотическое давление

Рассматриваются механизм возникновения, закономерности и проявления осмотического давления.

Механизм возникновения. Пусть раствор некоторого вещества и чистый растворитель разделены полупроницаемой перегородкой, которая пропускает молекулы растворителя, но не пропускает молекул растворенного вещества (рис. 101). К таким перегородкам относятся в большинстве случаев пленки растительного и животного происхождения. Тогда через достаточно большой промежуток времени устанавливается равновесие, при котором молекулы растворителя свободно взаимодействуют между собой через полупроницаемую перегородку. Характер этого взаимодействия в настоящее время еще до конца не выяснен. Не следует представлять полупроницаемую перегородку чисто механически, считая, что в ней есть поры, через которые в чисто геометрическом смысле один сорт молекул проходит, а другой – нет. В действительности, по-видимому, речь идет о более сложном взаимодействии молекул с полупроницаемой перегородкой, при котором происходит проникновение растворителя в вещество перегородки. Но независимо от деталей этого механизма давление на перегородку за счет ударов по ней молекул растворителя с обеих сторон должно быть в состоянии равновесия одинаковым. Давление же растворенного вещества не передается растворителю с другой стороны перегородки.

Таким образом, общее давление с одной стороны перегородки, равное сумме давлений растворенного вещества и растворителя, больше, чем давление с другой стороны перегородки, равное давлению растворителя. В результате уровень чистого растворителя установится ниже уровня раствора. Если первоначально уровни чистого растворителя и раствора были одинаковы, то происходит проникновение чистого растворителя через полупроницаемую перегородку в область, занятую раствором, в результате чего в этой области повышаются давление и уровень раствора. Это явление проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.



101

К пояснению осмотического давления

Разность давлений, которая возникает между областями, занятыми чистым растворителем, и раствором, разделенным полупроницаемой перегородкой, называется *осмотическим давлением*.

Закономерности осмотического давления. Для достаточно разбавленных растворов молекулы растворенного вещества ведут себя, как в разреженном газе, поскольку в соответствии с теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы их кинетическая энергия зависит только от температуры. Осмотическое давление равно давлению разреженного газа этих молекул и рассчитывается по формуле для идеальных газов:

$$\Pi = nkT/V = \nu RT/V, \qquad (39.1)$$

где n – общее число молекул растворенного вещества в объеме V; ν – число молей молекул. Формула (39.1) выражает *закон Вант-Гоффа.*

Осмотическое давление слабых растворов не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, а зависит лишь от молярной концентрации растворенного вещества.

Для оценки порядка осмотического давления полезно заметить, что при наличии моля молекул в объеме 1 л осмотическое давление равно 2,39 МПа. Однако стенки сосуда не воспринимают это осмотическое давление, поскольку оно действует также и на свободную поверхность жидкости, благодаря чему в поверхностном слое жидкости возникают напряжения, компенсирующие осмотическое давление. На стенки сосуда действует лишь гидростатическое давление.

Проявление осмотического давления. Демонстрации осмотического давления в лекционной аудитории выглядят весьма эффектно. Например, если в 5%-ный раствор медного купороса бросить кристаллик железистосинистого калия, то кристаллик покрывается полупроницаемой оболочкой, осмотическое давление внутри которой увеличивает ее размеры, создавая подобие «искусственной клетки». «Клетка» растет и ветвится.

Если животный пузырь, наполненный спиртом и завязанный, опустить в воду, то вода проникает внутрь пузыря. Пузырь раздувается и может лопнуть. Явление осмоса играет громадную роль в животном и растительном мире. Большинство перегородок в живых и растительных организмах являются полупроницаемыми. Например, осмотическое давление в растительных клетках достигает нескольких атмосфер, благодаря чему жидкость из почвы может подниматься по стволу деревьев на большую высоту. Благодаря осмотическому давлению происходит переход воды из одних жидких сред в другие через соответствующие перегородки в организмах живых существ.

Пример 39.1. Найти осмотическое давление, если в 10 л воды растворены 50 г метилового спирта CH_3OH ($M_r = 32$). Температура раствора 27 °C.

Концентрация растворенного вещества невелика, и поэтому для расчета давления можно пользоваться формулой (39.1):

$$\Pi = \frac{m}{M}\frac{RT}{V} = \frac{50\cdot10^{-3}}{32}\frac{8{,}31\cdot300\cdot10^{3}}{10\cdot10^{-3}}\ \text{Па} = 389{,}5\ \text{кПа}.$$

40*. Химический потенциал и равновесие фаз

Рассматриваются системы с переменным числом частиц и определяется химический потенциал. С помощью химического потенциала анализируются условия равновесия фаз.

Химический потенциал. Существуют системы, состоящие не только из двух компонентов и двух фаз, но и из большого числа компонентов, причем их состав меняется в зависимости от температуры, давления и т. д. Если в системе имеется несколько компонентов, то ее внутренняя энергия зависит от числа частиц n_i каждого из компонентов. В качестве других независимых переменных, от которых зависит внутренняя энергия, удобно взять объем V и энтропию S, т. е. записать

$$U = U(S,\ V,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_i). \tag{40.1}$$

Тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} dn_i, \tag{40.2}$$

где суммирование производится по всем n_i, а при взятии частной производной – по n_i, остальные $n_j \neq n_i$ считаются постоянными. Формула (40.2) является обобщением (28.14) для случая многих компонентов. Эти формулы совпадают при $dn_i = 0$, т. е. для однокомпонентной системы. Из сравнения формул получаем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i},\quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}. \tag{40.3}$$

Поэтому выражение (40.2) принимает вид

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \tag{40.4}$$

где

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j},\quad n_j \neq n_i. \tag{40.5}$$

Аналогично с учетом переменного числа частиц можно модифицировать и остальные термодинамические потенциалы, рассмотренные в § 28. Например, термодинамический потенциал Гиббса G, определенный формулой (28.17), надо принять зависящим от давления p, температуры T и числа n_i частиц различных компонентов системы:

$$G = G(T,\ p,\ n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_i). \tag{40.6}$$

Тогда равенство

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \tag{40.7}$$

с учетом (28.18) принимает вид

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_i} dn_i. \tag{40.8}$$

Из (28.13) и (28.12) находим

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i. \tag{40.9}$$

Принимая во внимание (40.8) и (40.4), получаем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j},\quad n_j \neq n_i. \tag{40.10}$$

Следовательно, формула (40.8) окончательно принимает вид

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \tag{40.11}$$

Точно так же вместо (28.15) и (28.16) для энтальпии и свободной энергии получаем

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \tag{40.12}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \tag{40.13}$$

Здесь

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j},\quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j},\quad n_j \neq n_i. \tag{40.14}$$

Величина μ_i называется *химическим потенциалом.* Формулы (40.14), (40.10) и (40.5) дают его выражение при различных переменных, принятых за независимые.

Условия равновесия. Из формулы (28.17) видно, что условием равновесия при постоянных давлении и температуре должно быть равенство

$$(dG)_{T,p} = 0. \tag{40.15}$$

Система может состоять из многих компонентов, но число фаз

в большинстве практически важных случаев равно двум или трем. Для определенности допустим, что имеются две фазы *1* и *2* и два компонента *a* и *b*. Функция Гиббса полной системы равна сумме функции Гиббса ее фаз. Фазы, как обычно, будем считать однородными. Для полной системы из условия сохранения общего числа частиц имеем

$$n_{a1} + n_{a2} = \text{const}, \quad n_{b1} + n_{b2} = \text{const}, \tag{40.16}$$

откуда

$$dn_{a1} + dn_{a2} = 0, \quad dn_{b1} + dn_{b2} = 0. \tag{40.17}$$

Для функции Гиббса первой и второй фаз имеем

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp + \mu_{a1} dn_{a1} + \mu_{b1} dn_{b1}, \tag{40.18}$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp + \mu_{a2} dn_{a2} + \mu_{b2} dn_{b2}.$$

Для состояния равновесия при постоянных T и p необходимо выполнение условия

$$(dG)_{T,p} = (dG_1)_{T,p} + (dG_2)_{T,p} = 0, \tag{40.19}$$

которое в комбинации с (40.18) и (40.17) приводит к равенству

$$(\mu_{a1} - \mu_{a2})dn_{a1} + (\mu_{b1} - \mu_{b2})dn_{b1} = 0. \tag{40.20}$$

Отсюда ввиду независимости n_a и n_b следует, что

$$\mu_{a1} = \mu_{a2}, \quad \mu_{b1} = \mu_{b2}. \tag{40.21}$$

Если провести такие же вычисления для большего числа компонентов, то придем к аналогичным равенствам химического потенциала для каждого компонента во всех фазах. Пусть μ_{ij} – химический потенциал i-го компонента в j-й фазе. В условиях равновесия при постоянных температуре и давлении

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \ldots = \mu_{i\Phi}, \quad i = 1, 2, \ldots, \tag{40.22}$$

т.е. химический потенциал для каждого компонента имеет одно и то же значение во всех фазах в условиях равновесия при постоянных давлении и температуре.

41*. Правило фаз

Выводится правило фаз и с его помощью анализируются возможные типы диаграмм состояний.

Правило фаз. При постоянных давлении и температуре условие равновесия для системы записывается на основе (40.11) в виде

$$(dG)_{T,p} = \sum_{ij} \mu_{ij} dn_{ij} = 0, \tag{41.1}$$

где μ_{ij} имеют тот же смысл, что и в (40.22), а dn_{ij} – дифференциал числа частиц i-го компонента в j-й фазе. Всего в эти уравнения входят $K\Phi$ величин μ_{ij}, но не все они являются независимыми. Во-первых, постоянство состава каждой из фаз дает для каждой фазы одно условие между химическими потенциалами, а всего имеется, следовательно, Φ условий. Во-вторых, в соответствии с (40.22) химические потенциалы каждого компонента во всех фазах должны быть одинаковыми:

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \ldots = \mu_{i\Phi}. \tag{41.2}$$

Для каждого i имеется $\Phi - 1$ равенств, а всего для K компонентов получается $K(\Phi - 1)$ условий. Следовательно, общее число независимых величин μ_{ij} равно

$$K\Phi - \Phi - K(\Phi - 1) = K - \Phi. \tag{41.3}$$

Кроме того, температура и давление являются также двумя независимыми параметрами. Поэтому окончательно получается, что полное число независимых параметров, характеризующих состояние равновесия системы, состоящей из K компонентов и находящейся в Φ фазах, равно

$$C = K - \Phi + 2. \tag{41.4}$$

Равенство (41.4) выражает *правило фаз Гиббса*. Оно дает число степеней свободы системы, которое не может быть отрицательным, т.е. $C \geqslant 0$. А это означает, что

$$\Phi \leqslant K + 2. \tag{41.5}$$

Диаграммы состояний. Состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и $K - 1$ значениями химических потенциалов компонент, поскольку между K химическими потенциалами имеется одно соотношение, выражающее постоянство общего числа молей в системе. Поэтому такое состояние системы характеризуется точкой в $K - 1 + 2 = K(K + 1)$-мерном пространстве. Для однокомпонентных систем состояние изображается точкой на плоскости, как это и было, например, сделано при рассмотрении процессов идеального газа (см. § 18). С другой стороны, для многофазной системы, находящейся в равновесии, число степеней свободы определяется правилом фаз (41.4). Пусть имеется, например, двухфазная однокомпонентная система жидкость – пар (см. § 32). В этом случае $\Phi = 2$, $K = 1$ и, следовательно,

$$C = 1. \tag{41.6}$$

Это означает, что на диаграмме (см. рис. 74), которая изображает состояние однокомпонентной системы в виде точек, лежащих в плоскости двух измерений $[T, p]$, состояние двухфазной системы показано линией AK.

В случае однокомпонентной системы число степеней свободы трехфазного состояния ($\Phi = 3$) равно

$$C = 0. \tag{41.7}$$

Это означает, что три фазы (газообразная, жидкая и твердая) могут находиться в равновесии только при единственном соотношении характеризующих систему параметров. Это равновесное состояние трех фаз характеризуется точкой, которая называется *тройной* (см. § 46).

При анализе кипения жидких растворов (см. § 38) система предполагалась двухкомпонентной ($K = 2$). Следовательно, для изображения состояния каждой из ее фаз необходимо было бы пользоваться трехмерным пространством. Однако мы фиксировали один из параметров (давление) и характеризовали состояние системы двумя параметрами: температурой и концентрацией. Число степеней свободы двухфазного состояния в этом случае равно

$$C = 2 - 2 + 2 = 2. \tag{41.8}$$

Поэтому на рис. 99 и 100 двухфазные состояния занимают определенную площадь, отделенную от однофазных состояний линиями.

Задачи

3.1. Чему равно осмотическое давление 10 г этилового спирта ($M_r = 46$), растворенного в 10 л воды при 20°С?

3.2. Чему равна масса m сахара ($M_r = 342{,}31$), растворенного в 200 г воды при 25°С, при осмотическом давлении 0,196 Па?

3.3. Определить, на сколько изменится точка плавления льда при изменении давления от 0,098 до 0,196 МПа. ($\rho_{льда} = 0{,}9$ г/см^3, $Q_{плавл} = 334$ кДж/кг.)

3.4. Вычислить теплоту испарения воды и давление насыщенного водяного пара при 50°С.
3.5. Найти температуру кипения воды при давлениях воздуха от 0,1 до 0,1024 МПа.
3.6. Водяная сферическая пленка, значения σ и L которой заданы в примере 34.1, расширяется изотермически при $T = 293$ К от $r_1 = 2$ см до $r_2 = 3$ см. Найти изменение энтропии пленки.
3.7. Принимая в качестве постоянных Ван-дер-Ваальса для воздуха $a = 0{,}142$ Па·м^6/моль^2, $b = 3{,}9 \cdot 10^{-7}$ м$^{-3}$/моль, найти температуру инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона при изменении давления на 10,13 кПа при $t = 27$°С.
3.8. Поверхностное натяжение мыльной воды $4 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Чему равно добавочное давление внутри мыльного пузыря радиуса $2 \cdot 10^{-3}$ м?
3.9. В растворе сахара в воде приходится 0,04 моль молекул сахара на 1 моль молекулы воды. Давление ненасыщенных паров воды при рассматриваемой температуре составляет 1995 Па. Найти давление водяных паров над поверхностью раствора.
3.10. Постоянные Ван-дер-Ваальса для углекислого газа равны $a = 3{,}64 \cdot 10^5$ Па·м^6/кмоль^2; $b = 4{,}26 \cdot 10^{-2}$ м^3/моль. Найти давление углекислого газа, если 1 кмоль занимает объем 1 м^3 при температуре 100°С, рассчитывая его по формуле для идеального газа и уравнению Ван-дер-Ваальса.
3.11. Принимая постоянную Ван-дер-Ваальса для азота равной $a = 1{,}36 \cdot 10^5$ Па·м^6/кмоль^2, найти понижение температуры 10 кг азота при его расширении от 1 до 2 м^3.
3.12. Давление насыщенных паров этилового спирта C_2H_5OH при температуре 40°С равно 17,69 кПа, а при температуре 68°С равно 67,7 кПа. Чему равно изменение энтропии при испарении 5 г этилового спирта при температуре 50°С?
3.13. Известно, что плотность некоторого вещества при температуре 0°С равна 10 г/см^3, а среднее значение коэффициента объемного расширения в интервале температур от 0 до 300°С равно $1{,}85 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$. Найти плотность этого вещества при 300°С.
3.14. Температурный коэффициент объемного расширения ртути $1{,}82 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$. Найти сжимаемость ртути, если известно, что для неизменности ее объема при нагревании на 1 К необходимо увеличить внешнее давление на 4,6 МПа.
3.15. Поверхностное натяжение ртути 0,49 Н/м. На сколько нагревается капля ртути, полученная в результате слияния двух капель радиуса по 0,5 мм каждая?
3.16. Добавочное давление воздуха внутри мыльного пузыря, поверхностное натяжение которого $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ Н/м, равно 266 Па. Чему равен радиус пузыря?
3.17. Спирт вытекает из сосуда через вертикальную трубку внутреннего радиуса 1 мм. Капли срываются через 2 с одна за другой. Через сколько времени вытечет 20 г спирта?
3.18. Внутренний радиус открытого капилляра, опущенного в сосуд с ртутью, равен 1 мм. Уровень ртути в капилляре ниже уровня ртути в сосуде на 3 мм. Определить радиус кривизны ртутного мениска в капилляре.
3.19. В 1 л воды растворено 2 г поваренной соли при $T = 300$ К. Степень диссоциации поваренной соли при растворении 40%. Найти осмотическое давление раствора.
3.20. Найти давление воды на глубине h, если плотность воды на поверхности ρ_0, а давление p_0 в случаях: а) без учета сжимаемости, б) с учетом сжимаемости. Температура и ускорение свободного падения считаются постоянными.
3.21. Найти изменение давления насыщенного пара у поверхности сферической капли радиуса 10^{-6} см при 20°С по сравнению с давлением $p_0 = 2333$ Па у плоской поверхности. Считать $\sigma = 0{,}075$ Н/м, $\rho = 10^3$ кг/м^3.

Ответы

3.1. 0,338 МПа. **3.2.** 10 г. **3.3.** $dT = -0{,}009$ К. **3.4.** 2,383 МДж/кг; $0{,}126 \cdot 10^5$ Па. **3.5.** 99,3°С; 100,37°С. **3.6.** 840 пДж/К. **3.7.** 870 К; $-0{,}026$ К. **3.8.** 0,8 Па. **3.9.** 1915 Па. **3.10.** 2,87 МПа; 273 МПа. **3.11.** 1,16 К. **3.12.** 14,3 Дж/К. **3.13.** 9,5 г/см^3. **3.14.** $3{,}85 \cdot 10^{-11}$ Па$^{-1}$. **3.15.** $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ К. **3.16.** 0,65 мм. **3.17.** 26 мин. **3.18.** 2,5 мм. **3.19.** 0,122 МПа. **3.20.** а) $p = p_0 + \rho_0 g h$; б) $p = p_0 - (1/\varkappa)\ln(1 - \varkappa\rho_0 g h)$. **3.21.** 260 Па.

42 Симметрия твердых тел
43 Кристаллические решетки
44 Дефекты кристаллических решеток и механические свойства твердых тел
45 Теплоемкость твердых тел
46 Кристаллизация и плавление
47 Сплавы и твердые растворы
48 Полимеры

4

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Доминирующим фактором являются силы притяжения между молекулами. Устойчивое равновесие достигается при вполне определенном взаимном расположении молекул в окрестности каждой молекулы. Поскольку это правило должно быть выдержано по всему объему тела, взаимное расположение молекул периодически повторяется и возникает периодическая структура, называемая кристаллической. Поскольку число возможных симметрий кристаллических решеток конечно, общее число возможных кристаллических структур твердых тел ограничено.

42. Симметрия твердых тел

Описываются элементы симметрии твердого тела и показывается, что они могут быть представлены отражениями в плоскости. Определяются точечные группы симметрии.

Твердые тела. Наиболее характерной особенностью твердых тел, как агрегатного состояния вещества является сохранение ими формы и объема. Благодаря этому твердые тела сыграли главную роль при формировании в сознании человека понятий пространства, геометрических образов и соотношений между ними, а также в развитии теории измерения пространства. Движение твердых тел явилось той основой, на которой были выработаны понятия о механическом движении и перемещении материальных объектов в пространстве.

Место, занимаемое материальным телом, и его форма абстрагируются в нашем понятии в виде самостоятельных геометрических пространственных образов. Благодаря этому приобретает смысл представление о сравнении твердых тел по их форме, размеру и т. д.

Очень важным геометрическим свойством твердых тел является их симметрия. Например, найденный на дороге камень отличается от кирпича в первую очередь тем, что он имеет неправильную форму. Слова «правильная» и «неправильная» форма являются субъективным отражением объективных свойств форм материальных тел (их симметрии).

Мы говорим, что прямой цилиндр более симметричен, чем прямоугольный параллелепипед, а шар более симметричен, чем цилиндр. Мы говорим также, что внешняя форма человеческого тела, а также тела большинства животных симметричны. Задача состоит в том, чтобы дать математическую формулировку понятию симметрии.

Определение симметрии. Под симметрией понимается способность твердого тела совмещаться с самим собой в результате его движений или воображаемых операций над его точками.

Чем большим числом способов такое совмещение возможно, тем более симметричной является форма тела.

Например, прямой круглый цилиндр совмещается с самим собой при повороте вокруг своей оси на любой угол. Он также совмещается с самим собой при повороте на угол в 180° вокруг любой оси, перпендикулярной оси цилиндра, проведенной через точку оси на половине высоты цилиндра. Если же взять шар, то он может быть совмещен с самим собой при повороте его на любой угол вокруг любой оси, проходящей через центр шара. Ясно, что возможностей для совмещения шара с самим собой значительно больше, чем для цилиндра. Именно этот факт выражается в утверждении, что шар является телом более симметричным, чем прямой круглый цилиндр.

Однако к совмещениям тела с самим собой только с помощью пространственных движений симметрия не сводится.

Например, левая половина человеческого тела никакими пространственными движениями не может быть совмещена с правой. Другими словами, на левую руку нельзя надеть правую перчатку. Под симметрией левой и правой рук понимают не возможность совмещения левой руки с правой в результате их пространственного совмещения, а возможность совмещения правой руки с отражением левой в плоском зеркале.

Несмотря на кажущееся чрезвычайно большое многообразие возможностей симметрии твердых тел, все они складываются из четырех элементов симметрии.

Различные комбинации этих четырех элементов симметрии и составляют всевозможные симметрии твердых тел.

Ось симметрии n-го порядка. Если тело совмещается с самим собой при повороте вокруг некоторой оси на угол $2\pi/n$, то эта ось называется *осью симметрии n-го порядка*. Например, квадратный цилиндр (рис. 102) совмещается с самим собой при повороте на угол $\pi/2$ вокруг оси, проходящей через точки пересечения диагоналей квадратов, образующих его основания. Следовательно, эта ось является осью 4-го порядка. Нет необходимости доказывать, что

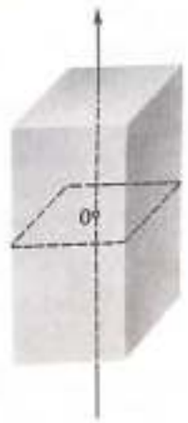
любая ось тела является осью симметрии 1-го порядка.

Плоскость симметрии. Если тело совмещается с самим собой в результате зеркального отражения его точек в некоторой плоскости, то эта плоскость называется *плоскостью симметрии тела*. На рис. 102 пунктиром показана линия пересечения поверхности тела плоскостью.

Центр симметрии. Если тело совмещается с самим собой при инверсии относительно некоторой точки, то эти точки называют *центром симметрии* (точка O' на рис. 102).

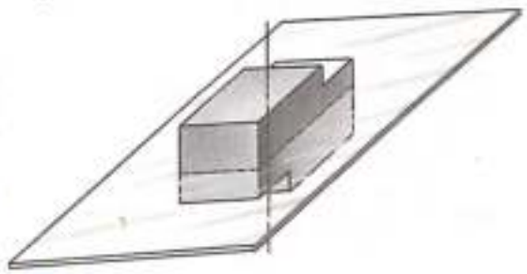
Зеркально-поворотная ось симметрии n-го порядка. Если тело совмещается с собой при повороте на угол $2\pi/n$ и отражении в плоскости, перпендикулярной этой оси, то ось называется *зеркально-поворотной осью симметрии n-го порядка* (рис. 103).

Точечные группы симметрии. Совокупность элементов симметрии тела называется его *группой симметрии*. Рассмотренные элементы симметрии



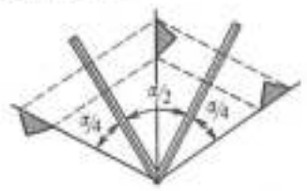
102

Ось симметрии 4-го порядка, плоскость симметрии и центр симметрии O



103

Зеркально-поворотная ось 2-го порядка



104

Поворот как результат двух последовательных отражений в плоскостях

оставляют неподвижной по крайней мере одну точку тела. Соответствующие им группы симметрии называются *точечными*.

Все перечисленные симметрии можно описать с помощью одних только отражений в плоскости. Поворот на угол α можно представлять в виде двух последовательных отра-

жений в плоскостях, пересекающихся на оси поворота под углом $\pi/2$ (рис. 104).

Инверсия относительно центра симметрии сводится к трем отражениям в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через центр симметрии.

Зеркальные изомеры. Два тела могут быть похожими друг на друга и могут быть совмещены друг с другом с помощью отражения в плоскости, однако они не могут быть совмещены друг с другом никакими пространственными движениями. В качестве примера укажем на кисти человеческих рук. Такие тела называются *зеркальными изомерами*. Известны многие молекулы, являющиеся *зеркальными изомерами*. Они отличаются по своим свойствам в том же смысле, в каком правое отличается от левого. Например, они в разных направлениях вращают плоскость поляризации света, проходящего через них, если только такое вращение вообще возможно. Химические реакции между одноименными зеркальными изомерами проходят по-другому, чем между разноименными. Например, правый изомер одного вещества с правым изомером другого реагирует иначе, чем правый с левым.

43. Кристаллические решетки

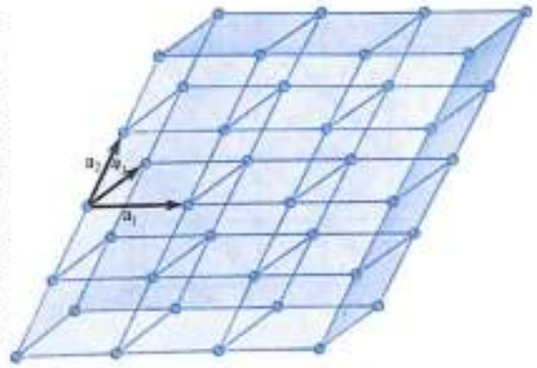
Обсуждается физическая необходимость существования структуры твердых тел. Описываются трансляционная симметрия и пространственные группы симметрии, на основе которых обсуждаются главные черты классификации кристаллических решеток. Разбираются обозначения атомных плоскостей и направлений.

Необходимость периодической структуры. Твердое состояние возникает при столь сильном взаимодействии между молекулами (атомами или ионами), что тепловое движение молекул не играет в структуре столь значительной роли какую оно играет в жидкостях и особенно в газах. В результате этого молекулы располагаются друг относительно друга в некоторых фиксированных с большой точностью положениях, осуществляя небольшие тепловые колебания около положений равновесия. Взаимное расположение точек равновесия определяется условиями равновесия. Ясно, что если эти условия равновесия выполнены в некоторой области пространства и обусловили взаимное расположение молекул в этой области пространства, то они должны быть выполнены в другой области и, следовательно, должны обусловить аналогичное расположение молекул в другой области пространства. А это означает, что

взаимное расположение молекул повторяется при переходе из одних областей пространства в другие, т. е. структура твердых тел периодическая. Она реализуется в виде кристаллической решетки, а сами твердые тела являются кристаллами.

Точки равновесия составляющих кристалл атомов, молекул или ионов называются *узлами кристаллической решетки*.

Однако при такой аргументации возникает вопрос о причинах существования аморфных твердых тел, таких, как стекло, пластик, и аналогичных веществ без периодической структуры. Ответ состоит в том, что они не находятся в равновесном состоянии и с течением времени изменяют свою структуру, приближаясь к кристаллическому состоянию. Например, стекло по истечении нескольких сотен лет кристаллизуется. Процесс его кристаллизации может быть значительно ускорен при высокой температуре, когда оно размягчается. В пластиках процесс кристаллизации сильно затруднен перепутыванием между собой образующих их длинных молекул. Для повышения качества пластиков специальной обработкой добиваются того, чтобы практически все молекулы пластика стали различными (физические длины, боковые цепи и т. д.), и для обеспечения стабильности нет необходимости иметь периодическую структуру.



105

Базис примитивной кристаллической решетки

Примитивная решетка. В результате периодичности структуры кристаллической решетки должна существовать некоторая элементарная совокупность атомов, повторением которой во всех направлениях можно исчерпать всю не ограниченную в пространстве решетку. Как элементарная совокупность атомов (для простоты выражений мы говорим об атомах, хотя это могут быть и молекулы, и ионы), так и порождаемая ее повторением решетка являются, вообще говоря, очень сложными образованиями. Поэтому всю решетку целесообразно разбить на некоторые, более простые подрешетки, каждая из которых была бы достаточно простой. Ясно, что эта подрешетка сама будет решеткой. Наиболее простой служит решетка, состоящая из параллелепипедов как элементарной совокупности атомов, повторением которой исчерпывается вся решетка (рис. 105).

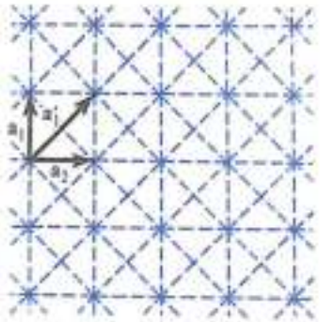
Выбрав начало координат в некотором узле такой решетки, можно радиус-вектор любого узла представить в виде

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \qquad (43.1)$$

где n_1, n_2, n_3 – целые числа (включая нуль). Векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, называются *базисными*, а их совокупность – *базисом решетки*. Длины ребер a_1, a_2, a_3 называются основными периодами решетки. Параллелепипед с ребрами $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ вместе с атомами в его вершинах называется *элементарной ячейкой кристаллической решетки*. Если в формуле (43.1) числа n_1, n_2, n_3 пробегают всевозможные независимые целочисленные значения от $-\infty$ до $+\infty$, то радиус-вектор $\mathbf{r}$ проходит все узлы решетки и нет никаких узлов решетки, которые не охватывались бы формулой (43.1). Такая решетка называется *примитивной* или *решеткой Браве*, а ее элементарная ячейка – *примитивной ячейкой*.

Не всякая кристаллическая решетка может быть представлена в виде одной решетки Браве. Часто она является совокупностью нескольких решеток Браве и называется сложной.

Неоднозначность выбора базиса примитивной решетки. Выбор базиса даже примитивной решетки не однозначен. В этом легко убедиться по рис. 106, где для двумерного случая параллельными пунктирными линиями показаны два возможных построения примитивной решетки с различными базисами. В первом случае



106

Неоднозначность выбора базиса кристаллической решетки

базис составлен векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$, во втором – векторами $\mathbf{a}_1'$, $\mathbf{a}_2$. Элементарная ячейка в первом случае является прямоугольным параллелограммом, во втором – непрямоугольным. Около каждого атома в узле решетки в плоском случае располагаются четыре элементарные ячейки. Следовательно, площадь, занимаемая одним атомом в решетке, равной общей площади, деленной на число атомов, равна площади элементарной ячейки $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ в первом случае и $|\mathbf{a}_1' \times \mathbf{a}_2|$ – во втором.

Как и следовало ожидать, площади элементарных ячеек в обоих случаях равны, хотя базисы различны. Все эти выводы без труда переносятся на трехмерный случай, в котором выбор элементарной кристаллической ячейки также неоднозначен, однако объем элементарной ячейки при всевозможных выборах базиса является неизменным и по формуле для объема параллелепипеда равным

$$\tau_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \qquad (43.2)$$

Это есть объем, приходящийся в решетке на один атом.

Различные примитивные базисы отличаются друг от друга длиной базисных векторов или, что то же самое, основными периодами решетки.

Примитивная решетка с минимальными основными периодами называется приведенной.

Определить, будет ли некоторая заданная решетка примитивной или сложной, не всегда легко с первого взгляда. Лучше всего это делать, рассматривая всю решетку, а не ее небольшую часть, равную примерно элементарной ячейке. Задача сводится к возможности проведения трех систем параллельных плоскостей таким образом, чтобы все атомы решетки оказались в точках пересечения плоскостей и не было атомов, не попавших в эти точки пересечения плоскостей.

Рассмотрим в качестве примера плоскую решетку (рис. 107). Если в качестве базисных взять векторы $\mathbf{a}_1'$, $\mathbf{a}_2'$, то решетка представляется сложной, поскольку атомы, находящиеся в центрах квадратов, не попадают в узлы примитивной решетки, построенной на этом базисе. На первый взгляд кажется, что для учета этих узлов необходима еще одна примитивная решетка и, следовательно, исходная решетка является сложной, а не примитивной. Однако такое заключение неправильно. Возьмем в качестве базисных векторы $\mathbf{a}_1'$, $\mathbf{a}_2'$. В этом базисе вся исходная решетка может быть представлена в виде одной примитивной решетки, т.е. исходная решетка тоже примитивная.

* Что такое примитивная решетка?
Сводится ли, вообще говоря, кристаллическая решетка к одной примитивной решетке?
Что такое приведенная примитивная решетка?
Совпадает ли симметрия решетки в целом с симметрией ее элементарной ячейки? Откуда это видно?

Это очевидно, если посмотреть на систему штриховых линий (рис. 107).

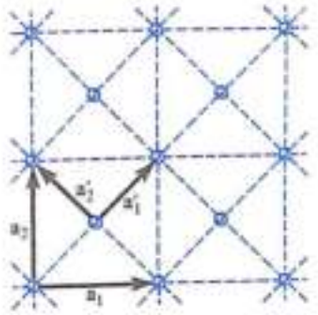
Трансляционная симметрия. Ввиду бесконечной протяженности решетка обладает кроме симметрий, характерных для твердых тел, трансляционной симметрией, т.е. способностью совмещаться с собой в результате поступательного перемещения.

Например, если примитивную решетку переместить вдоль одного из ребер элементарной ячейки на целое число основных периодов, то решетка совпадает или совместится с собой. Если сместить решетку на вектор $\mathbf{r}$, определенный в (43.1), то решетка опять совпадает с собой. Поэтому вектор $\mathbf{r}$ называется *вектором трансляции*. Пользуясь этой терминологией, можно сказать, что вся примитивная решетка может быть получена из любого узла, если его подвергнуть всевозможным трансляциям параллельно базисным векторам.

Пространственные группы. Элементы симметрии твердого тела образуют точечные группы симметрии. Если к ним добавить трансляционную симметрию, характерную для периодических бесконечных структур, то совокупность этих симметрий образует пространственную группу.

Поэтому можно, например, сказать, что кристаллические решетки характеризуются пространственными группами симметрий.

