Н. А. КИРИЧЕНКО

ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Москва
Физматкнига
2005

ББК 22.2
К 43
УДК 530.1 (075.8)

К 43 КИРИЧЕНКО Н. А. Термодинамика, статистическая и молекулярная физика/ Учебное пособие. 3-е изд. — М.: Физматкнига, 2005. — 176 с. ISBN 5-89155-130-6

Приведены основные определения и формулы термодинамики, статистической и молекулярной физики, изучаемые в курсе общей физики во втором семестре. Пособие подготовлено на основе лекций, читавшихся автором в Московском физико-техническом институте, и предназначено для студентов первых курсов, изучающих данный предмет, а также для студентов старших курсов и преподавателей в качестве справочного материала.

Кириченко Николай Александрович

ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Верстка *Н. О. Рыжков*
Редактор *М. Ю. Лешуков*
Художник *И. П. Казанский*

Подписано в печать 25.04.2005. Формат 60x90/16
Печать офсетная. Усл. печ. л. 11. Уч.-изд. л. 11.4
Тираж 1000 экз. Заказ № 902

Издательство «Физматкнига»
141700, г. Долгопрудный Московской области, Институтский пер., 6б
Тел./факс: (095) 408-76-81, 409-93-28
E-mail: publishers@mail.mipt.ru

Интернет-магазин литературы по фундаментальным и прикладным наукам
WWW.FIZMATKNIGA.RU

Отпечатано в ППП «Типография «Наука» АИЦ «Наука» РАН
121099, Г-99, Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 5-89155-130-6

9 785891 551305

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Глава 1. Термодинамика 8

1.1. Основные определения 8
1.1.1. Система (8). 1.1.2. Классические и квантовые системы (8). 1.1.3. Подсистема (9). 1.1.4. Микроскопическое и макроскопическое состояния (9). 1.1.5. Термодинамическое равновесие (9). 1.1.6. Стационарное состояние (10). 1.1.7. Релаксация (10). 1.1.8. Квазистатический (равновесный) процесс (10). 1.1.9. Обратимые и необратимые процессы (11). 1.1.10. Круговой процесс (цикл) (11). 1.1.11. Идеальный газ (12). 1.1.12. Температура (12). 1.1.13. Число Авогадро (12). 1.1.14. Молекулярно-кинетический смысл температуры (12). 1.1.15. Уравнение состояния (13). 1.1.16. Уравнение состояния упругого стержня (15). 1.1.17. Функция состояния (16).

1.2. Первое начало термодинамики 16
1.2.1. Работа в квазистатическом процессе (16). 1.2.2. Адиабатическая оболочка (17). 1.2.3. Внутренняя энергия (18). 1.2.4. Теплота (18). 1.2.5. Первое начало термодинамики (18). 1.2.6. Теплоемкость (18). 1.2.7. Внутренняя энергия идеального газа (19). 1.2.8. Соотношение Майера (19). 1.2.9. Адиабатический процесс (20). 1.2.10. Политропический процесс (20). 1.2.11. Скорость звука в газах и жидкостях (21). 1.2.12. Истечение газа из отверстия (21).

1.3. Второе начало термодинамики 23
1.3.1. Тепловая машина (23). 1.3.2. Формулировки Клаузиуса и Томсона (Кельвина) (23). 1.3.3. Цикл Карно (24). 1.3.4. Коэффициент полезного действия (КПД) тепловых машин (24). 1.3.5. Теоремы Карно (1824 г.) (25). 1.3.6. КПД машины Карно (26). 1.3.7. Термодинамическая шкала температур (27). 1.3.8. Неравенство Клаузиуса (28). 1.3.9. Энтропия (30). 1.3.10. Закон возрастания энтропии (31). 1.3.11. Объединенная запись первого и второго начал термодинамики (31). 1.3.12. Энтропия идеального газа (31). 1.3.13. Расширение идеального газа в пустоту (31). 1.3.14. Парадокс Гиббса (парадокс смешения газов) (32). 1.3.15. Холодильные машины (32).

1.4. Термодинамические потенциалы (функции) 34
1.4.1. Основные термодинамические потенциалы (34). 1.4.2. Соотношения Максвелла (взаимности) (36). 1.4.3. Производная $(\partial U/\partial V)_T$ (36). 1.4.4. Уравнение состояния и энтропия излучения (37). 1.4.5. Разность $C_P - C_V$ (37). 1.4.6. Связь адиабатической и изотермической сжимаемостей (38). 1.4.7. Уравнения Гиббса–Гельмгольца (38). 1.4.8. Энергия упругой деформации стержня (39). 1.4.9. Максимальная работа (39).

1.5. Условия термодинамической устойчивости 41
1.5.1. Термодинамические неравенства (41). 1.5.2. Смысл условий устойчивости (43).

Глава 2. Принципы статистической физики 44

2.1. Некоторые сведения из теории вероятностей 44
2.1.1. Комбинаторные формулы (44). 2.1.2. Формула Стирлинга и гамма-функция (45). 2.1.3. Вероятности и средние значения (46). 2.1.4. Биномиальное распределение (50). 2.1.5. Распределение Пуассона (52). 2.1.6. Распределение Гаусса (53).

2.2. Распределение Больцмана 55

2.3. Распределение Максвелла 57
2.3.1. Гипотеза молекулярного хаоса (57). 2.3.2. Первый вывод распределения Максвелла (58). 2.3.3. Второй вывод распределения Максвелла (60). 2.3.4. Распределение по абсолютной величине скорости (61). 2.3.5. Распределение по энергиям (62). 2.3.6. Средние значения для идеального газа (62). 2.3.7. Скорость звука (63). 2.3.8. Распределение Максвелла для N частиц (63). 2.3.9. Среднее число ударов молекул о стенку (65).

2.4. Распределение Максвелла–Больцмана 66

2.5. Принципы статистической механики 67
2.5.1. Микро- и макросостояния (67). 2.5.2. Фазовое пространство системы (67). 2.5.3. Постулаты (67). 2.5.4. Статистический вес макросостояния (67). 2.5.5. Эргодическая гипотеза (69). 2.5.6. Фазовое пространство для одной частицы (70).

2.6. Распределение Гиббса 70

2.7. Статистическая сумма 73
2.7.1. Определение статистической суммы (73). 2.7.2. Статистическая сумма и средние величины (74). 2.7.3. Статистическая сумма для распределений Больцмана и Максвелла (74).

2.8. Энтропия 76
2.8.1. Энтропия и статистический вес (76). 2.8.2. Аддитивность энтропии (76). 2.8.3. Закон возрастания энтропии (77).

2.9. Статистическая температура 77

2.10. Энтропия и второе начало термодинамики 79

2.11. Энтропия идеального одноатомного газа 80

2.12. Статистическая сумма и свободная энергия 82

2.13. Третье начало термодинамики (теорема Нернста) 84

2.14. Парадоксы статистической физики и проблема обоснования термодинамики 85

Глава 3. Теория теплоемкости 89

3.1. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы 89
3.1.1. Средняя поступательная энергия молекулы (89). 3.1.2. Средняя вращательная энергия молекулы (89). 3.1.3. Колебательная энергия двухатомной молекулы (90). 3.1.4. Многоатомная молекула (91). 3.1.5. Средняя потенциальная энергия при ангармоническом взаимодействии атомов в молекуле (92). 3.1.6. Макроскопическое тело (93).

3.2. Закон Дюлонга–Пти 95

3.3. Квантовая теория теплоемкости 96

Глава 4. Флуктуации 100

4.1. Определения 100
4.2. Флуктуации числа частиц идеального газа 101
4.3. Флуктуации объема 102
4.4. Флуктуации температуры в заданном объеме 103
4.5. Зависимость флуктуаций от числа частиц 104
4.6. Термодинамическая теория флуктуаций 105
4.7. Влияние флуктуаций на точность измерений 108
4.7.1. Пружинные весы (108). 4.7.2. Газовый термометр (109).
4.8. Тепловое расширение твердых тел 110

Глава 5. Процессы переноса в газах 112

5.1. Длина свободного пробега 112
5.1.1. Газокинетическое сечение молекулы (112). 5.1.2. Длина свободного пробега (112). 5.1.3. Частота столкновений молекул газа (113). 5.1.4. Формула Сазерленда (114). 5.1.5. Ослабление потока частиц в газе (115). 5.1.6. Распределение молекул по длинам свободного пробега (115).
5.2. Диффузия 116
5.2.1. Определения. Закон Фика (116). 5.2.2. Самодиффузия (117).
5.3. Теплопроводность 117
5.3.1. Определения. Закон Фурье (117).
5.4. Вязкость 118
5.5. Коэффициенты переноса 118
5.6. Уравнения диффузии и теплопроводности 120
5.6.1. Уравнение диффузии (120). 5.6.2. Уравнение теплопроводности (122). 5.6.3. Примеры решения уравнения теплопроводности (123).
5.7. Броуновское движение 125
5.7.1. Закон Эйнштейна–Смолуховского (125). 5.7.2. Связь подвижности и коэффициента диффузии (126). 5.7.3. Броуновское движение как случайные блуждания (126). 5.7.4. Скорость диффузии и теплопроводности (129). 5.7.5. Звук как адиабатический процесс (129).
5.8. Эффузия разреженного газа 130
5.8.1. Эффект Кнудсена (130). 5.8.2. Эффузионное разделение газовых смесей (131). 5.8.3. Свободное молекулярное течение газа через трубу (132).

Глава 6. Фазовые переходы 134

6.1. Фазы и фазовое равновесие 134
6.1.1. Фаза и фазовый переход (134). 6.1.2. Экстенсивные и интенсивные величины (134). 6.1.3. Химический потенциал (134). 6.1.4. Условия равновесия фаз (135).
6.2. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса 136
6.2.1. Кривая фазового равновесия (136). 6.2.2. Кривая фазового равновесия «жидкость— пар» (137). 6.2.3. Изотермическое испарение жидкости в вакуум (138). 6.2.4. Теплоемкость насыщенного пара (139).

6.3. Критическая точка 140
6.4. Тройная точка 141
6.5. Многокомпонентные системы. Правило фаз 143
6.6. Фазовые переходы первого и второго рода 145
6.6.1. Фазовые переходы первого рода (145). 6.6.2. Фазовые переходы второго рода (145). 6.6.3. Фазовая диаграмма гелия (146).
6.7. Неидеальные газы 147
6.7.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса (147). 6.7.2. Другие уравнения состояния (148). 6.7.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса (149). 6.7.4. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса (150). 6.7.5. Равновесие фаз газа Ван-дер-Ваальса (150). 6.7.6. Правило Максвелла (152). 6.7.7. О химическом потенциале газа Ван-дер-Ваальса (154). 6.7.8. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса (154). 6.7.9. Свободное расширение газа в вакуум (155).
6.8. Эффект Джоуля–Томсона 156
6.8.1. Дросселирование газа (156). 6.8.2. Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона (157). 6.8.3. Интегральный эффект Джоуля–Томсона (158). 6.8.4. О механизмах эффекта Джоуля–Томсона (160). 6.8.5. Изменение энтропии при дросселировании (160). 6.8.6. Равновесное адиабатическое расширение газа (160).
6.9. Газ Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки 161
6.9.1. Теплота фазового перехода газа Ван-дер-Ваальса (161). 6.9.2. Теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса (162). 6.9.3. Флуктуации плотности (163).

Глава 7. Поверхностные явления 166

7.1. Поверхностное натяжение 166
7.1.1. Поверхностная энергия (166). 7.1.2. Коэффициент поверхностного натяжения (166). 7.1.3. Силы на границе раздела трех сред (167).
7.2. Термодинамика поверхности 169
7.2.1. Формулировки первого и второго начал термодинамики (169). 7.2.2. Внутренняя энергия поверхности (169). 7.2.3. Изотермическая теплота образования поверхности (169).
7.3. Формула Лапласа 170
7.4. Давление насыщенного пара над кривой поверхностью ... 171
7.5. Кипение 173
7.5.1. Зависимость температуры кипения от давления (173). 7.5.2. Критический размер пузырька пара в жидкости (174).

Некоторые физические константы 176

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга основана на лекциях по общей физике, читавшихся автором студентам первого курса МФТИ. В ней кратко, но вместе с тем достаточно полно, излагаются основные вопросы термодинамики, статистической и молекулярной физики, включенные в программу курса. Затронуто также небольшое число вопросов, выходящих за рамки обычной программы, но представляющих, по мнению автора, особый интрес. Практически для всех основных соотношений приводится подробный вывод. Ввиду ограниченности объема книги в ней почти не обсуждаются конкретные эксперименты. По сравнению с предыдущим, 2-м изданием (М: МФТИ, 2004), внесены исправления и уточнения, а также сделан целый ряд дополнений, развивающих те или иные положения общей теории.

Пособие может быть полезным студентам при подготовке к семестровомоу и заключительному экзаменам по общей физике, а также как справочный материал студентам старших курсов и преподавателям.

Для более подробного изучения предмета можно рекомендовать литературу [1–8]. Полезной будет также книга [9], в которой приводится подробное решение целого ряда задач.

1. Физическая энциклопедия. Т. 1–5.—М.: Советская (Российская) энциклопедия, 1988–1998.

2. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика.— М.: Наука, 1990.

3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Ч. 1.—М.: Наука, 1995.

4. *Щеголев И. Ф.* Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики.—М.: Янус, 1996.

5. *Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика.—М.: Наука, 1977.

6. *Белонучкин В. Е.* Краткий курс термодинамики.—Долгопрудный, 1994.

7. *Кубо Р.* Статистическая механика.—М.: Мир, 1967.

8. *Бондарев Б. В., Калашников Н. П., Спирин Г. Г.* Курс общей физики. Книга 3. Термодинамика. Статистическая физика. Строение вещества.—М.: Высшая школа, 2003.

9. *Коротков П. Ф.* Молекулярная физика и термодинамика.—М.: МФТИ, 2001.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Основные определения

1.1.1. Система. *Системой* называется совокупность рассматриваемых тел (частиц), которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (*внешней средой*) посредством обмена веществом и энергией. В термодинамике рассматриваются большие системы, называемые *термодинамическими системами*. Примером термодинамической системы может служить газ, в 1 см^3 которого при нормальных условиях содержится $n_Л = 2{,}687 \cdot 10^{19}$ молекул (*число Лошмидта*). Система, не обменивающаяся веществом и энергией с окружающей средой, называется *изолированной* (или *замкнутой*) *системой*.

Система, обменивающаяся с внешней средой только энергией (но не массой), называется *закрытой системой*.

Система, обменивающаяся с внешней средой веществом и энергией, называется *открытой системой*.

1.1.2. Классические и квантовые системы. Частица, движение которой описывается законами классической механики, называется *классической*. Если же ее поведение определяется законами квантовой механики, то частицу называют *квантовой* (*квантовомеханической*). Движение классической частицы определяется одновременным заданием ее координат и импульсов $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)\}$, а поведение квантовой частицы — заданием ее волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ и тем самым вероятности нахождения частицы в окрестности dV данной точки $\mathbf{r}$ в данный момент времени $dW(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$. В квантовой механике частица не может иметь одновременно определенные значения координат и импульсов, причем неточности в определении значений координаты Δx и импульса Δp связаны *соотношением неопределенностей Гейзенберга*:

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim h,$$

где $h = 1{,}05459 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — *постоянная Планка*.

Если система состоит из классических частиц, то ее называют *классической*. Если же поведение составляющих систему частиц может быть описано только уравнениями квантовой механики, то такая система называется *квантовой*. Для описания классической системы N частиц зада-

ются координаты и импульсы всех частиц

$$\{\mathbf{r}_1(t), \mathbf{p}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \mathbf{p}_2(t), \ldots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_N(t)\},$$

а в квантовой механике задается волновая функция

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, t).$$

Мы будем рассматривать главным образом классические системы. Ситуации, где требуется применение законов квантовой механики, оговариваются особо.

1.1.3. Подсистема. *Подсистемой* называется составная часть системы. Например, система — газ, подсистема — молекула или группа молекул. В термодинамике рассматриваются подсистемы, содержащие, как правило, большое число частиц.

1.1.4. Микроскопическое и макроскопическое состояния.

Микроскопическое состояние (или *микросостояние*) — это состояние системы, определяемое заданием координат и импульсов всех составляющих систему частиц.

Макроскопическое состояние (или *макросостояние*) — это состояние системы, характеризуемое небольшим числом величин (P, V, T и, быть может, еще некоторыми другими).

Величины, характеризующие макросостояние, называются *макроскопическими параметрами*. Те из них, которые характеризуют внутреннее состояние системы, называются *внутренними параметрами*, а те, которые описывают внешнюю среду (внешние тела, поля), — *внешними параметрами*.

Смысл разделения на микро- и макросостояния состоит в следующем. Хаотическая динамика на *микро*скопическом уровне (*молекулярный хаос*) проявляется как упорядоченное изменение состояния на *макро*скопическом уровне. Точное описание поведения системы на языке *микро*состояний чрезвычайно сложно, если вообще возможно. Вместе с тем достаточно полное описание *макро*скопического поведения системы большого числа частиц может быть получено с помощью небольшого числа макроскопических параметров — давления P, температуры T, объема V и, быть может, еще нескольких других существенных характеристик. Если не интересоваться внутренним строением вещества, то достаточно ограничиться описанием на уровне макросостояния. При необходимости можно уточнить это описание, вводя в рассмотрение те или иные дополнительные параметры (например, те из них, которые характеризуют форму тела, его заряд, магнитный момент и т. д.).

1.1.5. Термодинамическое равновесие. Предоставленная самой себе, изолированная система приходит в *состояние термодинамического равновесия*, характеризуемое тем, что в нем все макроскопические процессы

прекращаются, скорости прямых и обратных реакций сравниваются, давление и температура принимают постоянные по объему системы значения.

Сформулированное утверждение есть обобщение опыта, и принимается в качестве постулата — *основного* или *общего начала термодинамики*.

Состояние, близкое к термодинамически равновесному, может устанавливаться и в открытой системе. Для этого необходимо, чтобы ее энерго- и массообмен с окружающей средой был мал. Тогда данная система будет вести себя почти как изолированная.

Состояние равновесия является *динамическим*: на молекулярном (микроскопическом) уровне непрерывно происходят сложные движения, а на макроскопическом уровне — никаких видимых изменений.

Если параметры системы меняются от точки к точке и с течением времени, то ее состояние — *неравновесное*.

1.1.6. Стационарное состояние. *Стационарным состоянием* системы называется такое состояние, в котором определяющие его параметры не меняются со временем. В замкнутой системе стационарным является состояние термодинамического равновесия. В открытой системе стационарное состояние формируется в условиях воздействия на нее внешней среды и может существенно отличаться от термодинамически равновесного состояния такой же, но замкнутой системы.

1.1.7. Релаксация. Пусть в результате внешнего воздействия (например, изменения объема, давления, добавления энергии или частиц) система выведена из состояния равновесия. Тогда с течением времени она переходит в новое равновесное состояние. Этот переход называется *релаксацией*. Время, необходимое для установления нового равновесного состояния, называется *временем релаксации* τ.

1.1.8. Квазистатический (равновесный) процесс. Пусть в начальный момент система находилась в термодинамическом равновесии с внешней средой (или была изолирована). Если изменить параметры внешней среды (или осуществить какое-либо воздействие), то в результате релаксации в этой системе установится новое равновесное состояние. В случае слабого изменения внешних условий (слабого воздействия) начальное и конечное состояния системы мало различаются.

Осуществляя большое число малых воздействий, можно перевести систему в некоторое конечное состояние, значительно отличающееся от начального (рис. 1.1.1). Совокупность всех промежуточных состояний называют *траекторией процесса*.

Если по ходу процесса рассматриваемая система в каждый момент находится вблизи некоторого состояния термодинамического равновесия, отвечающего суммарному результату произведенного на нее воздействия, то такой процесс называется *квазистатическим* или *равновесным*. Поскольку равновесное состояние системы характеризуется небольшим чис-

лом параметров, то описание равновесного процесса сводится к установлению закона изменения тех же параметров (рис. 1.1.1*а*).

Для равновесного процесса скорость изменения макроскопического параметра x должна удовлетворять условию $\tau\ |dx/dt| \ll |\Delta x|$, где τ — время

Рис. 1.1.1. Равновесный процесс (*а*) между состояниями *1* и *2* (сплошная линия показывает как направление, так и промежуточные состояния процесса); неравновесный процесс (*б*) между равновесными состояниями *1* и *2* (штриховая линия схематически указывает направление процесса, но не промежуточные состояния)

релаксации, Δx — характерный масштаб изменения величины x.

Если на траектории встречаются неравновесные состояния, то процесс называется *неравновесным* (рис. 1.1.1*б*).

1.1.9. Обратимые и необратимые процессы. Процесс называется *обратимым*, если он может быть проведен в обратном направлении через те же промежуточные состояния, что и прямой процесс, причем во всех остальных телах никаких изменений произойти не должно. Если же это осуществить невозможно, то процесс называется *необратимым*.

Рис. 1.1.2. Круговой процесс (цикл)

Равновесный процесс всегда обратим. Обратимость следует из того, что любое промежуточное состояние есть состояние термодинамического равновесия, а оно не зависит от того, идет процесс в прямом или обратном направлении.

Необратимые процессы возникают благодаря трению, теплообмену при наличии конечных скачков температуры и давления, за счет процессов диффузии и т. д. Примеры необратимых процессов: вытекание газа из сосуда в вакуум, нагрев холодного тела при его контакте с горячим и т. д.

1.1.10. Круговой процесс (цикл). *Круговым процессом* или *циклом* называется процесс, заканчивающийся в той же точке (том же состоянии), в которой он начинался (т. е. его траектория замкнута), см. рис. 1.1.2.

1.1.11. Идеальный газ. *Идеальным* называется такой газ, у которого взаимодействием молекул между собой можно пренебречь. Иначе говоря, это газ, средняя кинетическая энергия частиц которого много больше энергии их взаимодействия. Например, разреженный газ нейтральных частиц можно считать идеальным.

1.1.12. Температура. Термином «температура» обозначают меру «нагретости» тела. Обычно рассматривают три шкалы температур: идеально-газовую, термодинамическую и статистическую. Здесь мы рассмотрим идеально-газовую шкалу.

Эта шкала строится на основании закона Бойля–Мариотта*, согласно которому в квазистатическом изотермическом процессе давление и объем фиксированной массы разреженного газа связаны соотношением

$$PV = \text{const}, \tag{1.1.1}$$

где const однозначно определяется лишь количеством газа и степенью его «нагретости». Тогда температура T определяется соотношением $\nu RT = \text{const}$, где ν — число молей газа, R — *универсальная газовая постоянная*,

$$R = 8{,}31451 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} = 1{,}9872 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Значение R определено из следующего условия: температура тройной точки воды (т. е. точки равновесия трех фаз «лед–вода–пар») принята равной $T_{\text{Т}} = 273{,}16$ К *точно*. Таким образом, для фиксированной порции разреженного газа ($\nu = 1$ моль) величина $T = PV/R$ есть количественная характеристика степени «нагретости» — температура по идеально-газовой шкале.

1.1.13. Число Авогадро. *Атомная единица массы* — это 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C, $m_{\text{аем}} = 1{,}6605\cdot10^{-24}$ г.

Если A — атомная масса вещества (т. е. масса молекулы, измеренная в атомных единицах массы), то $m_{\text{аем}}A$ — масса молекулы (в граммах). Обозначим также $m_0 = 1$ г. Один моль (т. е. $\mu = m_0A$ граммов) вещества содержит

$$N_{\text{A}} = (m_0A)/(m_{\text{аем}}A) = m_0/m_{\text{аем}} \approx 6{,}022\cdot10^{23} \text{ молекул}.$$

Величина N_{A} называется *числом Авогадро*.

В ν молях вещества имеется $N = \nu N_{\text{A}}$ молекул. Единица объема вещества с плотностью ρ содержит $n = \rho N_{\text{A}}/\mu$ молекул.

1.1.14. Молекулярно-кинетический смысл температуры. Рассмотрим столкновения молекул идеального газа с неподвижной стенкой (см.

*Этот закон экспериментально установил Роберт Бойль (R. Boyle) в 1661 г., а в 1676 г. опыты повторил Эдм Мариотт (E. Mariotte).

рис. 1.1.3). Выделим группу молекул, имеющих скорость $\mathbf{v}$. В единице объема газа число таких молекул равно $n(\mathbf{v})$. Для одной молекулы x-компонента импульса равна $p_x = mv_x$.

В результате упругого столкновения со стенкой молекула передает стенке импульс $2p_x$. За время dt до стенки долетят молекулы, удаленные от нее на $v_x\,dt$. Их число есть $n(\mathbf{v})Sv_x\,dt$ (S — площадь стенки), а передают они стенке импульс $2p_x nSv_x\,dt$. Суммируя по всем группам молекул, получим полный импульс, передаваемый стенке за время dt:

$$\sum_{\mathbf{v},v_x>0} 2p_x nSv_x\,dt = F_x\,dt.$$

Рис. 1.1.3. К выводу формулы для давления идеального газа

Отсюда следует, что давление равно

$$P = \frac{F_x}{S} = 2\sum_{\mathbf{v},v_x>0} n(\mathbf{v})\,v_x p_x = 2\cdot\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{v},v_x} n(\mathbf{v})\,v_x p_x = n\,\overline{v_x p_x}, \qquad n = \sum_{\mathbf{v}} n(\mathbf{v}).$$

Здесь черта сверху означает среднее арифметическое значение. Вследствие изотропии газа $\overline{v_x p_x} = \overline{v_y p_y} = \overline{v_z p_z} = (1/3)\,\overline{\mathbf{vp}}$. Поэтому

$$P = \frac{1}{3}\,n\overline{\mathbf{vp}}.$$

Для молекул массы m импульс равен $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, так что $\mathbf{vp} = 2(mv^2)/2 = 2\varepsilon_{\text{кин}}$. Поэтому $P = (2/3)\,n\overline{\varepsilon}_{\text{кин}}$ или $PV = (2/3)\,E$. Здесь $E = N\overline{\varepsilon}_{\text{кин}}$ — полная кинетическая энергия молекул газа в объеме V ($N = nV$ — число молекул в этом объеме). Сопоставление этого уравнения с уравнением состояния идеального газа в форме $PV = \nu RT$ дает связь температуры и кинетической энергии частиц газа: $E = N\overline{\varepsilon}_{\text{кин}} = (3/2)\,\nu RT$. Заменяя здесь N по формуле $N = \nu N_\text{A}$ и обозначая $k = R/N_\text{A}$, получаем связь температуры и средней кинетической энергии молекулы: $\overline{\varepsilon}_{\text{кин}} = (3/2)\,kT$.