Элементы симметрии решетки. Прежде всего необходимо отметить, что симметрии решетки в целом отличаются от симметрий ее элементарной ячейки. Это очевидно из того, что элементарная ячейка выбирается неоднозначно, а различные элементарные ячейки могут иметь различную симметрию. Поэтому



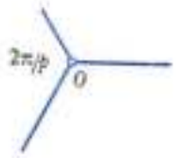
107

Определение примитивной решетки

под симметрией решетки понимается симметрия именно решетки, а не ее элементарной ячейки.

Ясно, что всякая примитивная решетка имеет центр симметрии, которым может быть любой узел примитивного параллелепипеда, середины его ребер и центры его граней. Плоскость симметрии также является элементом симметрии решеток. Что же касается осей и зеркально-поворотных осей симметрии, то они могут быть лишь осями 2, 3, 4 и 6-го порядков, а оси других порядков невозможны. Для доказательства заметим, что при вращении атомы решетки перемещаются в плоскостях, перпендикулярных оси вращения.

Рассмотрим атомы, лежащие в некоторой плоскости. Они создают плоскую кристаллическую решетку, узлы которой образуют систему правильных одинаковых многоугольников, переходящих при вращении друг в друга и, следовательно, плотно, без промежутков, покрывающих всю поверхность. Рассмотрим точку O (рис. 108), в которой сходятся ребра примыкающих в этой точке правильных многоугольников. Если p – число ребер, сходящихся в этой точке, то угол между ребрами равен



108

К определению возможного порядка поворотных и зеркально-поворотных осей в кристаллической решетке

$2\pi/p$. С другой стороны, угол между сторонами правильного n-угольника равен $\pi(n-2)/n$.

При заполнении плоскости правильными многоугольниками без промежутков эти углы равны

$$2\pi/p = \pi(n-2)/n. \qquad (43.3)$$

Отсюда следует, что

$$p = 2n/(n-2), \qquad (43.4)$$

причем числа p и n должны быть целыми. Решениями этого уравнения в целых числах p и n являются значения

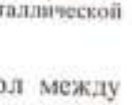
$$n = 3,\ n = 4,\ n = 6. \qquad (43.5)$$

Таким образом, поверхность без промежутков можно покрыть равносторонними треугольниками ($n = 3$):

квадратами ($n = 4$):



и правильными шестиугольниками ($n = 6$) (структура пчелиных сот):



Других правильных многоугольников, способных без промежутков покрыть поверхность, не существует.

К ним добавляется, очевидно, возможная ось $n = 2$, соответствующая отражению в плоскости, проходящей через ось, а также тривиальная ось $n = 1$, соответствующая углу поворота на 2π. Таким образом, у кристаллической решетки возможны оси вращения только 2, 3, 4 и 6-го порядков. Аналогично показывается, что и зеркально-поворотные оси могут быть только тех же порядков.

В результате получается, что число элементов пространственных групп симметрии у кристаллических решеток конечно, а следовательно, конечно и число возможных симметрий.

Кристаллические классы. Поскольку сложная кристаллическая решетка состоит из решеток Браве, то классифицировать кристаллы в первую очередь целесообразно по симметрии решеток Браве, причем под симметрией, как это было только что сказано, понимается точечная симметрия. Такая классификация была произведена Браве. Он показал, что хотя симметрия решетки не обязательно совпадает с симметрией любой примитивной ячейки, можно всегда найти такую примитивную ячейку, которая имеет те же элементы симметрии, что и решетка в целом. Это возможно для всех решеток, за исключением гексагональных, где примитивная ячейка не содержит всех элементов симметрии, которые имеются у решетки в целом. Наименьшая из примитивных ячеек, включающая в себя все элементы симметрии решетки, называется *ячейкой или параллелепипедом Браве*.

Имеется шесть типов примитивных параллелепипедов Браве и поэтому с учетом гексагональной решетки – всего семь типов решеток или семь типов кристаллических систем. Помещение в центрах граней или в центре объема параллелепипедов Браве новых атомов не изменяет симметрии решетки, но добавляет новые типы решеток. Поэтому всего существует 14 типов решеток Браве, распределенных по семи кристаллическим системам. Подробное описание этих решеток представлено в курсе кристаллографии, а мы здесь ограничимся лишь краткими замечаниями.

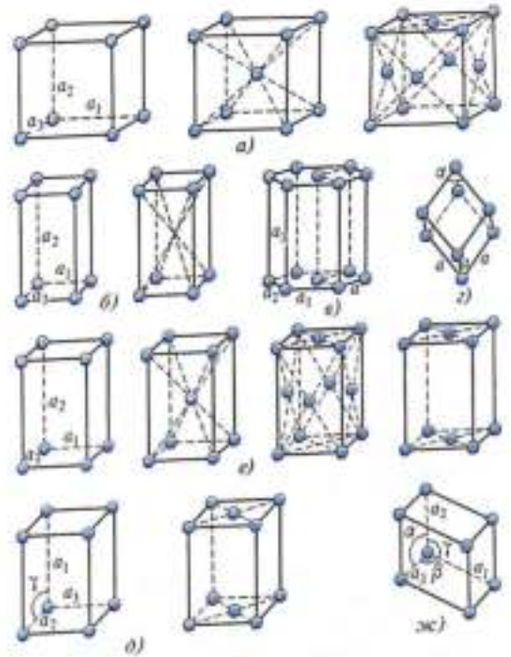
На рис. 109 изображены решетки, принадлежащие к семи кристаллическим системам. В каждой из систем, за исключением гексагональной, первым показан основной параллелепипед Браве, а затем указаны решетки, которые получаются центрированием объема и граней основного параллелепипеда. Эта операция не изменяет симметрии решетки, но, конечно, примитивные ячейки получаемой в результате этого решетки уже не совпадают с основным параллелепипедом Браве и имеют симметрии, отличные от симметрии решетки. Что касается гексагональной системы, то у нее элементарная ячейка, имеющая те же элементы симметрии, что и решетка, не является параллелепипедом. Элементарный параллелепипед в этом случае указан на рисунке вместе с элементарной ячейкой.

На рис. 110 даны обозначения осей и углов основного параллелепипеда Браве.

С использованием этих обозначений основные параллелепипеды Браве различных кристаллических систем характеризуются значениями величин, указанными в табл. 5.

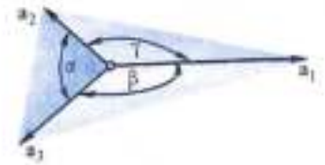
Симметрии сложных решеток. Так как сложная решетка слагается из примитивных, имеющих различные симметрии, то симметрия сложной решетки существенно отличается от симметрий слагающих ее примитивных решеток. Кроме того, для сложной решетки возможны дополнительные элементы симметрии, а именно: винтовая ось и плоскость зеркального скольжения.

Винтовой осью n-го порядка называется прямая, перемещение решетки вдоль которой с одновременным вра-



109

Кристаллические классы и типы решеток
Системы: *а* – кубическая, *б* – тетрагональная, *в* – гексагональная, *г* – ромбоэдрическая, *д* – ромбическая, *е* – моноклинная, *жс* – триклинная



110

Обозначение осей и углов основного параллелепипеда Браве

* Какие порядки осей вращения возможны у кристаллической решетки? Каким фигурам, покрывающим плоскость без промежутков, эти оси соответствуют?
Сколько типов кристаллических систем имеется? Сколько имеется типов примитивных параллелепипедов Браве?
Как обозначаются направления и плоскости в кристаллах?

Таблица 5. **Характеристики кристаллических систем**

Кристаллическая система	Соотношение ребер элементарной ячейки	Соотношение между углами в элементарной ячейке
Триклинная	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ромбическая	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Тетрагональная	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Кубическая	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Ромбоэдрическая	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma$, но $< 120^\circ$ и $\neq 90$
Гексагональная	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

шением на угол $2\pi/n$ приводит к ее совпадению с собой. Винтовые оси одного и того же порядка могут отличаться друг от друга направлением вращения, т.е. быть «левыми» или «правыми».

Плоскостью зеркального скольжения называется такая плоскость, при отражении в которой с одновременным смещением на определенное расстояние параллельно плоскости решетка совмещается сама с собой.

Таким образом, наряду с элементами точечной симметрии и трансляционной симметрией решетка обладает другими элементами симметрии – винтовыми осями и плоскостями зеркального скольжения. Совокупность всех элементов симметрии решетки называется ее *пространственной группой*. Как было показано Е. С. Федоровым, всего может существовать 230 различных пространственных групп. Эти группы называются группами Федорова или федоровскими группами. Не все они обнаружены у кристаллов, имеющихся в природе. Найдены пока кристаллы для 177 федоровских групп.

Кристаллографические системы координат. В качестве систем координат, в которых задается положение атомов решетки, берут прямолинейные системы координат, оси которых совпадают с ребрами параллелепипеда Браве, а начало находится в одном из узлов кристаллической решетки. В качестве единицы длины по каждой оси принимается длина соответствующего ребра параллелепипеда Браве. Поэтому координаты атомов выражаются целыми числами. Такие системы координат называются кристаллографическими. Выбор осей координат дается в табл. 5.

В кубических, тетрагональных и ромбических кристаллах системы координат являются прямоугольными, а в остальных – косоугольными.

В гексагональных кристаллах за оси X и Y параллелепипеда Браве принимаются стороны основания правильного шестиугольника (см. рис. 109), составляющие угол 120° друг с другом, а ось Z направлена перпендикулярно основанию. Выбор параллелепипеда Браве для моноклинных и триклинных кристаллов не однозначен. Условились, что в моноклинных кристаллах за ось Z берется та, которая образует прямой угол с двумя другими осями (см. табл. 5).

Обозначение атомных плоскостей. В кристалле можно провести бесконечное число плоскостей, в каждой из которых лежит бесконечное число атомов. Для того чтобы характеризовать семейство параллельных плоскостей, достаточно определить одну из них, причем без потери общности можно ограничиться примитивными решетками.

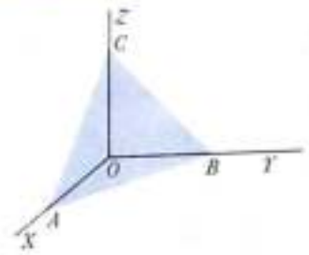
Уравнение любой плоскости в прямолинейных (но не обязательно прямоугольных!) координатах имеет вид

$$x/|OA| + y/|OB| + z/|OC| = 1, \qquad (43.6)$$

где $|OA|$, $|OB|$, $|OC|$ – длины отрезков (в осевых единицах), отсекаемых плоскостью на осях координат (рис. 111). Если в точке пересечения оси с плоскостью находится атом, то соответствующая величина OA, OB или OC целочисленна. Но, вообще говоря, атомная плоскость может пересекаться с осями координат также и в точках, в которых нет атома. В этом случае соответствующая величина $|OA|$, $|OB|$, $|OC|$ не будет целочисленной. Однако она всегда выражается рациональным числом (положительным или отрицательным). Чтобы в этом убедиться, достаточно заметить, что для атомов, находящихся в рассматриваемой плоскости, величины $|OA|$, $|OB|$, $|OC|$ в уравнении (43.6) являются целочисленными. Поэтому, взяв каких-то три конкретных атома в плоскостях, не лежащих на одной прямой, мы из (43.6) получим три линейных уравнения с целочисленными коэффициентами для определения трех неизвестных $(1/|OA|, 1/|OB|, 1/|OC|)$. Ясно, что решение этих уравнений дается рациональными числами, а следовательно, и величины $|OA|$, $|OB|$, $|OC|$ являются рациональными числами. Поэтому уравнение (43.6) может быть переписано в виде

$$hx + ky + lz = D, \qquad (43.7)$$

где h, k, l – целые числа, причем можно считать, что они не имеют общего множителя, поскольку в противном случае на этот общий множитель можно было бы сократить все члены



111

К определению миллеровских индексов плоскостей

уравнения. Целые числа h, k, l однозначно определяют положение плоскости. Они называются *миллеровскими индексами* и записываются в виде последовательности чисел, заключенной в скобки: (hkl). Если индекс отрицательный, то знак минус ставится над соответствующим числом, например $(\bar{h}kl)$.

Обозначение направлений. Направление, перпендикулярное плоскости, характеризуемой миллеровскими индексами (hkl), обозначается теми же числами, но заключенными в квадратные скобки: $[hkl]$.

44. Дефекты кристаллических решеток и механические свойства твердых тел

Обсуждаются различные типы дефектов кристаллической решетки и их влияние на свойства твердых тел. Описываются различные виды деформаций твердого тела и связь между характеризующими их параметрами. Обсуждаются пластическая деформация, текучесть, предел прочности. Рассматривается молекулярный механизм прочности.

Определение. *Дефектами кристаллической решетки* называются всякие отклонения от строгой периодичности, которой определяется решетка. Дефекты бывают *макроскопическими и микроскопическими*. К первым отно-



114
Внедрение

сятся всякого рода трещины, макроскопические пустоты и инородные макроскопические включения в кристаллическую решетку. Вторые обусловлены микроскопическими отклонениями от периодичности. Они бывают *точечными* и *линейными, или дислокациями.*

Точечные дефекты. Они бывают трех типов: 1) *вакансия*, когда в узле решетки отсутствует атом (рис. 112); 2) *замещение*, когда в узле решетки находится атом другого сорта (рис. 113); 3) *внедрение*, когда между узлами, где никаких атомов не должно быть, находится атом (рис. 114). Характерной особенностью точечных дефектов является то, что они нарушают лишь ближний порядок в кристаллах, не затрагивая дальнего порядка.

112
Вакансия

Дислокации. В противоположность точечным линейные дефекты нарушают дальний порядок. Дислокации нарушают правильное чередование атомных плоскостей. Они бывают *краевыми и винтовыми.*

Краевая дислокация сводится к появлению лишней атомной полуплоскости, как бы вдвинутой между атомными плоскостями кристалла (рис. 115).

113
Замещение

Винтовая дислокация образуется в результате скольжения двух атомных полуплоскостей на один период относительно друг друга начиная с некоторой линии. На рис. 116 показаны атомы решетки в плоскостях, претерпевших скольжение друг относительно друга. Пунктиром обозначена линия, разграничивающая полуплоскость, испытавшую скольжение, от полуплоскости без скольжения. Дислокации имеют большое значение для механических свойств твердых тел.

Деформации. Несмотря на громадное разнообразие возможных деформаций, все они могут быть сведены к двум элементарным деформациям: *однородному растяжению (сжатию) и сдвигу.*

Деформация растяжения (сжатия) характеризуется относительным удлинением деформируемого участка (рис. 117):

$$\varepsilon = (l_1 - l)/l = \Delta l/l. \qquad (44.1)$$

При $\varepsilon > 0$ имеет место удлинение, при $\varepsilon < 0$ – сжатие.

Деформация сдвига характеризуется *относительным сдвигом* (рис. 118, *а*):

$$\gamma = \operatorname{tg}\alpha. \qquad (44.2)$$

Одно из направлений сдвига считается положительным (по соглашению), а противоположное – отрицательным.

Произвольная деформация характеризуется тремя удлинениями по осям координат и тремя сдвигами параллельно трем координатным плоскостям, т.е. всего шестью величинами.

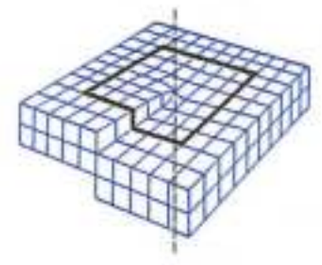
Все остальные деформации выражаются через эти две элементарные. Например, изгиб (рис. 119) является комбинацией неоднородного растяжения и сжатия. Штрихом на рисунке обозначена линия, вдоль которой нет никакой деформации. Кручение сводится к деформации неоднородного сдвига (рис. 120).

Тензор деформаций. Шесть величин, которые описывают произвольную деформацию, изменяются от точки к точке. Совокупность этих шести величин составляет тензор деформаций.

Чтобы найти выражение этого тензора, рассмотрим деформированное тело. В результате деформации точка тела с радиусом-вектором $\mathbf{r}$ перемещается в точку $\mathbf{r}'$, т.е. вектор смещения этой точки равен $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$, а компоненты смещения по осям координат равны $u_i = x_i' - x_i$, причем мы полагаем $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. Если между некоторыми двумя точками до деформирования расстояние было равно $dl = \sqrt{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}$, то после деформирования оно равно $dl' = [(dx_1 + du_1)^2 + (dx_2 + du_2)^2 + (dx_3 + du_3)^2]^{1/2}$. Для дальнейших преобразований удобно воспользоваться правилом суммирования по дважды повторяющимся индексам:



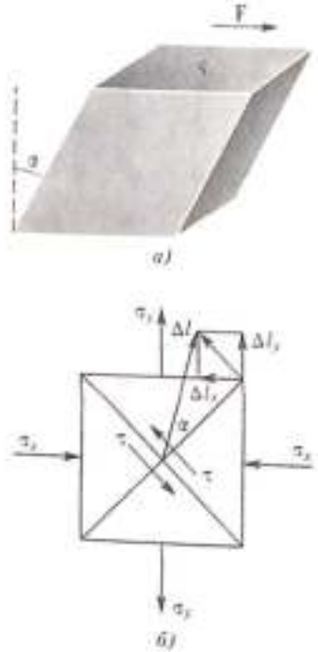
115
Краевая дислокация



116
Винтовая дислокация



117
Относительное удлинение



118

Относительный сдвиг (*а*); сдвиг как комбинация всестороннего сжатия и растяжения (*б*)



119

Изгиб как комбинация деформаций неоднородного сжатия и растяжения

$$dl'^2 = (dx_\alpha + du_\alpha)^2 = dx_\alpha^2 + 2dx_\alpha du_\alpha + du_\alpha^2 = dl^2 + 2dx_\alpha du_\alpha + du_\alpha^2. \quad (44.3)$$

Учитывая, что

$$du_\alpha = (\partial u_\alpha/\partial x_\beta)\,dx_\beta, \quad (44.4)$$

приводим равенство (44.3) к виду

$$dl'^2 = dl^2 + 2\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}dx_\beta dx_\alpha + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha}\frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\beta}dx_\beta dx_\alpha. \quad (44.5)$$

Поскольку по индексам α, β и γ в формуле (44.5) производится суммирование, они являются немыми индексами и могут быть заменены любыми другими. В частности, очевидно, что

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}dx_\beta dx_\alpha = \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}dx_\alpha dx_\beta, \quad (44.6)$$

поэтому формула (45.5) принимает вид

$$dl'^2 = dl^2 + 2u_{\alpha\beta}dx_\alpha dx_\beta, \quad (44.7)$$

где

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha}\frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\beta}\right) \quad (44.8)$$

– *тензор деформаций*. Он является симметричным ($u_{\alpha\beta} = u_{\beta\alpha}$) и поэтому содержит в себе лишь шесть различных величин.

Известно, что симметричный тензор может быть приведен к главным осям, когда он принимает диагональный вид. Очевидно, что такое приведение к главным осям можно выполнить и для тензора $u_{\alpha\beta}$. В этом случае отличными от нуля будут только диагональные элементы u_{11}, u_{22}, u_{33} и формула (44.7) записывается в виде

$$dl'^2 = (1 + 2u_{11})dx_1^2 + (1 + 2u_{22})dx_2^2 + (1 + 2u_{33})dx_3^2, \quad (44.9)$$

т.е. деформация сводится к деформации простого сжатия (или растяжения) по трем независимым взаимно перпендикулярным направлениям, совпадающим с главными осями. Например, длина dx_1 в направлении оси X становится равной $dx_1' = dx_1\sqrt{1 + 2u_{11}}$ и т.д. Направление главных осей при переходе от точки к точке изменяется, и поэтому при фиксированном направлении осей тензор, вообще говоря, является недиагональным и деформация не может быть представлена как совокупность независимых сжатий или растяжений по этим трем неизменным направлениям.

В большинстве практически важных случаев деформации являются малыми, т.е. $|u_{\alpha\beta}| \ll 1$. При этих условиях в выражении (44.8) можно пренебречь в скобках третьим членом по сравнению с первыми двумя как величиной второго порядка малости и считать, что

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}\right). \quad (44.10)$$

Относительное удлинение по главным осям на основании (44.9) равно

$$\varepsilon = \frac{dx_1\sqrt{1 + 2u_{11}} - dx_1}{dx_1} \approx u_{11}, \quad (44.11)$$

где $\sqrt{1 + 2u_{11}} \approx 1 + u_{11}$ при $|u_{11}| \ll 1$. Аналогично, относительные удлинения по другим осям равны

$$\varepsilon_2 \approx u_{22},\ \varepsilon_3 \approx u_{33}. \quad (44.12)$$

Некоторый объем $dV = dx_1dx_2dx_3$ после деформации равен

$$dV' = dx_1\sqrt{1 + 2u_{11}}\,dx_2\sqrt{1 + 2u_{22}}\,dx_3\sqrt{1 + 2u_{33}} = dx_1dx_2dx_3(1 + u_{11})(1 + u_{22})(1 + u_{33}) = dV(1 + u_{11} + u_{22} + u_{33}), \quad (44.13)$$

и поэтому относительное изменение объема



120

Кручение как деформация неоднородного сдвига

$$(dV' - dV)/dV = u_{11} + u_{22} + u_{33} = \sum_\alpha u_{\alpha\alpha}, \quad (44.14)$$

т.е. равно сумме диагональных элементов тензора деформаций.

Упругие напряжения. Как показывает эксперимент, относительное удлинение ε пропорционально силе и обратно пропорционально площади поперечного сечения, к которому приложена растягивающая или сжимающая сила (см. рис. 117):

$$\varepsilon = \frac{1}{E}\frac{F}{S}. \quad (44.15)$$

Здесь коэффициент пропорциональности записан в виде $1/E$ (E – *модуль Юнга*); сила F действует по нормали к поверхности S; $F/S = \sigma$ – нормальное напряжение. Тогда формула (45.15) может быть представлена в виде

$$\sigma = E\varepsilon \quad (44.16)$$

и дает значение нормального напряжения в зависимости от относительного удлинения. Знак σ определяется знаком ε. Аналогично (см. рис. 118), для деформации сдвига имеем

$$\gamma = E/(GS). \quad (44.17)$$

где G – *модуль сдвига*; F – тангенциальная сила, направленная по касательной к поверхности; $F/S = \tau$ – касательное напряжение. Тогда формула (44.17) записывается в виде

$$\tau = G\gamma. \tag{44.18}$$

Величина $1/G$ называется *коэффициентом сдвига*.

Коэффициент Пуассона. При одностороннем растяжении или сжатии наряду с длиной стержня изменяется также и его поперечное сечение: при растяжении – уменьшается, при сжатии – увеличивается. Относительное изменение поперечного размера определяется равенством

$$\varepsilon_\perp = \Delta l_\perp / l_\perp, \tag{44.19}$$

где $l_\perp$ и $\Delta l_\perp$ – некоторые линейные поперечные размеры стержня и его удлинение. Величина

$$\mu = -\frac{\varepsilon_\perp}{\varepsilon} = -\frac{(\Delta l_\perp / l_\perp)}{(\Delta l / l)} \tag{44.20}$$

называется *коэффициентом Пуассона*. Знак минус учитывает, что при растяжении поперечные размеры тела уменьшаются, а при сжатии – увеличиваются.

Коэффициент Пуассона характеризует изменение объема тела при одностороннем сжатии или растяжении.

Пусть имеется прямоугольный квадратный цилиндр объемом $V = l l_\perp^2$. При растяжении объем тела равен

$$V = l(1+\varepsilon) l_\perp^2 (1+\varepsilon_\perp)^2 = V(1 + \varepsilon + 2\varepsilon_\perp),$$

(44.21)

где отброшены члены, квадратичные по ε и $\varepsilon_\perp$, т.е. члены второго порядка малости. Из (44.21) следует, что

$$(V_1 - V)/V = \Delta V / V = \varepsilon + 2\varepsilon_\perp = \varepsilon(1 - 2\mu). \tag{44.22}$$

При растяжении объем тела увеличивается, при сжатии – уменьшается. Следовательно, ΔV и ε в (44.22) одинакового знака и поэтому

$$1 - 2\mu > 0, \quad \mu < {}^1/_2. \tag{44.23}$$

Таким образом, максимальный коэффициент Пуассона равен $\mu_{макс} = {}^1/_2$. В этом случае объем тела при одностороннем растяжении или сжатии не изменяется, так как изменение объема за счет растяжения или сжатия в одном направлении компенсируется изменением объема вследствие изменения линейных размеров в перпендикулярных направлениях. У большинства тел коэффициент Пуассона находится в пределах 0,30–0,40.

Деформация сдвига, очевидно, не сопровождается изменением объема.

Всестороннее растяжение или сжатие. Если твердое тело подвергается всестороннему сжатию, то относительное изменение $\Delta V/V$ объема пропорционально приложенному напряжению σ:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{K}\sigma, \tag{44.24}$$

где K – *модуль объемного сжатия*; $1/K = \varkappa$ – *сжимаемость*. В случае твердых тел требуются большие напряжения для того, чтобы вызвать сколько-нибудь существенное изменение объема, т.е. сжимаемости чрезвычайно малы (порядка 10^{-11} Па$^{-1}$).

Ясно, что всестороннее сжатие эквивалентно сжатию по трем осям координат. Однако при этом необходимо учесть, что относительное удлинение, например вдоль оси X, осуществляется как за счет действия напряжения вдоль оси X, так и из-за удлинений вдоль этой оси, происходящих в результате напряжений вдоль осей Y и Z в соответствии с формулой (44.20). Поэтому, обозначая относительное удлинение вдоль осей ε_x, ε_y, ε_z, находим:

$$\varepsilon_x = \sigma_x/E - \mu\varepsilon_y - \mu\varepsilon_z = [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)]/E,$$
$$\varepsilon_y = \sigma_y/E - \mu\varepsilon_z - \mu\varepsilon_x = [\sigma_y - \mu(\sigma_z + \sigma_x)]/E,$$
$$\varepsilon_z = \sigma_z/E - \mu\varepsilon_x - \mu\varepsilon_y = [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)]/E. \tag{44.25}$$

Для однородного всестороннего сжатия, когда $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma$, эти формулы упрощаются и принимают следующий вид:

$$\varepsilon_x = (1-2\mu)\sigma/E, \quad \varepsilon_y = (1-2\mu)\sigma/E,$$
$$\varepsilon_z = (1-2\mu)\sigma/E. \tag{44.26}$$

Таким образом,

при всестороннем сжатии или удлинении относительное удлинение в данном направлении отличается от удлинения при одностороннем сжатии или удлинении под действием одинакового напряжения.

Связь между модулем объемного сжатия и модулем Юнга. Относительное изменение объема при всестороннем сжатии и растяжении также отличается от одностороннего сжатия. Для прямоугольного параллелепипеда объемом $V = l_x l_y l_z$ при однородном всестороннем сжатии ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma$) имеем

$$\Delta \ln V = \Delta(\ln l_x + \ln l_y + \ln l_z) =$$
$$= \frac{\Delta l_x}{l_x} + \frac{\Delta l_y}{l_y} + \frac{\Delta l_z}{l_z} =$$
$$= \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{3(1-2\mu)}{E}\sigma. \tag{44.27}$$

Это означает, что модуль объемного сжатия K связан с модулем Юнга E соотношением

$$K = E/[3(1-2\mu)]. \tag{44.28}$$

Связь между модулем сдвига и модулем Юнга. При чистом сдвиге объем остается неизменным и поэтому должно соблюдаться соотношение

$$\Delta V/V = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0, \tag{44.29}$$

которое с помощью (44.25) приводится к виду

$$\Delta V/V = (1-2\mu)(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/E = 0. \tag{44.30}$$

Таким образом, чистый сдвиг осуществляется только при выполнении следующего соотношения между напряжениями в направлении осей координат:

$$\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 0. \tag{44.31}$$

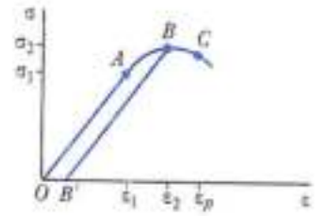
С помощью (44.31) соотношения (44.25) преобразуются:

$$\varepsilon_x = (1+\mu)\sigma_x/E, \quad \varepsilon_y = (1+\mu)\sigma_y/E,$$
$$\varepsilon_z = (1+\mu)\sigma_z/E. \tag{44.32}$$

Чтобы связать эти величины со сдвигом, рассмотрим, как он возникает в результате комбинации сжатий и растяжений. На рис. 118, *а* рассмотрен случай $\sigma_z = 0$, когда сдвиг происходит в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа. Из (44.31) имеем

$$\sigma_x = -\sigma_y. \tag{44.33}$$

Это означает, что если в направлении оси X происходит сжатие, то в направлении оси Y – растяжение, причем $|\Delta l_x| = |\Delta l_y|$, если рассматривать квадрат $l_x = l_y = l$ (рис. 118, *б*). Следовательно, сдвиг осуществляется параллельно диагонали квадрата. Очевидно, что



121

Связь деформаций и напряжений

Области упругой деформации (0, ε_1), пластической (ε_1, ε_2) и текучести ($\varepsilon > \varepsilon_2$). В последней области происходит разрушение материала

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l/\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{(\Delta l_x)^2 + (\Delta l_y)^2}}{l/\sqrt{2}} =$$

$$= \sqrt{2}\sqrt{\left(\frac{\Delta l_x}{l_x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l_y}{l_y}\right)^2} =$$

$$= \sqrt{2}\sqrt{\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2} = \sqrt{2}\frac{1+\mu}{E}\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}. \quad (44.34)$$

Равнодействующая нормальных напряжений σ_x и σ_y является касательным напряжением τ, действующим вдоль диагонали (рис. 118, *б*). Так как длина диагонали $L/\sqrt{2}l$, то для касательного напряжения сразу же получаем

$$\tau = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}/\sqrt{2} \quad (44.35)$$

и формула (45.34) принимает вид

$$\gamma = 2(1+\mu)\tau/E. \quad (44.36)$$

Сравнение (44.36) с (44.18) дает искомое соотношение между модулем сдвига и модулем Юнга

$$G = E/[2(1+\mu)]. \quad (44.37)$$

в которое входит также и коэффициент Пуассона. Поскольку коэффициент Пуассона μ порядка единицы, порядок G и E примерно одинаков.

Модули сдвига и Юнга для твердых материалов имеют порядок $10^{10} - 10^{11}$ Па. Например, для стали $E = 2{,}2 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0{,}8 \cdot 10^{11}$ Па; для меди $E = 1{,}2 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0{,}44 \cdot 10^{11}$ Па; для свинца $E = 1{,}6 \cdot 10^{10}$ Па, $G = 0{,}6 \cdot 10^{10}$ Па, т. е. примерно на порядок меньше, чем для стали.

Пластическая деформация. После устранения деформирующих напряжений размеры и форма тела полностью восстанавливаются, хотя, возможно, и с некоторым запаздыванием (время релаксации). Таким образом, *деформация является обратимой*. Деформация связана с напряжением линейной зависимостью (рис. 121; участок OA). Такие деформации называются *упругими*.

Максимальное напряжение σ_1, при котором деформации сохраняют упругий характер, называется *пределом упругости*.

При дальнейшем увеличении напряжения деформация растет более быстро, чем напряжение (участок AB). После устранения напряжения тело не восстанавливает прежней формы и размеров, у него наблюдается остаточная деформация (участок OB'). Таким образом, после упругой деформации имеется участок необратимой деформации. Такая деформация называется *пластической*.

Текучесть. На границе участка пластической деформации (точка B) может наступить такая ситуация, при которой деформация растет при постоянном напряжении (участок BC). Эта область называется *областью текучести*, а напряжение, при котором материал «течет», – *пределом текучести*. Область текучести может и не существовать. За областью текучести после точки C или, если нет области текучести, после точки B поведение кривой может быть самым разнообразным. Однако во всех случаях при определенном напряжении наступает предел, после которого материал разрушается.

Предел прочности. Напряжение, при котором наступает разрушение, называется *пределом прочности*.

Вещества, у которых пределы упругости и прочности близки друг к другу и область текучести практически отсутствует, называются *хрупкими*. У них разрушение наступает практически сразу же после предела упругости (например, у чугуна и закаленной стали).

Если материал, испытавший пластическую деформацию, снова подвергнуть деформации, то его деформация является упругой, причем предел упругости обычно выше, чем в предшествующей деформации (участок AB). Пределом упругости может быть даже σ_2, т. е. верхний предел прежней области пластической деформации. Можно сказать, что пластическая деформация сделала материал более прочным. Существуют и другие способы упрочнения материала, в частности температурная закалка и упрочнение с помощью посторонних примесей, т. е. создание сплавов. Закалка состоит в быстром охлаждении нагретого до высокой температуры металла при погружении в воду или масло.

Молекулярный механизм прочности. Ясно, что деформации вызывают изменение взаимного расположения атомов решетки и расстояний между ними.

Возникающие при этом напряжения по своей физической природе являются проявлением сил межмолекулярного взаимодействия. Как показывают экспериментальные исследования и теоретические расчеты, предел упругости реальных кристаллов меньше, чем идеальных.

Отсюда делается вывод о чрезвычайно большой роли дефектов кристаллической решетки в вопросах ее прочности. Решающая роль при этом принадлежит дислокациям. При деформациях дислокации движутся и прочность материала обусловливается в основном степенью легкости, с какой могут двигаться дислокации. Факторы, затрудняющие движение дислокации, делают материал более прочным. В частности, упрочнение материала в результате пластической деформации объясняется тем, что при этом увеличивается число дислокаций, в результате чего их подвижность уменьшается, а это приводит к упрочнению материала.

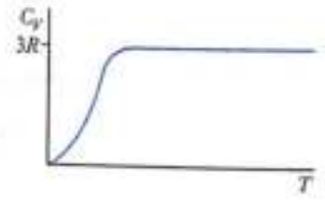
Примеси также обычно затрудняют движение дислокаций, т. е. приводят к упрочнению материала.

Однако прочность материала может быть во много раз повышена, если ликвидировать дефекты кристаллической решетки. В этом случае, в частности, в кристаллической решетке не будет и дислокаций и нечему будет двигаться. Такое повышение прочности материалов с идеальной кристаллической решеткой доказано экспериментально. Однако производство материалов с бездефектной кристаллической решеткой является очень трудоемким.