Число k называется *постоянной Больцмана* и имеет смысл коэффициента пересчета единиц шкалы температуры (градусов) в единицы шкалы энергии (Джоули, эрги):

$$k = 1{,}38066\cdot10^{-23}\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1} = 1{,}38066\cdot10^{-16}\ \text{эрг}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Если газ состоит из безмассовых частиц (например, фотонов), то $\varepsilon_{\text{кин}} = pc = \mathbf{pv}$. Следовательно, уравнение состояния такого газа имеет вид $P = (1/3)\,n\overline{\varepsilon}_{\text{кин}}$ или $PV = (1/3)\,E_{\text{кин}}$ ($E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия всех частиц в заданном объеме).

1.1.15. Уравнение состояния. *Уравнением состояния* вещества называется соотношение, связывающее параметры, описывающие состояние термодинамического равновесия вещества.

Например, уравнение состояния идеального газа есть $PV = \nu RT$. Если m — полная масса, μ — молярная масса, а ρ — плотность газа, то это уравнение можно представить в виде

$$PV = \frac{m}{\mu}RT \qquad \text{или} \qquad P = \frac{\rho RT}{\mu}.$$

Пусть состояние вещества полностью характеризуется тремя параметрами: объемом V, давлением P и температурой T, т. е. эти величины связаны уравнением состояния $f(P, V, T) = 0$. Тогда приращения этих величин dP, dV, dT связаны соотношением

$$df = \frac{\partial f}{\partial P}dP + \frac{\partial f}{\partial V}dV + \frac{\partial f}{\partial T}dT = 0.$$

Рассмотрим процесс при неизменном давлении, т. е. при $dP = 0$. Тогда из условия $df = 0$ следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial f/\partial T}{\partial f/\partial V}.$$

Аналогично, полагая $dV = 0$, найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\partial f/\partial P}{\partial f/\partial T},$$

а из условия $dT = 0$ вытекает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial f/\partial V}{\partial f/\partial P}.$$

Перемножая все три найденные производные, получим тождество

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \tag{1.1.2}$$

В приведенных соотношениях в соответствии с традицией индекс у производных указывает, какие величины удерживаются постоянными при дифференцировании.

Пример 1. Пусть состояние системы полностью описывается температурой, объемом и давлением. Определим *термические коэффициенты* следующими соотношениями:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{— коэффициент объемного расширения,} \tag{1.1.3}$$

$$\gamma = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{— термический коэффициент давления,} \tag{1.1.4}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{— изотермическая сжимаемость.} \tag{1.1.5}$$

Требуется найти связь между этими коэффициентами.

В соответствии с определениями указанных коэффициентов и полученным тождеством находим

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \gamma P. \tag{1.1.6}$$

Пример 2. Найдем термические коэффициенты для идеального газа.

Используя уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, по формулам (1.1.3), (1.1.4) и (1.1.5) находим

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{1}{T}, \quad \beta_T = \frac{1}{P}.$$

Тождество (1.1.6), как легко проверить, удовлетворяется.

1.1.16. Уравнение состояния упругого стержня. В качестве примера уравнения состояния термодинамической системы получим уравнение состояния стержня в той области параметров, где все деформации являются упругими. Состояние стержня характеризуется его длиной L, температурой T и растягивающей силой F. Соответственно, уравнение состояния связывает эти характеристики и может быть представлено в форме $L = L(T, F)$ или, что эквивалентно, $F = F(L, T)$.

Как известно, при малых изменениях температуры в отсутствие внешней нагрузки ($F = 0$) длина стержня меняется по закону

$$L(T, 0) = L_0[1 + \alpha(T - T_0)], \tag{1.1.7}$$

где $L_0 = L(T_0, 0)$, α — коэффициент линейного температурного расширения.

При постоянной температуре удлинение стержня под действием продольного усилия F определяется законом Гука

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{ES},$$

где E — модуль Юнга, S — площадь поперечного сечения стержня. Более подробно это соотношение записывается следующим образом:

$$\frac{L(T, F) - L(T, 0)}{L(T, 0)} = \frac{F}{ES}.$$

Подставляя сюда выражение (1.1.7) для $L(T, 0)$, получим искомое уравнение:

$$F = ES\left(\frac{L}{L_0(1 + \alpha(T - T_0))} - 1\right),$$

где $L = L(T, F)$. В большинстве случаев тепловая деформация мала, $\alpha|T - T_0| \ll 1$, что позволяет переписать уравнение в виде

$$F = ES\left(\frac{L}{L_0}(1 - \alpha(T - T_0)) - 1\right). \qquad (1.1.8)$$

Стержень называют *идеальным*, если параметры E и α можно считать постоянными, независящими от температуры. Аналогом тождества (1.1.2) для стержня является равенство

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_L = -1$$

или

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F. \qquad (1.1.9)$$

В нашем случае согласно (1.1.8)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -ES\frac{\alpha L}{L_0},$$
$$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = ES\frac{1 - \alpha(T - T_0)}{L_0},$$
$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F = \frac{\alpha L}{1 - \alpha(T - T_0)}.$$

Выполнение тождества (1.1.9) при этом очевидно.

1.1.17. Функция состояния. Величина, принимающая определенные значения в каждом конкретном состоянии системы, называется *функцией состояния*. Примеры: температура, давление, объем в состоянии термодинамического равновесия.

Если значение величины зависит не только от рассматриваемого состояния, но и от способа (пути) перехода к нему, то такая величина *не является функцией состояния*.

1.2. Первое начало термодинамики

1.2.1. Работа в квазистатическом процессе. Работа, совершаемая *над системой* при увеличении ее объема на dV, равна $\delta A' = P_{\text{внеш}}(-dV)$, где $P_{\text{внеш}}$ — давление, оказываемое внешней средой на систему.

Работа, совершаемая *системой* при увеличении ее объема на dV, равна $\delta A' = PdV$, где P — давление в системе. В общем случае неравновесного процесса $\delta A' \neq -\delta A'$. Однако в квазистатическом процессе $P_{\text{внеш}} = P$, так что $\delta A' = -\delta A'$.

Стрелка [$\overleftarrow{\ }$] означает, что работа производится *над* системой, а стрелка [$\overrightarrow{\ }$] — что работа совершается самой системой.

В общем случае элементарная работа $\delta A^{\leftarrow}$ зависит от текущего состояния внешней среды, которое может меняться в ходе процесса. Поэтому работа $A^{\leftarrow}_{1\to 2} = \int_{(1)}^{(2)} \delta A^{\leftarrow}$ может зависеть не только от начального и конечного состояний, но и от пути перехода между ними. Иначе говоря, работа не является функцией состояния.

Пример 1. При изобарическом расширении газа работа равна

$$A^{\leftarrow}_{1\to 2} = \int_{(1)}^{(2)} P\,dV = P(V_2 - V_1).$$

Пример 2. При изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 газ совершает работу

$$A^{\leftarrow}_{1\to 2} = \int_{(1)}^{(2)} P\,dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Работа системы $A^{\leftarrow}_{1\to 2}$ равна площади под траекторией процесса от $V = V_1$ до $V = V_2$ на диаграмме (P, V), см. рис. 1.2.1*а*.

Работа системы в цикле равна площади, ограничиваемой траекторией цикла на плоскости (P, V). На рис. 1.2.1*б* эта площадь заштрихована.

Рис. 1.2.1. Диаграммы процессов: *а* — процесс перехода от состояния (P_1, V_1) в состояние (P_2, V_2); *б* — круговой процесс (цикл)

Если цикл проходится по часовой стрелке, то $A > 0$. Если же обход осуществляется против часовой стрелки, то $A < 0$.

1.2.2. Адиабатическая оболочка. Пусть система окружена оболочкой. Если при любых изменениях температуры окружающих тел состояние системы внутри оболочки не меняется, то оболочка называется *адиабатической*. При этом предполагается, что значения прочих внешних параметров остаются неизменными (в частности, над системой не совершается

макроскопическая работа). Таким образом, изменить состояние системы, заключенной в адиабатическую оболочку, можно либо путем совершения над ней механической работы, либо с помощью внешних полей (последние мы рассматривать не будем).

1.2.3. Внутренняя энергия. Если система заключена в адиабатическую оболочку, то работа внешних сил не зависит от траектории процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы:

$$A'_{1\to 2} = U_2 - U_1.$$

Величина U называется *внутренней энергией* и является функцией состояния.

1.2.4. Теплота. Пусть система заключена в жесткую, но теплопроводящую оболочку, так что имеет место чисто тепловой контакт системы с внешней средой, а макроскопическая работа не совершается.

Приращение внутренней энергии в процессе чистого теплообмена называется *количеством теплоты*, полученным системой в этом процессе:

$$Q' = U_2 - U_1.$$

Теплота, отданная системой при чистом теплообмене, равна

$$Q'' = -Q' = U_1 - U_2.$$

1.2.5. Первое начало термодинамики. Первое начало термодинамики выражает закон сохранения энергии и в соответствии со сказанным выше записывается в виде

$$\delta Q' = dU + \delta A'.$$

Теплота, поступившая в систему, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы этой системой. В случае квазистатического процесса отсюда следует

$$dU = \delta Q' - P\,dV.$$

1.2.6. Теплоемкость. *Теплоемкостью* называется количество теплоты, необходимое для изменения температуры на один градус (на одну единицу шкалы температуры). Эта величина зависит от процесса:

$$(C)_{\text{процесс}} = \left(\frac{\delta Q'}{dT}\right)_{\text{процесс}}.$$

В частности, широко используются теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P.$$

Для этих теплоемкостей можно получить другие выражения. Перепишем первое начало термодинамики в виде

$$\delta Q = C\,dT = dU + P\,dV.$$

Отсюда при $V = \text{const}$, $dV = 0$ следует $\delta Q|_V = C_V\,dT = dU$ и

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V.$$

Положим теперь $P = \text{const}$. В этом случае находим

$$\delta Q|_P = C_P\,dT = dU + P\,dV = d(U + PV) \equiv dH.$$

Здесь введена функция $H = U + PV$, называемая *энтальпией*. Таким образом, для теплоемкости C_P получаем выражение

$$C_P = (\partial H/\partial T)_P.$$

1.2.7. Внутренняя энергия идеального газа. Внутренняя энергия идеального газа есть функция только температуры: $U = U(T)$, поскольку она определяется только кинетической энергией молекул (потенциальная энергия взаимодействия молекул такого газа пренебрежимо мала). При этом

$$dU = C_V\,dT, \quad U = \int C_V(T)\,dT.$$

В частности, для ν молей идеального одноатомного газа имеем

$$U = \nu N_A \bar{\varepsilon}_{\text{кин}} = \frac{3}{2}\nu RT.$$

1.2.8. Соотношение Майера. Согласно первому началу термодинамики $C\,dT = dU + P\,dV$. Поскольку для идеального газа выполняется соотношение $dU = C_V dT$, то в случае изобарического процесса ($P = \text{const}$, $C = C_P$) оказывается

$$C_P\,dT = dH = d(U + PV) = (C_V + \nu R)\,dT.$$

Отсюда сразу следует *соотношение Майера*:

$$C_P - C_V = \nu R.$$

Вводя обозначение $\gamma = C_P/C_V$, из соотношения Майера получаем следующие выражения для теплоемкостей C_P и C_V:

$$C_V = \frac{1}{\gamma - 1}\nu R, \quad C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\nu R.$$

В частности, для идеального одноатомного газа находим

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\nu R, \quad C_P = C_V + \nu R = \frac{5}{2}\nu R.$$

Если $C_V = \text{const}$, то с учетом формулы Майера получаем следующие выражения для внутренней энергии идеального газа:

$$U = C_V T = \frac{\nu RT}{\gamma - 1} = \frac{PV}{\gamma - 1}.$$

1.2.9. Адиабатический процесс. *Адиабатическим* называется процесс, происходящий в теплоизолированной системе, когда $\delta Q' = 0$.

Для случая квазистатического процесса дифференциальное уравнение адиабаты записывается в виде

$$dU + P\,dV = 0.$$

В частности, для идеального газа, у которого $C_V = \text{const}$, имеем

$$C_V\,dT + \frac{\nu RT}{V}\,dV = 0 \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \gamma = 1 + \frac{\nu R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V}$$

(*адиабата Пуассона*). Величина $\gamma = C_P/C_V$ называется *показателем адиабаты*. Для идеального одноатомного газа $\gamma = 5/3$.

Уравнению адиабаты можно придать иной вид, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа:

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{const}.$$

1.2.10. Политропический процесс. *Политропическим* называется процесс, в котором теплоемкость остается постоянной: $C = \text{const}$.

Для идеального газа

$$C\,dT = C_V\,dT + \frac{\nu RT}{V}\,dV.$$

Если $C_V = \text{const}$, то отсюда следует $PV^n = \text{const}$. Число

$$n = 1 - \frac{\nu R}{C - C_V} = \frac{C - C_P}{C - C_V}$$

называется *показателем политропы*. Примеры политропических процессов приведены в табл. 1.2.1. (В случае изобарического и изохорического процессов предполагается соответственно $C_P = \text{const}$ и $C_V = \text{const}$).

Таблица 1.2.1. Основные политропические процессы

№	Название процесса	Теплоемкость	n	Уравнение
1	Адиабатический процесс	$C = 0$	$n = \gamma$	$PV^\gamma = \text{const}$
2	Изобарический процесс	$C = C_P$	$n = 0$	$P = \text{const}$
3	Изохорический процесс	$C = C_V$	$n = \infty$	$V = \text{const}$
4	Изотермический процесс	$C = \infty$	$n = 1$	$T = \text{const}$

1.2.11. Скорость звука в газах и жидкостях. Газы и жидкости обладают упругостью объема, но не формы. Поэтому в них могут распространяться только *продольные* (но не *поперечные* или *сдвиговые*) волны разрежения-уплотнения. Фазовая скорость продольных волн в бесконечной упругой среде равна $c_{\text{зв}} = \sqrt{E_1/\rho}$ где E_1 — модуль одностороннего сжатия, ρ — плотность вещества. Из закона Гука следует $E_1 = \sigma/\varepsilon$, $\varepsilon = \Delta l/l = \Delta V/V$, где σ — натяжение. Заменяя $\sigma \to -\Delta P$ и рассматривая бесконечно малые изменения объема $\Delta V \to dV$ и давления $\Delta P \to dP$, получаем $E_1 = -V\,\partial P/\partial V = \rho\,\partial P/\partial\rho$. Отсюда $c_{\text{зв}} = \sqrt{(\partial P/\partial\rho)}$.

Если за время прохождения звука на расстояние порядка длины волны λ тепло не успевает выйти за пределы объема $V \sim \lambda^3$, то такой процесс можно считать адиабатическим и $c_{\text{зв}} = \sqrt{(\partial P/\partial\rho)_{\text{адиаб}}}$. Если же теплообмен эффективен, то процесс изотермический и $c_{\text{зв}} = \sqrt{(\partial P/\partial\rho)_T}$. Критерий адиабатичности процесса рассмотрен в разделе 5.7.5.

Для идеального газа уравнение адиабаты есть $P \sim \rho^\gamma$, откуда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_{\text{адиаб}} = \frac{\gamma P}{\rho}.$$

С учетом уравнения состояния $P = \rho RT/\mu$ отсюда следует выражение для скорости звука:

$$c = \sqrt{\gamma P/\rho} = \sqrt{\gamma RT/\mu}.$$

Для воздуха ($\gamma = 1{,}4$; $\mu = 28{,}8$) расчет по этой формуле дает значение $c = 330$ м/с при $T = 273$ К.

1.2.12. Истечение газа из отверстия. Рассмотрим стационарное течение газа. Для каждого сечения трубки тока (см. рис. 1.2.2) выполняются уравнение непрерывности

$$\rho v S = \text{const}$$

и уравнение Бернулли

$$\frac{v^2}{2} + \frac{P}{\rho} + u + u_{\text{пот}} = \text{const}.$$

В этих уравнениях v — скорость течения, ρ — плотность газа, P — давление, S — площадь поперечного сечения трубки тока, $u_{\text{пот}}$ и u — потенциальная и внутренняя энергия единицы массы газа соответственно.

Рис. 1.2.2. Трубка тока

Применим уравнение Бернулли к задаче об истечении газа из малого отверстия в сосуде (рис. 1.2.3). Выберем трубку тока, начинающуюся в сосуде вдали от отверстия и заканчивающуюся вне сосуда. Будем считать, что потенциальная энергия $u_{\text{пот}}$ меняется вдоль трубки тока слабо и ее можно не учитывать. С учетом этого уравнение Бернулли примет вид

$$\frac{v_1^2}{2} + h_1 = \frac{v_2^2}{2} + h_2.$$

Здесь введено обозначение $h = P/\rho + u$ для удельной энтальпии (т. е. энтальпии в расчете на единицу массы газа). Считая сосуд большим, а отверстие малым, можно принять, что скорость газа внутри сосуда пренебрежимо мала, $v_1 = 0$. В этих условиях из уравнения Бернулли следует

Рис. 1.2.3. Истечение газа из сосуда через малое отверстие

$$v_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2)}.$$

В случае идеального газа молярная энтальпия равна $H = U + PV = C_V T + RT = C_P T$, где C_P — молярная теплоемкость при постоянном давлении. Соответственно удельная энтальпия оказывается равной

$$h = \frac{H}{\mu} = \frac{C_P}{\mu} T,$$

и для скорости истечения газа находим выражение

$$v = \sqrt{\frac{2C_P}{\mu}(T_1 - T_2)} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1}\frac{RT_1}{\mu}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}.$$

Мы использовали формулу $C_P = \gamma R/(\gamma - 1)$ (при $\nu = 1$) из раздела 1.2.8. Обозначим $c_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma R T_1/\mu}$ — скорость звука в объеме сосуда. Это позволяет переписать последнюю формулу в виде

$$v = c_{\text{зв}}\sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}.$$

Пусть процесс истечения газа происходит адиабатически. Тогда

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

и, следовательно,

$$v = c_{\text{зв}}\sqrt{\frac{2}{\gamma-1}\left(1-\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)}.$$

Максимальная скорость газа достигается при его истечении в вакуум, $P_2 = 0$, так что

$$v_{\max} = c_{\text{зв}}\sqrt{\frac{2}{\gamma-1}}.$$

Очевидно, что $v_{\max} > c_{\text{зв}}$. В частности, для одноатомного газа $\gamma = 5/3$ и $v_{\max} = c_{\text{зв}}\sqrt{3}$. Для двухатомного газа $\gamma = 7/5$ и $v_{\max} = c_{\text{зв}}\sqrt{5}$.

1.3. Второе начало термодинамики

1.3.1. Тепловая машина. Тепловой машиной называется устройство, которое преобразует теплоту в работу или обратно и действует строго периодически, т. е. после завершения цикла возвращается в исходное состояние.

1.3.2. Формулировки Клаузиуса и Томсона (Кельвина). Приведем две формулировки второго начала термодинамики.

Формулировка Клаузиуса. Невозможен круговой процесс, *единственным* результатом которого был бы переход тепла от тела более

Рис. 1.3.1. Воображаемые тепловые машины, работа которых рассматривается в формулировках второго начала термодинамики: машина Клаузиуса, осуществляющая перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому, и машина Томсона, производящая работу за счет тепла, отнимаемого у одного резервуара

холодного к телу более нагретому (иначе говоря, невозможна машина Клаузиуса, см. рис. 1.3.1).

Формулировка Томсона (Кельвина). Невозможен круговой процесс, *единственным* результатом которого было бы совершение работы за счет теплоты, взятой от одного какого-либо тела (иначе говоря, невозможна машина Томсона, см. рис. 1.3.1).

Теорема. Формулировки Клаузиуса и Томсона эквивалентны. Другими словами, если допустить существование какой-либо одной машины (Клаузиуса или Томсона), то должна существовать и другая машина.

Доказательство. Пусть существует машина Томсона. Тогда производимую этой машиной работу можно целиком превратить в тепло (например, трением) и передать термостату с более высокой температурой. Получившийся процесс соответствует машине Клаузиуса.

Обратно, пусть существует машина Клаузиуса К. Возьмем обыкновенную тепловую машину М, работающую между резервуарами с температурами T_1 и $T_2 < T_1$ и производящую работу $A = Q_1 - Q_2$. Параллельно ей включим машину Клаузиуса так, чтобы она отбирала всю теплоту Q_2, переданную резервуару машиной М, и возвращала ее в резервуар T_1

Рис. 1.3.2. К доказательству теоремы об эквивалентности машин Клаузиуса и Томсона

(см. рис. 1.3.2). В итоге состояние резервуара T_2 по завершении цикла не меняется, а вся «К + М» производит работу за счет тепла, взятого у одного резервуара. Тем самым реализована машина Томсона.

1.3.3. Цикл Карно. *Машина Карно* — это тепловая машина (см. рис. 1.3.3*а*), работающая между двумя резервуарами с температурами T_1 и T_2 ($T_2 < T_1$) по *обратимому* циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат (*циклу Карно*) — см. рис. 1.3.3*в*.

1.3.4. Коэффициент полезного действия (КПД) тепловых машин. КПД тепловой машины называется отношение работы, произведенной этой машиной за один цикл, к теплоте, поглощенной в ходе рассматриваемого цикла: $\eta = A'/Q'$.

Если машина работает между двумя резервуарами (1 и 2), причем в ходе процесса тепло отбирается у резервуара 1, а отдается резервуару 2, то произведенная работа оказывается равной $A = Q_1' - Q_2'$, а для КПД

получается формула

$$\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'}.$$

Машина Карно может функционировать в обратном направлении, потребляя работу и перенося тепло от тела менее нагретого (резервуара T_2) к телу более нагретому (резервуару T_1). Этот режим показан на

Рис. 1.3.3. Машина Карно: *а* — схема работы машины Карно; *б* — машина Карно, работающая в обратном направлении; *в* — качественный вид цикла Карно: *1–2* и *3–4* — изотермы (реализуемые в периоды контактов с резервуарами); *2–3* и *4–1* — адиабаты (реализуемые в периоды переходов между резервуарами). Стрелки указывают направление обхода цикла, когда совершается положительная работа

рис. 1.3.3*б*. При этом знаки работы и теплоты меняются на противоположные, $Q_1' = -Q_1'$, $Q_2' = -Q_2'$, и закон сохранения энергии записывается следующим образом:

$$A' = Q_1' - Q_2'.$$

1.3.5. Теоремы Карно (1824 г.).

Теорема 1. КПД любых идеальных машин, работающих по циклу Карно между двумя заданными термостатами, равны и не зависят от конкретного устройства машин и вида рабочего тела.

Теорема 2. КПД любой тепловой машины, работающей между двумя резервуарами, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами.

Доказательство теоремы 1. Обозначим КПД машины К символом η, а машины К′ — η'. Допустим $\eta > \eta'$. Заставим «более эффективную» машину К работать в направлении $1 \to 2$, а «менее эффективную» машину К′ — в направлении $2 \to 1$ (см. рис. 1.3.4). Тогда машина К производит работу A, а машина К′ использует работу A'. Организуем процесс так, что $A = A'$. Тогда

$$0 = A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2') = \eta Q_1 - \eta' Q_1' \quad \text{или} \quad Q_1' = \frac{\eta}{\eta'} Q_1.$$

Отсюда следует, что нагреватель (T_1) получит количество теплоты

$$\Delta Q_1 = Q_1' - Q_1 = \frac{\eta}{\eta'} Q_1 - Q_1 = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0.$$

Холодильник (T_2) при этом теряет точно такое же количество теплоты:

$$\Delta Q_2 = Q_2' - Q_2 = (1 - \eta')Q_1' - (1 - \eta)Q_1 = Q_1' - Q_1 = \Delta Q_1 > 0.$$

Таким образом, мы получили чистый перенос тепла от тела более холодного к телу более нагретому. Но это противоречит второму началу

Рис. 1.3.4. К доказательству теорем Карно. Машина Карно К′ с «низкой» эффективностью работает в обратном направлении, потребляя работу A', а машина К с «высокой» эффективностью работает в прямом направлении, производя работу A

термодинамики в формулировке Клаузиуса. Следовательно, $\eta \leqslant \eta'$. Поменяв местами машины К и К′, приходим к неравенству $\eta \geqslant \eta'$. В итоге имеем $\eta = \eta'$.

Доказательство теоремы 2. Заставляем работать «менее эффективную», но обратимую машину Карно К′ в направлении $2 \to 1$, а «более эффективную» машину К — в направлении $1 \to 2$. Повторяя дословно доказательство предыдущей теоремы, устанавливаем, что $\eta \leqslant \eta'$. Поскольку поменять машины ролями в общем случае невозможно, то приходим к утверждению теоремы 2.