45. Теплоемкость твердых тел

Излагаются теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая и условия их применимости. Дается вывод формулы теплоемкости на основе представления о фононах.

Классическая теория. Моделью является кристаллическое твердое тело, атомы которого колеблются около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Каждый атом может независимо колебаться в трех



122

Зависимость теплоемкости неметаллических твердых тел от температуры

взаимно перпендикулярных направлениях, являясь относительно этого направления линейным осциллятором. В соответствии с законом о равнораспределении энергии по степеням свободы каждый осциллятор обладает энергией колебания kT, которая состоит из кинетической $kT/2$ и потенциальной $kT/2$ энергий.

Таким образом, тело, состоящее из n атомов, вследствие теплового движения обладает энергией

$$U = 3nkT, \tag{45.1}$$

а теплоемкость этого тела равна

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = 3nk, \tag{45.2}$$

т. е. теплоемкость твердого тела является постоянной. Если взять моль молекул вещества, то n является постоянной Авогадро N_A, $nk = R$ – молярная газовая постоянная. Формула (45.2) показывает, что молярная теплоемкость равна $3R$ и не зависит от температуры. Это *закон Дюлонга и Пти*.

Теплоемкость при низкой температуре по классической теории. Так же как и в случае газов (см. § 22), опыты по измерению теплоемкости при низкой температуре показали, что она зависит от температуры.

При приближении температуры к 0 К теплоемкость стремится к нулю по степенно́му закону $C_V \sim T^3$.

Полученная в экспериментах зависимость теплоемкости от температуры изображена на рис. 122. Заметим, что такая зависимость теплоемкости от температуры наблюдается лишь у неметаллических твердых тел, у которых единственной энергией, связанной с тепловым движением, является энергия колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. У металлических тел имеются свободные электроны, которые также участвуют в тепловом движении и дают вклад в теплоемкость. Однако этот вклад невелик, поскольку в тепловом движении участвует лишь небольшая доля электронов, энергии которых лежат вблизи энергии поверхности Ферми.

Лишь при низкой температуре, когда основная теплоемкость сильно уменьшается, электронная теплоемкость становится главной.

Модель Эйнштейна. Чтобы объяснить поведение теплоемкости в зависимости от температуры, А. Эйнштейн в 1907 г. предложил воспользоваться соображениями о дискретном характере энергий, которыми могут обладать осцилляторы, образующие твердое тело, подобно тому, как это было сделано ранее М. Планком для вывода формулы излучения абсолютно черного тела.

Пусть элементарная порция энергии, которой может обладать линейный осциллятор, равна E. Эту энергию можно считать связанной с некоторой частотой колебаний осциллятора таким же соотношением, каким энергия фотона связана с его частотой:

$$E = \hbar\omega. \tag{45.3}$$

Вообще говоря, ниоткуда не следует, что минимальная энергия осциллятора равна нулю. Обозначим ее E_0. Для расчета теплоемкости ее точное значение не играет роли. Поэтому возможные энергии, которыми может обладать осциллятор, представляются в виде

$$E_n = E_0 + nE \ (n = 0, 1, 2, \ldots). \tag{45.3}$$

Естественно предположить, что вероятность состояния осциллятора с энергией задается формулой Больцмана. Поэтому можно написать

$$\mathscr{P}_n = A \exp[-E_n/(kT)] = A \exp[-(E_0 + nE)/(kT)], \tag{45.5}$$

где A – нормированная постоянная, определяемая условием нормировки вероятности:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mathscr{P}_n = \exp[-E_0/(kT)]\, A \times \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)] = 1. \tag{45.6}$$

Теперь можно вычислить среднюю энергию осциллятора:

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \mathscr{P}_n = E_0 + \frac{E \sum_{n=0}^{\infty} n \exp[-nE/(kT)]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nE/(kT)]}. \tag{45.7}$$

По формуле для геометрической прогрессии,

$$\sum \exp[-nE/(kT)] = \{1 - \exp[-E/(kT)]\}^{-1}. \tag{45.8}$$

Дифференцируя обе части этого равенства по E, получаем

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \exp[-nE/(kT)] = \exp[-E/(kT)]\{1 - \exp[-E/(kT)]\}^{-2}. \tag{45.9}$$

Следовательно, выражение (45.7) принимает вид

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{E}{\exp[E/(kT)] - 1}. \tag{45.10}$$

Отсюда для энергии колебаний одного моля осцилляторов получаем

$$U = 3N_A\langle E \rangle = 3N_A E_0 + \frac{3N_A E}{\exp[E/(kT)] - 1}. \tag{45.11}$$

Тогда теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N_A k \left(\frac{E}{KT}\right)^2 \times \times \exp[E/(kT)]/\{\exp[E/(kT)] - 1\}^2. \tag{45.12а}$$

Это *формула Эйнштейна для теплоемкости*. В качественном смысле поведение теплоемкости в зависимости от температуры по этой формуле согласуется с экспериментами, результаты которых представлены на рис. 122. Действительно, из формулы (45.12а) видно, что при достаточно большой температуре $(T \to \infty)$ $C_V \to 3R$, а при $T \to 0$ К получаем

$$C_V \to 3R[E/(kT)]^2 \exp[-E/(kT)] \to 0.$$

Температура Эйнштейна. «Элементарная порция энергии» E зависит от свойств вещества твердого тела, причем с увеличением «жесткости» вещества эта величина возрастает, поскольку увеличивается частота ω колебаний в формуле (45.3). Эту энергию принято характеризовать посредством *температуры Эйнштейна*, определяемой соотношением

$$k\Theta_Э = E. \tag{45.12б}$$

Формула (45.12а) может быть переписана:

$$C_V = \frac{3R(\Theta_Э/T)^2 \exp(\Theta_Э/T)}{[\exp(\Theta_Э/T)-1]^2}. \qquad (45.12в)$$

Недостаточность теории Эйнштейна. Однако в количественном отношении формула (45.12а) не согласуется с экспериментом, потому что она предсказывает экспоненциальное уменьшение теплоемкости $C_N \sim \sim \exp[-E/(kT)]$ при приближении к 0 К, а эксперимент дает лишь степенное уменьшение $C_V \sim T^3$.

Таким образом,
модель Эйнштейна для расчета теплоемкости непригодна и должна быть заменена другой.

Наряду с указанным выше количественным несогласием результатов этой теории с экспериментом следует отметить ее другой недостаток, имеющий принципиальный характер. Считается, что твердое тело есть совокупность независимых линейных осцилляторов, энергии которых задаются формулой (45.4), т.е. движения атомов в твердом теле считаются столь же независимыми друг от друга, как движения атомов и молекул в газах. Но это заведомо неправильно, поскольку само удержание атомов около некоторых положений равновесия есть результат взаимодействия атомов между собой. Поэтому
в твердом теле нельзя рассматривать атомы как независимые, необходимо принять во внимание их коллективные взаимодействия. Именно учет этого взаимодействия атомов приводит к теории теплоемкости, согласующейся с экспериментом.

Элементарные возбуждения. Система атомов, составляющих твердое тело, при 0 К находится в основном состоянии с минимальной энергией. Чтобы проанализировать теплоемкость вблизи 0 К, необходимо найти те энергии, которые может иметь система атомов вблизи 0 К. Предположим, что некоторый атом в результате сообщения ему энергии извне движется из положения равновесия в некотором направлении. Сила, стремящаяся вернуться в положение равновесия, есть просто сила отталкивания со стороны других атомов решетки. Поэтому, выходя из положения равновесия, атом действует с определенными силами на соседние атомы, которые, в свою очередь, должны покинуть свои положения равновесия, в результате чего движение приобретает коллективный характер.

Такое коллективное движение атомов, когда смещение одного атома передается соседнему, затем следующему соседнему и т.д., есть не что иное, как звуковая волна в твердом теле. Таким образом, элементарными возбуждениями являются звуковые колебания.

Нормальные моды. С учетом только что описанного взаимодействия система атомов должна рассматриваться как совокупность связанных осцилляторов. В этом случае любое движение системы атомов может быть представлено как суперпозиция нормальных колебаний или нормальных мод системы. Каждая из нормальных мод кроме прочего характеризуется своей частотой, а энергия этой моды задается формулой (45.3), т.е. мода частоты ω_i имеет энергию

$$E_i = \hbar\omega_i, \qquad (45.13)$$

где постоянная для всех мод энергия E_0 отброшена. В данном твердом теле могут быть возбуждены одно-два колебания (и больше) данной моды. Если возбуждено n колебаний данной моды, то полная энергия этих n колебаний, очевидно, равна

$$E_{in} = n\hbar\omega_i. \qquad (45.14)$$

Вероятность того, что с данной модой связана полная энергия E_{in}, считается подчиняющейся распределению Больцмана и, следовательно,

$$\mathscr{P}_{in} = A\exp[-E_{in}/(kT)] = \\ = A\exp[-n\hbar\omega_i/(kT)], \qquad (45.15)$$

где A – нормировочный множитель. Эта формула аналогична (45.5). С ее помощью можно вычислить среднюю энергию, приходящуюся на рассматриваемую моду, а разделив эту энергию на энергию одного колебания моды, можно сразу же получить среднее число $\langle n_i\rangle$ колебаний данной моды, которые возбуждены. Вычисления совершенно аналогичны в математическом смысле тем, которые привели от формулы (45.5) к формуле (45.10), и дают следующий результат:

$$\langle n_i\rangle = \frac{\langle E_{in}\rangle}{\hbar\omega_i} = \frac{1}{\hbar\omega_i}\sum n\hbar\omega_i\mathscr{P}_{in} = \\ = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_i/(kT)]-1}. \qquad (45.16)$$

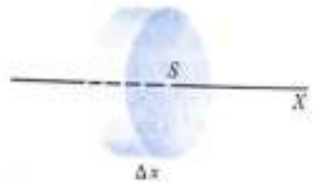
Теперь вопрос вычисления полной энергии возбуждения свелся к нахождению частот нормальных мод и их числа.

Фононы. Выражение (45.13) для энергии, связанной с модой колебаний частоты ω_i, по аналогии с соответствующей формулой для энергии фотонов, наводит на мысль рассматривать такую моду как квазичастицу. Это представление было, в сущности, уже использовано, когда в (45.15) формула Больцмана была применена для определения средней энергии в моде. Такая квазичастица, связанная с модами звуковых колебаний, называется *фононом*. Введение понятия фононов является плодотворным приемом, значительно облегчающим рассуждения. Оно также весьма эффективно с чисто математической точки зрения, так как формальные математические приемы вычисления различных величин, связанных с фононами, аналогичны соответствующим вычислениям, относящимся к фотонам. Эта аналогия обусловливается тем, что в обоих случаях мы имеем математически одинаковые волновые процессы. Однако физическая сущность этих процессов совершенно различна. Поэтому
из факта существования фотонов как частиц, которые обладают соответствующей энергией, обнаруживаемой экспериментально, и могут существовать изолированно, отнюдь не следует, что и фононы являются частицами с аналогичными свойствами.

В современной физике имеется большое число других аналогичных квазичастиц, являющихся нормальными модами соответствующих возбуждений (*магноны, поляритоны, экситоны* и т.д.). Сказанное выше о фононах справедливо также и относительно этих квазичастиц.

Модель Дебая. В твердом теле возможно распространение продольных и поперечных волн с различными скоростями. Поперечные волны могут иметь два различных направления поляризации. Таким образом,
можно говорить просто о длинноволновых модах звуковых волн с тремя

** Движение совокупности связанных между собой осцилляторов описывается посредством учета нормальных мод колебаний системы в целом. Носителем энергии при этом является не отдельный осциллятор, а нормальная мода колебаний системы в целом, которая рассматривается как квазичастица, называемая фононом.



123

К выводу волнового уравнения

различными поляризациями, каждая из которых, вообще говоря, различна и может зависеть от направления распространения волны.

Однако для упрощения будем рассматривать случай изотропного твердого тела. Вычисление числа мод для каждой поляризации совершенно одинаково. Теория теплоемкости Дебая основывается на расчете числа мод звуковых колебаний твердого тела. К сказанному выше следует лишь добавить, что речь идет о достаточно длинноволновых модах, поскольку возбуждения вблизи температуры 0 К и частоты колебаний должны соответствовать достаточно малым энергиям, т.е. быть малыми.

Дисперсионное соотношение. Прежде всего выведем волновое уравнение, например, для продольных волн, распространяющихся вдоль оси X (рис. 123). Пусть имеется тонкий цилиндр, площадь основания которого S и высота Δx. Обозначим: $\rho(x, t)$ – плотность вещества, а $p(x, t)$ – давление, которое в нем возникает в результате изменения плотности; $u(x, t)$ – скорость колебаний частиц вещества вдоль оси X. Эта скорость не является скоростью распространения волны, а во много сотен раз меньше ее.

Напишем закон сохранения массы в объеме: изменение массы в объеме, отнесенное ко времени, т.е. $\partial(\rho S\Delta x)/\partial t$, равно разности масс, вошедших в объем и вышедших из него:

$$\frac{\partial(\rho S\Delta x)}{\partial t} = S\rho(x, t)u(x, t) - S\rho(x + \Delta x, t)u(x + \Delta x, t) = -S\Delta x\frac{\partial(\rho u)}{\partial x}, \quad (45.17)$$

где последняя величина разложена в ряд Тейлора и сохранен лишь первый член, линейный по Δx. Остальные члены можно отбросить, поскольку дальше Δx принимается за бесконечно малую величину. После сокращения обеих частей (45.17) на $S\Delta x$ получаем уравнение

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0, \quad (45.18)$$

называемое *уравнением непрерывности*.

Сила, которая действует на массу в рассматриваемом объеме, обусловливается разностью давлений p на разные стенки цилиндра. Следовательно, уравнение Ньютона имеет вид

$$\rho S\Delta x\partial u/dt = Sp(x, t) - Sp(x + \Delta x, t) = -S\Delta x\partial p/\partial x \quad (45.19)$$

или

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \quad (45.20)$$

Изменения плотности и давления в среде можно считать малыми:

$$\rho = \rho_0 + \rho', \quad p = p_0 + p', \quad (45.21)$$

где ρ_0 и p_0 – постоянные плотность и давление в среде при отсутствии волны; ρ' и p' – изменения плотности и давления, связанные с волной. Обе эти величины являются малыми. Все дальнейшие вычисления проводятся с сохранением величин первого порядка малости по ρ' и p'.

Подставляя (45.21) в уравнения (45.18) и (45.20) и сохраняя лишь линейные по ρ' и p' члены, получаем

$$\frac{\partial p'}{\partial t} + \rho_0\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \rho_0\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p'}{\partial x} = 0. \quad (45.22)$$

Этих двух уравнений недостаточно для определения трех неизвестных величин ρ', p' и u. Необходимо иметь еще одно уравнение, содержащее эти величины. Им является уравнение состояния, связывающее давление и плотность:

$$p = p(\rho). \quad (45.23)$$

Соотношения (45.21) с учетом (45.23) имеют вид

$$p_0 + p' = p(\rho_0) + \rho'\frac{\partial p(\rho_0)}{\partial\rho}, \quad (45.24)$$

т.е.

$$p' = \rho'\frac{\partial p}{\partial\rho} = \rho' v^2, \quad (45.25)$$

где

$$\partial p/\partial\rho = v^2. \quad (45.26)$$

Как будет видно из дальнейшего, v является скоростью распространения волн. С помощью (45.25) можно исключить p' из уравнений (45.22), в результате чего они принимают такой вид:

$$\frac{\partial\rho'}{\partial t} + \rho_0\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad \rho_0\frac{\partial u}{\partial t} + v^2\frac{\partial\rho'}{\partial x} = 0. \quad (45.27)$$

Продифференцировав первое из уравнений (45.27) по t, а второе – по x и вычитая первое уравнение из второго, находим

$$\frac{\partial^2\rho'}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\rho'}{\partial t^2} = 0. \quad (45.28)$$

Аналогично, дифференцируя первое из уравнений (45.27) по x, а второе – по t и вычитая почленно одно из другого, имеем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0. \quad (45.29)$$

Уравнения (45.28) и (45.29) описывают волну, распространяющуюся вдоль оси X со скоростью v. Это непосредственно видно из того, что любая функция $f(t - x/v)$ является решением этого уравнения. Поэтому фронт волны задается условием

$$t - x/v = \text{const}, \quad (45.30)$$

из которого следует, что

$$dx/dt = v, \quad (45.31)$$

т.е. является действительно скоростью распространения фронта волны.

Решение уравнений (45.28) и (45.29) будем искать в следующем виде:

$$\rho' = \rho_0'\exp[i(\omega t - kx)], \quad u = u_0\exp[i(\omega t - kx)]. \quad (45.32)$$

Подставляя (45.32) в (45.27), получаем алгебраические уравнения для определения ρ_0 и u_0:

$$-i\omega\rho_0' + ik\rho_0 u_0 = 0, \quad ikv^2\rho_0 - i\omega\rho_0 u_0 = 0. \quad (45.33)$$

Для того чтобы эта однородная система имела нетривиальные (ненулевые) решения для ρ_0 и u_0, необходимо, чтобы определитель, состав-

** **Фононы и другие квазичастицы, являющиеся нормальными модами соответствующих возбуждений (магноны, поляритоны, экситоны и т.д.), не являются частицами в том же смысле, в каком являются частицами фотоны, хотя математические схемы описания их поведения могут иметь много общего.**

ленный из коэффициентов уравнения, был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} i\omega & ik\rho_0 \\ ikv^2 & -i\omega\rho_0 \end{vmatrix} = \omega^2\rho_0 - k^2v^2\rho_0 = 0, \tag{45.34}$$

откуда

$$\omega = \pm vk. \tag{45.35}$$

Соотношение (45.35) выражает связь, существующую между частотой волны $\omega = 2\pi/T$ и волновым числом $k = 2\pi/\lambda$, где T и λ – период колебаний и длина волны. Это соотношение называется *дисперсионным*. В данном случае оно имеет простой вид. Однако в других случаях оно может быть более сложным. Это соотношение позволяет определить частоты колебаний, а следовательно, и энергии соответствующих мод, если известны волновые числа.

Определение числа мод. В теле конечного размера возникают стоячие волны. Границы тела свободно колеблются, на них никакие напряжения не возникают. Возьмем тело в виде куба объемом L^3 и поместим начало координат в одну из вершин. Рассмотрим плоские стоячие волны по оси X. Обозначим ξ отклонение колеблющейся точки от положения равновесия. Поскольку поверхность куба свободна, на ней при колебаниях не возникают никакие напряжения, т. е. граничное условие имеет вид

$$\left.\frac{\partial\xi}{\partial x}\right|_{\substack{x=0\\x=L}} = 0. \tag{45.36}$$

* В чем состоит недостаток принципиального характера модели для теплоемкости твердого тела, предложенной Эйнштейном? Почему наличие электронной теплоемкости в металлах проявляется лишь при близких к 0 К температурах? Что такое фонон? Какие другие элементарные возбуждения вы знаете?

Решение уравнения (45.29), удовлетворяющее условиям (45.36), имеет вид

$$\xi = \exp(i\omega t)(A\sin kx + B\cos kx). \tag{45.37}$$

где ω и k связаны равенством (45.35). Для того чтобы удовлетворить (45.36), надо в (45.37) положить $A = 0$, а на k наложить условие

$$kL = n\pi \quad (n = 1, 2, \ldots).$$

Оно определяет дискретный набор волновых чисел, при которых возможно существование стоячих волн. Аналогичные формулы находятся и для других осей координат. Следовательно, получаем следующие наборы волновых чисел, каждому из которых соответствует стоячая волна, составляющая моду колебаний:

$$\begin{aligned} k_x &= \pi n_x/L \quad (n_x = 1, 2, \ldots),\\ k_y &= \pi n_y/L \quad (n_y = 1, 2, \ldots),\\ k_z &= \pi n_z/L \quad (n_z = 1, 2, \ldots). \end{aligned} \tag{45.38}$$

Числа n_x, n_y, n_z пробегают все возможные значения независимо. Подсчет числа мод сводится к определению числа различных троек чисел (n_x, n_y, n_z) или, другими словами, к подсчету числа точек, декартовы координаты которых равны (n_x, n_y, n_z).

Число этих точек в объеме с длинами сторон Δn_x, Δn_y и Δn_z равно $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$. Следовательно, число мод, соответствующее этим числам,

$$\begin{aligned} dN &= \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \\ &= (L^3/\pi^3)\,dk_x\,dk_y\,dk_z, \end{aligned} \tag{45.39}$$

где $\Delta n_x = (L/\pi)\,dk_x$ и т. д., как это непосредственно следует из (45.38). В правой части (45.39) написаны дифференциалы dk_x, dk_y, dk_z, потому что L много больше длины волн.

Для подсчета dN удобнее перейти к сферическим координатам (рис. 124), принимая во внимание, что k_x, k_y, k_z имеют лишь положительное значение. Это означает, что в (45.39) надо положить $dk_x\,dk_y\,dk_z = (4\pi/8)k^2\,dk$. В результате для числа мод в интервале волновых чисел от k до $k + dk$ из (45.39) получаем

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3}k^2\,dk, \tag{45.40}$$

где множитель 4π сохранен без сокращения на $(2\pi)^3$ в знаменателе для того, чтобы подчеркнуть произведенный переход к сферическим координатам. Далее воспользуемся соотношением (45.35), из которого следует, что

$$k^2\,dk = (1/v^3)\omega^2 d\omega \tag{45.41}$$

и, следовательно, число мод с частотой колебаний между ω и $\omega + d\omega$

$$dN = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3}\omega^2 d\omega. \tag{45.42}$$

Концентрация мод. Число мод, отнесенное к интервалу частот, называется концентрацией мод:

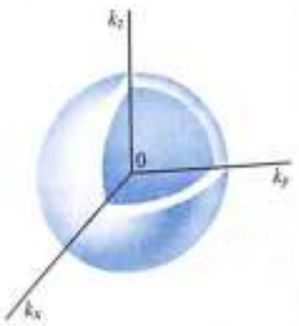
$$\rho(\omega) = dN/d\omega. \tag{45.43}$$

Поэтому из (45.42) следует, что

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3}\omega^2. \tag{45.44}$$

Аналогичные расчеты можно провести для каждой из поперечных мод. В изотропном случае скорости обеих поперечных мод одинаковы. Обозначив скорости продольной и поперечной мод соответственно $v_{пр}$ и $v_{пп}$ и приняв во внимание, что концентрация всех мод равна сумме концентраций отдельных мод, напишем

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3}\left(\frac{1}{v_{пр}^3} + \frac{2}{v_{пп}^3}\right)\omega^2. \tag{45.45}$$



124

Пространство волновых чисел

Чтобы не усложнять обозначений в (45.45), полная концентрация мод показана той же буквой, какой раньше в (45.44) была обозначена концентрация мод одной из поляризаций.

Отметим, что по самому смыслу предшествующих расчетов формула (45.45) не может быть справедливой для очень коротких длин волн, поскольку мы пренебрегли атомной структурой твердого тела и проводили расчет так, как если бы оно состояло из непрерывно распределенной по его объему массы. Для волн, длина которых существенно превосходит среднее расстояние между атомами, а смещения атомов из положения равновесия не очень велики, формула (45.45) является справедливой. Именно этот случай и интересен для рассмотрения теплоемкости при низкой температуре.

С другой стороны, поскольку температура и kT очень малы, выражение (45.45) справедливо вплоть до частот, для которых $\hbar\omega \gg kT$. В этой области $\exp[\hbar\omega/(kT)]$, входящая в знаменатель выражения (45.16), велика и, следовательно, среднее число мод с очень большими частотами экспоненциально мало. Это означает, что вклад от них в общую энергию очень

мал. Поэтому, несмотря на то что выражение (45.45) для больших частот не справедливо, им можно пользоваться до сколь угодно больших частот, поскольку экспоненциальный член обратит в нуль вклад от этих частот в вычисляемые величины.

Теплоемкость при низкой температуре. Полная энергия всех мод колебаний, связанная с тепловой энергией, равна

$$U = \int_0^\infty \langle n(\omega)\rangle\, \rho(\omega)\, \hbar\omega \mathrm{d}\omega =$$

$$= \frac{4\pi L^3 \hbar}{(2\pi)^3}\left(\frac{1}{v_{\text{пр}}^3} + \frac{2}{v_{\text{пп}}^3}\right) \times$$

$$\times \int_0^\infty \frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1} =$$

$$= \frac{4\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{1}{v_{\text{пр}}^3} + \frac{2}{v_{\text{пп}}^3}\right)(kT)^4 \int_0^\infty \frac{\xi^3 \mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^\xi - 1}. \tag{45.46}$$

Входящий в это выражение интеграл может быть вычислен методами функций комплексного переменного. Он равен

$$\int_0^\infty \frac{\xi^3 \mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Формула (45.46) позволяет вычислить теплоемкость:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim T^3. \tag{45.47}$$

Такая зависимость теплоемкости от температуры вблизи температуры 0 К согласуется с данными эксперимента.

Температура Дебая. Строго говоря, все проведенные расчеты, в частности вывод дисперсионного соотношения, справедливы только для волн с достаточно большой длиной волны. Поэтому полученная на основе дисперсионного соотношения формула (45.45) также справедлива лишь для таких же волн, т.е. для не слишком больших частот. Однако из замечаний о вкладе в теплоемкость волн с короткой длиной волны, сказанных в связи с формулой (45.45), следует, что мы не сделаем большой ошибки, если применим эту формулу также и для больших частот, вплоть до максимальной частоты $\omega_{\text{макс}}$, определенной таким образом, чтобы полное число мод при этом было равно фактически имеющемуся числу мод $3N_A$. Поэтому

$$3N_{\text{A}} = \int_0^{\omega_{\text{макс}}} \rho(\omega)\, \mathrm{d}\omega. \tag{45.48}$$

Максимальная частота $\omega_{\text{макс}}$ зависит от упругих свойств материала. Вообще говоря, частота $\omega_{\text{макс}}$ может быть различной для различных направлений поляризации. Однако для упрощения формулы в (45.48) взята некоторая средняя максимальная частота. Подставив (45.48) в (45.48) и проинтегрировав полученное выражение, получим

$$\omega_{\text{макс}} = 2\pi\langle v\rangle \left(\frac{3N_{\text{A}}}{-\pi L^3}\right)^{1/3}, \tag{45.49}$$

где $\langle v\rangle$ – средняя скорость звука, определяемая соотношением

$$1/v_{\text{пр}}^3 + 2/v_{\text{пп}}^3 = 3/(\langle v\rangle)^3. \tag{45.50}$$

Максимальную частоту, определенную в соответствии с условием (46.48), принято выражать через *температуру Дебая* Θ_{D}, получаемую из соотношения

$$k = \Theta_{\text{D}} = \hbar\omega_{\text{макс}}. \tag{45.51}$$

Обычно температура Дебая лежит в пределах от 100 до 1000 К. Например, для меди она равна примерно 340 К, а для алмаза – около 2000 К.

Теплоемкость при произвольной температуре. При вычислении энергии U в (45.46) не учитывалось наличие максимальной частоты $\omega_{\text{макс}}$, определяемой формулой (45.48). Если это учесть, то интеграл необходимо ограничить частотой $\omega_{\text{макс}}$. Тогда

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3 (\langle v\rangle)^3} \int_0^{\omega_{\text{макс}}} \frac{\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\exp[\hbar\omega/(kT)] - 1}, \tag{45.52}$$

где $\langle v\rangle$ определяется соотношением (45.50). Переходя при интегрировании к безразмерной переменной

$$\xi = \hbar\omega/(kT) \tag{45.53}$$

и принимая во внимание (45.49) и (45.51), получаем

$$U = 9N_{\text{A}}kT\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)^3 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{\xi^3 \mathrm{d}\xi}{\exp\xi - 1}. \tag{45.54}$$

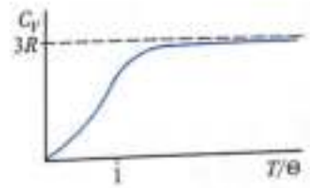
Теплоемкость C_V находим дифференцированием (45.54) по T. При $T \ll \Theta_{\text{D}}$ верхний предел интегрирования может быть распространен до ∞, тогда получаем (45.47).

При $T \gg \Theta_{\text{D}}$ верхний предел интегрирования близок к нулю; следовательно, ξ в подынтегральном выражении очень малая величина и можно считать, что $\xi \approx 1 + \xi$. Поэтому формула (45.54) принимает вид

$$U = 9N_{\text{A}}kT\left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}}\right)^3 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{\xi^3 \mathrm{d}\xi}{\xi} =$$

$$= 3N_{\text{A}}kT = 3RT. \tag{45.55}$$

* Как температура Дебая связана со средней скоростью звука в веществе? Откуда следует, что кривая теплоемкости как функция отношения температуры к температуре Дебая является универсальной?



125

Универсальная кривая теплоемкости твердых тел

Следовательно, теплоемкость в этом случае равна

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = 3R, \tag{45.56}$$

т.е., как и должно быть, соответствует закону Дюлонга и Пти.

При температуре $T \sim \Theta_{\text{D}}$ интеграл в (45.54) не может быть вычислен аналитически и приходится пользоваться численными методами. Свойства различных материалов учитываются значением температуры Дебая Θ_{D}. Поэтому кривая теплоемкости как функция отношения T/Θ_{D} является универсальной. Она показана на рис. 125 и находится в великолепном согласии с данными эксперимента, показанными качественно в виде кривой на рис. 122.

Вывод формулы для теплоемкости исходя из представлений о фононах. Для того чтобы освоиться с представлением о квазичастицах, полезно вывести формулу для теплоемкости твердого тела на основании представления о фононах.

Как уже было отмечено в связи с формулой (45.13), моду колебаний, несущую энергию $\hbar\omega$, можно рассматривать как квазичастицу. При таком подходе тепловые колебания решетки сводятся к совокупности фононов, рассматриваемой как идеальный газ.

Энергия фонона в соответствии с (45.13) равна

$$E = \hbar\omega, \tag{45.57}$$

а его импульс p связан с волновым числом k обычным соотношением для свободных частиц

$$p = \hbar k. \tag{45.58}$$

Энергия и импульс фонона связаны соотношением (45.35), которое с учетом (45.57) и (45.58) может быть записано в виде

$$E = \langle v \rangle p, \tag{45.59}$$

где учтено наличие нескольких поляризаций фононов и взята их средняя скорость в соответствии с (45.50).

Плотность состояний газа, состоящего из фононов как квазичастиц, дается формулой (38.20) в виде

$$d\Gamma = \rho(E)\,dE = 3V\pi p^2 dp/(2\pi\hbar)^3. \tag{45.60}$$

Множитель 3 учитывает три возможных поляризации фононов. Принимая во внимание (45.58), из (45.60) получаем

$$\rho(\varepsilon) = \frac{12\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{1}{\langle v \rangle^3}\,E^2. \tag{45.61}$$

Для дальнейших вычислений удобно выразить $\rho(E)$ не через среднюю скорость $\langle v \rangle$ звука, а через температуру Дебая, воспользовавшись условием, что общее число фононов должно быть равно

$$3N_A = \int_0^{k\Theta_D} \rho(E)\,dE. \tag{45.62}$$

Тогда

$$\rho(E) = 9N_A E^2/(k\Theta_D)^3. \tag{45.63}$$

Фононы являются частицами, подчиняющимися статистике Бозе – Эйнштейна, и поэтому среднее число $\langle n \rangle$ фононов с энергией E дается формулой (17.2), которая в данном случае записывается в виде

$$\langle n(E) \rangle = \{\exp[E/(kT)] - 1\}^{-1}. \tag{45.64}$$

Для полной энергии фононов в теле получаем выражение

$$U = \int_0^{k\Theta_D} E\rho(E)\langle n(E) \rangle\,dE =$$

$$= 9N_A kT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{\exp\xi - 1}, \tag{45.65}$$

что, как и следовало ожидать, совпадает с формулой (45.54).

Приведенный вывод доказывает, что представление о квазичастицах, в данном случае фононах, позволяет пользоваться понятиями и математическими приемами, выработанными для реальных частиц. Однако отсюда не следует делать вывод, что квазичастицы существуют в том же смысле, в каком существуют реальные частицы. Например, в приведенном выше выводе формулы теплоемкости мы обращались с фононом точно так же, как в § 17 с фотоном при выводе формулы чернового тела. Тем не менее нельзя назвать фонон элементарной частицей в том же смысле, в каком фотон является одной из фундаментальных элементарных частиц физики.

Теплоемкость металлов. В этом случае к теплоемкости за счет колебаний кристаллической решетки добавляется теплоемкость за счет свободных электронов металла [см. (16.21)]. При обычной температуре она составляет ничтожную часть решеточной теплоемкости и может не приниматься во внимание. Однако с понижением температуры, поскольку решеточная теплоемкость убывает как $\sim T^3$, а электронная – как $\sim T$, ее роль возрастает и при достаточно низкой температуре электронная теплоемкость играет главную роль по сравнению с решеточной.

46. Кристаллизация и плавление

Рассматривается физическая картина плавления, кристаллизации и сублимации. Дается определение аномальных веществ. Описываются свойства жидкого гелия. Приводится общая сравнительная характеристика фазовых переходов первого и второго рода.

Определение. Опыт показывает, что при достаточно низком давлении и при понижении температуры все вещества, за исключением гелия, переходят в твердое состояние, т. е. кристаллизуются.

Жидкий He-II при давлении меньше 3 МПа остается жидким вплоть до температуры 0 К. Лишь при давлении свыше 3 МПа он при достаточно низкой температуре переходит в твердое состояние. Такое поведение жидкого гелия обусловливается квантовыми эффектами.

При высоком давлении с понижением температуры большинство веществ также переходит в твердое состояние. Исключением из этого правила является ряд аномальных веществ, которые остаются жидкими при очень большом давлении вплоть до температуры 0 К.

К аномальным относятся вещества, плотность которых уменьшается при переходе из жидкого в твердое состояние при условии, что эта особенность сохраняется вплоть до очень большого давления и малых температур. Температура плавления этих веществ при увеличении давления уменьшается. Например, вода при температуре около 0 °С и давлении вблизи атмосферного является аномальным веществом, поскольку плотность льда меньше плотности воды. Однако с повышением давления лед переходит в другие модификации, для которых аномальность не имеет места. Поэтому при очень высоком давлении и соответствующей температуре вода существует в твердом состоянии в виде льда. К аномальным веществам, которые при достаточно высоком давлении остаются жидкими вплоть до очень низкой температуры, относятся, например, висмут и сурьма.

Переход из жидкого состояния в твердое происходит при определенных температуре и давлении. Этот процесс называется *кристаллизацией*. Обратный процесс называется *плавлением*. При плавлении необходимо затрачивать теплоту для перевода вещества из твердого состояния в жидкое без изменения температуры. Эта теплота называется *скрытой теплотой плавления*. При кристаллизации выделяется теплота кристаллизации. Таким образом, ситуация здесь аналогична той, которая была рассмотрена в § 30 при анализе перехода между газообразным и жидким состояниями. Так же как и рассмотренные там переходы, кристаллизация и плавление являются *фазовыми переходами первого рода*.

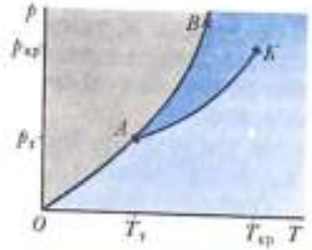
Скрытая теплота плавления, отнесенная к массе вещества, является *удельной скрытой теплотой плавления* (табл. 6). Удельной скрытой теплотой плавления называется количество теплоты, необходимое для перевода 1 кг вещества из твердого состояния в жидкое при температуре плавления без изменения температуры.

Таблица 6. **Температура плавления и удельная скрытая теплота плавления некоторых веществ**

Вещество	$t_{пл}$, °С	l, кДж/кг
Алюминий	660,1	397,1
Бензол	5,53	128,1
Вода	0,0	333,7
Водород	– 259,2	58,6
Глицерин	18,4	201,1
Железо чистое	1535	277,1
Золото	1063	65,7
Медь	1083	205
Ртуть	– 38,87	11,8
Серебро	960,8	104,5
Цинк	419,5	111

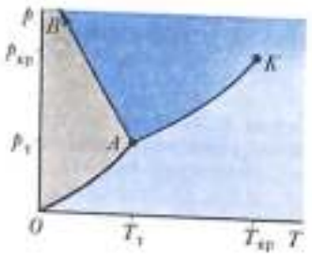
Кристаллизация и сублимация. При достаточно малых давлениях переход в твердое состояние осуществляется сразу из газообразного состояния минуя жидкую фазу, и, наоборот, при нагревании твердого тела при соответствующем давлении оно не плавится, переходя в жидкое состояние, а сразу переходит в газообразное состояние, как говорят, возгоняется, или сублимируется.

Кристаллизация из газообразного состояния и возгонка также происходят при определенных температуре и дав-



126

Диаграмма состояний газ–жидкость–твердое тело нормального вещества



127

Диаграмма состояний газ–жидкость–твердое тело аномального вещества

лении и сопровождаются поглощением или выделением скрытой теплоты. Поэтому они также являются фазовыми переходами первого рода.

Фазовые диаграммы. Соотношение между давлением и температурой при фазовом переходе первого рода дается формулой Клапейрона–Клаузиуса (31.4):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)}.$$

В случае переходов жидкость–твердое тело и газ–твердое тело L является скрытой теплотой кристаллизации (из жидкого или газообразного состояния), V_2 – удельным объемом вещества в твердом состоянии, V_1 – удельным объемом вещества в жидком состоянии при переходе жидкость–твердое тело или в газообразном состоянии при переходе газ–твердое тело.

Для большинства веществ удельный объем при переходе в твердое состояние уменьшается, т.е. плотность увеличивается. Поэтому для большинства веществ $V_1 > V_2$ и, следовательно, $dp/dT > 0$, т.е. давление p, при котором совершается фазовый переход, растет с увеличением температуры.

Теперь можно дополнить диаграмму состояний газ–жидкость (см. рис. 74) диаграммами состояний жидкость–твердое тело и газ–твердое тело. В результате получается диаграмма состояний газ–жидкость–твердое тело (рис. 126).

Точка A является *тройной*: в ней находятся в равновесии одновременно газ, жидкость и твердое тело. Это полностью соответствует тому, что следует из правила фаз (см. § 41).

Давление и температура тройной точки обозначены $p_т$ и $T_т$; OA является кривой сублимации: при соответствующих давлении и температуре осуществляется переход газ–твердое тело минуя жидкое состояние. Выше давления тройной точки $p_т$, но ниже критического давления $p_{кр}$, переход из газообразного в твердое состояние может быть осуществлен только через жидкую фазу.

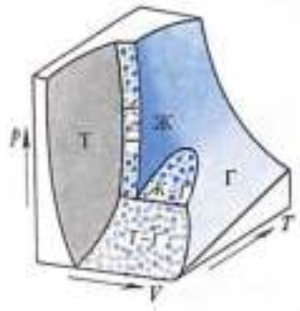
Линия AK является кривой перехода жидкость–газ. Она начинается в тройной точке A и заканчивается в точке K, обозначающей критическое состояние. При температуре выше критической теряется различие между жидкостью и газом.

Линия AB является кривой перехода жидкость–твердое тело. Она не имеет конца, а продолжается безгранично вверх (рис. 126; стрелка на верхнем конце кривой). Это обусловлено тем, что жидкое состояние отличается от кристаллического по структуре и ни при каких обстоятельствах кристаллическая структура не может стать бесструктурной по самому определению. Это и означает, что кривая перехода жидкость–твердое тело не может иметь конца.

Для воды давление и температура тройной точки равны соответственно $p_т = 6$ Па и $T_т = 0{,}01$ С. Поэтому сублимацию для воды и равновесие всех фаз в тройной точке нельзя наблюдать в обычных условиях при атмосферном давлении. Для углекислоты $p_т = 5{,}16 \cdot 10^5$ Па, $T_т = -56{,}65$ С, поэтому обычные условия находятся ниже давления тройной точки. Значит, твердая углекислота при атмосферном давлении возгоняется в газообразное состояние минуя жидкую фазу. Это делает ее удобным охлаждающим средством («сухой снег»).

Аномальные вещества. У аномальных веществ $V_2 > V_1$ и, следовательно, $dp/dT < 0$. Поэтому их типичная диаграмма состояний имеет вид, показанный на рис. 127. Кривая AB перехода жидкость–твердое тело в этом случае направлена так, как показано на рисунке. Это означает, что температура плавления при повышении давления у таких веществ понижается и, следовательно, они могут при достаточно высоком давлении оставаться жидкими до очень низкой температуры.

Поверхности в координатах p, V, T. Каждое вещество в газообразном, жидком и твердом состояниях характеризуется определенным соотношением между давлением p, объемом V и температурой T. Если зафиксировать значение одного из параметров, то соотношение между двумя другими изобразится в виде кривой. Именно такой метод исследования зависимостей между параметрами был использован при изучении различных



128

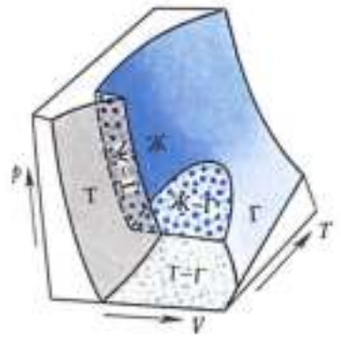
Типичная форма поверхностей состояний нормальных веществ в переменных p, V, T

агрегатных состояний вещества. В общем случае уравнение состояния вещества имеет вид

$$\Phi(p, V, T) = 0, \qquad (46.1)$$

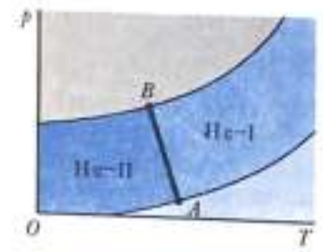
причем функция Ф зависит от вещества и является, вообще говоря, не простой. Если по осям прямоугольной декартовой системы координат в трех измерениях откладывать p, V, T, то уравнение (46.1) изобразится некоторой поверхностью в пространстве. Поэтому можно сказать, что уравнение состояния вещества изображается поверхностью в пространстве p, V, T.

Хотя форма поверхностей зависит от свойств конкретного вещества, общие характерные черты этих поверхностей для различных классов веществ одинаковы. На рис. 128 изображена общая форма поверхностей для веществ, удельный объем которых при затвердевании уменьшается, а на рис. 129 – для аномальных веществ, удельный объем которых при затвердевании увеличивается. Буквами Г, Ж, Т обозначены участки поверхностей, точки которых соответствуют газообразному, жидкому или твердому состоянию, а участки поверхностей Т–Г, Ж–Г, Т–Ж соответствует двухфазным состояниям



129

Типичная форма поверхностей состояний аномальных веществ в переменных p, V, T



130

Диаграмма состояний гелия

твердое тело – газ, жидкость – газ, твердое тело – жидкость. Линии на поверхности разделяют ее участки, соответствующие различным фазам.

Изотермы, изобары и изохоры являются линиями пересечения pVT-поверхности соответственно с плоскостями $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$. Например, точки области Ж – Г (рис. 128) изображаются точками горизонтальных прямых (см. рис. 70).

Фазовые диаграммы образуются проецированием линий раздела между фазами на координатные плоскости. Например, если спроецировать линии раздела между фазами поверхности (рис. 128) на координатную плоскость p, T, то получается фазовая диаграмма, изображенная на рис. 126. Линия OA на рис. 126 соответствует проекции поверхности Т – Г на координатную плоскость p, T, а линии AK и AB – проекциям поверхностей Ж – Г и Т – Ж на ту же координатную плоскость. Аналогично строятся фазовые диаграммы в других переменных.

Таким образом, pVT-поверхности содержат в себе наиболее полную информацию о состояниях вещества и возможных путях перехода из одного состояния в другое. Однако их использование усложнено чисто техническими трудностями изображения пространственных поверхностей на двумерных чертежах. Более просто использовать двумерные диаграммы, на которых сохранены наиболее важные для анализируемого явления зависимости, как это и делалось при рассмотрении большинства вопросов в этой книге. Для того чтобы использовать pVT-поверхность непосредственно, целесообразно построить ее пространственную модель. Именно так и поступают в научных исследованиях агрегатных состояний вещества.

Жидкий гелий. Особое положение среди веществ занимает гелий, который при давлении ниже 3 МПа остается в жидком состоянии при температуре, сколь угодно близкой к 0 К. Диаграмма состояний гелия показана на рис. 130.

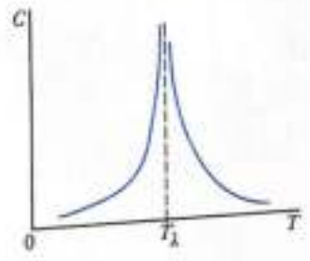
Температура тройной точки A лежит вблизи 2 К, а давление очень мало. При температуре ниже тройной точки не происходит перехода He-I в твердое состояние, как это следовало бы ожидать, а происходит фазовый переход, известный как λ-переход (ламбда-переход). Этот λ-переход осуществляется на линии AB. При нем жидкость остается жидкостью и отсутствует скрытая теплота. Следовательно, это не фазовый переход первого рода. Свое название он получил из-за поведения теплоемкости, поскольку кривая, изображающая теплоемкость вблизи температуры T_λ λ-перехода, напоминает греческую букву λ (рис. 131). При температуре λ-перехода теплоемкость обращается в бесконечность.

He-II является бесцветной прозрачной жидкостью и не отличается по внешнему виду от He-I. Плотности жидкостей одинаковы, но по свойствам они резко отличаются.

При откачке пара из объема, занимаемого жидкостью, по достижении точки кипения He-I энергично кипит по всему объему, в He-II пузырьки в объеме жидкости не образуются, а все превращения жидкости в пар происходят на границе между жидкостью и паром. Это является следствием сверхтеплопроводности He-II, благодаря которой внутри жидкости не образуются пузырьки перегретого пара, как в обычной жидкости.

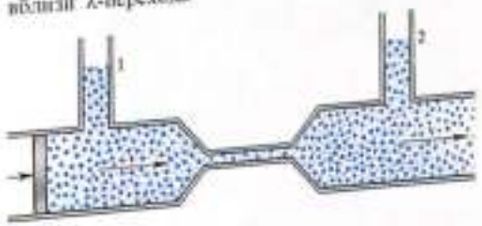
Наиболее важным свойством He-II является его сверхтекучесть, т. е. способность без трения протекать через узкие отверстия. На рис. 132 схематически проиллюстрировано физическое содержание этого явления. У обычной жидкости давление, показываемое манометром 2, меньше, чем давление, показываемое манометром 1, поскольку в направлении потока жидкости происходит падение давления из-за преодоления трения слоев жидкости друг о друга и о стенки сосуда. В He-II это трение полностью отсутствует и давление, показываемое манометрами 1 и 2, одинаково (сечения трубок и скорости v жидкости в областях измерения давления одинаковы).

Однако такое простое представление о течении He-II является неполным и, следовательно, неточным. Будем некоторое тело двигать в He-II со скоростью v. Гелий-II оказывает сопротивление $F_{тр}$ движущемуся телу



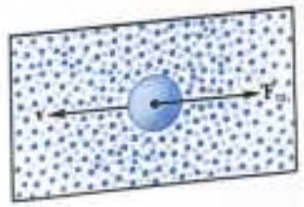
131

Зависимость теплоемкости от температуры вблизи λ-перехода



132

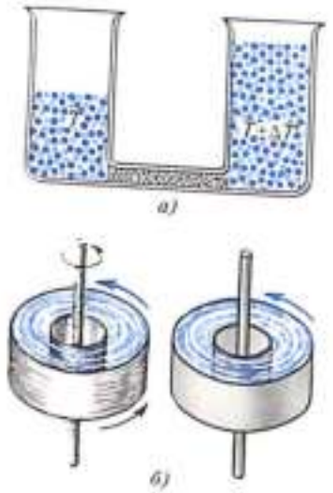
Гелий-II протекает через капилляры без трения



133

Гелий-II оказывает сопротивление движущемуся в нем телу

** **Кристаллизация из газообразного состояния и возгонка также являются фазовыми переходами первого рода. Они происходят при давлении ниже давления тройной точки.**
У аномальных веществ плотность при переходе в твердое состояние уменьшается. Температура плавления у них при повышении давления уменьшается.



134

Фонтанный эффект гелия-II (*а*); сверхтекучий гироскоп (*б*)

(рис. 133), что противоречит сделанному из предыдущего эксперимента выводу об отсутствии сил трения между движущейся жидкостью и стенками сосуда. Разрешение этого противоречия заключается в следующем. Жидкость состоит из двух компонент – нормальной и сверхтекучей, которые взаимно проникают друг в друга.

При течении через капилляр (см. рис. 132) нормальная компонента покоится относительно стенок сосуда, а сверхтекучая компонента движется без трения как относительно стенок, так и относительно нормальной компоненты. Во втором эксперименте (рис. 133) тело движется как относительно нормальной, так и относительно сверхтекучей компонент. Благодаря движению относительно нормальной компоненты возникает сила трения против направления скорости. Двухжидкостная модель Не-II полностью объясняет оба эксперимента, представляющиеся на первый взгляд противоречащими друг другу.

Полная плотность жидкости равна сумме плотностей нормальной и сверхтекучей компонент:

$$\rho = \rho_n + \rho_c. \qquad (46.2)$$

Полная плотность практически не зависит от температуры, но ее распределение между нормальной и сверхтекучей компонентами сильно зависит от температуры, в результате чего при температуре 0 К имеется лишь сверхтекучая компонента, а при температуре λ-перехода – лишь нормальная компонента.

Свойство сверхтекучести проявляется Не-II лишь при достаточно малых скоростях течения. Всегда существует некоторая критическая скорость течения, выше которой явление сверхтекучести исчезает.

Благодаря зависимости соотношения плотностей нормальной и сверхтекучей компонент от температуры возникает интересный эффект, называемый часто фонтанным. Два сосуда (рис. 134, *а*) соединены капилляром, заполненным пористым веществом, через которое нормальная компонента Не-II не проникает, а сверхтекучая – проникает. Если в одном из колен повысить температуру, то уровень жидкости в нем поднимается. Если оба колена достаточно хорошо теплоизолировать друг от друга, то состояние равновесия с разными уровнями жидкости и температурами сохраняется достаточно долго. Получается ситуация, напоминающая осмотическое давление, когда давление одной из компонент уравновешивается через полупроницаемую перегородку, а давление компоненты, не проникающей через эту перегородку, уравновешивается перегородкой. Заметим, что сверхтекучая компонента перестает быть сверхтеплопроводящей, если нормальная компонента лишена возможности двигаться.

Еще одним важным эффектом, связанным со сверхтекучестью Не-II, является сверхтекучий гироскоп. Кольцеобразный сосуд (рис. 134, *б*) заполняется жидкостью Не-II и приводится во вращение вокруг оси. Затем производится охлаждение вращающейся жидкости до температуры ниже λ-перехода, в результате чего сосуд оказывается наполненным вращающимся вместе с ним Не-II. После этого сосуд останавливается. Однако сверхтекучая компонента Не-II продолжает двигаться, что обнаруживается по гироскопическому эффекту, причем это движение происходит без затухания и может продолжаться сколь угодно долго. Момент импульса $L \sim \rho_c \langle v \rangle$, где $\langle v \rangle$ – средняя скорость сверхтекучей компоненты, вращающейся внутри сосуда. Как показывает эксперимент, с изменением температуры жидкости изменяется L, причем зависимость L от температуры точно такая же, как у ρ_c. Это означает, что у вращающейся сверхтекучей жидкости сохраняется не момент импульса, а скорость, что не может быть объяснено просто отсутствием трения.

Гелий-II является смачивающей жидкостью для всех других материалов. Это обусловлено тем, что силы взаимодействия между атомами гелия слабее, чем силы взаимодействия между атомами гелия с любыми другими атомами. Поэтому у стенок сосуда уровень гелия поднимается и гелий вытекает из сосуда.

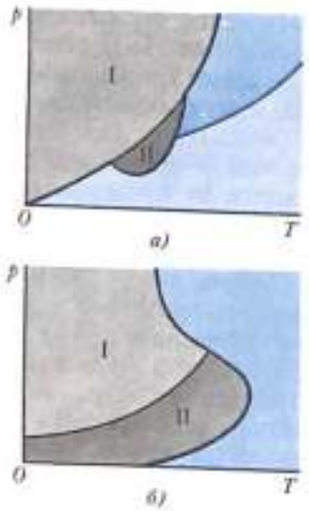
Теоретическое объяснение особенностей поведения Не-II основывается на рассмотрении конденсации идеального газа, подчиняющегося статистике Бозе – Эйнштейна. Однако входить в детали этого объяснения в рамках данной книги не представляется возможным.

Полиморфизм. Твердые вещества, вообще говоря, могут находиться в различных кристаллических модификациях, отличающихся между собой структурой кристаллической решетки. Например, углерод может существовать в виде графита и в виде алмаза, имеется много модификаций льда, сера существует в двух модификациях и т. д. Это явление называется *полиморфизмом*. Переход твердого тела из одной кристаллической модификации в другую называется *полиморфным превращением*. При этом перестраивается кристаллическая решетка.

Каждая модификация устойчиво существует в определенной области температур и давлений. Одновременное существование двух модификаций (см. § 41) возможно лишь при определенном соотношении между температурой и давлением, т. е. модификации между собой разделяются линиями на фазовой диаграмме p, T. Из правила фаз следует, что три модификации могут находиться в равновесии лишь при одном значении p, T, т. е. в тройной точке. Это означает, что в одной точке на диаграмме p, T могут сходиться лишь три линии, разделяющие между собой различные модификации.

На рис. 135, *а* дана диаграмма для серы. В твердом состоянии существуют две модификации кристаллической решетки: моноклинная и ромбическая. На рис. 135, *б* дана диаграмма состояний углерода, у кото-

** Фазовый переход второго рода происходит сразу во всем объеме без его изменения и без скрытой теплоты перехода. Пространственное разделение фаз отсутствует и нет их одновременного существования в равновесии друг с другом.



135

Фазовые диаграммы серы (*а*) и углерода (*б*): I – ромбическая модификация; II – моноклинная модификация

рого существуют две одинаковые устойчивые модификации: при давлении ниже 1,5 ГПа – графит (II), а при более высоких – алмаз (I). Однако алмаз может существовать и при небольшом давлении. В этом случае его состояние является метастабильным. Оно очень устойчиво. Алмаз в нем может находиться достаточно долгое время и лишь при нагревании до 1000 К переходит в графит. Аналогично, графит при повышении его температуры и давления до значений, соответствующих области устойчивого состояния алмаза, продолжает оставаться графитом и «не спешит» превратиться в алмаз. Его состояние является метастабильным и достаточно устойчивым. Превращение графита в алмаз потребовало больших научно-технических усилий и в настоящее время широко используется в промышленности для производства искусственных алмазов.

Полиморфное превращение является фазовым переходом. Оно сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты перехода, которая связана с перестройкой кристаллической решетки.

Фазовые переходы первого и второго рода. Переход между жидким и газообразным состояниями (см. § 30) был назван фазовым переходом первого рода. Переход жидкость – твердое тело также является фазовым переходом первого рода. Уравнение, связывающее между собой давление и температуру, при которых осуществляется фазовый переход первого рода, было выведено в § 31.

При рассмотрении гелия нам встретился другой тип фазового перехода – λ-переход, или, более употребительно, фазовый переход второго рода.

Отличительной особенностью фазовых переходов первого рода является скачкообразное изменение удельной внутренней энергии и связанных с ней величин в точке перехода, и следовательно, наличие скрытой теплоты перехода.

Переход совершается при определенных температуре и давлении, и в процессе перехода обе фазы одновременно существуют в объеме и пространственно разграничены.

Фазовые переходы второго рода наблюдаются сразу во всем объеме и обязательно связаны с изменением симметрии системы.

Температура, при которой осуществляется фазовый переход, называется *точкой Кюри*. Поскольку переход реализуется сразу во всем объеме, не существует пространственного разделения фаз и их нахождения в равновесии друг с другом. Поэтому нет скачка внутренней энергии, так как в противном случае фазовый переход

одновременно во всем объеме был бы просто невозможен из-за закона сохранения энергии. Это означает: фазовый переход второго рода не сопровождается выделением или поглощением теплоты фазового превращения.

Объем при переходе не меняется, но теплоемкость в связи с изменением симметрии системы меняется. Это означает, что производная $\partial C_V/\partial T$ меняется скачком, как и температурный коэффициент объемного расширения $(1/V)(\partial V/\partial T)_p$, хотя сам объем постоянен.

Когда говорится об изменении симметрии системы, то не имеется в виду обязательно кристаллическая симметрия. Например, переход ферромагнетика в парамагнитное состояние не сопровождается трансформацией кристаллической структуры, а связан с переориентировкой в теле элементарных магнитных моментов. Переход металла в сверхпроводящее состояние и переход He-I в He-II также являются примерами переходов второго рода.

В настоящее время теория фазовых переходов второго рода усиленно разрабатывается, однако содержит много не исследованных до конца вопросов.

Пример 46.1. Известно молярное изменение энтропии при плавлении. Требуется найти изменение точки плавления при изменении внешнего давления на Δp. Удельные объемы жидкости и твердого тела известны, но удельная теплота плавления неизвестна.

Исходим из уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$\Delta T = \Delta p T (V_ж - V_т)/L,$$

где L связана с изменением энтропии ΔS соотношением $\Delta S = L/T$ (все величины отнесены к молю). Тогда

$$\Delta T = \Delta p (V_ж - V_т)/\Delta S.$$

47. Сплавы и твердые растворы

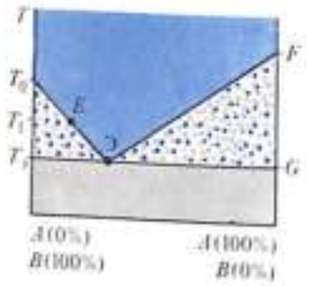
Дается определение сплавов и твердых растворов. Рассматриваются особенности кристаллизации жидких растворов эвтектического состава и отличного от эвтектического. Описывается классификация твердых растворов.

Определение. При понижении температуры жидкого раствора при некоторой температуре начинается кристаллизация и свойства образующейся твердой фазы зависят от компонентов раствора и сильно отличаются друг от друга. Рассмотрим вещества, состоящие из двух компонентов.

Может случиться, что в результате кристаллизации образуется твердая фаза, состоящая из смеси кристалликов различных компонентов вещества. Такая твердая фаза называется *сплавом*.

Иногда в результате кристаллизации образуется твердая фаза, состоящая из кристаллов, построенных из атомов обеих компонент вещества. Такая твердая фаза называется *твердым раствором*.

Сплавы. В случае сплава ход кристаллизации зависит от процентного соотношения компонентов в жидком растворе. При некоторой температуре начинается, вообще говоря, кристаллизация одного из компонентов. Лишь при одном вполне определенном соотношении между компонентами начинается одновременная кристаллизация обоих компонентов. Такой состав жидкого раствора называется *эвтектическим*, а получающийся в результате кристаллизации сплав называется *эвтектическим сплавом* или *эвтектикой*.



136

Диаграмма состояний бинарного сплава

Диаграмма состояния такого сплава показана на рис. 136. Эвтектический состав характеризуется абсциссой точки Э. Если жидкий раствор такого состава охлаждать, то при температуре $T_Э$ из раствора начинают выпадать одновременно кристаллы обоих компонентов и весь процесс кристаллизации завершается при постоянной температуре. Получаемый в результате этого эвтектический сплав является смесью кристалликов обоих компонентов. При плавлении такого сплава все процессы идут в обратном направлении.

Если состав жидкого раствора отличается от эвтектического, то процесс кристаллизации происходит по-другому. Например, если (рис. 136) жидкий раствор обогащен компонентом B по сравнению с эвтектическим составом и его состав характеризуется точкой E, то кристаллизация начинается при температуре T_1, однако при этом из раствора выпадают кристаллы вещества B. В результате этого жидкий раствор изменяет свой состав, обогащаясь веществом A. Это означает, что его состав изменяется ближе к эвтектическому и температура кристаллизации уменьшается. В результате этого в процессе кристаллизации происходит изменение условий кристаллизации по линии $EЭ$. При достижении точки Э кристаллизация происходит при постоянной температуре $T_Э$, как и кристаллизация эвтектического жидкого раствора. Таким образом, при составе жидкого раствора, отличного от эвтектического, кристаллизация происходит не при постоянной температуре, а в определенном интервале температур. Получающаяся в результате кристаллизации твердая фаза состоит из больших кристалликов компонентов, которая была в жидком растворе представлена богаче, чем в эвтектическом. Кристаллики другого компонента представляются в сплаве более мелкими, вкрапленными между крупными кристалликами первого компонента. Нет необходимости повторять все эти рассуждения для случая, когда первоначальный состав оказывается обогащенным не компонентом B, а компонентом A. В этом случае все происходит аналогично, лишь компоненты меняются своей ролью в процессе кристаллизации.

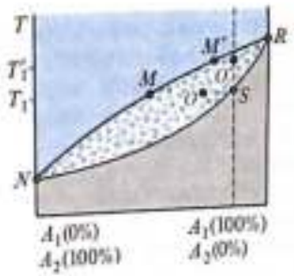
На фазовой диаграмме имеются четыре разделенные области. Линия $T_0ЭF$ разделяет жидкое состояние, лежащее сверху, от двухфазного состояния, когда присутствуют одновременно жидкая и твердая фазы. Ниже линии $T_0Э$ лежит область двухфазных состояний (жидкий раствор и твердая фаза) в том случае, когда имеется преобладание компоненты B по сравнению с эвтектическим составом, а ниже линии $ЭF$ лежат двухфазные состояния при преобладании компоненты A в системе. Горизонтальная линия $T_ЭG$ отделяет двухфазные состояния от твердых состояний, которые располагаются ниже этой линии.

В качестве примера хорошо изученных сплавов можно указать сплав свинца с сурьмой. Их температуры плавления равны соответственно 605 и 903 К. Эвтектический состав соответствует 86% свинца и 14% сурьмы, а температура плавления эвтектики равна 513 К.

Твердые растворы. Они делятся на твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. В твердых растворах замещения часть атомов в кристаллической решетке одного из компонентов замещается атомами другого компонента. В твердых растворах внедрения атомы одного из компонентов внедряются между узлами кристаллической решетки второго компонента. В твердых растворах вычитания происходит не только внедрение или замещение атомов одного компонента атомами другого, но и сохраняется решетка другого компонента, однако с пустыми местами в части узлов.

Диаграмма состояния твердых растворов (рис. 137) в простейшем случае аналогична диаграмме состояния жидких растворов (см. рис. 99). Отличие состоит лишь в том, что вместо газообразной фазы (см. рис. 99) на рис. 137 имеется жидкая фаза, а вместо жидкой фазы (см. рис. 99) на рис. 137 находится твердая фаза. Все, что в § 38 было сказано в связи с рис. 99, можно повторить, заменив лишь газ на жидкость, жидкость – на твердое тело, а кипение – на плавление. Нет необходимости все это повторять, а рекомендуется разобрать процессы образования твердых растворов на диаграмме рис. 137 в порядке упражнения.

Так же как и в случае жидких растворов, в твердых растворах имеются более сложные ситуации, подобные, например, изображенной на рис. 100. Их разбор не добавляет принципиальных моментов, но является довольно утомительным. Поэтому все такие возможные ситуации, так же как и в случае жидких растворов, здесь не рассматриваются.



137

Диаграмма состояний твердого раствора

48. Полимеры

Описываются общие свойства макромолекул и кристаллические структуры полимеров. Излагаются общие сведения о форме макромолекулярных кристаллов и их дефектах.

Введение. В повседневной жизни человека твердые тела, рассмотренные в данной главе, составляют лишь часть твердых тел, с которыми они имеет дело. Например, растительные и животные ткани (древесина, кожа, шерсть, лен, хлопок и т. д.), целлюлоза, стекловолокно, каучук, промышленные пластмассы и громадное число других повседневно используемых материалов не относятся непосредственно к классу тех твердых тел, которые были рассмотрены. К ним не относятся также белки и нуклеиновые кислоты, играющие определяющую роль в формировании и функционировании живых организмов. Все они образуют большой и важный класс веществ, называемых полимерами. Исследование полимеров долгое время было и продолжает оставаться предметом изучения физической химии, практическую деятельность

в области которой осуществляют преимущественно химики, поскольку главной практической задачей в ней является получение новых полимерных материалов с заданными свойствами, осуществляемое химическими методами. Фронт исследований неизменно расширяется, а роль полимерных материалов в деятельности человека растет быстрыми темпами. Увеличивается число физиков, занимающихся исследованием полимеров, появились монографии, написанные физиками, и физика полимеров становится предметом изучения не только на химических факультетах университетов, но и на физических. Поэтому в настоящее время необходимо уделить этому некоторое внимание в курсе общей физики.

Макромолекулы. У традиционных для физики веществ молекулы состоят из небольшого числа атомов, и их относительная молекулярная масса обычно равна нескольким десяткам *или*, в крайнем случае, нескольким сотням. Например, молекула поваренной соли NaCl состоит всего из двух атомов, а относительная молекулярная масса равна 58. Ее кристаллическая решетка, в узлах которой расположены атомы натрия и хлора, чрезвычайно проста.

Однако многие молекулы имеют значительно более сложный состав. Число атомов, входящих в молекулу, может составить тысячи, молекулярная масса может быть равной десяткам и сотням тысяч. Такие молекулы называются макромолекулами. Переход от обычных молекул к макромолекулам непрерывен, поэтому необходимо условиться, какие молекулы называются макромолекулами. Обычно принимается, что макромолекула должна иметь относительную молекулярную массу не менее 10 000, а число атомов – не менее 1000. При этих условиях обычно добавление дополнительных повторяющихся молекулярных звеньев к молекуле не приводит к существенному изменению физических свойств вещества. В качестве примера одной из самых простых белковых молекул можно указать на молекулу рибонуклеазы. Она состоит из 124 повторяющихся звеньев, образованных из 17 различных аминокислот. Ее химическая формула $C_{575}H_{901}O_{193}N_{171}S_{12}$, относительная молекулярная масса 13 682. Значительно большей по величине является молекула полиэтилена, относительная молекулярная масса которой 280 000. Молекула состоит из 20 000 звеньев CH_2-групп. Полимеры являются веществами, образованными из макромолекул. Они составляют последний класс веществ, который может быть охарактеризован на молекулярном уровне. В пределе частица твердого вещества может быть образована из одной молекулы, и деление вещества на молекулы теряет в этом случае смысл.

Существование макромолекул долгое время не было известно. Давно было известно существование коллоидов. Коллоидом называется клейкообразное вещество типа желатина, которое обладает небольшой скоростью диффузии и не проходит через мембраны. Другие вещества, например поваренная соль, в растворах хорошо диффундируют и хорошо проходят через мембраны. Их можно получать в виде хорошо сформированных кристаллов. Поэтому их назвали кристаллоидами. Однако в дальнейшем было обнаружено, что при определенных условиях кристаллоиды можно также привести в «коллоидное состояние», если добиться объединения их молекул в агрегаты. Поэтому коллоидное состояние представляется как результат агрегации молекул с небольшой относительной молекулярной массой. Растворы всех веществ, состоящих из макромолекул, обладают коллоидными свойствами. Поэтому ошибочно долго считалось, что сами эти вещества образованы из молекул с небольшим числом атомов, и не удавалось обнаружить различия между макромолекулярными коллоидами и коллоидами, образованными низкомолекулярными веществами. Это различие было установлено лишь в 20-х годах XX в. Агрегация молекул кристаллоидов, приводящая к возникновению коллоидных свойств их молекул, является обычно проявлением сил вторичной валентности, а связь атомов в макромолекулах является ковалентной.

Классификация макромолекул. Макромолекула образуется многократным повторением одной или нескольких групп молекул. В простейшем случае эти повторяющиеся группы образуют линию. Эти макромолекулы называются *линейными*. Однако эта линия может иметь различную форму, может происходить «закручивание» структуры при движении вдоль линии и т. д. Таким образом, линейные молекулы отличаются большим разнообразием. Однако разнообразие макромолекул еще более увеличивается благодаря тому, что наряду с линейными существуют также *разветвленные*, *лестничные*, *паркетные* и *трехмерные молекулы*. Все они также построены из повторяющихся групп молекул, а структура достаточно отчетливо характеризуется их названием. Повторяющаяся группа молекул называется *мономером*. Название полимера обычно основывается на названии мономера с приставкой «поли», например полиэтилен. Если повторяющиеся звенья одного типа, то полимер называется *гомополимером*, если же повторяющиеся звенья более чем одного типа, то полимер называется *сополимером*.