1.3.6. КПД машины Карно. Пусть машина Карно работает между резервуарами с температурами T_1 и T_2 (см. рис. 1.3.3*а*). Возьмем в качестве рабочего вещества идеальный газ. Так как газ идеальный, то на изотерме

1–2 окажется, что $U_1 = U_2$. На этой изотерме машина получает теплоту

$$Q'_{12} = A'_{12} = RT_1 \ln(V_2/V_1).$$

На изотерме *3–4* машина отдает теплоту

$$Q'_{34} = -Q'_{34} = -A'_{34} = -RT_2 \ln(V_4/V_3).$$

Объемы V_1, V_2, V_3, V_4 можно связать с помощью уравнений адиабат:

$$\text{на адиабате } 2\text{–}3 \quad T_1V_2^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad (V_3/V_2)^{\gamma-1} = T_1/T_2,$$
$$\text{на адиабате } 4\text{–}1 \quad T_2V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad (V_4/V_1)^{\gamma-1} = T_1/T_2.$$

Сравнение дает $V_3/V_4 = V_2/V_1$, так что $Q'_{34} = RT_2 \ln(V_2/V_1)$. Отсюда находим КПД:

$$\eta = 1 - \frac{Q'_{34}}{Q'_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

1.3.7. Термодинамическая шкала температур. Теоремы Карно позволяют построить универсальную шкалу температур, независящую от индивидуальных особенностей измерительных приборов — термометров. Эта шкала температур предложена У. Томсоном (Кельвином) в 1848 г. и строится следующим образом. Пусть t_1 и t_2 — температуры термостатов, измеренные каким-либо термометром. Из первой теоремы Карно следует, что у всех машин Карно КПД равен $\eta = 1 - Q_2/Q_1$ и зависит только от температур термостатов t_1 и t_2, т. е. $Q_2/Q_1 = \varphi(t_2, t_1)$.

Рис. 1.3.5. Две последовательно соединенные машины Карно. Объединенная машина $K_1 + K_2$, показанная штриховой линией, осуществляет перенос тепла от резервуара с температурой t_1 к резервуару с температурой t_3 и производит работу $A = Q_1 - Q_3$

Рассмотрим две последовательно соединенные машины Карно (см. рис. 1.3.5). Пусть эти машины работают таким образом, что первая из них (K_1) передает резервуару t_2 количество теплоты Q_2, а вторая машина (K_2) это же количество теплоты отбирает. Для первой машины имеем $Q_2/Q_1 = \varphi(t_2, t_1)$. Аналогичное соотношение имеет место для второй машины: $Q_3/Q_2 = \varphi(t_3, t_2)$. Перемножая почленно эти равенства, найдем

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \varphi(t_2, t_1)\varphi(t_3, t_2).$$

С другой стороны, объединенная машина $K_1 + K_2$ может рассматриваться как машина Карно, поскольку состояние резервуара t_2 по окончании цикла не меняется. Поэтому можно записать $Q_3/Q_1 = \varphi(t_3, t_1)$. Сравнивая два выражения для отношения Q_3/Q_1, получаем функциональное уравнение

$$\varphi(t_3, t_1) = \varphi(t_2, t_1)\varphi(t_3, t_2)$$

или

$$\varphi(t_2, t_1) = \frac{\varphi(t_3, t_1)}{\varphi(t_3, t_2)}.$$

Это равенство должно выполняться при произвольной температуре термостата t_3. Следовательно, правая часть равенства не зависит от t_3, что позволяет записать:

$$\varphi(t_2, t_1) = \frac{\varphi_0(t_2)}{\varphi_0(t_1)} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1},$$

где $\varphi_0(t) = \Theta$.

Величина Θ называется *термодинамической температурой*. Используя какой-либо термостат в качестве эталона, можно выбрать шкалу Θ.

В соответствии со сказанным КПД машины Карно выражается через термодинамические температуры формулой $\eta = 1 - \Theta_2/\Theta_1$. Сравнение с формулой $\eta = 1 - T_2/T_1$ показывает, что с точностью до выбора масштаба термодинамическая и идеально-газовая температуры совпадают: $\Theta = T$.

1.3.8. Неравенство Клаузиуса. Согласно второй теореме Карно $\eta \leqslant \eta_K$, где η_K — КПД машины Карно. Отсюда следует, что $1 - Q_2'/Q_1' \leqslant 1 - T_2/T_1$. Поскольку $Q_2' = -Q_2'$, а $Q_1' > 0$ (по определению КПД), то мы приходим к частному случаю *неравенства Клаузиуса*:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leqslant 0.$$

Рис. 1.3.6. К выводу неравенства Клаузиуса

Для обратимой машины, работающей только с двумя резервуарами, справедливо *равенство Клаузиуса*:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = 0.$$

Величина Q'/T называется *приведенной теплотой*.

Пусть теперь система A осуществляет произвольный круговой процесс (см. рис. 1.3.6). Рассмотрим ее контакт с набором n термостатов, имеющих температуры T_i. Для восстановления состояния резервуаров введем

вспомогательный резервуар с температурой T_0 и n машин Карно, осуществляющих перекачку тепла из резервуара T_0 в резервуары T_i. Для каждой машины Карно согласно равенству Клаузиуса имеем

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{Q_i'}{T_i} = 0$$

или

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{n} Q_{0i} = -T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i'}{T_i}$$

(стрелку [$'$] не пишем для краткости). Подберем теплоты Q_i' так, чтобы они полностью компенсировали расходы резервуаров T_i: $Q_i' = -Q_i$. Тогда $Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^{n} Q_i/T_i$. Это количество тепла отдаст резервуар T_0. В результате система A совместно с машинами Карно K_i совершит круговой процесс, фактически обмениваясь теплом с единственным резервуаром T_0. Поскольку этот резервуар отдал тепло Q_0, то совершена эквивалентная работа $A = Q_0$. Согласно второму началу термодинамики в формулировке Томсона эта работа не может быть положительной: $A \leqslant 0$. Отсюда следует *неравенство Клаузиуса* (общий случай):

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i'}{T_i} \leqslant 0.$$

Переходя к пределу бесконечно большого числа промежуточных резервуаров, обменивающихся бесконечно малыми порциями тепла с системой A и резервуаром T_0, приходим к неравенству Клаузиуса в интегральной форме:

$$\oint \frac{\delta Q'}{T} \leqslant 0.$$

Здесь величина T есть температура *термостата*, с которым в данный момент система обменивается теплом.

Пусть в системе A протекают только обратимые процессы. Тогда процесс можно провести в обратном направлении через *те же промежуточные состояния*, что и прямой, изменив лишь знак поступающей в систему теплоты и совершаемой работы. Применяя неравенство Клаузиуса для этого случая $\oint \delta' Q'/T \leqslant 0$ с учетом замены $\delta' Q' = -\delta Q'$, находим $\oint \delta Q'/T \geqslant 0$. Совместно с неравенством Клаузиуса в исходной форме это дает *равенство Клаузиуса*:

$$\oint \frac{\delta Q'}{T} = 0.$$

Теорема. КПД тепловой машины, работающей между набором резервуаров с температурами в интервале от $T_{\min}$ до $T_{\max}$, не может превышать

КПД машины Карно, работающей между двумя резервуарами, имеющими соответственно минимальную ($T_{\min}$) и максимальную ($T_{\max}$) температуры.

Доказательство. Разобьем весь цикл на участки (I), где тепло поступает в систему, и участки (II), где система отдает тепло. Пусть $T_{\max}$ и $T_{\min}$ — максимальная и минимальная температуры резервуаров, с которыми система обменивается теплотой. Используем неравенство Клаузиуса:

$$0 \geqslant \sum \frac{Q_i^{\swarrow}}{T_i} = \sum_{(\mathrm{I})} \frac{Q_i^{\swarrow}}{T_i} + \sum_{(\mathrm{II})} \frac{Q_i^{\swarrow}}{T_i} = \sum_{(\mathrm{I})} \frac{Q_i^{\swarrow}}{T_i} - \sum_{(\mathrm{II})} \frac{Q_i^{\nearrow}}{T_i} \geqslant \frac{Q^{\swarrow}}{T_{\max}} - \frac{Q^{\nearrow}}{T_{\min}}.$$

Здесь $Q^{\swarrow} = \sum_{(\mathrm{I})} Q_i^{\swarrow}$, $Q^{\nearrow} = \sum_{(\mathrm{II})} Q_i^{\nearrow}$. Следовательно,

$$\frac{Q^{\nearrow}}{Q^{\swarrow}} \geqslant \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad \Rightarrow \quad \eta = 1 - \frac{Q^{\nearrow}}{Q^{\swarrow}} \leqslant 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_{\mathrm{K}}.$$

1.3.9. Энтропия. Рассмотрим произвольный обратимый круговой процесс, проходящий через точки *1* и *2*: $L = L_{1\to 2}^{(1)} + L_{2\to 1}^{(2)}$. Тогда

$$0 = \oint_L \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_{1\to 2}^{(1)}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{L_{2\to 1}^{(2)}} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \int_{L_{1\to 2}^{(1)}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_{1\to 2}^{(2)}} \frac{\delta Q}{T}$$

(здесь учтено, что на траекториях $L_{1\to 2}^{(2)}$ и $L_{2\to 1}^{(2)}$ теплоты δQ противоположны по знаку). Ввиду произвольности траекторий $L_{1\to 2}^{(1)}$ и $L_{1\to 2}^{(2)}$ интеграл в отсутствие необратимых процессов не зависит от пути, соединяющего точки *1* и *2*. Это значит, что

$$\int_{1\to 2} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1.$$

Для бесконечно малого участка траектории имеем

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \delta Q = T\,dS.$$

Величина S является функцией состояния и называется *энтропией*. Она определена с точностью до произвольной постоянной.

1.3.10. Закон возрастания энтропии. Рассмотрим круговой процесс (рис. 1.3.7) включающий обратимый ($L^{(2)}_{2\to 1}$) и необратимый ($L^{(1)}_{1\to 2}$) участки. Применим неравенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{L^{(1)}_{1\to 2}} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{L^{(2)}_{2\to 1}} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{L^{(1)}_{1\to 2}} \frac{\delta Q}{T} + (S_1 - S_2) \leqslant 0.$$

Рис. 1.3.7. Круговой процесс, включающий обратимую ($L^{(2)}_{2\to 1}$) и необратимую ($L^{(1)}_{1\to 2}$) стадии

Отсюда вытекает неравенство

$$S_2 - S_1 \geqslant \int\limits_{L^{(1)}_{1\to 2}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Следствие. Рассмотрим замкнутую систему. Тогда $\delta Q = 0$ и из последнего неравенства вытекает, что $\Delta S \geqslant 0$: энтропия замкнутой системы не убывает.

В состоянии термодинамического равновесия энтропия максимальна, т. е. $dS/dt = 0$.

1.3.11. Объединенная запись первого и второго начал термодинамики. Согласно первому началу термодинамики $\delta Q = dU + PdV$. При наличии в системе необратимых процессов выполняется неравенство $T\,dS \geqslant \delta Q$. Следовательно,

$$T\,dS \geqslant dU + P\,dV.$$

Если же имеют место только обратимые процессы, то $T\,dS = \delta Q$ и

$$T\,dS = dU + P\,dV.$$

Это равенство часто называют основным термодинамическим тождеством.

1.3.12. Энтропия идеального газа. Рассмотрим бесконечно малый обратимый процесс. С учетом уравнения состояния идеального газа имеем

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Здесь C_V — теплоемкость одного моля газа. Отсюда (при $C_V = \text{const}$) следует

$$S = S_0 + \nu C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \nu R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right).$$

1.3.13. Расширение идеального газа в пустоту. Пусть вначале идеальный газ занимал объем V_1, а после свободного расширения — объем

V_2. Система предполагается изолированной. Так как работа не совершается и тепло не поступает, то внутренняя энергия газа и, следовательно, его температура не меняются. Тогда изменение энтропии равно

$$\Delta S = \nu R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Энтропия возрастает, поскольку процесс необратимый и происходит в замкнутой системе.

1.3.14. Парадокс Гиббса (парадокс смешения газов). Пусть имеются два сосуда объемом V каждый, разделенные перегородкой и содержащие одинаковые количества идеального газа (по ν молей) при одной и той же температуре T.

После удаления перегородки происходит смешение газов. Если газы различные, то для каждого из них объем возрастает вдвое и, следовательно, каждый из них меняет свою энтропию на $\nu R \ln 2$. В итоге полное изменение энтропии составит $\Delta S^{(1)} = 2\nu R \ln 2$. Если же газы тождественные, то энтропия системы не изменится, поскольку никакого реального расширения газа нет. В этом случае полное изменение энтропии составит $\Delta S^{(2)} = 0$. Таким образом, имеет место скачкообразное изменение энтропии системы при переходе от смешения различных к смешению тождественных газов — парадокс Гиббса.

Особо ярко парадокс проявляется в том случае, когда свойства газов почти одинаковые. Тогда наблюдаемое макроскопическое состояние в результате смешения газов практически не меняется, а энтропия возрастает скачком на конечную величину.

Объяснение парадокса состоит в том, что газы *либо* различны, *либо* одинаковы — непрерывного предельного перехода от случая различных газов к случаю одинаковых (при фиксированных количествах каждого из них) не существует: при сколь угодно малом отличии реальных газов существует принципиальная возможность различить их и произвести разделение.

1.3.15. Холодильные машины. Тепловая машина может работать по холодильному циклу, т. е. потребляя работу, отбирать тепло у более холодного тела и передавать его телу более нагретому. Так же, как и машина Карно, идеальная холодильная машина, работающая с двумя резервуарами, должна работать по циклу Карно, т. е. включать две изотермические и две адиабатические стадии. Схема работы такой машины показана на рис. 1.3.8.

Эффективность холодильной машины, работающей по произвольному циклу, по определению равна

$$\eta_x = \frac{Q_x}{A},$$

где $Q_х$ — количество теплоты, отобранное у холодного тела, а A — затраченная при этом работа.

Найдем эффективность холодильной машины, работающей по циклу Карно. Согласно закону сохранения энергии затраченная работа равна $A = Q_г - Q_х$, где $Q_г$ — количество теплоты, переданное горячему резервуару. Следовательно,

$$\eta_х = \frac{Q_х}{Q_г - Q_х}.$$

Цикл работы рассматриваемой машины представляет собой в точности цикл Карно, только проходимый в обратном направлении. Поэтому количества теплоты $Q_х$ и $Q_г$ отличаются от значений Q' и Q'', получаемых и отдаваемых рабочим телом тепловой машины Карно в прямом цикле, только знаками: $Q_г = -Q''$, $Q_х = -Q'$. Тогда из формулы для КПД машины Карно

$$\eta_х = 1 - \frac{Q'}{Q''} = 1 - \frac{T_х}{T_г}$$

находим

$$\frac{Q_х}{Q_г} = \frac{Q'}{Q''} = \frac{T_х}{T_г}.$$

Рис. 1.3.8. Схема холодильной машины, работающей по циклу Карно. К — машина Карно, запущенная в обратном направлении, $T_х$ и $T_г$ — температуры «холодного» и «горячего» резервуаров соответственно

Подставляя найденное отношение в выражение для эффективности холодильной машины, получим окончательно

$$\eta_х = \frac{T_х}{T_г - T_х}.$$

Из этой формулы следует, что при близких значениях $T_х$ и $T_г$ эффективность холодильной машины $\eta_х$ может быть сколь угодно большой. Иными словами, чем ближе температуры $T_х$ и $T_г$, тем меньшие затраты энергии требуются для перекачки тепла от холодного тела к горячему.

Рассмотренная работа тепловой машины имела целью *отобрать* тепло у холодного тела (передавая его телу более нагретому). Можно, однако, поставить тот же вопрос иначе: как *передать* тепло более нагретому телу (отобрав его у тела более холодного). Если в первом случае мы говорим о *холодильной машине*, то во втором случае мы говорим о *тепловом насосе*. Соответственно эффективность теплового насоса следует определить равенством

$$\eta_{нас} = \frac{Q_г}{A},$$

где $Q_г$ — количество теплоты, переданное горячему телу, а A — затраченная при этом работа. Поскольку $A = Q_г - Q_х$, то

$$\eta_{нас} = \frac{Q_г}{Q_г - Q_х} = \frac{T_г}{T_г - T_х}.$$

При этом очевидно соотношение $\eta_{\text{нас}} = \eta_{\text{х}} + 1$, связывающее эффективности холодильной машины и теплового насоса.

1.4. Термодинамические потенциалы (функции)

1.4.1. Основные термодинамические потенциалы. Термодинамические потенциалы — это функции определенных наборов термодинамических параметров, позволяющие находить все термодинамические характеристики системы как функции этих параметров. Термин «потенциал» в названии указывает на аналогию этих функций с потенциальной энергией, дифференцирование которой по координатам дает значения соответствующих компонент силы: $\mathbf{F} = -\operatorname{grad} U$. В связи с этим говорят, что термодинамические потенциалы есть функции *обобщенных координат*, а их производные по этим координатам (со знаком «—») являются *обобщенными силами*. Наиболее часто используемые термодинамические потенциалы приведены в табл. 1.4.1. Термодинамический потенциал Гиббса иногда называют *свободной энтальпией*.

Некоторые термодинамические потенциалы допускают интерпретацию, указывающую на принципиальную возможность их измерения:

изменение **внутренней энергии** равно работе, совершенной над системой в адиабатическом процессе, или теплоте, полученной системой в изохорическом процессе;

изменение **энтальпии** равно теплоте, полученной системой в изобарическом процессе;

изменение **свободной энергии** равно работе, совершенной над системой в изотермическом процессе.

Рассматриваемые в этих формулировках процессы предполагаются обратимыми.

Пример. Найдем явные выражения термодинамических потенциалов для одного моля идеального газа. Считаем теплоемкость газа постоянной, $C_V = \text{const}$.

Внутренняя энергия $U(S, V)$. Для идеального газа $U = C_V T$. Поскольку энтропия идеального газа равна

$$S = S_0 + C_V \ln(T/T_0) + R \ln(V/V_0),$$

то $T = T_0\, e^{(S-S_0)/C_V} (V/V_0)^{-R/C_V}$. Отсюда находим

$$U(S, V) = C_V T_0\, e^{(S-S_0)/C_V} (V/V_0)^{-R/C_V} \equiv \text{const} \cdot e^{S/C_V} V^{-(\gamma-1)}.$$

Энтальпия $H(S, P)$. Для идеального газа $H = C_P T$. Используя уравнение состояния идеального газа, перепишем выражение для энтропии в переменных (T, P):

$$S = S_0 + C_P \ln(T/T_0) - R \ln(P/P_0).$$

Таблица 1.4.1. Основные термодинамические потенциалы

Внутренняя энергия	$U = U(S, V)$	$dU = T\,dS - P\,dV$	$T = (\partial U/\partial S)_V$ $P = -(\partial U/\partial V)_S$
Энтальпия (тепловая функция)	$H = U + PV$ $H = H(S, P)$	$dH = T\,dS + V\,dP$	$T = (\partial H/\partial S)_P$ $V = (\partial H/\partial P)_S$
Свободная энергия Гельмгольца	$F = U - TS$ $F = F(T, V)$	$dF = -S\,dT - P\,dV$	$S = -(\partial F/\partial T)_V$ $P = -(\partial F/\partial V)_T$
Термодинамический потенциал Гиббса	$\Phi = U + PV - TS$ $\Phi = \Phi(T, P)$	$d\Phi = -S\,dT + V\,dP$	$S = -(\partial \Phi/\partial T)_P$ $V = (\partial \Phi/\partial P)_T$

Отсюда

$$T = T_0\, e^{(S-S_0)/C_P}(P/P_0)^{R/C_P}.$$

Соответственно, заменяя $R/C_P = (\gamma - 1)/\gamma$, получим

$$H(S, P) = C_P T = C_P T_0\, e^{(S-S_0)/C_P}(P/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} \equiv \text{const}\cdot e^{S/C_P} P^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

Свободная энергия $F(T, V)$. Поскольку $F = U - TS$, то

$$F = C_V T - TS(T, V) = -RT \ln\left(\frac{V}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_V/R} e^{(S_0 - C_V)/R}\right).$$

Простой вид это выражение принимает в случае одноатомного газа, когда $C_V = 3R/2$:

$$F = -\frac{RT}{2}\ln(AV^2T^3),$$

где A — константа.

Термодинамический потенциал Гиббса $\Phi(T, P)$. Поскольку $\Phi = U - TS + PV = U - TS + RT$, то

$$\Phi = C_V T - TS(T, P) + RT = C_P T - TS(T, P) =$$
$$= -RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_P/R} e^{(S_0 - C_P)/R}\right)$$

В частности, для одноатомного газа отсюда следует

$$\Phi(T, P) = -\frac{1}{2} RT \ln(BP^{-2}T^5),$$

где B — константа.

1.4.2. Соотношения Максвелла (соотношения взаимности). Соотношениями Максвелла называются равенства между производными различных термодинамических величин. Они вытекают из простого математического утверждения. Пусть имеется функция $f(x, y)$. Тогда $df = (\partial f/\partial x)\,dx + (\partial f/\partial y)\,dy$. Последнее равенство можно тождественно переписать в виде $df = A dx + B dy$. Поскольку,

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right), \quad \text{то} \quad \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}.$$

Применение этого равенства к термодинамическим функциям дает искомые соотношения Максвелла. С помощью табл. 1.4.1 находим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

1.4.3. Производная $(\partial U/\partial V)_T$. Запишем дифференциал внутренней энергии: $dU = T\,dS - P\,dV$. Отсюда следует, что $(\partial U/\partial V)_T = T\,(\partial S/\partial V)_T - P$. С учетом соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{1.4.1}$$

В частном случае идеального газа ($PV = \nu RT$) из этой формулы следует $(\partial U/\partial V)_T = 0$, т. е. внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема: $U = U(T)$.

Часто рассматривают два типа уравнений состояния: *термическое* и *калорическое*. Первое ($f(P, V, T) = 0$) связывает давление P, объем V и температуру T, а второе определяет внутреннюю энергию U как функцию какой-либо пары из трех параметров (P, V, T). Соответственно полученное выше соотношение (1.4.1) устанавливает связь между обоими типами уравнения состояния.

1.4.4. Уравнение состояния и энтропия излучения. В разделе 1.1.14 было получено калорическое уравнение состояния равновесного излучения $PV = U/3$, где U — внутренняя энергия (совпадающая с кинетической энергией всех фотонов). Получим теперь термическое уравнение состояния.

Учтем, что энергию излучения можно выразить через плотность энергии u и объем сосуда: $U = uV$, так что $P = u/3$. Далее, заметим, что плотность энергии равновесного излучения зависит только от температуры, $u = u(T)$. Подставляя выражения для P и U в формулу (1.4.1), получим

$$u = \frac{1}{3}T\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u \quad \text{или} \quad 4u = T\frac{du}{dT}.$$

Решая полученное дифференциальное уравнение, находим

$$u = aT^4\,, \qquad P = \frac{1}{3}aT^4.$$

Здесь a — константа интегрирования. Ее значение не может быть установлено методами одной термодинамики. Она связана с постоянной Стефана–Больцмана $\sigma = 5{,}670\cdot 10^{-5}$ эрг/(с·см^2·К^4) соотношением $a = 4\sigma/c$ и может быть найдена с применением законов квантовой механики.

Найдем теперь энтропию равновесного излучения. Воспользуемся основным термодинамическим тождеством $T\,dS = dU + P\,dV$:

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) dV.$$

Подставляя сюда выражения для внутренней энергии и давления излучения, перепишем это равенство в виде

$$dS = 4aVT^2\,dT + \left(aT^3 + \frac{1}{3}aT^3\right)\,dV = d\left(\frac{4}{3}aVT^3\right).$$

Полагая $S|_{T=0,V=0} = 0$, получаем отсюда

$$S = \frac{4}{3}aT^3V.$$

Заметим, что теплоемкость $C_V = T\,(\partial S/\partial T)_V = 4aT^3V$, а теплоемкость C_P бесконечна. Последнее обстоятельство связано с тем, что согласно уравнению состояния излучения при $P = \text{const}$ окажется и $T = \text{const}$, т. е. изобарический процесс с равновесным излучением является одновременно и изотермическим.

1.4.5. Разность $C_P - C_V$. Рассматривая внутреннюю энергию U как функцию переменных T и V, запишем первое начало термодинамики в форме

$$C\,dT = dU + P\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) dV.$$

Заменяя здесь производную $(\partial U/\partial T)_V$ на C_V и полагая $C = C_P$ получим

$$C_P - C_V = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Подставляя в эту формулу выражение (1.4.1) для производной $(\partial U/\partial V)_T$, находим

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T}.$$

Здесь использовано тождество $(\partial P/\partial T)_V = -(\partial P/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_P$.

Заметим, что в случае идеального газа ($U = U(T)$, $PV = \nu RT$) из полученных формул для разности $C_P - C_V$ непосредственно вытекает соотношение Майера $C_P - C_V = \nu R$.

1.4.6. Связь адиабатической и изотермической сжимаемостей. Адиабатическая и изотермическая сжимаемости определяются соотношениями

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \quad \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

Между ними существует связь, которая устанавливается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$$
$$= \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]\left[-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right] =$$
$$= \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

Здесь учтено, что $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$, $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$. Таким образом, получаем окончательно

$$\beta_T = \gamma\beta_S,$$

где $\gamma = C_P/C_V$ — показатель адиабаты. Поскольку $\gamma > 1$ (см. раздел 1.5.1), то изотермическая сжимаемость всегда больше адиабатической сжимаемости.

1.4.7. Уравнения Гиббса–Гельмгольца. Уравнениями Гиббса–Гельмгольца называются соотношения, устанавливающие связь внутренней и свободной энергий, а также энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса:

$$U = F + TS, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ;$$

$$H = \Phi + TS, \quad S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow \quad H = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P .$$

Наряду с приведенными уравнениями можно указать еще группу аналогичных тождеств. Например,

$$H = U + PV, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \Rightarrow \quad H = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S;$$

$$\Phi = F + PV, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \Rightarrow \quad \Phi = F - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

1.4.8. Энергия упругой деформации стержня. Пусть модуль Юнга некоторого вещества известным образом зависит от температуры: $E = E(T)$. Найдем удельную внутреннюю энергию деформированного стержня. Обозначим $\varepsilon = \Delta l/l$ относительную деформацию (удлинение) стержня. Тогда работа, совершенная над стержнем в изотермическом процессе его деформирования, равна

$$A = \frac{E\varepsilon^2}{2}V,$$

где V — объем стержня. Требуется найти внутреннюю энергию стержня. Дело в том, что в изотермическом процессе работа A включает в себя не только искомую энергию, но и энергию теплообмена со средой.