Образование макромолекул. Существует большое разнообразие реакций, приводящих к образованию макромолекул. Все они в конечном счете сводятся к тому, чтобы обеспечить условия, при которых происходит образование нужных групп атомов и их соединение в макромолекулу. При этом, конечно, не обязательно сначала образовывать группу атомов, а затем их соединять в молекулу, не обязательно образовывать всю молекулу одновременно и т. д. Например, при образовании линейных высокомолекулярных полимеров наиболее важными типами реакций являются реакции полиприсоединения и ступенчатая поликонденсация. В первом случае молекула как бы непрерывно растет за счет присоединения к ней все новых атомов нужного типа в нужной последовательности. Рост молекулы может прерваться в результате нарушения последова-

---

** **Число атомов, входящих в макромолекулу, составляет тысячи, а относительная молекулярная масса может быть равна десяткам и сотням тысяч. Поскольку переход от обычных молекул к макромолекулам непрерывен, условились считать макромолекулами молекулы, содержащие свыше 1000 атомов и имеющие относительную молекулярную массу не меньше 10 000.**

* Какова структура линейных макромолекул? Какими факторами обусловливается разнообразие линейных макромолекул? Какие основные типы макромолекул, кроме линейных, вы можете указать? В чем состоят основные особенности их структуры? Каким способом обычно образуется название полимера? В чем состоит механизм реакций полиприсоединения и ступенчатой поликонденсации?

тельности *присоединения атомов*: если, например, на некоторое место случайно попал атом другого типа, то это может блокировать весь процесс дальнейшего роста молекулы. Во втором случае процесс происходит как бы ступенчато, когда макромолекула образуется в результате соединения своих частей, которые сами могут быть очень большими и образовались в результате аналогичного процесса из более мелких частей. Длина получающейся в результате такого процесса молекулы является случайной величиной. Распределение молекул по длинам зависит от константы равновесия. Форма молекул также различна, о чем более подробно сказано позднее.

Описанные процессы образования макромолекул приводят к тому, что индивидуальные молекулы отличаются друг от друга по размерам, форме и некоторым другим признакам. Они объединяются в один класс общими мономерами, лежащими в их основе. Однако имеется другой процесс полимеризации, который приводит к образованию абсолютно идентичных макромолекул. Этот процесс наблюдается в биосинтезе макромолекул. Механизм реакции сводится к тому, что к матрице, несущей полную информацию о структуре макромолекулы, присоединяются мономеры и образуются соответствующие связи, в результате чего образуется макромолекула. После этого макромолекула отделяется от матрицы и матрица способна повторить цикл полимеризации. Получающиеся в результате этого процесса макромолекулы идентичны друг другу, потому что отделение от матрицы молекул с меньшей молекулярной массой, т.е. до завершения полного цикла полимеризации, оказывается невозможным.

Конформация макромолекул. В физике форму макромолекул называют конформацией. Гибкая линейная макромолекула может принимать самые различные конформации. В первом приближении принято считать, что ее форма образуется в результате случайного процесса присоединения последовательных звеньев. Задача об определении формы сводится к проблеме случайного блуждания, рассмотренной в § 13 в связи с броуновским движением. Отличие состоит лишь в том, что в случае макромолекулы абсолютное значение шага постоянно и равно длине валентной связи между последовательно соединяемыми звеньями макромолекулы. Макромолекула напоминает в этом приближении ломаную линию (см. рис. 25), в которой длина всех звеньев одинакова. Квадрат расстояния между началом и концом задается формулой (13.3), которая в данном случае имеет вид

$$\langle r_n^2 \rangle = a^2 n, \qquad (48.1)$$

где $\langle r_n^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между началом и концом линейной макромолекулы, имеющей n звеньев; a^2 – квадрат длины валентной связи между последовательными звеньями.

** **Макромолекула образуется многократным повторением одной или нескольких групп молекул, называемых мономерами. Индивидуальные макромолекулы во многих случаях отличаются друг от друга по размерам, форме и некоторым другим признакам. В один класс они объединяются общими мономерами, лежащими в их основе. При других механизмах полимеризации, особенно в биосинтезе молекул, образуются абсолютно идентичные макромолекулы.**

* Какая структура макромолекулярного кристалла является нормальной?
Каковы источники дефектов макромолекулярных кристаллов? Перечислите основные дефекты.

Формула (48.1) показывает, что линейные размеры макромолекулы растут, как корень квадратный из числа составляющих ее звеньев. Само случайное блуждание происходит, конечно, в трех пространственных измерениях.

Однако модель случайного блуждания не учитывает некоторых существенных особенностей присоединения последовательных звеньев при построении макромолекулы. Прежде всего направление связи между атомами не является произвольным. Направление связей характеризуется валентным углом, который имеет практически вполне определенное значение. Следовательно, углы между направлением последовательных шагов в модели случайного блуждания не являются произвольными. Во-вторых, поворот вокруг направления связи затруднен и, следовательно, угол поворота не является произвольным. Эти два ограничения изменяют формулу (48.1). Без вычисления ясно, что их учет должен привести к увеличению среднего квадрата расстояния между началом и концом молекулы, т.е. к увеличению среднего размера макромолекулы.

Необходимо учесть еще одно ограничение на модель свободного блуждания. В ней предполагается, что блуждающая точка может вернуться, в принципе, любое число раз в ранее занимаемое ею место. В случае макромолекулы атом не может занимать одно и то же место дважды. Поэтому объемы, занимаемые атомами в процессе образования молекулы по модели свободного блуждания, должны быть исключены из рассмотрения на последующих шагах. Эта проблема является очень сложной с математической точки зрения. Одним из путей ее решения является сведение всех возможных конформаций к «поворотным» изомерным конформациям посредством перехода от непрерывного заторможенного вращения вокруг связей к дискретным углам поворота вокруг них. Например, молекула полиэтилена, относительная молекулярная масса которой 280 000, состоит из 20 000 групп CH_2, длины валентных связей между которыми $1{,}54 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, полная длина по контуру молекулы равна $3{,}08 \cdot 10^{-6}$ м. Эта молекула имеет три возможных поворотных изомерных положения атомов. В одном из возможных случаев вытянутая молекула представляет собой плоскую зигзагообразную конформацию с постоянными валентными углами между связями. Расстояние между концами такой молекулы $2{,}53 \cdot 10^{-6}$ м. Видно, что макромолекулы действительно очень велики и превосходят, например, длину волны видимого света в несколько раз. Поскольку у молекулы полиэтилена имеется три возможных изомерных положения атомов, а число звеньев в молекуле 20 000, общее число поворотных изомеров для такой молекулы $3^{20\,000}$. Это число невообразимо велико, и поэтому в молекуле не могут быть осуществлены все поворотные изомеры.

Имеются также другие пути образования изомеров. Например, одни и те же мономерные звенья можно различным образом соединять между собой, получая различные изомерные формы, называемые изомерами положения и структурными изомерами. Таким образом, среди гомополимеров наблюдается очень большое многообразие изомерных форм. Оно еще больше увеличивается для сополимеров, поскольку в этом случае в образовании изомерных форм уча-

ствуют звенья более чем одного типа. Свойства изомеров совершенно различны. Поэтому многообразие изомерных форм означает многообразие физических свойств полимеров.

Кристаллическая структура полимеров. Так же как и в случае обычных молекул, система макромолекул, составляющих полимер, стремится к устойчивому равновесию, соответствующему минимуму свободной энергии [см. (28.36)]. Минимум свободной энергии достигается при определенном взаимном расположении атомов, составляющих макромолекулы. Другими словами, этим требованием определяются как форма, так и взаимное расположение макромолекул. Ясно, что локальные условия, обеспечивающие минимизацию свободной энергии, должны повторяться. Это означает, что структура должна быть периодической. Таким образом, необходимость кристаллической структуры твердых полимеров обусловливается теми же физическими факторами, что и возникновение кристаллической решетки низкомолекулярных твердых тел.

Как свидетельствуют расчет и экспериментальные данные, зависимость свободной энергии полимера от формы составляющих его макромолекул значительно сильнее, чем от взаимного расположения макромолекул. Самый большой вклад в потенциальную энергию макромолекулярных кристаллов вносится образованием ковалентных связей, следующим по значению является вклад от вращения вокруг связей (поворотная изомерия) и самым малым – вклад от плотности упаковки. Поэтому анализ кристаллической структуры полимеров целесообразно разбить на две стадии. Сначала необходимо проанализировать устойчивую конформацию макромолекулы, соответствующую минимуму ее свободной энергии, а затем рассмотреть взаимное расположение этих молекул. При этом используются те же приемы, что и при анализе кристаллических структур, образованных обычными молекулами, взаимодействующими посредством металлических, ионных и дисперсионных сил. Напомним, что, поскольку металлические, ионные и дисперсионные силы не имеют определенного направления, расчет наиболее устойчивой кристаллической структуры при достаточно низкой температуре проводится на основе принципа наиболее плотной упаковки взаимодействующих частиц. Самым простым при этом является анализ упаковки шаров одинакового радиуса, затем двух сортов шаров различных радиусов и т. д. Конформации макромолекул, наиболее плотную упаковку которых необходимо исследовать, значительно более разнообразны и сложны.

Одной из конформаций макромолекулы является вытянутая спираль. Эту конформацию можно аппроксимировать в виде прямого цилиндра круглого сечения. Наиболее плотная упаковка цилиндров дает пространственную структуру, у которой поперечное сечение совпадает с соответствующим поперечным сечением наиболее плотной упаковки шаров одинакового радиуса. Следующей распространенной конформацией макромолекул является спираль. Ее можно аппроксимировать винтом с определенным направлением нарезки. При анализе наиболее плотной упаковки винтов необходимо учитывать направление нарезок, характер зацепления между ними и другие факторы. В результате получается кристаллическая структура, которая обладает определенными симметрией и периодичностью. Важно заметить, что элементарная ячейка структуры, вообще говоря, не формируется за счет одной макромолекулы, поэтому размеры элементарной ячейки не совпадают с размерами макромолекул, а одна макромолекула проходит через много элементарных ячеек.

Складывание цепей. Наиболее важной особенностью образования кристаллов линейных макромолекул является складывание цепей. Лишь в очень редких случаях в результате кристаллизации молекулы в кристалле имеют вытянутую форму. Но даже в этих редких случаях обычно эту вытянутую форму они принимают лишь на последней стадии кристаллизации, а на первоначальной стадии цепи молекул складываются. Это является правилом, справедливым для всех гибких линейных макромолекул при кристаллизации из первоначального беспорядочного состояния. Характер складывания и макроконформация сложных цепей зависят не только от вида макромолекул, но и от условий кристаллизации. Например, кристаллизация макромолекул может происходить из растворов, когда растворителями служат различные вещества. Температура кристаллизации при этом для различных растворителей различна. Характер складывания цепи существенно зависит от температуры кристаллизации, давления и ряда других факторов.

Исследования показали, что складывание цепи происходит преимущественно так, что начало и конец цепи находятся близко друг к другу в ячейке кристалла. Случаи, когда начало и конец молекулярной цепи принадлежат различным ячейкам кристалла, являются редкими.

Форма макромолекулярных кристаллов. Симметрия кристаллической структуры находит свое выражение в правильности формы кристаллов и симметрии их граней. Это положение полностью сохраняет свое значение и для макромолекулярных кристаллов, хотя выращивание достаточно больших совершенных кристаллов из макромолекул значительно сложнее, чем в случае низкомолекулярных соединений. Важной проблемой при этом является выяснение поведения длинных цепей макромолекул на поверхности кристаллов. Формы макромолекулярных кристаллов и структура их поверхностей весьма многообразны. Однако форма подавляющего большинства макромолекулярных кристаллов далека от совершенства. Лишь в сравнительно немногих случаях удалось получить совершенные макромолекулярные кристаллы. Поэтому в большинстве случаев полимеры считаются лишь частично кристаллическими, т. е. состоят из кристалликов и аморфных областей.

Дефекты макромолекулярных кристаллов. Поскольку форма подавляющего большинства макромолекулярных кристаллов далека от совершенства, нельзя в качестве нормы,

---

** Форма подавляющего большинства макромолекулярных кристаллов далека от совершенства, и получить совершенные макромолекулярные кристаллы удалось лишь в немногих случаях. Поэтому в большинстве случаев полимеры являются лишь частично кристаллическими, т. е состоят из кристалликов и аморфных областей.
Размеры элементарной ячейки не совпадают с размерами макромолекулы, а одна макромолекула проходит через много элементарных ячеек. Однако известны и такие кристаллы, элементарная ячейка которых образуется из одной целой макромолекулы.

отклонение от которой называется дефектом, взять идеальную кристаллическую структуру. Поэтому принимается, что нормой является частично-кристаллическая структура, характеризуемая параметром кристалличности. Отклонение от этого нормального значения параметра кристалличности характеризует дефектность кристалла. Далее считается, что кристаллики, входящие в частично-кристаллическую структуру, должны быть в норме идеальными. Их отклонение от идеальности в том же смысле, как и у низкомолекулярных кристаллов, является дефектом. Наконец, третьим источником дефектов макромолекулярного кристалла является его аморфная часть. За норму аморфных частей принимается структура идеального расплава, а дефектом является отклонение от этой нормы. Исходя из цепного характера макромолекул принимается, что нормальная структура расплава возникает при параллельной укладке цепей. Дефектами являются резкие изломы цепей.

Задачи

4.1. Вычислить по классическому закону равнораспределения удельную теплоемкость Au, Mg, Na, Cu_2O, CaO. Экспериментальные значения при 20°C: 129,6 Дж/(кг·К); 1,02 кДж/(кг·К); 1,2 кДж/(кг·К); 439 Дж/(кг·К); 769 Дж/(кг·К).

4.2. При плавлении 1 кмоль железа изменяет объем на $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ м³. Вычислить, на сколько изменится температура плавления железа при изменении давления на 10^5 Па.

4.3. Известно, что изменение энтропии при таянии льда равно 388 Дж/(К·моль). На сколько изменяется температура таяния льда при увеличении внешнего давления на 10^5 Па?

4.4. Какие силы надо приложить к концам стального стержня с площадью поперечного сечения 1 см² для того, чтобы не дать ему расшириться при нагревании от 0 до 10°C?

4.5. При растяжении медной проволоки с площадью поперечного сечения 1 мм² остаточная деформация начинает наблюдаться при нагрузке 29,43 Н. Каков предел упругости меди?

4.6. Модуль сдвига материала проволоки 29,43 ГПа, длина проволоки 10 см, радиус 0,1 мм. Какой момент пары сил надо приложить, чтобы закрутить проволоку на 10°?

4.7. Какую энергию надо затратить на закручивание проволоки длины 10 см и радиуса 0,1 см на 10°, если модуль сдвига материала равен 100 ГПа?

4.8. Коэффициент Пуассона для меди 0,34, модуль Юнга $2{,}2 \cdot 10^{11}$ Па. Найти относительное изменение плотности цилиндрического стержня при всестороннем сжатии его давлением 10^7 Па.

Ответы

4.1. 125 Дж/(кг·К); 1,02 кДж/(кг·К); 1,08 кДж/(кг·К); 522 Дж/(кг·К); 890 Дж/(кг·К). **4.2.** 0,012 К. **4.3.** 0,009 К. **4.4.** 2,35 кН. **4.5.** 29,4 МПа. **4.6.** 136 нН·м. **4.7.** $1{,}32 \times 10^{-13}$ Дж. **4.8.** $\Delta\rho/\rho = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$.

49 Виды процессов переноса

50 Процессы переноса в газах

51 Времена релаксации

52 Физические явления в разреженных газах

53 Явления переноса в твердых телах

54 Явления переноса в жидкостях

55* Элементы термодинамики необратимых процессов

5

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

Система, предоставленная самой себе, стремится достигнуть равновесного наиболее вероятного состояния, в результате чего параметры, характеризующие систему, достигают равновесных значений. Этот процесс описывается как перенос соответствующих молекулярных признаков.

49. Виды процессов переноса

Даются характеристика основных процессов переноса и понятие о времени релаксации.

Время релаксации. В предшествующей части книги были рассмотрены системы в равновесном состоянии. Если система находится в неравновесном состоянии, то, предоставленная самой себе, она будет постепенно переходить к равновесному состоянию. Время, в течение которого система достигает равновесного состояния, называется *временем релаксации*.

Время релаксации различно относительно различных параметров, по которым система может отклоняться от равновесного распределения Максвелла.

Время, в течение которого распределение станет максвелловским, называется *временем релаксации к распределению Максвелла* или *временем термализации*.

Если имеется смесь двух сортов молекул, распределение которых отлично от максвелловского, то, предоставленные самим себе, оба сорта молекул достигнут распределения Максвелла по скоростям, но в течение, вообще говоря, различных промежутков времени, т.е. время их релаксации различно. Если распределение плотности газа в пространстве неоднородно, то оно стремится стать однородным. Время достижения равномерной плотности характеризуется своим временем релаксации. Оно, конечно, не равно, например, времени релаксации к распределению Максвелла. Таким образом,

при отклонении от положения равновесия система приходит к нему с различными временами релаксации по различным параметрам. Очень большое значение имеет оценка относительной величины этих времен, поскольку процессы с самыми короткими временами приводят систему очень быстро к состоянию равновесия по соответствующим параметрам и анализ приближения системы к состоянию равновесия по оставшимся параметрам значительно упрощается.

Теплопроводность. В состоянии равновесия температура T во всех точках системы одинакова. При отклонении температуры от равновесного значения в некоторой области в системе возникает движение теплоты в таких направлениях, чтобы сделать температуру всех частей системы одинаковой. Связанный с этим движением перенос теплоты называется *теплопроводностью*.

Диффузия. В состоянии равновесия плотность каждой из компонент во всех точках фазы одинакова. При отклонении плотности от равновесного значения в некоторой области в системе возникает движение компонент вещества в таких направлениях, чтобы сделать плотность каждой из компонент постоянной по всему объему системы. Связанный с этим движением перенос вещества компонентов, составляющих фазу, называется *диффузией*.

Вязкость. В равновесном состоянии различные части фазы покоятся друг относительно друга. При их относительном движении возникают факторы, стремящиеся уменьшить относительную скорость, т.е. возникают силы торможения, или *вязкость*. Механизм этих сил в газах сводится к обмену импульсом упорядоченного движения между различными слоями газа, т.е. к переносу импульса упорядоченного движения. Поэтому

возникновение сил трения в газах и жидкостях также обусловлено процессом переноса, а именно процессом переноса импульса упорядоченного движения молекул.

В последующем эти процессы переноса рассмотрены более подробно. Чтобы анализ процессов можно было выполнить количественно, необходимо дать количественную формулировку основных характеристик молекулярного движения.

50. Процессы переноса в газах

Выводится общее уравнение переноса и на его основе обсуждаются теплопроводность, вязкость и диффузия в газах. Рассматривается термическая диффузия. Обсуждается парадокс Гиббса.

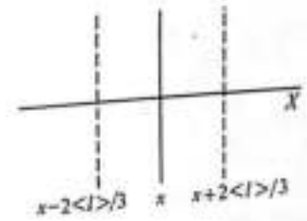
Общее уравнение переноса. Пусть G характеризует некоторое молекулярное свойство, отнесенное к одной молекуле. Этим свойством может быть энергия, импульс, концентрация, электрический заряд и т.д. Если в равновесном состоянии G постоянно по объему, то при наличии градиента G имеет место движение G в направлении его уменьшения.

Пусть ось X направлена вдоль градиента Gt Среднее расстояние, пробегаемое молекулами, пересекающими площадку dS (рис. 138) после последнего столкновения, равно, согласно (8.16), $^2/_3\langle l\rangle$. Эта величина в большинстве случаев достаточно мала и G на расстоянии $^2/_3\langle l\rangle$ от площадки dS можно представить в виде

$$G\left(x \pm \frac{2}{3}\langle l\rangle\right) = G(x) \pm \frac{2}{3}\langle l\rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x}, \tag{50.1}$$

ограничившись первым членом разложения в ряд Тейлора в точке x.

Поток числа молекул в направлении оси X равен $n_0\langle v\rangle/4$. Следовательно, поток G сквозь площадку dS



1.38

К выводу общего уравнения переноса

в направлении отрицательных значений оси X равен

$$I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 \langle v\rangle \left\{ G(x) + \frac{2}{3}\langle l\rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}, \tag{50.2}$$

а в направлении положительных значений оси X дается выражением

$$I_G^{(+)} = \frac{1}{4} n_0 \langle v\rangle \left\{ G(x) - \frac{2}{3}\langle l\rangle \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}. \tag{50.3}$$

Следовательно, суммарный поток в положительном направлении оси X в точке x имеет вид

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v\rangle\langle l\rangle \frac{\partial G}{\partial x}. \tag{50.4}$$

Уравнение (50.4) является *основным уравнением процессов переноса количества G*.

Теплопроводность. В этом случае G есть средняя энергия теплового движения, приходящаяся на одну молекулу. Она переменна в том случае, если от точки к точке меняется температура. При этом I_G – поток теплоты, который будем обозначать I_q. Из теоремы о равнораспределении энергии по степени свободы имеем

$$G = \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2}\frac{kN_A}{N_A}T =$$

$$= \frac{i}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{C_V}{N_A}T. \qquad (50.5)$$

Тогда уравнение переноса (50.4) принимает вид

$$I_q = -\frac{1}{3}n_0\langle v\rangle\langle l\rangle\frac{C_V}{N_A}\frac{\partial T}{\partial x} = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x}, \qquad (50.6)$$

$$\lambda = \frac{1}{3}n_0\langle v\rangle\langle l\rangle\frac{C_V}{N_A} = \frac{1}{3}\rho\langle v\rangle\langle l\rangle c_V \qquad (50.7)$$

– теплопроводность; $\rho = n_0 m$, $c_V = C_V/(N_A m)$ – соответственно плотность и удельная теплоемкость газа при постоянном объеме. Уравнение (50.6) называется *уравнением Фурье для теплопроводности* или *законом Фурье*.

Учение о теплопроводности начало развиваться во второй половине XVIII в. и получило свое завершение в работах Ж. Б. Ж. Фурье (1768–1830), опубликовавшего в 1822 г. монографию «Аналитическая теория теплоты».

Теплопроводность можно измерить различными методами. Принимая для молекулы модель твердой сферы, можно $\langle l\rangle$ в формуле (50.7) выразить через радиус r_0 молекулы. Остальные величины в формуле (50.7) измеряются в эксперименте, а $\langle v\rangle$ при данной температуре вычисляется из распределения Максвелла. Поэтому из этой формулы можно найти радиус молекулы. Для молекул получается радиус $\approx 10^{-10}$ м, причем радиус молекулы водорода меньше радиуса молекулы кислорода всего примерно в полтора раза.

Поскольку радиусы всех молекул примерно одинаковы, значения C_V также мало отличаются для различных газов, главное изменение теплопроводности при фиксированной концентрации n_0 частиц газа происходит из-за различия в средней скорости $\langle v\rangle$. Благодаря этому

легкие газы обладают значительно большей теплопроводностью, чем тяжелые.

Это подтверждается опытом. Например, кислород имеет теплопроводность при нормальных условиях 0,024 Вт/(м·К), водород 0,176 Вт/(м·К). Теплопроводность других газов также изменяется в соответствии с массой их молекул или, что то же самое, их средней скоростью $\langle v\rangle$.

Поскольку $n_0\langle l\rangle = 1/\sigma$ не зависит от давления, а $\langle v\rangle \sim \sqrt{T}$ и также не зависит от давления, можно заключить, что

теплопроводность не зависит от давления, что хорошо подтверждается экспериментом, и увеличивается приблизительно прямо пропорционально корню квадратному из температуры.

Здесь использовано выражение «приблизительно» потому, что с увеличением температуры поперечное сечение σ несколько уменьшается. Следовательно, $n_0\langle l\rangle$ в (50.7) также растет с температурой по довольно сложному закону, зависящему от характера взаимодействия между молекулами.

** **Явления переноса обусловливаются в конечном счете стремлением систем достигнуть равновесного состояния. Зависимостью теплоемкости газов от температуры объясняется некоторое уменьшение поперечного сечения столкновений с ростом температуры.**

Для многоатомных газов необходимо также учесть некоторое возрастание C_V с температурой. Что касается независимости теплопроводности от давления, то она достаточно хорошо подтверждается экспериментом.

Вязкость. Вязкость, или внутреннее трение в газах, обусловливается переносом импульса молекул поперек направления движения слоев газа, имеющих различные скорости. На рис. 139 показаны векторы скоростей u слоев, перпендикулярные оси X. Произвольно выбранный слой движется медленнее, чем слой, расположенный справа, и быстрее, чем слой, расположенный слева. Разбиение на слои сделано условно, Δx – расстояние между слоями, скорости которых отличаются на Δu.

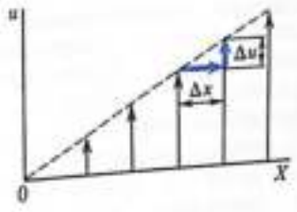
В результате теплового движения молекулы перелетают из одного слоя газа в другой, перенося при этом свой импульс mu упорядоченного движения из одного слоя в другой. В результате обмена молекулами между слоями, движущимися с различными скоростями, импульс упорядоченного движения быстрее движущегося слоя уменьшается, а медленнее движущегося – увеличивается. Это означает, что

быстрее движущийся слой тормозится, а медленнее движущийся – ускоряется. В этом и состоит механизм возникновения силы внутреннего трения между слоями газа, движущимися с различными скоростями.

Сила трения τ, отнесенная к площади трущихся поверхностей газа, равна, очевидно, потоку импульса упорядоченного движения в перпендикулярном скорости направлении. В данном случае

$$G = mu \qquad (50.8)$$

и, следовательно, уравнение (50.4)



139

Механизм возникновения вязкости

принимает вид

$$I_{mu} = -\frac{1}{3}n_0\langle v\rangle\langle l\rangle m\frac{\partial u}{\partial x} = -\eta\frac{\partial u}{\partial x} = \tau, \qquad (50.9)$$

где

$$\eta = n_0\langle v\rangle\langle l\rangle m/3 = \rho\langle v\rangle\langle l\rangle/3 \qquad (50.10)$$

– динамическая вязкость; $\rho = n_0 m$ – плотность газа. Знак τ учитывает, что сила трения, действующая на более быстро движущиеся слои, направлена против скорости. Впервые выражение (50.10) для динамической вязкости было получено Дж. Максвеллом в 1860 г.

Так как $n_0\langle l\rangle = 1/\sigma$, а $\langle v\rangle \sim \sqrt{T}$, то можно заключить, что динамическая вязкость не зависит от давления и растет в основном пропорционально корню квадратному из температуры, если отвлечься от небольшого роста, связанного с уменьшением поперечного сечения при росте температуры.

Независимость динамической вязкости, т. е. силы трения, от давления и, следовательно, от плотности газа, на первый взгляд представляется непонятной. Дело в следующем. Длина свободного пробега изменяется обратно пропорционально давлению, а концентрация молекул – прямо про-

порционально. Переносимый каждой молекулой импульс упорядоченного движения прямо пропорционален длине свободного пробега, т.е. обратно пропорционален давлению. Поскольку концентрация молекул, переносящих импульс, прямо пропорциональна давлению, получается, что суммарный переносимый молекулами импульс, отнесенный к промежутку времени и объему, не зависит от давления. Это заключение хорошо подтверждается экспериментально. Единицей динамической вязкости является паскаль-секунда:

$$1\ \text{Па}\cdot\text{с} = 1\ \text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 1\ \text{кг}/(\text{м}\cdot\text{с}).$$

Динамическая вязкость газов при температуре 20°С и атмосферном давлении 101,3 кПа имеет порядок 10^{-5} Па·с. Например, вязкости воздуха, гелия, кислорода и водорода равны соответственно $1{,}82\cdot10^{-5}$; $1{,}96\cdot10^{-5}$; $2{,}02\cdot10^{-5}$ и $0{,}88\times10^{-5}$ Па·с.

Наряду с динамической вязкостью используется также *кинематическая вязкость* ν, определяемая как динамическая вязкость, отнесенная к плотности:

$$\boxed{\nu = \eta/\rho.}$$

Единицей кинематической вязкости является 1 м^2/с.

Самодиффузия. Пусть молекулы равномерно заполняют некоторый объем. Допустим, что все молекулы одинаковы по всем своим механическим и динамическим параметрам, однако могут отличаться по некоторому признаку, не оказывающему влияние ни на взаимодействие между молекулами, ни на их движения. Таким образом, переносимым признаком в этом случае является просто идентичность молекул, т.е. признак их индивидуальной идентификации. Назовем условно этот признак «цветом» и будем считать, что имеются белые и черные молекулы. Предположим, что концентрация белых и черных молекул в пространстве неоднородна. Очевидно, что в состоянии равновесия как «черный», так и «белый» сорт молекул должен равномерно заполнить весь объем. Поэтому при неоднородном распределении начнется выравнивание концентраций в результате столкновений между молекулами. Переносимым количеством в этом случае является концентрация рассматриваемого сорта молекул. Пусть концентрация первого сорта молекул $n_1(x)$. Учитывая, что G в уравнении (50.4) есть характеристика переносимого количества, отнесенная к одной молекуле, имеем

$$G = n_1/n_0, \tag{50.11}$$

где n_0 – равновесная концентрация. Уравнение (50.4) принимает вид

$$\boxed{I_{n_1} = -\frac{1}{3} n_0 \langle v\rangle \langle l\rangle \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n_1}{n_0}\right) = -D\frac{\partial n_1}{\partial x},} \tag{50.12}$$

где

$$\boxed{D = \langle v\rangle \langle l\rangle/3} \tag{50.13}$$

– *коэффициент диффузии*. Уравнение (50.12) называется *уравнением Фика*.

При фиксированной температуре $\langle v\rangle$ является постоянной, а $l \sim 1/p$. Следовательно, при постоянной температуре $D \sim 1/p$. С другой стороны, при фиксированном давлении $\langle l\rangle \sim T$, а $\langle v\rangle \sim \sqrt{T}$. Следовательно, при постоянном давлении $D \sim T^{3/2}$. Эти заключения были тщательно проверены в экспериментах. Соотношение $D \sim 1/p$, которое удобнее записать в виде $Dp = \text{const}$, соблюдается в довольно широком интервале давлений для не очень плотных газов с точностью до нескольких десятков процентов. В зависимости от температуры D растет несколько быстрее, чем пропорционально $T^{3/2}$. Это объясняется тем, что при росте T несколько уменьшается поперечное сечение, что приводит к дополнительному увеличению длины свободного пробега.

Коэффициент диффузии для кислорода и азота в воздухе при нормальных условиях имеет порядок 10^{-5} м^2/с [см. (50.13)], если учесть, что для них $\langle l\rangle \sim 6\cdot10^{-8}$ м, $\langle v\rangle \sim 500$ м/с.

Связь между коэффициентами, характеризующими процессы переноса. Из выражений (50.7), (50.10) и (50.13) следует, что

$$\lambda = \eta C_V/(mN_A) = \eta c_V, \tag{50.14}$$

$$D = \eta/\rho = \lambda/(c_V\rho), \tag{50.15}$$

где c_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме; ρ – плотность вещества.

Наличие этой связи между коэффициентами процессов переноса обусловлено одинаковостью физической природы процессов переноса и тем, что все они описываются одинаковыми уравнениями вида (50.4).

Взаимодиффузия в газе из различных молекул. Если имеется два сорта молекул, различающихся динамическими свойствами и характером взаимодействия, то процесс диффузии значительно усложняется. Пусть для определенности имеются тяжелые и легкие молекулы. Обозначим концентрации молекул n_1 и n_2. Условие постоянства давления и температуры по всему объему, по закону Дальтона, имеет вид

$$n_1 + n_2 = \text{const}, \quad T = \text{const}. \tag{50.16}$$

Если в отдельности n_1 и n_2 не являются постоянными по всему пространству, то процесс диффузии должен привести к выравниванию концентраций. Однако формулы, характеризующие коэффициенты диффузии, в этом случае не столь просты, как (50.13).

Прежде всего по смыслу вывода (50.4) ясно, что это уравнение применимо для каждого из компонентов газа, однако длина свободного пробега $\langle l\rangle$ должна быть вычислена с учетом столкновений с молекулами не только того же сорта, но и другого. Поэтому для диффузионных потоков I_{n_1} и I_{n_2} молекул каждого сорта можно написать аналогично (50.12) уравнения

$$I_{n_1} = -D_1\,\partial n/\partial x, \tag{50.17}$$

$$I_{n_2} = -D_2\partial n_2/\partial x,$$

где

$$D_1 = \langle v_1\rangle\langle l_1\rangle/3, \tag{50.18}$$

$$D_2 = \langle v_2\rangle\langle l_2\rangle/3,$$

а величины $\langle l_1\rangle$ и $\langle l_2\rangle$ определяются столкновениями с обоими сортами молекул.

Очевидно, что в общем случае $D_1 \neq D_2$, поэтому диффузионные потоки I_{n_1} и I_{n_2} не компенсируют друг друга, вследствие чего должно нарушиться постоянство давления по объему газа. Поэтому

** **Динамическая вязкость не зависит от давления и растет, в основном, пропорционально корню квадратному из температуры. Небольшой вклад в зависимость динамической вязкости от температуры дает уменьшение поперечного сечения столкновений с ростом температуры.**

наряду с диффузионными потоками должен возникнуть гидродинамический поток, т.е. движение газа как целого, такой, чтобы сохранить постоянство давлений.

Обозначая v гидродинамическую скорость потока газа как целого, можно условие неизменности давления записать в виде

$$I_{n_1} + I_{n_2} + (n_1 + n_2)v = 0. \tag{50.19}$$

Отсюда

$$v = -\frac{1}{n_1 + n_2}(I_{n_1} + I_{n_2}) =$$

$$= -\frac{1}{n_1 + n_2}\left(-D_1\frac{\partial n_1}{\partial x} - D_2\frac{\partial n_2}{\partial x}\right) =$$

$$= \frac{1}{n_1 + n_2}(D_1 - D_2)\frac{\partial n_1}{\partial x}, \tag{50.20}$$

где учтено получающееся в результате дифференцирования (50.16) равенство $\partial n_1/\partial x = -\partial n_2/\partial x$. Поэтому полный поток I_1 первого компонента, являющийся суммой диффузионного и гидродинамического потоков этого компонента, равен

$$I_1 = I_{n_1} + n_1 v = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}\frac{\partial n_1}{\partial x} = -D_{12}\frac{\partial n_1}{\partial x}, \tag{50.21}$$

где

$$D_{12} = (D_1 n_2 + D_2 n_1)/(n_1 + n_2). \tag{50.22}$$

Аналогично для полного потока второго компонента находим

$$I_2 = I_{n_2} + n_2 v = -D_{21}\frac{\partial n_2}{\partial x}, \tag{50.23}$$

где

$$D_{21} = (D_2 n_1 + D_1 n_2)/(n_2 + n_1) \tag{50.24}$$

– *коэффициент взаимной диффузии* ($D_{12} = D_{21}$).

Таким образом, задача сводится к громоздким вычислениям средних длин свободных пробегов. Дж. Максвелл и Ц. Стефан для вычисления этих величин в модели жестких, абсолютно упругих шаров предложили следующие формулы:

$$\langle l_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + m_1/m_2}\,4\pi n_2 R^2},$$

$$\langle l_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{1 + m_2/m_1}\,4\pi n_1 R^2}, \tag{50.25}$$

где m_1 и m_2 – массы молекул; $R = (r_1 + r_2)/2$, r_1 и r_2 – радиусы молекул. С помощью этих формул выражение для (50.22) может быть представлено в виде

$$D_{12} = \frac{\sqrt{m_1\langle v_2\rangle} + \sqrt{m_2\langle v_1\rangle}}{12\pi(n_1 + n_2)R^2\sqrt{m_1 + m_2}} =$$

$$= \frac{1}{6\pi(n_1 + n_2)R^2}\sqrt{\frac{2kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}, \tag{50.26}$$

где скорости $\langle v_1\rangle$ и $\langle v_2\rangle$ заменены их выражениями через температуру по формуле (7.23). В дальнейшем были

** При взаимодиффузии в газе из различных молекул большое значение имеют гидродинамические потоки, существующие наряду с диффузионными. Они возникают для компенсации неоднородности давления, образующейся вследствие различной скорости диффузии компонентов газа.

Термодиффузия обусловливается не самим фактом столкновений молекул, а зависимостью частоты столкновений между молекулами от их скорости.

проведены многочисленные другие расчеты коэффициента D, в частности с использованием потенциала Леннарда–Джонса (29.4). Получающиеся при этом результаты обсуждаются в узкоспециализированной литературе по диффузии. Как показывают расчеты и измерения, коэффициент взаимной диффузии газов при нормальных условиях имеет порядок 10^{-5} м^2/с.

Термическая диффузия. Если в объеме V, занимаемом смесью газов, создать градиент температуры, то равномерное распределение газа по объему нарушается. В большинстве случаев в более теплых областях объема увеличится концентрация легкого компонента смеси, а в более холодных – тяжелого, хотя и не всегда. Это явление называется *термической диффузией*. При стационарном распределении температур устанавливается стационарное распределение концентраций, однако говорят о *процессе термической диффузии*. Дело в том, что наличие градиента концентраций создает обычную диффузию молекул и, следовательно, стационарность обеспечивается тем, что одновременно в противоположном направлении происходит диффузия, обусловленная градиентом температур, которая и называется *термической диффузией*.

По своей природе термодиффузия отличается от только что рассмотренных процессов переноса, которые обусловливались самим фактом столкновения молекул между собой. Термодиффузия обусловливается не самим фактом столкновения молекул, а зависимостью частоты столкновений между молекулами от их скорости.

Если представить силы отталкивания между молекулами в виде $F \sim 1/r^m$, то расчет показывает, что при $m = 5$ термодиффузия отсутствует. При $m > 5$ термодиффузия происходит так, что более горячие области обогащаются более легким компонентом, а при $m < 5$ – более тяжелым.

Полная теория термодиффузии является сложной. Мы ограничимся лишь главными моментами в рассмотрении этого вопроса. В стационарном состоянии при наличии небольшого градиента температур гидродинамические потоки отсутствуют, давление постоянно и смесь газов однородна. Это означает, что соблюдаются условия

$$p = nkT = \text{const}, \quad n_1/n = \text{const}, \quad n_2/n = \text{const}, \tag{50.27}$$

где n_1 и n_2 – концентрация частиц компонентов газа; $n = n_1 + n_2$ – полная концентрация частиц газа.

Направим ось X системы координат в направлении градиента температур. Благодаря этому можно считать, что все величины зависят лишь от координаты x. Взяв от обеих частей первого равенства (50.27) логарифм и продифференцировав по x, находим

$$\partial \ln n/\partial x = -\partial \ln T/\partial x. \tag{50.28}$$

С другой стороны, из второго и третьего равенств (50.27) следует, что

$$\partial \ln n_1/\partial x = \partial \ln n/\partial x,$$

$$\partial \ln n_2/\partial x = \partial \ln n/\partial x. \tag{50.29}$$

Сравнивая (50.29) и (50.28), видим, что для каждого из компонентов справедливо соотношение

$$\frac{\partial \ln n_i}{\partial x} = -\frac{\partial \ln T}{\partial x}. \tag{50.30}$$

Теперь воспользуемся распределением Максвелла (7.19). Обозначим $N_i(v_i)$ концентрацию молекул сорта i, скорости которых расположены вблизи скорости v_i. На основании (7.19) можно написать

$$N_i(v_i) = dn_i/dv_i = n_i f_i(v_i), \tag{50.31}$$

где n_i – полная концентрация молекул; $f_i(v_i)$ дается формулой (7.19). При наличии градиента температур n_i зависит явно от координат, а $f_i(v_i)$ зависит от координат через температуру, поскольку поддерживается градиент температуры. Тогда, логарифмируя обе части (50.31) и взяв производную по x, находим

$$\frac{\partial \ln N_i(v_i)}{\partial x} = \frac{\partial \ln n_i}{\partial x} + \frac{\partial \ln f_i(v_i)}{\partial x} =$$

$$= \frac{\partial \ln n_i}{\partial x} + \frac{\partial \ln f_i(v_i)}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = \left(\frac{m_i v_i^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right)\frac{\partial \ln T}{\partial \Delta}, \tag{50.32}$$

где использовано равенство (50.30) и учтено, что $(1/T)\partial T/\partial x = \partial \ln T/\partial x$. Это означает, что в направлении увеличения температуры происходит увеличение концентрации быстрых молекул, у которых $mv^2/(2kT) > 5/2$, и уменьшение концентрации медленных молекул, у которых $mv^2/(2kT) < 5/2$.

Это рассуждение справедливо для молекул, скорости которых расположены в окрестности скорости v_i. Вывод формулы (50.12) для потока молекул предполагал, что движение молекул прослеживалось лишь в пределах

одного свободного пробега. На этих расстояниях скорость молекулы постоянна. Поэтому формулу (50.12) можно записать для потока молекул скорости v_i в виде

$$I_{v_i} = -\frac{1}{3} v_i l(v_i) \frac{\partial N_i(v_i)}{\partial x}, \qquad (50.33)$$

где $l(v_i)$ – средний свободный пробег для молекулы со скоростью v_i. Отсюда для суммарного потока молекул сорта i получаем

$$I_i = -\frac{1}{3} \int v_i l(v_i) \frac{\partial N_i(v_i)}{\partial x} dv_i. \qquad (50.34)$$

Принимая во внимание, что $\partial N_i(v_i)/\partial x = N_i(v_i)[\partial \ln N_i(v_i)/\partial x]$, а также равенство (50.32), перепишем выражение для потока в виде

$$I_i = -\left[\frac{1}{3}\int v_i l(v_i) N_i(v_i)\left(\frac{m_i v_i^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right) dv_i\right] \frac{\partial \ln T}{\partial x}. \qquad (50.35)$$

Таким образом, соотношение между направлением потока молекул и направлением, в котором растет температура, зависит от знака выражения, стоящего в квадратных скобках. Длина свободного пробега $l(v_i)$ связана с частотой столкновений $\nu(v_i)$ формулой (8.6), с учетом которой (50.35) можно переписать:

$$I_i = -\left[\frac{1}{3}\int \frac{v_i^2}{\nu(v_i)} N_i(v_i)\left(\frac{m_i v_i^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right) dv_i\right] \frac{\partial \ln T}{\partial x}. \qquad (50.36)$$

Очевидно, что знак интеграла определяется характером зависимости частоты столкновений $\nu(v_i)$ от скорости молекул. Подынтегральное выражение меняет знак при $m_i v_i^2/2 = {}^5/_2 kT$. Поэтому если на малых скоростях частота столкновений мала, а с увеличением скорости достаточно быстро увеличивается, то интеграл имеет отрицательное значение. В этом случае поток направлен в сторону увеличения температуры и в области повышенной температуры концентрируется данный компонент газа. Если же на малых скоростях частота столкновений мала, а затем с увеличением скорости она достаточно быстро убывает, то интеграл положителен и поток движется против направления увеличения температуры. Следовательно, данный компонент концентрируется в более холодной области. Имеется, очевидно, и промежуточный случай, когда интеграл равен нулю и, следовательно, поток отсутствует, явление термодиффузии не наблюдается. Это происходит как раз в том случае, когда в формуле $F \sim 1/r^m$ для силы отталкивания $m = 5$.

Термодиффузия получила, в частности, важное применение для разделения изотопов. Ввиду близости масс изотопов обогащение состава смеси одним из изотопов при разумных градиентах температур невелико. Для значительного разделения изотопов используется многоступенчатый процесс, когда на каждом последующем этапе обогащения в качестве исходной смеси берется смесь, обогащенная на предыдущем этапе. В результате удается достигнуть желаемых результатов.

Парадокс Гиббса. По второму началу термодинамики, при взаимной диффузии двух газов энтропия системы увеличивается. Это увеличение нетрудно подсчитать точно таким же методом, как это было сделано в § 27 для выравнивания температур и давлений в газе.

Если первоначально два газа были разделены перегородкой, находились под одинаковым давлением и температурой и занимали объемы V_1 и V_2, то после устранения перегородки и завершения процесса диффузии они перемещаются и займут объем $V_1 + V_2$, причем температуры и давление в смеси останутся без изменения.

Пусть имеется ν_1 молей первого газа и ν_2 молей второго газа. Тогда занимаемые ими первоначально объемы находятся из условия

$$p_1 = p_2 \quad \text{или} \quad \nu_1 RT/V_1 = \nu_2 RT/V_2. \qquad (50.37)$$

На основании формулы (24.6), записанной для ν молей газа, изменение энтропии в процессе взаимодиффузии для каждого из компонентов равно

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \quad \Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \qquad (50.38)$$

и, следовательно, общее изменение энтропии в системе

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \qquad (50.39)$$

* Какие признаки, связанные с молекулярным движением, переносятся в процессах теплопроводности, диффузии и вязкости? Почему поперечное сечение столкновений несколько уменьшается с увеличением температуры? В чем состоит механизм образования гидродинамического потока во взаимодиффузии? В чем состоит парадокс Гиббса и какие обстоятельства необходимо принять во внимание при его обсуждении?

Под знаками логарифма стоят величины, большие единицы, и энтропия, как это и должно быть, в необратимом процессе взаимодиффузии увеличивается.

Теперь предположим, что по разные стороны перегородки находится один и тот же газ. После устранения перегородки начнется самодиффузия. С одной стороны, ясно, что устранение перегородки ничего не изменяет в состоянии газа, две части которого объединяются в одну систему. Поэтому в результате устранения перегородки энтропия системы не должна изменяться. Но, с другой стороны, если формулу (50.39) применить для расчета изменения энтропии при самодиффузии, то окажется, что энтропия должна увеличиться. Эти противоречивые выводы составляют содержание *парадокса Гиббса*.

Разрешение парадокса Гиббса сводится к устранению некорректного физического допущения, которое неявно использовалось в рассуждениях. Говоря о самодиффузии, мы ввели представление о различии между одинаковыми молекулами и тем самым вернулись к представлению о различных молекулах, хотя это различие и может быть выражено символическим понятием о «цвете» молекул. Итак, пусть с одной стороны перегородки имеются «черные» молекулы, а с другой – «белые», а во всех остальных смыслах молекулы одинаковы. При смешении молекул различного цвета энтропия системы должна расти в соответствии с формулой (50.39), как при смешении различных молекул. Однако если бы все молекулы были одинакового цвета, то при смешении энтропия должна оставаться постоянной, поскольку ее рост противоречил бы основному свойству энтропии – ее аддитивности. Таким образом, парадокс Гиббса сводится к вопросу о том, что произойдет с энтропией системы с двумя сортами молекул, если черные молекулы начнут обесцвечиваться и в конце концов станут белыми, в результате чего система придет в состояние с одинаковыми молекулами. Ясно, что обесцвечивание молекул не должно приводить к изменению энтропии системы до тех пор, пока обесцвечивающиеся молекулы отличимы от белых. Однако если представить себе некоторый этап обесцвечивания, в результате которого различие между обесцвечивающимися молекулами и белыми молекулами исчезло, то в течение этого периода энтропия изменится, поскольку скачком изменяется число микросостояний, доступных системе.

Непрерывный переход к одинаковым молекулам без изменения числа микросостояний и энтропии невозможен. Так устраняется парадокс Гиббса. В природе молекулы могут быть либо одинаковыми, либо различными. Непрерывного перехода между ними нет. Поэтому рост энтропии по формуле (50.39) не противоречит отсутствию изменения энтропии при смешивании одинаковых молекул.

Как отмечают многие авторы, парадокс Гиббса отражает связь макроскопических законов термодинамики с дискретной природой микроскопического мира. Не отрицая справедливости этого замечания, тем не менее хочется указать на другие соображения, связанные с парадоксом Гиббса.

Нетрудно видеть, что переход от молекул с различным цветом к молекулам с одинаковым цветом должен сопровождаться уменьшением энтропии. По второму началу термодинамики это означает, что

самопроизвольно в изолированной системе переход осуществляться не может.

Следовательно, стирание различий между молекулами может происходить лишь в результате действия на систему некоторых внешних факторов, которые полностью диктуют изменения энтропии системы. К тому моменту, когда они ликвидируют различие между молекулами, энтропия системы уменьшится до значения энтропии одинаковых молекул. Никакого парадокса Гиббса не возникает.

Пример 50.1. Имеется два сосуда одинакового объема V, соединенные трубкой большой длины l и малого поперечного сечения S. В начальный момент в первом сосуде имеется смесь газов с концентрацией $n_1^{(1)}$ и $n_2^{(1)}$ соответственно, а во втором сосуде – лишь газ второго вида с концентрацией $n_2^{(2)}$. Давления и температуры в обоих сосудах одинаковы. Определить изменение концентрации $n_1^{(1)}(t)$ первого газа в первом сосуде со временем. Коэффициенты взаимной диффузии газов одинаковы и равны D.

Поток первого газа во второй сосуд описывается уравнением

$$I_1 = -D(n_1^{(2)} - n_1^{(1)}) S/l, \qquad (50.40)$$

где $n_1^{(2)}$ – концентрация молекул первого сорта во втором сосуде, возникшая в результате диффузии. Из условия сохранения частиц первого сорта имеем

$$V dn_1^{(1)}/dt = -I_1 = -2DSn_1^{(1)}/l + DSn_{10}/l. \tag{50.41}$$

где $n_{10} = n_1^{(1)}(0)$ и $n_1^{(1)} + n_1^{(2)} = n_1^{(1)}(0) = n_{10}$.

Решение (52.41) при начальном условии $n_1^{(1)}(0) = n_{10}$ имеет вид

$$n_1^{(1)}(t) = (n_{10}/2)[1 + \exp(2\alpha t)],$$
$$\alpha = 2DS/(Vl). \tag{50.42}$$

При $t \to \infty$ газ первого сорта, первоначально находившийся только в первом сосуде, распределится поровну между обоими сосудами. Изменение концентрации второго газа в первом сосуде определяется тем требованием, что давление в сосуде должно быть постоянным, т.е. сумма концентраций первого и второго газов равна постоянному значению. Аналогично из условия сохранения определяется временной ход изменения концентраций во втором сосуде.

51. Времена релаксации

Рассматриваются уравнения переноса, зависящие от времени, и анализируется время релаксации для различных процессов. Обсуждаются стационарные и нестационарные задачи теплопроводности и диффузии.

Постановка задачи. В результате явлений переноса происходит выравнивание температур и концентраций, т.е. температура и концентрация изменяются с течением времени. Если система предоставлена самой себе, то температуры и концентрации по всему объему газа должны быть постоянными. Время, в течение которого это происходит, называется *временем релаксации системы*. Для анализа изменения величин во времени необходимо иметь уравнения теплопроводности и диффузии, зависящие от времени.

Уравнение диффузии, зависящее от времени. Рассмотрим самодиффузию, поток которой дается уравнением (50.12). Выделим объем V в виде цилиндра, площадь основания которого ΔS (рис. 140), а высота, направленная вдоль оси X, равна Δx. По определению потока, изменение числа частиц в объеме цилиндра в течение промежутка времени Δt равно

$$\Delta N_1 = [I_{n_1}(x + \Delta x/2) - I_{n_1}(x - \Delta x/2)]\Delta S \Delta t. \tag{51.1}$$

Разлагая I_{n_1} в ряд Тейлора и ограничиваясь членом, линейным по Δx, получаем

$$I_{n_1}\left(x \pm \frac{\Delta x}{2}\right) = I_{n_1}(x) \pm \frac{\Delta x}{2}\frac{\partial I_{n_1}(x)}{\partial x}; \tag{51.2}$$

следовательно, выражение (51.1) принимает вид

$$\Delta N_1 = -\frac{\partial I_{n_1}}{\partial x}\Delta x \Delta S \Delta t. \tag{51.3}$$

Тогда

$$\lim_{\substack{\Delta V \to 0 \\ \Delta t \to 0}} \frac{\Delta N_1}{\Delta V \Delta t} = \frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial x}\right), \tag{51.4}$$

где $\Delta V = \Delta S \Delta x$ – рассматриваемый объем. Поскольку D не зависит от координат, вместо (51.4) можно написать

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}}. \tag{51.5}$$

Это *уравнение самодиффузии*, зависящее от времени. Если направление диффузии не совпадает с осью X, а имеет произвольное направление, то ΔN_1 в формуле (51.1) представляется в виде суммы вкладов по каждой из осей координат и вместо уравнения (51.5) получаем

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}\right) = DV^2 n_1}, \tag{51.6}$$

где

$$V^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2 \tag{51.7}$$

– *оператор Лапласа*, обозначаемый также $\Delta = V^2$.

С помощью уравнения (51.6) можно изучить изменение концентрации n_1 молекул во всех точках объема при заданном распределении концентрации в начальный момент времени (начальные условия) и при определенных условиях на границе объема (граничные условия). Это математическая задача, подробно изучаемая в математической физике.

Отметим, что если рассматривается взаимодиффузия, то вместо уравнения (50.2) необходимо пользоваться уравнением (50.21) с коэффициентом диффузии D_{12}, определяемым равенством (50.22). Тогда в результате аналогичных вычислений для каждого из компонентов получается уравнение вида (51.4) с коэффициентом диффузии D_{12}. Однако этот коэффициент зависит от координат и нельзя совершить переход к уравнению вида (51.5). Необходимо решать систему двух нелинейных уравнений.

Уравнение теплопроводности, зависящее от времени. В этом случае рассуждения аналогичны предыдущему случаю и используется тот же чертеж (рис. 140), надо лишь вместо потока частиц I_{n_1} из (50.12) взять поток теплоты из (50.6). Тогда вместо (51.4)



140

К выводу уравнений переноса, зависящих от времени

получаем

$$\lim_{\substack{\Delta V \to 0 \\ \Delta t \to 0}} \frac{\Delta Q}{\Delta V \Delta t} = \lim \frac{c_V \Delta m \Delta T}{\Delta V \Delta t} = c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right), \tag{51.8}$$

где $\Delta Q = c_V \Delta m \Delta T$ – изменение количества теплоты в объеме ΔV в течение времени Δt; c_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме; $\rho = \Delta m/\Delta V$ – плотность газа. Теплопроводность λ дается формулой (50.7). С учетом (50.15) уравнение теплопроводности (51.8) принимает вид, совпадающий с уравнением (51.5)

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = D\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}. \tag{51.9}$$

с тем же коэффициентом $D = {}^1/_3\langle v\rangle\langle l\rangle$. Относительно вида этого уравнения в случае несовпадения потока теплот с осью и относительно решения этого уравнения можно повторить все то, что было сказано в связи с уравнением (51.5).

Время релаксации. При отклонении некоторой величины от равновесного значения возникают факторы, стремящиеся вернуть ее к этому значению.

Скорость приближения величины к равновесному значению считается пропорциональной ее отклонению от равновесного значения. Обратное значение коэффициента пропорциональности является временем релаксации.

Пусть рассматривается величина q, равновесное значение которой q_0. Тогда высказанное выше определение может быть записано следующим образом:

$$dq/dt = (q_0 - q)/\tau. \qquad (51.10)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$(q - q_0) = (q - q_0)_{t=0}\, e^{-t/\tau}, \qquad (51.11)$$

где $(q - q_0)_{t=0}$ – отклонение от равновесного значения в начальный момент $t = 0$. В соответствии с общим условием об экспоненциально изменяющихся величинах, τ имеет смысл времени достижения величиной q равновесного значения, т.е. времени релаксации.

Время релаксации для концентрации. Допустим, что в некотором объеме, линейные размеры которого имеют порядок L, а объем – порядок L^3, концентрация или температура отличны от окружающей среды. Тогда через поверхность объема устремится либо тепловой поток, либо поток частиц, чтобы сделать концентрацию и температуру равными их значениям в окружающей среде. Исследуем закон, по которому происходит выравнивание этих величин, взяв в качестве примера концентрацию частиц. Ясно, что в результате совпадения уравнений (51.9) и (51.5) закон выравнивания температур аналогичен.

Если $\langle \Delta n \rangle$ среднее отклонение концентрации частиц от равновесной в объеме V, то $V\langle \Delta n \rangle$ избыток числа частиц в объеме по сравнению с числом частиц, соответствующих равновесной плотности. Поток частиц через поверхность, ограничивающую объем, положителен, если имеется избыток частиц внутри объема, и отрицателен, если имеется недостаток. Поэтому изменение числа частиц внутри объема в течение времени dt равно

$$d(V\langle \Delta n \rangle) = -\langle I_n \rangle S\, dt, \qquad (51.12)$$

где S – площадь поверхности, ограничивающей объем; $\langle I_n \rangle$ – средний поток частиц через поверхность. Если L – линейные размеры области, то $\partial n/\partial x \sim \Delta n/L$ и из уравнения (51.12) следует, что

$$\langle I_n \rangle = D\langle \Delta n \rangle / \langle L \rangle, \qquad (51.13)$$

где $\langle L \rangle$ – средний линейный размер объема V, который определяется таким образом, чтобы уравнение (51.13) давало правильный средний поток $\langle I_n \rangle$ через поверхность. Положительный знак правой части уравнения учитывает, что при положительном значении $\langle \Delta n \rangle$ поток $\langle I_n \rangle$ должен быть положительным. Подставляя (51.13) в (51.12), получаем

$$d\langle \Delta n \rangle/dt = [-SD/(V\langle L \rangle)]\langle \Delta n \rangle. \qquad (51.14)$$

Решение этого уравнения аналогично (51.10) и имеет вид

$$\langle \Delta n \rangle = (\langle \Delta n \rangle)_0\, e^{-t/\tau}, \qquad (51.15)$$

$$\tau = V\langle L \rangle/(SD).$$

где $\langle L \rangle$ не зависит от времени. С учетом зависимости $\langle L \rangle$ от времени решение уравнения (51.14) записывается в форме

$$\langle n \rangle = (\langle \Delta n \rangle)_0 \exp\left(-\frac{SD}{V} \int_0^t \frac{dt}{\langle L \rangle} \right). \qquad (51.16)$$

Величина

$$\tau_n = V\langle L \rangle/(SD) \qquad (51.17)$$

является временем релаксации к равновесному распределению концентраций. Формула (51.17) позволяет проанализировать зависимость времени релаксации от различных факторов. Поскольку $V \sim L^3$, $S \sim L^2$, заключаем, что $\tau \sim L^2/D$. Следовательно, время релаксации сильно растет с увеличением геометрических размеров области. Оно также обратно пропорционально коэффициенту диффузии, посредством которого связывается с температурой и давлением газа.

Время релаксации для температуры. Расчет аналогичен, надо лишь вместо уравнения (50.13) для потока частиц пользоваться уравнением (50.6) для потока теплоты. В результате получается формула (51.15), в которой D надо заменить на теплопроводность λ по формуле (50.7), т.е. положить $D = \lambda/(\rho c_V)$. Следовательно, время релаксации для температуры имеет порядок

$$\tau_T = \rho c_V V\langle L \rangle/(\lambda S).$$

Стационарные и нестационарные задачи теплопроводности и диффузии. Для решения уравнения диффузии (51.6) и соответствующего уравнения теплопроводности необходимо знать начальные и граничные условия. Если они заданы и известен коэффициент D, то задача является чисто математической и ее решение подробно рассматривается в соответствующих разделах математической физики.

Предоставленная самой себе система движется к равновесному состоянию. Количественно скорость движения характеризуется временем релаксации. Время релаксации по различным параметрам различно.

Уравнения диффузии и теплопроводность, зависящие от времени, не учитывают конечности скорости распространения этих процессов.

Время релаксации для концентрации сильно растет с увеличением области и уменьшается обратно пропорционально коэффициенту диффузии.

Время релаксации для температуры сильно растет с увеличением области и уменьшается обратно пропорционально теплопроводности.

52. Физические явления в разреженных газах

Анализируются основные особенности процессов переноса в условиях вакуума. Рассматриваются обмен молекулами через пористую перегородку в разреженных газах и взаимодействие молекул с поверхностью твердого тела.

Вакуум. При уменьшении давления длина свободного пробега увеличивается. Когда она становится равной линейным геометрическим размерам объема, то молекулы сталкиваются лишь со стенками сосуда (если объем ограничен стенками) и практически не сталкиваются друг с другом. Такая ситуация называется *вакуумом*. Понятие вакуума относительно. Чем больше линейные размеры области, тем при меньшем давлении он достигается. При нормальных атмосферных условиях $\langle l \rangle \sim 10^{-8}$ м, т.е. условия вакуума соблюдаются лишь в очень малых объемах с линейными размерами $\approx 10^{-8}$ м. Так как $\langle l \rangle \sim 1/p$, то при давлении $p \approx 10^{-3}$ Па $\langle l \rangle \approx 1$ м, т.е. условия вакуума соблюдаются в достаточно больших объемах.

Теплопередача при малых давлениях. Поскольку в условиях вакуума столкновения между молекулами практически отсутствуют, рассмотренная в § 50 картина явлений переноса перестает быть справедливой. Молекулы по прямым линиям летят от одной стенки к другой. При столкновении со стенками они обмениваются с ними энергиями. Таким путем молекулы являются переносчиками энергии от более горячих стенок к более холодным. Поэтому правильнее говорить не о теплопроводности газа, а о теплопередаче, поскольку никакого градиента температур в объеме сосуда нет.

Зависимость способности к теплопередаче от давления у газа другая, чем зависимость теплопроводности от давления при более высоком давлении. При высоком давлении теплопроводность не зависит от давления, теплопередача же при низком давлении увеличивается с ростом давления, поскольку увеличивается частота ударов молекул о стенки сосудов. И наоборот, теплопередача уменьшается при уменьшении давления до сколь угодно малых значений. Примером практического использования этого являются *сосуды Дьюара*. В полых стенках создаются условия вакуума с достаточно низкой теплопередачей.

Диффузия при малых давлениях. Поскольку столкновений между молекулами в объеме практически нет, передача молекулярных признаков происходит со скоростью движения молекул, т.е. очень быстро.

Время уравнивания концентраций даже в очень больших объемах является малым. Это время зависит от формы объема.

Трение при малых давлениях. Если имеются две твердые поверхности, движущиеся друг относительно друга, причем между поверхностями находится газ в условиях вакуума, то между поверхностями возникают силы трения, стремящиеся затормозить более быстро движущуюся и ускорить медленнее движущуюся поверхности. Это явление похоже по внешнему виду на возникновение аналогичных сил при достаточно высоком давлении воздуха между движущимися поверхностями, но механизм совершению другой. В условиях вакуума между движущимися поверхностями не возникает слоев газа, движущихся поступательно друг относительно друга, в результате чего возникает сила внутреннего трения, передающаяся от слоя к слою. При столкновении с движущейся поверхностью молекула приобретает соответствующий импульс упорядоченного движения и пролетен без столкновений пространство между поверхностями, обменивается импульсом своего упорядоченного движения с другой поверхностью. Импульс, переданный поверхности молекулами в каждую секунду, численно равен силе трения. Таким образом,

в условиях вакуума отсутствует внутреннее трение в газе в том смысле, в каком оно существует при более высоком давлении, но имеется взаимное трение движущихся друг относительно друга поверхностей.

Сосуды, сообщающиеся через пористую перегородку. Размеры пор в пористой перегородке могут быть столь малыми, что в них соблюдаются условия вакуума уже при нормальном атмосферном давлении. В результате этого возникает рял интересных явлений.

Если по разные стороны пористой перегородки имеется один и тот же газ и поддерживаются различные температуры, то устанавливается равновесное состояние, при котором давления по разные стороны пористой перегородки различны (рис. 141). Обозначим величины, относящиеся к объемам по разные стороны пористой оболочки, индексами 1 и 2. В условиях равновесия число молекул, перелетающих из одной половины в другую через пористую перегородку, равно числу молекул, пролетающих через пористую перегородку в обратном направлении. Так как сами поры молекулы проходят без столкновений, то это условие на основании (7.28) имеет вид

$$n_{01}\langle v_1\rangle S_{эф}/4 = n_{02}\langle v_2\rangle S_{эф}/4, \qquad (52.1)$$

где $S_{эф}$ – эффективная суммарная «площадь» пор в перегородке. Учитывая, что $n_0 = p/(kT)$, $\langle v\rangle = \mathrm{const}\sqrt{T}$, из (52.1) получаем

$$p_1\sqrt{T_1} = p_2\sqrt{T_2}, \qquad (52.2)$$

т.е. там, где температура больше, давление также больше.

Такая ситуация при нормальных условиях невозможна, поскольку возникшие при разности давлений гидродинамические потоки быстро выравнивают давление.

Эта формула была проверена экспериментально Рейнольдсом (1879).

Обмен молекулами различных сортов через пористую перегородку. Представим себе, что в некоторый момент времени объемы по разные стороны пористой перегородки сосуда (рис. 141) заполнены двумя различными газами при одних и тех же давлениях и температурах. Это состояние не является равновесным. Плотность молекул с обеих сторон одинакова, однако средние скорости их движения различны – более легкие молекулы движутся быстрее. Поэтому в соответствии с формулой (7.28) частота ударов легких молекул о пористую перегородку больше, чем тяжелых, и, следовательно, число легких молекул, проникающих в единицу времени в половину сосуда, занятую тяжелыми молекулами, больше, чем число тяжелых молекул, проникающих в половину сосуда, занятую легкими молекулами. В результате этого



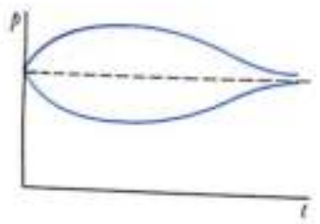
141

Условия равновесия газов, сообщающихся посредством пористой перегородки: $p_1/\sqrt{T_1} = p_2/\sqrt{T_2}$

давление в половине, занятой первоначально тяжелыми молекулами, начнет повышаться, а на стороне легких молекул – уменьшаться. По мере перемешивания молекул рост давления замедляется, затем прекращается. В этот момент число молекул, проникающих через перегородку в единицу времени в двух направлениях, уравнивается, однако концентрации каждого сорта молекул по разные стороны перегородки не уравнялись. Плотность молекул в половине сосуда с тяжелыми молекулами больше, чем в половине с легкими. После этого число молекул, проходящих в единицу времени через пористую перегородку со стороны части сосуда, первоначально занятой тяжелыми молекулами, становится больше, чем число молекул, проходящих перегородку в обратном направлении. Давление начинает в первой части сосуда уменьшаться, а во второй – повышаться. Одновременно с выравниванием давлений выравниваются концентрации молекул каждого сорта по обе стороны пористой перегородки. Зависимость p по разные стороны пористой перегородки от времени в условных единицах показана на рис. 142 (см. пример 52.1).

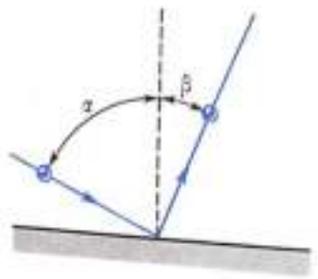
Взаимодействие молекул с поверхностью твердого тела. Ударяясь о поверхность, молекула взаимодействует

Вакуум в молекулярной физике является относительным понятием и определяется соотношением между средней длиной свободного пробега молекул газа и линейными размерами области, в которой содержится газ.



142

Зависимость давления от времени по разные стороны пористой перегородки в случае различных газов при равной температуре



143

Отражение молекул от поверхности твердого тела

лишь с небольшим числом атомов или молекул вблизи поверхности, обменивается с ними импульсом и отражается.

При этом взаимодействии угол отражения не равен, вообще говоря, углу падения и зависит от конкретных условий взаимодействия с молекулами поверхности. Таким образом, поверхность является «шероховатой».

В среднем для молекул, приходящих с данного направления, угол отражения β меньше угла падения α (рис. 143). В результате этого на поверхность действует не только сила давления, но и тангенциальная сила в направлении тангенциальной составляющей скорости падающих на поверхность молекул. Если потоки молекул на поверхности со всех направлений одинаковы, то тангенциальные силы взаимно компенсируются и остается лишь давление молекул на поверхность.