Работа над подсистемой в обратимом изотермическом процессе равна изменению свободной энергии:

$$A = F_2 - F_1 = V\frac{E\varepsilon^2}{2}.$$

Это значит, что свободную энергию можно записать в виде

$$F = F_0 + F_{\text{деф}}, \quad F_{\text{деф}} = V\frac{E\varepsilon^2}{2},$$

где часть свободной энергии F_0 не связана с деформацией. С помощью соотношения Гиббса–Гельмгольца $U = F - T\,(\partial F/\partial T)_V$ находим вклад деформации во внутреннюю энергию:

$$U_{\text{деф}} = F_{\text{деф}} - T\left(\frac{\partial F_{\text{деф}}}{\partial T}\right)_V = V\frac{E(T)\varepsilon^2}{2} - TV\frac{\varepsilon^2}{2}\frac{dE(T)}{dT}.$$

Соответственно для плотности энергии упругой деформации получаем выражение

$$u_{\text{деф}} = \frac{U_{\text{деф}}}{V} = \frac{\varepsilon^2}{2}\left(E(T) - T\frac{dE(T)}{dT}\right).$$

1.4.9. Максимальная работа. Пусть подсистема контактирует с термостатом (средой), имеющим температуру T_0. В ходе некоторого процесса

подсистема совершает работу над средой и другими телами и переходит из состояния 1 в состояние 2. Обозначим эту общую работу A_{12}. Запишем первое начало термодинамики:

$$Q' = U_2 - U_1 + A_{12}.$$

Предположим, что теплообмен происходит только со средой. Воспользуемся неравенством Клаузиуса:

$$S_2 - S_1 \geqslant \int\limits_{1\to 2} \frac{\delta Q'}{T}\bigg|_{T=T_0} = \frac{Q'}{T_0}.$$

Подставляя сюда величину Q' получим

$$S_2 - S_1 \geqslant \frac{Q'}{T_0} = \frac{U_2 - U_1 + A_{12}}{T_0}$$

или

$$A_{12} \leqslant (U_1 - T_0S_1) - (U_2 - T_0S_2).$$

Введем обозначение $Y = U - T_0S$. Тогда полученное неравенство принимает вид

$$A_{12} \leqslant Y_1 - Y_2.$$

Если процесс квазистатический, то температуры среды и подсистемы должны совпадать, $T = T_0$. Тогда величина Y совпадает со свободной энергией подсистемы F и мы находим

$$A_{12} = A_{\max} = F_1 - F_2.$$

Это означает, что в изотермическом процессе максимальная работа равна убыли свободной энергии подсистемы.

Наряду с максимальной работой представляет интерес так называемая *полезная работа*. Для ее определения учтем, что при изменении своего объема подсистема производит работу над средой ΔA. Если исключить эту часть из полной работы A_{12}, то остаток и будет представлять собой полезную работу $A_{\text{полез}}$.

Пусть температура среды равна T_0. Если давление в среде равно P_0 и постоянно в ходе процесса, то при изменении объема подсистемы от V_1 до V_2 над средой совершается работа $\Delta A = P_0(V_2 - V_1)$. Поэтому для работы подсистемы над сторонними телами получаем неравенство

$$A_{\text{полез}} \leqslant (U_1 - T_0S_1) - (U_2 - T_0S_2) - \Delta A =$$
$$= (U_1 + P_0V_1 - T_0S_1) - (U_2 + P_0V_2 - T_0S_2).$$

Введем обозначение $Z = U + P_0V - T_0S$. Тогда последнее неравенство примет вид

$$A_{\text{полез}} \leqslant Z_1 - Z_2.$$

Если процесс равновесный (квазистатический), то $T = T_0$, $P = P_0$. При этом величина Z совпадает с термодинамическим потенциалом Гиббса для подсистемы, и полезная работа оказывается равной

$$A_{\text{полез}} = \Phi_1 - \Phi_2.$$

Таким образом, в обратимом процессе полезная работа равна убыли термодинамического потенциала Φ.

1.5. Условия термодинамической устойчивости

1.5.1. Термодинамические неравенства. Рассмотрим систему «тело + термостат» или, иначе, «подсистема + окружающая среда», причем вся система помещена в жесткую адиабатическую оболочку (см. рис. 1.5.1). Пусть тело характеризуется параметрами (T, P, V), а термостат — (T_0, P_0, V_0). Первое начало термодинамики для тела записывается в виде $dU = \delta A' + \delta Q'$, где $\delta A'$ — работа, совершенная окружающей средой над телом, а $\delta Q'$ — теплота, полученная телом из окружающей среды. Так как оболочка жесткая, то $dV = -dV_0$, $\delta A' = P_0\,dV_0 = -P_0\,dV$. Согласно неравенству Клаузиуса $\delta Q' \leqslant T_0\,dS$, где S — энтропия тела, T_0 — температура резервуара, с которым происходит теплообмен (температура окружающей среды). С учетом этого имеем

Рис. 1.5.1. Тело, находящееся в окружающей среде

$$0 = dU - \delta A' - \delta Q' = dU + P_0\,dV - \delta Q' \geqslant dU + P_0\,dV - T_0\,dS \equiv dZ.$$

где введено обозначение $Z = U + P_0V - T_0S$. Следовательно, эволюция протекает так, что $dZ \leqslant 0$.

В состоянии равновесия величина Z достигает минимума. Рассмотрим Z как функцию объема и энтропии:

$$Z = Z(V, S).$$

Условие экстремальности Z: $(\partial Z/\partial V)_S = 0$, $(\partial Z/\partial S)_V = 0$. Имея в виду, что для квазистатических процессов $dU = T\,dS - P\,dV$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P_0 = -P + P_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad P = P_0,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_0 = T - T_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad T = T_0.$$

Условие минимума Z: в точке экстремума $d^2Z \geqslant 0$ или, вследствие постоянства P_0 и T_0, $d^2U \geqslant 0$. Последнее означает

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V dS^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) dS dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S dV^2 \geqslant 0. \qquad (1.5.1)$$

В левой части неравенства стоит квадратичная форма относительно dS и dV. Условия ее положительной определенности есть

$$\text{а)}\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0,$$

$$\text{б)}\ X \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0.$$

Эти неравенства преобразуются с учетом соотношений

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P.$$

Условие а)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad \text{т. е.} \quad C_V > 0.$$

Условие б)

$$X = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)\left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right) =$$
$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V > 0. \qquad (1.5.2)$$

Рассматривая давление как функцию объема и температуры $P = P(V, T)$ имеем $dP = (\partial P/\partial V)_T\, dV + (\partial P/\partial T)_V\, dT$, откуда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Подстановка последнего равенства в (1.5.2) дает

$$X = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right] +$$
$$+ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T -$$
$$- \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V,$$

получим

$$X = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0.$$

Вследствие неравенства $C_V > 0$ отсюда следует, что $(\partial P/\partial V)_T < 0$. Таким образом, независимо от уравнения состояния вещества изотермическая сжимаемость

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0.$$

Поскольку

$$C_P - C_V = -T\frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T},$$

то из полученного неравенства следует, что всегда $C_P > C_V$. Имея в виду также, что $C_V > 0$, заключаем, что показатель адиабаты $\gamma = C_P/C_V > 1$.

Для положительной определенности квадратичной формы в (1.5.1) можно было бы условие а) заменить условием $(\partial^2 U/\partial V^2)_S > 0$ или $(\partial^2 U/\partial V^2)_S = -(\partial P/\partial V)_S > 0$. Последнее означает, что адиабатическая сжимаемость также положительна:

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S > 0.$$

Условия термодинамической устойчивости $C_V > 0$ и $\beta_T > 0$ называют *термодинамическими неравенствами*.

1.5.2. Смысл условий устойчивости. Предположим, что подсистема находится в тепловом и механическом равновесии с внешней средой, т. е. $T = T_0$, $P = P_0$. Покажем, что при нарушении найденных условий состояние равновесия не может быть устойчивым.

Допустим, что $C_V < 0$. Пусть температура подсистемы случайно уменьшилась, $T < T_0$. Тогда в соответствии со вторым началом термодинамики в эту подсистему потечет тепловой поток из внешней среды. Поскольку $\delta Q = C_V\,dT > 0$, то в результате температура T еще более уменьшится. Аналогично, случайное увеличение температуры подсистемы приведет к ее дальнейшему увеличению. Следовательно, тепловое равновесие неустойчиво.

Допустим, что $(\partial P/\partial V)_T > 0$. Пусть объем подсистемы случайно уменьшился. Тогда давление в ней также уменьшилось, $P < P_0$. В результате внешнее давление P_0 оказывается больше, чем внутреннее. Поэтому объем подсистемы будет и дальше уменьшаться. Аналогично, при случайном увеличении объема подсистемы ее объем будет продолжать увеличиваться. Следовательно, механическое равновесие оказывается неустойчивым.

Глава 2

ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

2.1. Некоторые сведения из теории вероятностей

В статистической физике широко используются методы теории вероятностей. Ниже приводятся определения и формулы, необходимые для дальнейшего изложения.

2.1.1. Комбинаторные формулы.

Перестановки — это соединения элементов, отличающиеся порядком расположения последних. Число различных перестановок N элементов равно

$$P_N = N!.$$

Например, в случае трех элементов (a, b, c) перестановки можно представить в виде

$$(a, b, c),\ (b, c, a),\ (c, a, b),\ (b, a, c),\ (a, c, b),\ (c, b, a).$$

причем их число равно $P_3 = 3! = 6$.

Размещения — это соединения, отличающиеся как самими элементами, так и их порядком. Число различных размещений из N элементов по n равно

$$A_N^n = N(N-1)\ldots(N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}.$$

Например, в случае трех элементов (a, b, c), т. е. при $N = 3$, размещения по $n = 2$ элемента имеют вид

$$(a, b),\ (a, c),\ (b, c),\ (b, a),\ (c, a),\ (c, b),$$

а их число равно $A_3^2 = 3!/(3-2)! = 6$.

Сочетания — это соединения, отличающиеся только элементами, но не их порядком. Число различных сочетаний из N элементов по n равно

$$C_N^n = \frac{A_N^n}{P_n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Например, сочетания из трех элементов (a, b, c) по два таковы:

$$(a, b),\ (a, c),\ (b, c).$$

Их полное число равно $C_3^2 = 3$.

Размещения по ячейкам. Пусть имеется N различных элементов, которые нужно разместить по m различным ячейкам. Если в i-ю ячейку ($i = 1, 2, \ldots, m$) попадает точно n_i элементов, причем $n_1 + n_2 + \ldots + n_m = n$, то число таких размещений равно

$$G = \frac{N!}{n_1! n_2! \ldots n_m!}.$$

Число всевозможных размещений равно

$$\sum_{\substack{n_1, n_2, \ldots, n_m = 1 \\ (n_1 + n_2 + \ldots + n_m = N)}}^{N} \frac{N!}{n_1! n_2! \ldots n_m!} = (\underbrace{1 + 1 + \ldots + 1}_{m})^N = m^N.$$

Например, 4 предмета можно разместить по двум ячейкам $2^4 = 16$ способами. При этом размещения, например, вида

$$\{(q_1), (q_2, q_3, q_4)\} \quad \text{и} \quad \{(q_2), (q_1, q_3, q_4)\}$$

считаются различными. Здесь символ q_i обозначает i-й предмет, а $\{(), ()\}$ указывает две ячейки $\{(№1), (№2)\}$. Взаимное расположение предметов в самих ячейках не существенно.

Размещение по ячейкам неразличимых элементов. В случае, когда элементы одинаковы (неразличимы), каждое размещение определяется лишь полным числом элементов, попадающих в соответствующую ячейку. Число всевозможных размещений N элементов по m ячейкам равно

$$G = \frac{(N + m - 1)!}{N!(m - 1)!} = C_{N+m-1}^{m-1}.$$

Например, 4 одинаковых шарика можно разместить в двух ячейках $(4 + 2 - 1)!/(4!(2 - 1)!) = 5$ способами:

$$(4, 0), \ (3, 1), \ (2, 2), \ (1, 3), \ (0, 4).$$

Здесь символ (p, q) означает, что число шариков равно p в первой ячейке и q — во второй ячейке.

2.1.2. Формула Стирлинга и гамма-функция.

Формула Стирлинга. Эта формула дает приближенное выражение для факториалов больших чисел:

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n} + \ldots\right), \quad n \gg 1.$$

Гамма-функция. Во многих расчетах встречается гамма-функция, определяемая соотношением

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} \, dt.$$

Эта функция является обобщением факториала и обладает свойством

$$\Gamma(x+1) = x\,\Gamma(x).$$

Для целочисленных значений аргумента $\Gamma(m+1) = m!$. Приведем также некоторые частные значения гамма-функции:

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma(2) = 1, \quad \Gamma(3) = 2,$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Для больших значений аргумента имеет место асимптотическое представление

$$\Gamma(x) \simeq \sqrt{\frac{2\pi}{x}}\left(\frac{x}{e}\right)^x, \quad x \gg 1.$$

2.1.3. Вероятности и средние значения.

Случайное событие — это событие, которое в данных условиях может как произойти, так и не произойти.