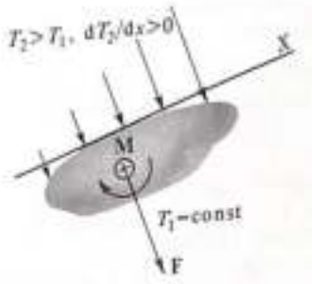
При отражении молекул, вообще говоря, меняется их энергия. Если температура потоков падающих на поверхность молекул равна температуре поверхности, то температура отраженных потоков равна температуре падающих. В других случаях в результате взаимодействия с поверхностью температура потока изменяется и становится равной температуре поверхности.

Рассмотрим взаимодействие молекул с поверхностью в условиях глубокого вакуума. Поток молекул в этом случае изотропен и имеет одинаковую температуру во всех направлениях. Если температура поверхности постоянна, то никакие тангенциальные силы не возникают, а давление во всех точках поверхности одинаково. Если же температура поверхности изменяется от точки к точке, то очевидно, что тангенциальных сил по-прежнему нет, поскольку падающий поток молекул по-прежнему изотропен, но давление в разных точках поверхности различно. Давление больше на участке поверхности с большей температурой, поскольку при отражении молекул нормальная составляющая их импульса не только меняет направление на обратное, но и увеличивается по абсолютному значению.

В результате этого на тело с изменяющейся вдоль его поверхности температурой в условиях вакуума действуют силы, которые приводят в движение его центр масс и создают момент вращения относительно оси, проходящей через центр масс (рис. 144). Эти силы называют радиометрическими.

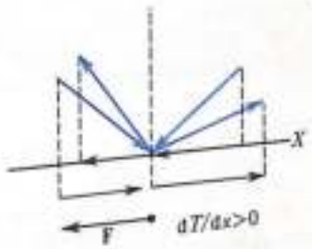
По-другому обстоит дело в условиях не очень глубокого вакуума. Характер взаимодействия отдельных молекул со стенкой такой же, как было разобрано выше (см. рис. 143). Однако теперь температура поверхности оказывает влияние на температуру газа в некотором слое вблизи поверхности, в котором происходят столкновения между молекулами. Благодаря этому изменяются свойства потока молекул, падающих на поверхность. Если поверхность нагрета равномерно, то, как и в предшествующем случае, тангенциальные силы не возникают, а давление во всех точках поверхности одинаково. Если же температура различных точек поверхности различна, то ситуация изменяется. Пусть для определенности температура поверхности растет в направлении положительных только значений оси X (рис. 145). Тогда падающие на некоторый участок молекулы имеют в среднем тангенциальную составляющую в направлении отрицательных значений оси X больше, чем в направлении положительных, поскольку первые молекулы приходят со стороны более нагретых приповерхностных слоев. Поэтому равнодействующая тангенциальных сил взаимодействия направлена в сторону отрицательных значений оси X. Эта сила приложена к поверхности тела.

Изменение импульса молекул, провзаимодействовавших с поверхностью, должно быть направлено в противоположную сторону, т. е. в сторону положительных значений оси X. Это означает, что в пристеночном слое возникает поток вдоль поверхности от менее нагретых участков к более нагретым. Это явление называется *тепловым скольжением*. Как ясно из изложенного, оно имеет место при не слишком глубоком вакууме. С другой стороны, тепловое скольжение также прекращается при



144

Возникновение радиометрических сил



145

Возникновение теплового скольжения

определенном увеличении давления. Действие сил, возникающих при тепловом скольжении, на участки поверхности тела с различной температурой очевидно. Их надо добавить к силам и давлениям, изображенным на рис. 144.

При повышении давления между областями с различным давлением возникают гидродинамические потоки, которые уравнивают давление. В результате повышения температуры вблизи более нагретых участков поверхности повышается давление газа в этих областях и возникают потоки газа вдоль поверхности от более нагретых участков к менее нагретым. Эти потоки компенсируют тепловое скольжение и выравнивают давление у различных участков поверхности. Поэтому как радиометрические силы,

так и силы, обусловленные тепловым скольжением, ликвидируются.

Пример 52.1. Сосуд разделен на две равные части тонкой перегородкой с маленьким отверстием площадью S. Объемы частей сосуда V. Первоначально в каждой из частей сосуда содержится одинаковое число различных молекул при одинаковой температуре. Газы сильно разрежены. Число молекул сортов a и b равно n_a и n_b ($n_a = n_b$) соответственно. Средние скорости молекул при рассматриваемой температуре v_a и v_b. Через отверстие происходит обмен молекулами между частями сосуда. Найти закон изменения концентраций молекул со временем.

Обозначим $n_{a1}(t)$ и $n_{a2}(t)$ число молекул сорта a в первом и втором сосудах в момент t. Начальные условия $n_{a1}(0) = n_a$, $n_{a2}(0) = 0$, $n_{a1} + n_{a2} = n_a = n$. Для молекул сорта b аналогичные соотношения записываются в форме $n_{b1}(0) = 0$, $n_{b2}(0) = n_b$, $n_{b1} + n_{b2} = n$.

Принимая во внимание (7.28), заключаем, что число частиц сорта a, протекающих в секунду через отверстие S из первой части сосуда во вторую, равно $(n_{a1}/V)v_aS/4$, а в обратном направлении $-(n_{a2}/V)v_aS/4$. Поэтому уравнение для изменения числа молекул в первом сосуде имеет вид

$$\frac{dn_{a1}}{dt} = -\frac{1}{4}\frac{Sv_a}{V}(n_{a1} - n_{a2}), \tag{52.3}$$

или с учетом $n_{a1} + n_{a2} = n = \text{const}$

$$\frac{dn_{a1}}{dt} = -\frac{Sv_a}{2V}\left(n_{a1} - \frac{n}{2}\right). \tag{52.4}$$

Аналогичное уравнение находим и для n_{a2}. Решая это уравнение при начальном условии $n_{a1}(0) = n$, получаем

$$n_{a1}(t) = (n/2)\{1 + \exp[-Sv_at/(2V)]\}. \tag{52.5}$$

Для $n_{a2}(t)$ из (54.5) находим

$$n_{a2} = n - n_{a1} = (n/2)\{1 - \exp[-Sv_at/(2V)]\}. \tag{52.6}$$

Аналогичные выражения получаются для n_{b1} и n_{b2}. Полное число частиц в каждой из половин изменяется с течением времени по закону

$$n_1 = n_{a1} + n_{b1} = (n/2)\{2 + \exp[-Sv_at/(2V)] - \exp[-Sv_bt/(2V)]\}, \tag{52.7}$$

$$n_2 = n_{a2} + n_{b2} = (n/2)\{2 - \exp[-Sv_at/(2V)] + \exp[-Sv_bt/(2V)]\}. \tag{52.8}$$

Давления в частях сосуда равны $p_1 = (n_1/V)kT$ и $p_2 = (n_2/V)kT$. Таким образом, давления в частях сосуда равны друг другу в начальный момент времени [$p_0 = (n/V)kT$], а затем равенство нарушается. Затем равенство восстанавливается при $t \to \infty$. Поведение давлений в процессе определяется средними скоростями v_a и v_b: в начальный момент давление возрастает в той части сосуда, где содержится газ с меньшей средней скоростью молекул, и падает в той части, где эта скорость больше.

****** **В условиях вакуума практически отсутствует взаимодействие молекул между собой. Поэтому картина переноса молекулярных признаков посредством столкновений между молекулами перестает быть справедливой. Вместо этого возникает картина переноса молекулярных признаков в результате последовательных столкновений молекул с поверхностями материальных тел.**

53. Явления переноса в твердых телах

Обсуждаются механизмы диффузии и теплопроводности в твердых телах. Выясняется смысл энергии активации диффузии. Рассматривается внешняя теплопроводность.

Диффузия. В жидкостях и твердых телах также имеют место явления переноса, но механизм этих явлений отличается от механизма в газах. Это обусловлено тем, что,

во-первых, в жидкостях и твердых телах теряет смысл представление о длине свободного пробега и, во-вторых, силы взаимодействия между молекулами очень велики и оказывают постоянное влияние на их движение. В твердых телах наблюдается как самодиффузия, так и взаимодиффузия.

Наиболее наглядно это демонстрируется фактом взаимопроникновения вещества двух тел, находившихся достаточно долгое время в тесном контакте друг с другом. Самодиффузия осуществляется главным образом с помощью трех следующих механизмов.

1. Если в узле кристаллической решетки имеется вакансия, то один из соседних атомов может совершить переход из своего узла в вакантный узел (см. рис. 108). Этот переход эквивалентен движению вакансии. Для того чтобы имел место процесс самодиффузии, обусловленный движением вакансий, необходимо, чтобы в решетке присутствовало неравномерное распределение вакансий, т.е. *градиент плотности вакансий*. При создании вакансий важную роль играют дислокации.

Для осуществления диффузии посредством движения вакансий необходимо одновременное наличие двух условий: существование вакансии и образование у одного из соседних атомов достаточно большой энергии колебания, чтобы он смог покинуть свой узел.

2. Если у атома в узле кристаллической решетки образовалась достаточно большая энергия колебаний, то он покидает свой узел. Если по соседству нет вакансии, то он располагается между узлами (см. рис. 114) и затем движется в междоузлиях.

3. Может произойти обмен атомами в соседних узлах решетки. Этот механизм диффузии не связан с движением дефектов кристаллической решетки.

Диффузия в твердом теле описывается уравнением Фика (50.12), однако коэффициент диффузии D определяется другими факторами. Главную роль в диффузии играет движение вакансий. Обозначим: τ – среднее время «оседлой» жизни атома в узле решетки, $\langle d \rangle$ – смещение атома при перескоке. Ясно, что $\langle d \rangle$ примерно равно основным периодам кристаллической решетки. Средняя скорость движения атомов при перескоках $\langle v \rangle = \langle d \rangle / \langle \tau \rangle$. Дальнейшие рассуждения аналогичны тем, которые были использованы при выводе уравнения (50.4) и получающегося из него уравнения (50.12). Атом может равновероятно сделать перескок $\langle d \rangle$ по шести независимым направлениям. Следовательно,

$$D = \langle r \rangle \langle d \rangle / 6 = \langle d \rangle^2 / (6 \langle \tau \rangle). \tag{53.1}$$

Для осуществления перескока необходимо, чтобы имелась вакансия и соседний атом имел достаточную энергию для совершения перескока в вакансию.

Обозначим $E_в$ энергию, при приобретении которой атом покидает обязательно свой узел, в результате чего образуется вакансия. В соответствии с распределением Гиббса вероятность образования вакансии

$$\mathscr{P}_в = A_в \exp[-E_в/(kT)]. \quad (53.2)$$

С другой стороны, обозначая $E_п$ энергию, которую должен иметь атом, чтобы совершить перескок в имеющуюся вакансию, можно для вероятности перескока при наличии вакансии написать

$$\mathscr{P}_п \text{ (перескок/вакансия)} = A_п \exp[-E_п/(kT)], \quad (53.3)$$

где использовано понятие условной вероятности (2.9). Отсюда для вероятности $\mathscr{P}$ того, что одновременно будет иметься вакансия и совершится перескок в эту вакансию, в соответствии с формулой (2.11) можем написать

$$\mathscr{P} = \mathscr{P}_в \mathscr{P}_п = A \exp[-(E_в + E_п)/(kT)] = A \exp[-E_a/(kT)], \quad (53.4)$$

где $A = A_в A_п$ – постоянная; $E_a = E_в + E_п$ – *энергия активации диффузии*, определяемая свойствами вещества.

Очевидно, что частота перескоков прямо пропорциональна вероятности перескока, т. е. $1/\langle\tau\rangle = \mathscr{P}$. Подставляя это выражение для $\langle\tau\rangle$ в формулу (53.1), находим

$$\boxed{D = D_0 \exp[-E_a/(kT)]}, \quad (53.5)$$

где $D_0 = {}^1{}_6 \langle d\rangle^2 A$ – постоянная, определяемая свойствами вещества. Коэффициент диффузии в твердых телах очень мал (неизмеримо меньше, чем для газов).

Например, для золота он равен 10^{-35} м^2/с, в то время как для кислорода в атмосфере он равен примерно 10^{-5} м^2/с.

Теплопроводность. Она осуществляется не тем, что молекулы перемещаются в твердом теле, а посредством взаимодействия между молекулами, в результате которого их тепловое движение приобретает коллективный характер. В результате этого тепловое движение молекул в твердом теле описывается как идеальный газ фононов (см. § 45).

Для описания теплопроводности можно повторить рассуждения § 50, имея в виду, что вместо движения молекул понимается движение фононов. Для потока теплот получается формула (50.6), а для теплопроводности на основании (50.7) можно записать выражение

$$\boxed{\lambda = \rho v_{зв} \langle l_ф\rangle c_V/3}, \quad (53.6)$$

где $v_{зв}$ – скорость звука в твердом теле; $\langle l_ф\rangle$ – средняя длина свободного пробега фононов, вычисление которой является не простой задачей. Оно показывает, что $\langle l_ф\rangle = \text{const}/T$. Константа определяется свойствами вещества.

Теплопроводность твердых тел во много раз превосходит теплопроводность газов.

В то время как теплопроводность газов при нормальных условиях имеет порядок 1 мВт/(м·К), значения теплопроводности твердых тел нередко имеют порядок 1 кВт/(м·К), т. е. в сотни тысяч и миллионы раз больше.

* В чем состоят главные отличия механизма переноса в твердых телах от механизма переноса в газах?
Укажите три способа осуществления диффузии в твердых телах.
Каков порядок коэффициента диффузии в твердых телах?
Из каких величин слагается энергия активации диффузии?
Чем объясняется очень большая теплопроводность твердых тел по сравнению с теплопроводностью газов, если воспользоваться представлением о фононах?

В металлах помимо решеточной теплопроводности необходимо учитывать также и теплопроводность за счет переноса теплоты свободными электронами. Для оценки ее роли необходимо принять во внимание свойства электронного газа (см. § 16).

При высокой температуре электронная теплопроводность очень существенна. Именно ею объясняется высокая теплопроводность металлов по сравнению с неметаллами. При более низкой температуре начинает преобладать решеточная теплопроводность, а при самой низкой температуре, когда решеточная теплопроводность очень мала, снова начинает преобладать электронная теплопроводность.

Внешняя теплопроводность. Если твердое тело окружено средой с другой, чем у тела, температурой, то через поверхность тела идет поток теплоты. Температура на поверхности тела испытывает скачок от температуры T тела до температуры T_0 среды. Как показывает опыт, при небольших разностях температур $T - T_0$ нормальная компонента потока теплоты пропорциональна этой разности:

$$I_{qn} = \alpha(T - T_0), \quad (53.7)$$

где α – *внешняя теплопроводность*. Уравнение (53.7) было впервые введено И. Ньютоном (1701). Коэффициент α находится из эксперимента.

Пример 53.1. Найти распределение температуры в сферическом слое тела, внутренняя поверхность которого радиуса r_1 поддерживается при температуре T_1, а внешняя радиуса r_2 – при температуре T_2.

Задача сферически симметрична, и поток теплоты направлен на радиусу. В стационарном состоянии тепловой поток сквозь поверхность сферы любого радиуса между r_1 и r_2 постоянен. Следовательно, на основе (50.6) имеем

$$\lambda(dT/dr)4\pi r^2 = \text{const}. \quad (53.8)$$

Общее решение этого уравнения

$$T = A/r + B, \quad (53.9)$$

где A и B – постоянные интегрирования. Они определяются начальными условиями

$$T_1 = A/r_1 + B,\ T_2 = A/r_2 + B,$$

откуда $A = (T_1 - T_2)r_1 r_2/(r_2 - r_1)$, $B = T_1 - (T_1 - T_2)r_2/(r_2 - r_1)$, и решение (53.9) записывается в виде

$$T(r) = (T_1 - T_2)r_1 r_2/[(r_2 - r_1)r] + (T_2 r_2 - T_1 r_1)/(r_2 - r_1). \quad (53.10)$$

54. Явления переноса в жидкостях

Рассматриваются особенности диффузии, теплопроводности и вязкости в жидкостях.

Диффузия. Механизм диффузии в жидкостях аналогичен механизму диффузии в твердом теле (см. § 53). Молекула скачками меняет свое окружение и переходит в другую точку. Если среднее время «оседлой» жизни молекулы между скачками обозначить $\langle\tau\rangle$, то можно повторить рассуждения § 53 и для коэффициента диффузии получить вместо (53.1) выражение

$$D = (\langle\Delta\rangle)^2/(6\langle\tau\rangle), \quad (54.1)$$

где $\langle\Delta\rangle$ – среднее расстояние, на которое перескакивает молекула при изменении своего окружения. Напомним, что в (53.1) $\langle d\rangle$ – среднее расстояние между соседними узлами решетки.

Время $\langle\tau\rangle$ в жидкости также определяется через вероятность перескока.

При определении вероятности перескока надо принять во внимание требуемую энергию и вероятность того, что молекула обладает этой энергией, а также вероятность того, что в окружении молекулы имеются условия для совершения перескока. Обе эти вероятности даются, очевидно, формулами вида (53.2) и (53.3). В результате для коэффициента диффузии получается формула, совершенно одинаковая с формулой (53.5):

$$D = D_0 \exp[-E_a/(kT)]. \qquad (54.2)$$

Энергия активации E_a молекулы, так же как и D_0, определяется свойствами жидкости.

Коэффициент диффузии у жидкостей много меньше, чем у газов, но много больше, чем у твердых тел. Типичный его порядок у жидкостей 10^{-9} м^2/с.

Теплопроводность. Так же как и в твердых телах, теплопроводность в жидкостях осуществляется передачей теплового движения от одних молекул к другим в результате взаимодействия. Однако простой картины в виде движения фононов в случае жидкостей не получается и вся теория становится чрезвычайно сложной и громоздкой, когда дело доходит до попыток получить количественные результаты. Поэтому ограничимся сделанными качественными замечаниями и отметим, что

теплопроводность у жидкостей обычно в несколько раз превосходит теплопроводность газов при нормальных условиях, но в несколько десятков и сотен раз меньше, чем у твердых тел.

Исключение составляют лишь жидкие металлы, у которых теплопроводность близка к теплопроводности металлических твердых тел. Это объясняется наличием у них электронной теплопроводности.

Вязкость. Механизм возникновения вязкости в жидкостях не удается представить столь просто, как в разреженных газах, когда картина сводится к переносу импульса упорядоченного движения слоев газа при переходе молекул из одного слоя в другой в результате молекулярного движения. Если принять эту картину и применить механизм «скачков» молекулы из «оседлого» положения в одном слое в «оседлое» положение молекулы в другом слое, как это делалось при выводе (53.5), то для динамической вязкости η получается противоречащая эксперименту зависимость от температуры, а именно $\eta \sim \exp(-b/T)$, в то время как эксперимент обнаруживает зависимость вида $\eta \sim \exp(b/T)$.

Картина «перескоков» молекулы из одного «оседлого» положения в другое может быть в определенных пределах сохранена, но необходимо рассматривать эти перескоки в направлении действия силы, т. е. перпендикулярно градиенту скорости. При этом процесс оказывается зависящим от конкретных особенностей межмолекулярных сил. Молекуле приходится «вырываться» из своего окружения, чтобы передвинуться в направлении действия силы. Связи между молекулами, которые при этом приходится преодолевать, аналогичны тем, которые преодолеваются при испарении. Расчет процесса чрезвычайно сложен. При этом оказывается, что динамическая вязкость зависит от внешней силы, хотя эта зависимость и не всегда существенна. В частности, для обычных жидкостей при не очень больших значениях внешних сил эта зависимость несущественна.

Динамическая вязкость хорошо описывается формулой вида

$$\eta \approx A e^{b/T}. \qquad (54.3)$$

где A и b определяются свойствами жидкости. Наиболее существенным следствием формулы (54.3) является характер зависимости динамической вязкости жидкостей от температуры: при повышении температуры их динамическая вязкость сильно уменьшается. Такое поведение динамической вязкости жидкостей противоположно наблюдаемому у газов, динамическая вязкость которых с повышением температуры увеличивается.

Динамическая вязкость обычных, не очень вязких жидкостей имеет порядок 1 мПа·с. У вязких же жидкостей динамическая вязкость возрастает в тысячи раз. Например, динамическая вязкость воды при 20°С равна $1{,}002 \cdot 10^{-3}$ Па·с, бензина – $0{,}648 \cdot 10^{-3}$, спирта – $1{,}2 \cdot 10^{-3}$, глицерина – 1480 Па·с. Напомним, что вязкость газов при той же температуре и атмосферном давлении имеет порядок 10^{-5} Па·с.

55*. Элементы термодинамики необратимых процессов

Обсуждаются задачи термодинамики необратимых процессов и излагаются ее основные понятия. Общая теория применяется для анализа эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона.

Задача термодинамики необратимых процессов. Процессы переноса являются необратимыми. Они были проанализированы исходя из обусловливающих их механизмов, но описывающие их общие уравнения вида (50.12) имеют феноменологический характер. Механизм, обеспечивающий перенос, необходимо рассматривать лишь для вычисления соответствующего коэффициента переноса.

Задача термодинамики необратимых процессов состоит в изучении феноменологических законов необратимых процессов, при котором не вдаются в обсуждение внутренних механизмов этих процессов.

Потоки и действующие силы. Феноменологические уравнения, описывающие рассмотренные выше процессы переноса, имеют такой вид:

$$I_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}; \qquad (55.1)$$

$$I_n = -D \frac{\partial n}{\partial x}; \qquad (55.2)$$

$$I_{mn} = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}. \qquad (55.3)$$

Целесообразно к этим уравнениям для дальнейших применений добавить закон Ома в дифференциальной форме

$$j = -\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad (55.4)$$

где j – плотность тока; γ – электропроводимость; φ – потенциал электрического поля; $-\partial\varphi/\partial x$ – напряженность электрического поля. Таким образом, закон Ома (55.4) является также уравнением переноса для электрического заряда.

Все эти уравнения написаны для одной компоненты потока вдоль оси X. Аналогичные уравнения справедливы относительно двух других осей координат, поскольку потоки являются векторными величинами.

Общая особенность этих уравнений состоит в том, что они описывают поток некоторой величины, стоящей в левой части равенства, который возникает за счет соответствующей движущей «силы», стоящей в правой части равенства. Эта сила является градиентом некоторой вели-

чины. Все уравнения для потока имеют форму

$$I = LX,$$

где I – поток величины; X – обобщенная сила, создающая поток; L – коэффициент пропорциональности.

Связанные потоки. В рассмотренных случаях каждый поток обусловливался лишь своей одной движущей силой. Однако уже в термодиффузии поток молекул обусловливался двумя движущими силами: градиентом плотности и градиентом температуры. Поэтому в общем случае выражение для потока I_i имеет вид

$$I_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \ldots = \sum_j L_{ij}X_j, \quad (55.5)$$

где индекс i нумерует сорта потоков, а индекс j – сорта движущих сил. Всего число таких уравнений равно числу потоков.

Уравнения (57.5) называются *линейными феноменологическими уравнениями термодинамики необратимых процессов*, а коэффициенты L_{ij} – *коэффициентами Онзагера*. Коэффициент L_{ii} связывает поток I_i со своей движущей силой. Коэффициенты L_{ij} при $i \neq j$ связывают между собой различные потоки и силы. Они называются *коэффициентами связи*.

Соотношения взаимности Онзагера. В статистической термодинамике доказывается, что коэффициенты L_{ij} не являются полностью независимыми. Между ними существуют соотношения

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (55.6)$$

называемые *соотношениями Онзагера*. В этой книге они принимаются без доказательства.

Производство энтропии. Другим важным положением термодинамики неравновесных процессов является формула для производства энтропии, которую мы также приведем без доказательства:

$$(dS/dt)_{пр} = I_1X_1 + I_2X_2 + \ldots = \sum I_iX_i, \quad (55.7)$$

где $(dS/dt)_{пр}$ – скорость производства энтропии, отнесенной к объему, т. е. скорость производства плотности энтропии. Таким образом, потоки I_i и силы X_i не могут быть выбраны произвольно. Они должны быть такими, чтобы выполнялось равенство (55.7).

Выбор потоков и движущих сил. При выборе потоков и двужущих сил необходимо, конечно, обеспечить одинаковость размерностей в обеих частях равенства (55.7), т. е. следующее соотношение между размерностями:

$$\frac{[S]}{[L]^3[t]} = [I][X]. \quad (55.8)$$

Здесь $[L]$, $[t]$ и $[S] = [U]/[T]$ – размерности длины, времени и энтропии, а $[U]$ и $[T]$ – размерности энергии и температуры. Отсюда, например, можно заключить, что в уравнении (55.1) нельзя величины I_q и $\partial T/\partial x$ взять в качестве потока I_q и движущей силы $X_q = -\partial T/\partial x$, поскольку в этом случае $[I_q][X_q] = [U][T]/([L]^3[t])$, что не соответствует размерности левой части (55.8). Отсюда видно, что если в качестве потока выбрать I_q, то в качестве движущей силы необходимо взять $X_q = -(1/T^2)(\partial T/\partial x)$. Однако, конечно, можно в качестве потока выбрать $I = I_q/T$ и тогда в качестве движущей силы необходимо взять $X = -(1/T)(\partial T/\partial x)$.

Аналогично можно заключить, что в уравнении (55.4) при плотности электрического тока $j = I$, взятой в качестве потока, нельзя в качестве движущей силы выбирать величину $X = -\partial\varphi/\partial x$, поскольку имеем $[j][\partial\varphi/\partial x] = [U]/([L]^3[t])$. Поэтому движущей силой относительно плотности тока j является $X = (1/T)(\partial\varphi/\partial x)$.

Производство энтропии в тепловом потоке. На основании сказанного можно заключить, что в тепловом потоке энтропия образуется по закону

$$\left(\frac{dS}{\partial t}\right)_{пр} = I_q\left(-\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x}\right) = -\frac{I_q}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x}. \quad (55.9)$$

Проверим это прямым расчетом. Рассмотрим цилиндр, площадь поперечного сечения которого A, а длина L (рис. 146). Боковые поверхности цилиндра изолированы, а основания поддерживаются при различной температуре T_1 и T_2, причем $T_1 > T_2$.

При этом условии вдоль цилиндра движется поток

$$I_q = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x} \quad (55.10)$$

или $$I_q = \lambda(T_1 - T_2)/L \quad (55.11)$$

Поток энтропии, очевидно, равен

$$I_S = \frac{I_q}{T} = -\frac{\lambda}{T}\frac{\partial T}{\partial x}. \quad (55.12)$$

Поскольку $\partial T/\partial x = \text{const}$, из формулы (55.12) непосредственно видно, что по ходу потока плотность потока энтропии увеличивается, поскольку T убывает. Следовательно, на своем пути поток производит энтропию. Энтропия, произведенная на участке пути dx за 1 с, равна

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{пр} dx = A[I_S(x + dx) - I_s(x)] =$$



146

К расчету производства энтропии в тепловом потоке

$$= AI_q\left[\left(\frac{1}{T}\right)_x - \left(\frac{1}{T}\right)_{x+dx}\right] =$$

$$= AI_q\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\right)dx. \quad (55.13)$$

Следовательно, скорость производства плотности энтропии

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{пр} = -\frac{I_q}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x}, \quad (55.14)$$

что совпадает с (55.9). Энтропия, производимая за 1 с во всем рассматриваемом объеме, равна

$$(\Delta S)_{пр} = A[I_S(L) - I_S(0)] =$$
$$= AI_q(1/T_2 - 1/T_1). \quad (55.15)$$

Производство энтропии электрическим током. На основании сказанного о виде движущей силы для плотности j электрического тока можно сразу заключить, что скорость производства плотности энтропии при прохождении электрического тока дается формулой

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{пр} = -\frac{j}{T}\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \quad (55.16)$$

Проверим это непосредственным расчетом. По закону Джоуля – Ленца, при прохождении тока I по проводнику (рис. 147) в нем выделяется за 1 с количество теплоты

$$Q = I^2R = j^2A^2L/(A\gamma). \quad (55.17)$$

где $R = L/(A\gamma)$ – сопротивление проводника. Следовательно, плотность



147

К расчету производства энтропии при прохождении по проводнику электрического тока

выделяемой в проводнике теплоты за 1 с равна

$$\left(\frac{\delta Q}{dV dt}\right)_{пр} = \frac{Q}{LA} = j^2/\gamma = -j\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \quad (55.18)$$

где учтено, что $j = -\gamma\partial\varphi/\partial x$. Поэтому скорость производства плотности энтропии

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{пр} = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{dV dt}\right)_{пр} = -\frac{j}{T}\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad (55.19)$$

что совпадает с (55.16).

Уравнения для термоэлектрических явлений. Теперь рассмотрим некоторые более сложные явления при наличии связанных потоков. В первую очередь проанализируем связанные между собой плотности электрического тока и теплоты. Запишем в соответствии с (55.5) поток электронов и теплоты в следующем виде:

$$I_q = -L_{qq}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} - L_{qe}\frac{1}{T}\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad (55.20)$$

$$j = -L_{eq}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} - L_{ee}\frac{1}{T}\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \quad (55.21)$$

Для не связанных между собой потоков тепло- и электропроводности эти уравнения принимают такой вид:

$$I_q = -L_{qq}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x}; \quad (55.22)$$

$$j = -L_{ee}\frac{1}{T}\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \quad (55.23)$$

Их сравнение с (55.1) и (55.4) показывает, что

$$\lambda = L_{qq}/T^2; \quad (55.24)$$

$$\gamma = L_{ee}/T. \quad (55.25)$$

С помощью этих соотношений устанавливается связь величин L_{qq} и L_{ee} с теплопроводимостью и электропроводимостью.

Эффект Зеебека. Прежде всего рассмотрим случай, когда электрического тока нет ($j = 0$). Уравнение (55.21) принимает вид

$$0 = -L_{eq}\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{j=0} - L_{ee}\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_{j=0}, \quad (55.26)$$

откуда

$$\frac{(\partial\varphi/\partial x)_{j=0}}{(\partial T/\partial x)_{j=0}} = -\frac{L_{eq}}{L_{ee}T}. \quad (55.27)$$

Принимая во внимание соотношение

$$\frac{(\partial\varphi/\partial x)_{j=0}}{(\partial T/\partial x)_{j=0}} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\frac{\partial x}{\partial x}\right)_{j=0} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{j=0}, \quad (55.28)$$

равенство (55.27) можно записать в виде

$$(\partial\varphi/\partial T)_{j=0} = -L_{eq}/(L_{ee}T). \quad (55.29)$$

Это означает:
при наличии градиента температур при отсутствии электрического тока возникает разность потенциалов.
Иначе говоря,
градиент температур приводит к возникновению электрического поля.
Этот эффект называется *эффектом Зеебека*. Величина

$$\mathscr{E}_T = -(\partial\varphi/\partial T)_{j=0} = L_{eq}/(L_{ee}T) \quad (55.30)$$

называется *термоэлектродвижущей силой*.

Связанные электрический ток и тепловой поток. Выражая $\partial\varphi/\partial x$ при $j = 0$ через $\partial T/\partial x$ и соответствии

с (55.21) и подставляя полученное выражение в (55.20), находим

$$I_q = -L_{qq}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{L_{eq}^2}{L_{ee}}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{-L_{qq}L_{ee} + L_{eq}^2}{T^2 L_{ee}}\frac{\partial T}{\partial x}, \quad (55.31)$$

где $L_{eq} = L_{qe}$. Величина

$$\lambda_T = (L_{qq}L_{ee} - L_{eq}^2)/(T^2 L_{ee}) \quad (55.32)$$

является *теплопроводностью в системе связанных между собой электрического тока и теплового потока*. Из (55.30) можно найти

$$L_{eq} = \mathscr{E}_T T L_{ee} = \mathscr{E}_T T^2\gamma, \quad (55.33)$$

где принято во внимание равенство (55.25). С учетом (55.24), (55.32), (55.33) уравнения (55.20) и (55.21) принимают такой вид:

$$I_q = -(\lambda_T + \mathscr{E}_T^2\gamma T)\frac{\partial T}{\partial x} - \mathscr{E}_T T\gamma\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad (55.34)$$

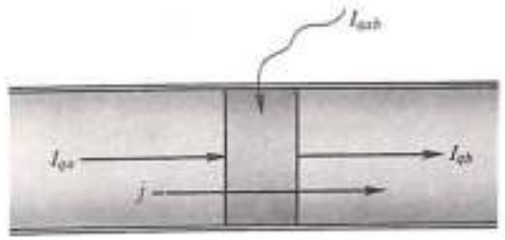
$$j = -\mathscr{E}_T\gamma\frac{\partial T}{\partial x} - \gamma\frac{\partial\varphi}{\partial x}. \quad (55.35)$$

Эффект Пельтье. Исключая из (55.34) $\partial\varphi/\partial x$ с помощью (55.35), получаем выражение для теплового потока:

$$I_q = -\lambda_T\frac{\partial T}{\partial x} + \mathscr{E}_T T j. \quad (55.36)$$

Теперь рассмотрим явления на переходе между двумя различными проводниками (рис. 148) в изотермических условиях.

Если оба проводника находятся при одинаковой температуре, т.е. $\partial T/\partial x = 0$, то сквозь переход идет ток плотностью $j = -\gamma\partial\varphi/\partial x$. Тепловые потоки по разные стороны перехода при этом оказываются различными. На основании (55.36) они равны



148

К объяснению эффекта Пельтье

$$I_{qa} = \mathscr{E}_{Ta}Tj; \quad (55.37)$$

$$I_{qb} = \mathscr{E}_{Tb}Tj. \quad (55.38)$$

Поскольку количество теплоты, приходящее на переход и уходящее с него, различно, на переходе происходит либо поглощение, либо выделение теплоты. Таким образом, при прохождении электрического тока через переход между различными проводниками происходит либо охлаждение, либо нагревание перехода. Это явление называется *эффектом Пельтье*. Температура перехода при изотермических условиях поддерживается постоянной за счет обмена теплотой с окружающей средой.

Мощность выделяемой или поглощаемой на переходе теплоты равна

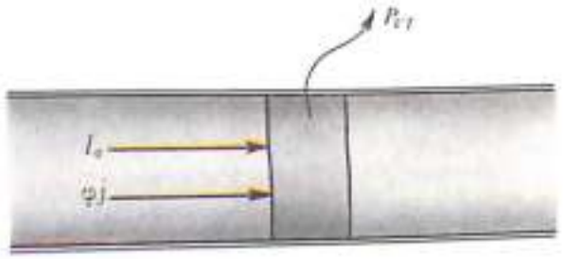
$$\boxed{I_{qab} = A(I_{qb} - I_{qa}) = AT(\mathscr{E}_{Tb} - \mathscr{E}_{Ta})j = A\pi_{ab}j,} \quad (55.39а)$$

где

$$\boxed{\pi_{ab} = T(\mathscr{E}_{Tb} - \mathscr{E}_{Ta})} \quad (55.39б)$$

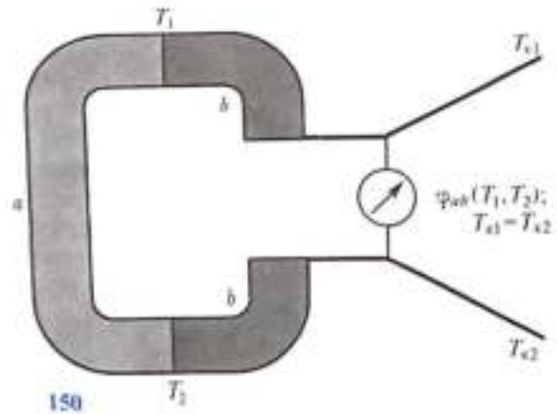
– коэффициент Пельтье.

Эффект Томсона. Будем поддерживать градиент температуры вдоль проводника, по которому течет ток



149

К объяснению эффекта Томсона



150

Термопара ($T_1 > T_2$)

(рис. 149). Поток энергии I_E вдоль проводника слагается из теплового I_q [см. (55.36)] и потока энергии φj, связанного с движением электрических зарядов. Следовательно, полный поток энергии

$$I_E = I_q + \varphi j = -\lambda_T \partial T/\partial x + (\mathscr{E}_T T + \varphi) j. \tag{55.40}$$

Рассмотрим цилиндрический слой проводника толщины dx (рис. 149). Выделяемая в этом слое энергия возникает за счет разности потоков энергии через ограничивающие его поверхности. Следовательно, в этом слое за 1 с выделяется энергия

$$\frac{dQ}{dt} = A\left[I_E(x + dx) - I_E(x)\right] = A\frac{\partial I_E}{\partial x}dx, \tag{55.41}$$

где A – площадь [illegible] проводника. По[illegible]ство I_E из (55.40), окончательно получаем для плотности мощности, выделяемой в *проводнике при прохождении тока*, выражение

$$\mathscr{P}_V = \frac{dQ}{A\,dx\,dt} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x}\right) + T_j \frac{\partial \mathscr{E}_T}{\partial x} - \frac{j^2}{\gamma}, \tag{55.42}$$

где $\partial\varphi/\partial x = -j/\gamma$.

Последнее слагаемое правой части равенства (55.42) описывает количество теплоты, выделяемое, по закону Джоуля–Ленца, в проводнике при прохождении тока. Знак минус в соответствии с правилом знаков (см. § 19) означает, что теплота выделяется из системы. Первое слагаемое описывает движение теплоты, не зависящее от электрического тока. Наличие среднего слагаемого показывает, что из-за наличия градиента температур в проводнике помимо джоулевой теплоты выделяется или поглощается дополнительная теплота, называемая теплотой Томсона. На основании (55.40) *плотность мощности теплоты Томсона* равна

$$\boxed{\mathscr{P}_{VT} = Tj\frac{\partial \mathscr{E}_T}{\partial x} = Tj\frac{\partial \mathscr{E}_T}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} = \tau j\frac{\partial T}{\partial x},} \tag{55.43}$$

где

$$\tau = T\frac{\partial \mathscr{E}_T}{\partial T} \tag{55.44}$$

– *коэффициент Томсона.*

Выделение или поглощение теплоты в дополнение к джоулевой теплоте при прохождении тока по проводнику с градиентом температур называется эффектом Томсона.

Термопара. Рассмотрим разомкнутую цепь, состоящую из двух различных проводников, переходы между которыми поддерживаются при различных температурах T_1 и T_2 (рис. 150).

Наличие одинакового градиента температур в проводниках приводит к возникновению в них эффекта Зеебека разной величины, т.е. к возникновению в них разности потенциалов. Комбинация двух эффектов Зеебека на разных проводниках приводит к возникновению электродвижущей силы в цепи.

Разность потенциалов φ_{ab}, согласно формуле (55.30), равна

$$-\varphi_{ab} = \int_{T_{\kappa 1}}^{T_1} \mathscr{E}_{Tb}\,dt + \int_{T_1}^{T_2} \mathscr{E}_{Ta}\,dT + \int_{T_2}^{T_{\kappa 2}} \mathscr{E}_{Tb}\,dT. \tag{55.45}$$

где $T_{\kappa 1}$ и $T_{\kappa 2}$ – температуры концов проводников, между которыми измеряется разность потенциалов φ_{ab}. При $T_{\kappa 1} = T_{\kappa 2}$ формула (55.45) принимает вид

$$-\varphi_{ab} = \int_{T_1}^{T_2} (\mathscr{E}_{Ta} - \mathscr{E}_{Tb})\,dT. \tag{55.46}$$

При $T_2 - T_1 \to 0$ К

$$d\varphi_{ab}/dT = \mathscr{E}_{Tb} - \mathscr{E}_{Ta} = \alpha_{ab}(T). \tag{55.47}$$

где $\alpha_{ab}(T)$ – *коэффициент Зеебека.* С помощью (55.39б) $\alpha_{ab}(T)$ можно выразить через коэффициент Пельтье:

$$\alpha_{ab} = \pi_{ab}/T.$$

Формула (55.46) однозначно связывает температуры T_2, T_1 с разностью потенциалов φ_{ab}. Поэтому, взяв в качестве базы отсчета известную температуру T_2, мы сводим измерение других температур к измерению разности потенциалов. Это делает термопары очень удобным средством измерения температур.

О неравновесной статистической механике. Процессы, переводящие систему в термодинамическое или статистическое равновесие (см. § 3), являются неравновесными. При исследовании этих процессов статистическими методами естественно исходить из функции распределения n-частиц в $6n$-мерном фазовом пространстве, как это было подробно объяснено в § 3 при описании равновесных состояний. Однако в случае неравновесных состояний функция распределения f_n зависит явно от времени t и, следовательно, имеет вид

$$f_n = f_n(X, \mathscr{P}, t), \tag{55.48}$$

где n, X, $\mathscr{P}$ имеют такой же смысл, как и в § 3 [см. (3.1) и текст, набранный петитом]. Знание функции распределения $f_n(X, \mathscr{P}, t)$ дает наиболее полное описание поведения системы n частиц. Ясно, что при $t \to \infty$ неравновесное состояние переходит в равновесное, а явная зависимость функции распределения от времени пропадает и она становится стационарной функцией распределения, описывающей равновесное состояние. Поэтому равновесная статистическая механика, основные положения которой были рассмотрены в этой книге, является предельным случаем общей неравновесной статистической механики.

По своему физическому содержанию неравновесная статистическая механика является частью общей проблемы многих тел. В ее основе лежат динамические законы движения отдельных частиц. Однако по тем же соображениям, что и в случае равновесной механики, динамическое описание системы многих частиц неосуществимо с технической, неприголно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения. Поэтому при анализе эволюции системы во времени с помощью функции распределения (55.48) необходимо, с одной стороны, сохранить за ней статистический смысл, а с другой стороны, описывать изменение координат и импульсов отдельных частиц динамическими законами их движения. Поэтому метод ансамблей сохраняет свое значение и в неравновесной статистической механике. Состояние системы характеризуется точ-

кой $\{X, \mathscr{P}\}$ в n-мерном фазовом пространстве тех же, как это было описано в § 3 для равновесных состояний.

В классической механике наиболее общее описание движения частиц осуществляется в гамильтоновых переменных – обобщенных координатах $q_1, q_2, \ldots$ и соответствующих обобщенных импульсах $p_1, p_2, \ldots$, для которых мы сохраняем обозначения $\{X, \mathscr{P}\}$. Уравнения движения частиц в канонической форме имеют вид

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial \mathscr{P}}, \quad \frac{\mathrm{d}\mathscr{P}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial X}, \tag{55.49}$$

где $H = H(X, \mathscr{P})$ – гамильтониан системы, т.е. полная энергия системы, выраженная в переменных $\{X, \mathscr{P}\}$. Поскольку рассматриваются только консервативные системы, гамильтониан не зависит явно от времени. Ясно, что движение системы полностью определяется гамильтонианом. Напомним, что (55.49) является сокращенной записью $6n$ уравнений вида

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_{xi}}, \quad \frac{\mathrm{d}p_{xi}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad \frac{\mathrm{d}y_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_{yi}}$$

и т.д., $i = 1, 2, \ldots, n$.

Каждая из систем канонического ансамбля Гиббса представляется точкой в фазовом пространстве $\{X, \mathscr{P}\}$, а совокупность систем ансамбля представляется совокупностью точек фазового пространства. Поскольку число систем ансамбля постоянно и произвольно, функцию распределения f_n можно нормировать на единицу:

$$\int f_n(X, \mathscr{P}, t)\,\{\mathrm{d}X\mathrm{d}\mathscr{P}\} = 1 \tag{55.50}$$

и интерпретировать величину

$$f_n(X, \mathscr{P}, t)\,\{\mathrm{d}X\mathrm{d}\mathscr{P}\} \tag{55.51}$$

как вероятность того, что представляющая систему ансамбля Гиббса точка находится в элементе объема $\{\mathrm{d}X\mathrm{d}\mathscr{P}\}$ фазового пространства. Изменение вероятности нахождения точки в некотором объеме фазового пространства обусловлено потоками представляющих системы ансамбля точек через поверхность, ограничивающую фазовый объем. Следовательно, плотность вероятности f_n подчиняется уравнению непрерывности

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \sum_{\mathscr{P},X}\left[\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} f_n\right) + \frac{\partial}{\partial \mathscr{P}}\left(\frac{\mathrm{d}\mathscr{P}}{\mathrm{d}t} f_n\right)\right] = 0. \tag{55.52}$$

С учетом (55.49) уравнение непрерывности (55.52) можно представить в виде

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \sum_{X,\mathscr{P}}\left(\frac{\partial H}{\partial \mathscr{P}}\frac{\partial f_n}{\partial X} - \frac{\partial H}{\partial X}\frac{\partial f_n}{\partial \mathscr{P}}\right) = 0. \tag{55.53}$$

Это уравнение называется *уравнением Лиувилля*. Оно является уравнением в частных производных и определяет эволюцию функции распределения в фазовом пространстве. В подробной записи переменных $(X, \mathscr{P})$ уравнение (55.53) имеет вид

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial p_{xi}}\frac{\partial f_n}{\partial x_i} + \frac{\partial H}{\partial p_{yi}}\frac{\partial f_n}{\partial y_i} + \frac{\partial H}{\partial p_{zi}}\frac{\partial f_n}{\partial z_i} - \frac{\partial H}{\partial x_i}\frac{\partial f_n}{\partial p_{xi}} - \frac{\partial H}{\partial y_i}\frac{\partial f_n}{\partial p_{yi}} - \frac{\partial H}{\partial z_i}\frac{\partial f_n}{\partial p_{zi}}\right) = 0. \tag{55.54}$$

В теории уравнений в частных производных доказывается, что поиск решения уравнения Лиувилля и поиск решения системы канонических уравнений (55.49) являются эквивалентными задачами. Однако безусловным преимуществом уравнения Лиувилля перед системой канонических уравнений является то, что оно является единственным уравнением для всей системы и одно определяет ее поведение. Кроме того, в конкретных случаях всегда известны лишь приближенные гамильтонианы, обусловленные используемыми моделями, и решать задачи приходится методами теории возмущений. Эти обстоятельства делают использование уравнения Лиувилля более предпочтительным, простым и эффективным и обусловливают его основополагающую роль в неравновесной статистической механике.

Проблема необратимости. Второе начало термодинамики утверждает, что предоставленная самой себе адиабатно изолированная система эволюционирует по времени таким образом, что ее энтропия не убывает, причем обратимые процессы в ней не приводят к изменению энтропии, а необратимые увеличивают энтропию (см. § 5.27). По прошествии достаточно большого промежутка времени энтропия достигает своего максимально большого значения, совместимого с особенностями системы. Такое поведение системы объясняется тем, что она движется в направлении наиболее вероятного макросостояния, которым является равновесное состояние. В принципе при каждом «шаге» система может как приближаться к равновесному состоянию, так и удаляться от него, однако «шагов», которые приближают систему к равновесному состоянию, неизмеримо больше «шагов», которые ее удаляют от неравновесного состояния. Поскольку каждый из «шагов» является случайным событием, отсюда сразу следует, что система движется в направлении равновесного состояния и что это движение необратимо. Из формулы Больцмана (24.12) заключаем, что такое движение к равновесному состоянию сопровождается ростом энтропии. Тем самым второе начало термодинамики получает достаточно ясное истолкование в рамках статистического метода.

Однако проблема истолкования второго начала термодинамики в рамках уравнения Лиувилля (55.54), которое является основополагающим уравнением неравновесной статистической механики, существенно усложняется. В рамках этого уравнения не понятно вообще, каким образом могут существовать необратимые процессы. Это связано с тем, что уравнения механики (55.49) инвариантны относительно изменения направления течения времени, т.е. относительно замены $t \to -t$, как это непосредственно видно в уравнениях (55.49), поскольку при этом $X \to X$, $\mathscr{P} \to -\mathscr{P}$. Поэтому при изменении всех импульсов частиц на обратные система должна проходить в обратном направлении все состояния, которые она прошла в прямом направлении до момента изменения импульсов на обратные. Получается, что каждый процесс в системе обратим, коль скоро движение ее частиц описывается законами механики. Это рассуждение совершенно аналогично может быть проведено и непосредственно относительно уравнения Лиувилля (55.54). Тем самым интерпретация второго начала термодинамики в рамках статистической механики становится затруднительной.

Вопрос о соотношении между вторым началом термодинамики и обратимостью уравнений механики явился предметом большого числа исследований. Пуанкаре доказал так называемую *теорему возврата*, которая утверждает, что система через конечное время T_r возвращается в сколь угодно малую область фазового пространства вблизи точки, в которой она находилась в какой-то момент времени (эта теорема относится к системе, заключенной в конечный объем и имеющей постоянную энергию). Из теоремы возврата следует, что система может эволюционировать с нарушением второго начала термодинамики. Это противоречие было разрешено расчетом *времени цикла Пуанкаре*, которое для систем многих частиц оказывается невообразимо большим. Это означает, что для макроскопических систем теорема возврата не имеет физического смысла, хотя в математическом отношении она верна. Видимо, аналогичная ситуация существует и с чисто математическим выводом об обратимости процессов, описываемых уравнением Лиувилля. В частности, одновременное изменение импульсов всех частиц системы на обратные является абсолютно невероятным событием в изолированной системе. Кроме того, в рамках модели движения в фазовом пространстве точек, представляющих системы ансамбля, такое событие недопустимо даже мысленно, поскольку оно означает мгновенный перенос точки в другую область фазового пространства, что несовместимо с описанием движения точки с помощью дифференциальных уравнений. Поэтому вывод об обратимости процессов, описываемых уравнением Лиувилля, представляется не имеющим физического смысла, хотя в математическом отношении, возможно, и имеется предмет для анализа. Надо заметить также, что говорить о точечных частицах и точном задании координат и импульсов можно лишь в математическом смысле. Следствия такого допущения не всегда имеют физический смысл, как это, по-видимому, и имеет место в проблеме необратимости.

Задачи

5.1. Динамическая вязкость водорода при $T = 273$ К и $p = 1{,}0 \cdot 10^5$ Па составляет $\eta = 8{,}6 \times 10^{-6}$ Па·с. Найти среднюю длину свободного пробега молекул водорода и газокинетический радиус.

5.2. Чему равна динамическая вязкость азота при нормальных условиях, если его коэффициент диффузии 1,42 м^2/с?

5.3. Найти газокинетический радиус молекул кислорода, если у него при 0 °С динамическая вязкость равна 18,8 мкПа·с.

5.4. Принимая газокинетический радиус молекулы газа равным $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, найти коэффициент диффузии и динамическую вязкость при $1{,}01 \cdot 10^5$ Па и $T = 283$ К.

5.5. Найти теплопроводность газа, газокинетический радиус молекул которого $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, температура $t = 10$°С и давление $0{,}98 \cdot 10^5$ Па.

5.6. Считая газокинетический радиус молекул воздуха равным $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, найти давление, при котором в дьюаровском сосуде (расстояние между стенками 0,8 см) наступает состояние вакуума при температуре 290 К.

5.7. Один конец железного стержня поддерживается при температуре 100 °С, а другой упирается в лед, имеющий температуру 0 °С. Площадь поперечного сечения стержня 1 см^2, а длина 20 см. Стержень теплоизолирован, и потерями теплоты сквозь стенки можно пренебречь. Определить массу льда, растаявшего за 30 мин.

Ответы

5.1. $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ м; $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ м. 5.2. $1{,}78 \cdot 10^{-5}$ Па·с. 5.3. $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ м. 5.4. $1{,}48 \cdot 10^{-5}$ м^2/с; $1{,}85 \cdot 10^{-5}$ Па·с. 5.5. 13,2 мВт/м·К). 5.6. 1,26 Па. 5.7. 5,25 г.

Заключение

Движение материальной точки полностью описывается механикой Ньютона. Если известен закон взаимодействия, то в принципе можно рассчитать и движение системы материальных точек. Однако динамическое описание системы многих материальных точек, взаимодействующих по известному закону, неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

При изучении молекулярных систем интерес представляет не движение отдельных молекул, а поведение системы в целом. Поэтому предметом изучения являются физические величины и закономерности, относящиеся ко всей системе. Они изучаются двумя взаимно дополняющими методами. Первый метод, называемый статистическим, исходит из анализа движения отдельных молекул и устанавливает законы, характеризующие поведение системы в целом. Второй метод, называемый термодинамическим, описывает систему феноменологически, основываясь на всеобщих законах типа закона сохранения энергии, которые называются началами термодинамики, и не интересуется молекулярной основой изучаемых явлений.

Статистический и термодинамический методы дополняют друг друга и являются мощными инструментами исследования любых систем многих частиц, а не только молекулярных систем. Это означает, что статистический и термодинамический методы являются общефизическими методами исследования, а молекулярная физика выступает лишь в качестве одной из областей их применения. Однако молекулярная физика выделяется из других областей физики тем, что она является исторической колыбелью, в которой эти методы родились и получили свое первоначальное развитие. Этим она внесла фундаментальный теоретический вклад в развитие физики, имеющий всеобщее и непреходящее значение. В рамках молекулярной физики были сформулированы и получили всеобщее признание фундаментальные законы сохранения энергии и неубывания энтропии в изолированных системах, а также ряд других фундаментальных положений статистической физики и термодинамики.

Велико также и прикладное значение молекулярной физики. В ее рамках была разработана теория циклов и осуществлена механическая работа с помощью теплоты. Это позволило заменить мускульную силу человека и животных работой машин и привело к промышленной революции, имеющей всемирно-историческое значение. В последующем молекулярная физика продолжала и продолжает играть первостепенную роль в жизни и самых разнообразных областях деятельности человека. Это обусловлено тем простым об-

стоятельством, что в своей жизни и деятельности человек имеет дело главным образом с веществом в молекулярной форме. Поэтому невозможно перечислить области деятельности, где молекулярная физика играет существенную роль, и весьма трудно указать область, для которой она не имела бы значения. Например, даже такое на первый взгляд далекое от молекулярной физики дело, как овладение атомной энергией, стало возможным благодаря молекулярной физике, которая разработала эффективные методы разделения изотопов.

Громадное народнохозяйственное значение имеет проблема увеличения отдачи нефтяных пластов. Молекулярная физика внесла в ее решение крупный вклад.

Возможности молекулярной физики значительно расширились с развитием других областей физики. Особенно важное значение в этом отношении имеет развитие физики молекул, которое дало возможность молекулярной физике с помощью ЭВМ моделировать самые разнообразные молекулярные системы и технологические процессы и вносить большой вклад в научно-технический прогресс.

Физика является фундаментом всех естественных наук и техники. Молекулярная физика является фундаментальной частью физики и важнейшим разделом физического образования.

Приложение

1. Единицы СИ, используемые в молекулярной физике

Величина			Единица	
наименование	размерность	основное обозначение	наименование	обозначение
Основные единицы				
Длина	L	l	метр	м
Масса	M	m	килограмм	кг
Время	T	t	секунда	с
Сила тока	I	I	ампер	А
Температура	Θ	T	кельвин	К
Количество вещества	N	ν	моль	моль
Сила света	J	I	кандела	кд
Производные единицы				
Скорость	LT^{-1}	v, u	метр в секунду	м/с
Ускорение	LT^{-2}	a	метр в секунду в квадрате	м/с^2
Сила	LMT^{-2}	F	ньютон	Н
Давление	$L^{-1}MT^{-2}$	p	паскаль	Па
Импульс	LMT^{-1}	p	килограмм-метр в секунду	кг·м/с
Энергия	L^2MT^{-2}	W, E	джоуль	Дж
Мощность	L^2MT^{-3}	P	ватт	Вт
Внутренняя энергия	L^2MT^{-2}	U	джоуль	Дж
Энтальпия	L^2MT^{-2}	H	джоуль	Дж
Свободная энергия	L^2MT^{-2}	F	джоуль	Дж
Функция Гиббса	L^2MT^{-2}	G	джоуль	Дж
Количество теплоты	L^2MT^{-2}	Q	джоуль	Дж
Работа	L^2MT^{-2}	A	джоуль	Дж
Площадь	L^2	S	квадратный метр	м^2
Объем	L^3	V	кубический метр	м^3
Молярный объем	L^3N^{-1}	V_m	кубический метр на моль	м^3/моль
Удельный объем	L^3M^{-1}	v	кубический метр на килограмм	м^3/кг
Плотность массы	ML^{-3}	ρ	килограмм на кубический метр	кг/м^3
Теплота фазового превращения (скрытая теплота)	L^2MT^{-2}	L	джоуль	Дж
Теплоемкость	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$	C	джоуль на кельвин	Дж/К
Энтропия	$L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$	S	джоуль на кельвин	Дж/К
Относительная атомная масса	безразмерная	A_r		
Относительная молекулярная масса	безразмерная	M_r		
Молярная масса	MN^{-1}	M	килограмм на моль	кг/моль

Продолжение

Величина			Единица	
наименование	размерность	основное обозначение	наименование	обозначение
Число структурных единиц вещества	безразмерная	n, m		
Концентрация	L^{-3}	n_0	метр в минус третьей степени	$м^{-3}$
Показатель адиабаты	безразмерная	γ		
Показатель политропы	безразмерная	n		
Коэффициент полезного действия	безразмерная	η		
Поверхностное натяжение	MT^{-2}	σ	ньютон на метр	Н/м
Осмотическое давление	$L^{-1}MT^{-2}$	Π	паскаль	Па
Химический потенциал	L^2MT^{-2}	μ	джоуль	Дж
Сжимаемость	$LM^{-1}T^2$	$\varkappa$	паскаль в минус первой степени	$Па^{-1}$
Температурный коэффициент линейного расширения	Θ^{-1}	α	кельвин в минус первой степени	$К^{-1}$
Температурный коэффициент объемного расширения	Θ^{-1}	γ	кельвин в минус первой степени	$К^{-1}$
Температурный коэффициент давления	Θ^{-1}	β	кельвин в минус первой степени	$К^{-1}$
Относительное удлинение	безразмерная	ε		
Относительный сдвиг	безразмерная	γ		
Модуль Юнга	$L^{-1}MT^{-2}$	E	паскаль	Па
Нормальное напряжение	$L^{-1}MT^{-2}$	σ	паскаль	Па
Модуль сдвига	$L^{-1}MT^{-2}$	G	паскаль	Па
Касательное напряжение	$L^{-1}MT^{-2}$	τ	паскаль	Па
Коэффициент Пуассона	безразмерная	μ		
Модуль объемного сжатия	$L^{-1}MT^{-2}$	K	паскаль	Па
Средняя длина свободного пробега	L	$<l>$, l	метр	м
Частота столкновений	T^{-1}	ν	секунда в минус первой степени	$с^{-1}$
Теплопроводность	$LMT^{-3}\Theta^{-1}$	λ	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)
Динамическая вязкость	$L^{-1}MT^{-1}$	η	паскаль-секунда	Па·с
Коэффициент диффузии	L^2T^{-1}	D	квадратный метр в секунду	$м^2/с$

2. Физические постоянные*

Наименование	Обозначение	Числовое значение
Скорость света в вакууме	c	$2{,}99792458 \cdot 10^8$ м/с (точно)
Ускорение свободного падения	g	9,80665 $м/с^2$
Нормальный молярный объем	V_0	22,41383 $м^3$/моль
Постоянная Авогадро	N_A	$6{,}022045 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$
Постоянная Лошмидта	N_L	$2{,}686754 \cdot 10^{25}$ $м^{-3}$
Постоянная Больцмана	k	$1{,}380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	h	$6{,}626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·Гц$^{-1}$
	$\hbar$	$1{,}0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Молярная газовая постоянная	R	8,31441 Дж/(моль·К)
Электрическая постоянная	ε_0	$8{,}85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнитная постоянная	μ_0	$1{,}25663706144 \cdot 10^{-6}$ Гн/м
Атомная единица массы	m_u	$1{,}6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Стефана–Больцмана	σ	$5{,}67032 \cdot 10^{-8}$ Вт/($м^2 \cdot К^4$)
Элементарный электрический заряд	e	$1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	m_e	$9{,}109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1{,}6726485 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	m_n	$1{,}6749543 \cdot 10^{-27}$ кг
Гравитационная постоянная	G	$6{,}6720 \cdot 10^{-11}$ $м^3$/(кг·$с^2$)

* Фундаментальные физические постоянные. ГСССД1–76.

Предметный указатель

Ансамбль канонический 117
— микроканонический 35, 117
— систем 19
Атмосфера планет 87, 88

Блуждание случайное 95

Вакуум 333
Величина термометрическая 77
Вероятность 18
— макросостояния 42, 46, 47
— условная 24
Вещества аномальные 303
— поверхностно-активные 243
Взаимодиффузия 325
Время релаксации 320, 330, 332, 333
Вязкость 320, 323, 343
— динамическая 323, 343
— кинематическая 324

Газ идеальный 14, 32
— сильно вырожденный 111
— фотонный 113
— электронный 107
Градиент плотности вакансий 339

Давление критическое 41
— осмотическое 265, 266
Движение броуновское 95, 98
Дефекты кристаллов 317
— точечные 282
Деформация пластическая 288
— растяжения, сдвига 282, 285
Диаграмма состояний 260, 261, 262, 269, 310
— фазовая 213, 302
Диполь 205
Дислокации 282
Диффузия 320, 334, 339, 341
— термическая 327
Длина пробега свободного средняя 67, 71

Жидкость перегретая 249
— простая 225

Закон Авогадро 75
— Бойля - Мариотта 142
— Вант-Гоффа 266
— Генри 260
— Дальтона 74
— Дюлонга и Пти 290
— распределения 29
— Рауля 259
— смещения Вина 114, 115
— соответственных состояний 222
— Стефана - Больцмана 114

Изомеры зеркальные 274
Испарение 245
Интеграл Ферми 108

Камера Вильсона 251
— пузырьковая 249
Кипение 248
Конденсация 250
Коэффициент взаимодиффузии 326
— Зеебека 349
— Пельтье 347
— Пуассона 285
— полезного действия 164, 171, 177
— Томсона 348
Коэффициенты вириальные 216
— Онзагера 344
Кристаллизация 301
Кристаллы жидкие 255, 258
— макромолекулярные 312

Масса атомов 11
— молекул 11
— молярная 11
Метод динамический 14
— магнитного охлаждения 234
— противоточного обмена теплотой 233
— статистический 15, 116
— термодинамический 16
Модель Бозе - Эйнштейна 100
Дебая 294
Максвелла - Больцмана 99, 100
Ферми - Дирака 100
Эйнштейна 290
Модуль объемного сжатия 286
сдвига, Юнга 287
Моды нормальные 292, 296
Моль 11

Натяжение поверхностное 237, 238
Начало термодинамики второе 137, 159, 165, 181, 182
первое 136, 162, 181
третье 83
Неравенство Клаузиуса 178, 180
Нормировка вероятности 21

Отделения критическая 211, 212
Осмос 265
Отклонение стандартное 26, 55

Пар насыщенный 209, 245
пересыщенный 220, 250
Парадокс Гиббса 328, 329
Параметры внешние 33, 136
внутренние 33, 136
критические 221
Переходы фазовые рода второго 309
первого 213, 308
Пирометры 82
Плавление 321
Плоскость симметрии 273
скольжения зеркального 280
Плотность вероятности 20, 21, 26, 119
Полимеры 311, 316
Полиморфизм 307
Поляризация 205

Постоянная Авогадро 99
— Больцмана 59
— Стефана - Больцмана 115
Постоянные Ван-дер-Ваальса 217
Постулат равновероятности 38
Потенциал взаимодействия межмолекулярного 206
— Леннарда - Джонса 206
— химический 266, 267, 268
Потенциалы термодинамические 194
Правило фаз Гиббса 268, 269
— рычага 210
Принцип Ле Шателье - Брауна 196
— Нернста 236
Процесс 142
— адиабатный 152
— изобарный 151
— изотермический 152
— изохорный 152
— политропный 156
— циклический 161
Процессы необратимые 143, 343
— неравновесные 143
— обратимые 143
— равновесные 143

Работа 134
— цикла 161
Равновесие динамическое 245
— термодинамическое 59
Распределение биномиальное 48, 50
— Бозе - Эйнштейна 106, 107
— Больцмана 84, 85, 87, 88, 123
— Гаусса 28
— Гиббса 119, 123
— импульсов электронов 111
— Максвелла 60, 61, 63, 87, 120, 122
— Максвелла - Больцмана 102, 103, 106
— нормальное 51
— Пуассона 51
Распределение Ферми - Дирака 105, 106, 109
— фотонов 114
— электронов 111
Растворимость 258
Растворы жидкие 258

— идеальные 259
— твердые 309, 311
Решетка кристаллическая 274
— —, базис, узлы 274, 275
— — приведенная 276
— — примитивная 275
Решеток типы 275

Самодиффузия 324
Связь водородная 203, 204
— изотермическая 216
— ионная
— каноническая 118
— ковалентная 200, 201
— металлическая 203
— статистическая 35
Симметрия решетки 277, 278
— трансляционная 277
События взаимно исключающие 22
— независимые 24
— случайные 17
Соотношение дисперсионное 294, 296
Соотношения Максвелла 193
— Онзагера 344
Состояние вещества агрегатное 12, 13
— — критическое 208, 209
— — макроскопическое 33
— — микроскопическое 33, 34
— — равновесное 34
Состояния метастабильные 220
Сплавы 309
Сублимация 301

Текучесть 258
Тело абсолютно твердое 10
— термометрическое 77, 81
— черное 113
Температура 59, 77, 119, 122, 143
— Дебая 298
— инверсии 231
— кипения 248
— критическая 208
— смешения 261
— Ферми 110
— Эйнштейна 291
Тензор деформации 283, 284
Теорема Карно вторая 177
— — первая 171
— о равнораспределении энергии 93, 129

Теплоемкость 145, 298, 299, 300
Теплопроводность 320, 321, 340, 341, 342, 347
Теплота 135
— плавления скрытая 301
— — — удельная 301
— растворения 259
— фазового превращения 212
Термисторы 81
Термопара 349
Тождество термодинамическое 190
Точка Кюри 308
— тройная 269, 302

Уравнение Ван-дер-Ваальса 216, 217, 218, 222
— кинетической теории газов 72, 73
— Клапейрона - Клаузиуса 213, 214
— — Менделеева 73
— Майера 147
— непрерывности 294
— переноса 321
— политропы 156
— самодиффузии 330
— состояния вириальное 216
— теплопроводности 331
— явлений термоэлектрических 346
Условие нормировки 28, 30

Фаза 208
Флуктуация 51, 54, 56, 120
Фононы 293
Формула барометрическая 89
— Больцмана 159
— Лапласа 241
— Майера 147
— Стокса 97
— Планка 114
— Стирлинга 47
— Томсона 248
— Эйнштейна 291
Функция Гельмгольца 192
— Гиббса 193
— распределения вероятностей 26
— — координат 27
— — парная 252, 253
Функция состояния 146
— термодинамическая 190

Частота столкновений 68
Число степеней свободных 93

Шкала температур абсолютная 79, 171, 172
— — практическая 82
— — эмпирическая 77

Энергия внутренняя 112, 136, 145, 190
— — Ван-дер-Ваальса 223
— потенциальная 254
— свободная 192
— системы 184
— Ферми 109, 110
— фотона 299
— электронов 111
Эвтектика 309
Энтальпия 146
Энтропия 158, 160, 180, 182, 184, 344
Эффект Джоуля — Томсона 229, 230, 232
— Зеебека 346
— Пельтье 347
— Томсона 348
— фонтанный 306
Эффективность машины 163
— насоса теплового 168

Явления капиллярные 242

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Алексей Николаевич Матвеев

Молекулярная физика

Зав. редакцией учебно-методической литературы по физике и математике Е. С. Гридасова
Редактор Г. Н. Чернышева
Мл. редакторы С. А. Доровских, Н. П. Майкова
Оформление художника Ю. Д. Федичкина
Художественный редактор В. И. Пономаренко
Технический редактор З. А. Муслимова
Корректор Г. И. Кострикова

ИБ № 6265

Изд. № ФМ-883. Сдано в набор 26.08.86. Подп. в печать 26.03.87. Формат 70 × 90¹/₁₆. Бум. офсетная № 1. Гарнитура таймс. Печать офсетная. Объем 26,33 усл. печ. л. + форзац 0,29 усл. печ. л. 53,82 усл. кр.-отт. 27,36 уч.-изд. л. + форзац 0,54 уч.-изд. л. Тираж 19 500 экз. Зак. № 897. Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.