Например, при бросании монеты могут выпадать как орел, так и решка, т. е. могут иметь место два исхода. Выпадание одной из сторон — это случайное событие.

Частотой события i (в серии опытов) называется отношение числа благоприятных исходов n_i к общему числу испытаний N:

$$\nu_i = \frac{n_i}{N}.$$

Вероятностью события называется частота при большом числе испытаний:

$$W_i = \lim_{N\to\infty} \frac{n_i}{N}.$$

События называются *независимыми*, если реализация какого-либо из них не зависит от того, какие события происходили в предыдущих испытаниях.

События называются *несовместными* (*взаимоисключающими*), если в каждом испытании может реализоваться только одно какое-либо событие. Если в испытаниях возможно m несовместных исходов с вероятностями W_i, $i = 1, 2, \ldots, m$, то

$$\sum_{i=1}^{m} W_i = 1.$$

Это соотношение означает, что в результате испытаний реализуется хотя бы одно из возможных событий.

Теорема сложения вероятностей. Выберем два события (i, k) из полного набора m несовместных событий. Тогда вероятность того, что в одном испытании произойдет любое событие из выбранной пары, равна

$$W(i, k) = W_i + W_k.$$

Это непосредственно вытекает из определения вероятности:

$$W(i, k) = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{n_i + n_k}{N}\right) = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{n_i}{N} + \frac{n_k}{N}\right) = W_i + W_k.$$

Теорема умножения вероятностей. Пусть исходами испытаний являются независимые события. Произведем при одинаковых условиях два испытания. Тогда вероятность того, что в первом из них реализуется событие i, а во втором — событие k, равна

$$W(i, k) = W_i W_k.$$

Пример. В случае бросания монеты возможны два исхода:
событие 1 — «орел»,
событие 2 — «решка».
Вероятности этих событий равны

$$W_1 = \frac{1}{2}, \quad W_2 = \frac{1}{2}, \quad W_1 + W_2 = 1.$$

Исходы испытаний — взаимоисключающие. Поэтому в случае, например, двух бросаний вероятность получить оба раза «орел» равна

$$W(1, 1) = W_1 \cdot W_2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2} = \frac{1}{4}.$$

Случайная величина — это величина, принимающая в зависимости от случайного исхода испытания то или иное значение с определенной вероятностью.

Примером случайной величины является число на грани игральной кости: $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, случайным образом выпадающее при бросании.

Дискретная случайная величина — это случайная величина, принимающая дискретный набор значений

$$x = \{x_1, x_2, \ldots, x_m\}$$

с вероятностями

$$\{W_1, W_2, \ldots, W_m\}.$$

Непрерывная случайная величина — это случайная величина, принимающая непрерывный ряд значений.

Пусть непрерывная случайная величина принимает значения из отрезка $[a, b]$ — см. рис. 2.1.1. Разобьем этот отрезок на $N \gg 1$ равных частей $\Delta x = (b - a)/N$. Вероятность ΔW_i получить в результате испытания значение случайной величины в i-м интервале $x_i \div x_i + \Delta x$ пропорциональна длине интервала Δx:

Рис. 2.1.1. К определению вероятности непрерывной случайной величины. Вероятность ΔW_i попадания случайной величины x в i-й интервал Δx равна площади заштрихованного прямоугольника

$$\Delta W_i = w_i \Delta x, \quad w_i = w(x_i).$$

Переходя к пределу $N \to \infty$ или $\Delta x \to 0$, получаем

$$dW(x) = w(x)\,dx.$$

Функция $w(x)$ называется *плотностью вероятности* случайной величины x. На рис. 2.1.1 она показана штриховой линией.

Предполагая, что все исходы испытаний несовместные, получаем условие нормировки:

$$\int_a^b dW = \int_a^b w(x)\,dx = 1.$$

Пример. Рассмотрим математический маятник, совершающий малые колебания в окрестности положения равновесия. Найдем вероятность того, что при случайном измерении отклонение маятника окажется в интервале $\varphi \div \varphi + d\varphi$.

Маятник совершает колебания по закону $\varphi = \varphi_0 \sin \omega t$. За период колебаний $T = 2\pi/\omega$ маятник дважды проходит каждую точку траектории. Поэтому достаточно рассмотреть только половину периода. Искомая вероятность dW пропорциональна времени, в течение которого отклонение маятника попадает в требуемый интервал $\varphi \div \varphi + d\varphi$:

$$dW = \frac{dt}{T/2} = \frac{\omega}{\pi}\,dt.$$

Из закона колебаний следует, что $d\varphi = \omega\varphi_0 \cos \omega t\; dt$ или

$$dt = \frac{d\varphi}{\omega\varphi_0 \cos \omega t}.$$

Вследствие симметрии траектории достаточно рассмотреть только участок, когда отклонение возрастает со временем ($\dot\varphi > 0$). Поскольку в соответствии с уравнением движения $\cos \omega t = \sqrt{1 - \sin^2 \omega t} = \sqrt{1 - (\varphi/\varphi_0)^2}$, то

$$dt = \frac{d\varphi}{\omega\sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}}.$$

Окончательно искомая вероятность составит

$$dW = \frac{d\varphi}{\pi\sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}}.$$

Нетрудно проверить, что найденное распределение является нормированным:

$$\int\limits_{-\varphi_0}^{\varphi_0} \frac{d\varphi}{\pi\sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}} = 1.$$

Среднее значение случайной величины* x. В случае дискретной случайной величины среднее значение определяется формулой

$$\overline{x} = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{m} x_i n_i\right) = \sum_{i=1}^{m} x_i W_i.$$

В случае непрерывной случайной величины среднее значение определяется формулой

$$\overline{x} = \int\limits_a^b x\,dW(x) = \int\limits_a^b xw(x)\,dx.$$

Если имеются две случайные величины x и y, то

$$\overline{x+y} = \overline{x} + \overline{y}.$$

Если случайные величины x и y статистически независимые, то

$$\overline{xy} = \overline{x}\cdot\overline{y}.$$

Дисперсией случайной величины называется среднее значение квадрата ее отклонения от среднего значения:

$$\mathbf{D}x = \overline{(x-\overline{x})^2}.$$

Эту величину часто обозначают σ^2, так что

$$\sigma = \sqrt{\overline{(x-\overline{x})^2}}.$$

Для непрерывной случайной величины x дисперсия равна

$$\sigma^2 = \int\limits_a^b (x-\overline{x})^2 w(x)\,dx.$$

*В математике используют термин «математическое ожидание» и обозначение $\mathbf{M}x$.

Дисперсия случайной величины x обладает следующими свойствами:

$$\mathbf{D}x = \overline{(x^2)} - (\overline{x})^2,$$
$$\mathbf{D}(cx) = c^2\,\mathbf{D}x,$$
$$\mathbf{D}(-x) = \mathbf{D}(x).$$

Пример. Пусть имеется N, $\{x_1, x_2, \ldots, x_N\}$, независимых случайных величин, обладающих одинаковыми статистическими свойствами. Обозначим среднее значение и дисперсию каждой из них $\overline{x}$ и σ_x^2. Найдем среднее значение и дисперсию σ_S^2 их среднего арифметического $S = \sum_{i=1}^N x_i/N$:

$$\overline{S} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\overline{x_i} = \frac{1}{N}(N\overline{x}) = \overline{x};$$

$$\sigma_S^2 = \overline{(S-\overline{S})^2} = \frac{1}{N^2}\overline{\left(\sum_{i=1}^{N}(x_i-\overline{x})\right)^2} =$$
$$= \frac{1}{N^2}\left(\sum_{i=1}^{N}\overline{(x_i-\overline{x})^2} + \sum_{i\neq j}^{N}\overline{(x_i-\overline{x})(x_j-\overline{x})}\right) = \frac{1}{N^2}\left(N\sigma_x^2\right) = \frac{\sigma_x^2}{N}.$$

Здесь учтено, что величины $(x_i - \overline{x})$ и $(x_j - \overline{x})$ при $i \neq j$ статистически независимы и имеют нулевые средние значения.

2.1.4. Биномиальное распределение. Рассмотрим следующую задачу. Пусть сосуд объемом V, содержащий N молекул идеального газа, разделен мысленно на две части с объемами соответственно V_1 и V_2, $V_1 + V_2 = V$. Найдем вероятность того, что в объеме V_1 окажется N_1 молекул, а в объеме V_2 — N_2 молекул.

Зафиксируем координаты молекул и будем переставлять частицы между собой. Полное число перестановок молекул равно $N!$. В это число входят перестановки молекул внутри объемов V_1 и V_2, которые отвечают одному и тому же состоянию. Пусть в объеме V_1 находится N_1 молекул. Тогда их всевозможные перестановки между собой не меняют состояния. Число таких перестановок равно $N_1!$. Аналогично состояние системы не меняется и при $N_2!$ перестановок молекул, находящихся в объеме V_2. Таким образом, число различных распределений молекул по объемам V_1 и V_2 равно

$$\frac{N!}{N_1!N_2!}.$$

Найдем вероятность одного из таких распределений. Молекула может попасть как в объем V_1, так и в объем V_2. При этом вероятность

попасть в объем V_1 равна $p = V_1/(V_1 + V_2) = V_1/V$, а в объем V_2 — $q = V_2/(V_1 + V_2) = V_2/V$. Вероятность того, что в объем V_1 попадут N_1 молекул, равна p^{N_1}, а вероятность того, что в объем V_2 попадут N_2 молекул, равна q^{N_2}. Следовательно, вероятность разместить молекулы по объемам $\{N_1 \to V_1,\ N_2 \to V_2\}$ составляет $p^{N_1}q^{N_2}$. Число способов, которым можно реализовать такое распределение, есть $N!/(N_1!N_2!)$. Поэтому вероятность данного распределения молекул по объемам V_1 и V_2 равна

$$W(N_1, N_2) = \frac{N!}{N_1!N_2!}p^{N_1}q^{N_2},$$

$$N_1 + N_2 = N, \quad p + q = 1.$$

Обозначая $N_1 = n$, $N_2 = N - n$, перепишем полученную формулу в виде

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n}.$$

Найденное выражение для вероятности называется *биномиальным распределением*.

Покажем, что найденное распределение удовлетворяет обычному условию нормировки. Действительно, согласно формуле бинома Ньютона

$$(p+q)^N = \sum_{n=0}^{N} C_N^n p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^{N} W_N(n).$$

Имея в виду, что здесь $p + q = 1$, получим

$$\sum_{n=0}^{N} W_N(n) = 1.$$

Найдем величину $\overline{n}$ для биномиального распределения:

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{N} nW_N(n) = \sum_{n=0}^{N} n\frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n} =$$

$$= pN\sum_{n=1}^{N}\frac{(N-1)!}{(n-1)![(N-1)-(n-1)]!}p^{n-1}(1-p)^{(N-1)-(n-1)} =$$

$$= pN\sum_{n=0}^{N-1}\frac{(N-1)!}{n!(N-1-n)!}p^n(1-p)^{(N-1)-n} = pN\sum_{n=0}^{N-1}W_{N-1}(n) = pN.$$

Таким образом, получаем, что $\overline{n} = pN$. Этот результат очевиден: при равномерном распределении молекул по объему

$$\overline{n} = \frac{N}{V}V_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}N = pN.$$

Найдем теперь величину $\overline{n^2}$:

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{N} n^2 W_N(n) = \sum_{n=0}^{N} n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} =$$

$$= pN \sum_{n=1}^{N} n \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} p^{n-1} (1-p)^{N-n} =$$

$$= pN \sum_{n=0}^{N-1} (n+1) \frac{(N-1)!}{n![(N-1)-n]!} p^n (1-p)^{(N-1)-n} =$$

$$= pN \left(\overline{n}_{N-1} + \sum_{n=0}^{N-1} W_{N-1}(n) \right) =$$

$$= pN(p(N-1)+1) = N(N-1)p^2 + pN.$$

Здесь введено обозначение $\overline{n}_{N-1}$ для среднего значения в случае системы, состоящей из $N-1$ частиц. Из последней формулы вытекает, что дисперсия величины n равна

$$\sigma^2 = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = Npq = \overline{n}q.$$

2.1.5. Распределение Пуассона. Рассмотрим предельный случай биномиального распределения, когда $N \to \infty$, $p \to 0$, но $\overline{n} = Np = \text{const}$. Заменяя величину p на $\overline{n}/N$, получим в этом пределе

Рис. 2.1.2. Распределение Пуассона для $\overline{n} = 1$

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} =$$

$$= \frac{1}{n!} N(N-1)\ldots(N-n+1) p^n (1-p)^{N-n} =$$

$$= \frac{\overline{n}^n}{n!} \left[1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \ldots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \right] \times$$

$$\times \left(1 - \frac{\overline{n}}{N}\right)^N \left(1 - \frac{\overline{n}}{N}\right)^{-n}.$$

Считая числа n и $\overline{n}$ постоянными и устремляя N к бесконечности, получим распределение Пуассона:

$$W(n, \overline{n}) = \frac{\overline{n}^n}{n!} e^{-\overline{n}}.$$

График распределения Пуассона показан на рис. 2.1.2. Для этого распределения выполняется условие нормировки:

$$\sum_{n=0}^{\infty} W(n, \overline{n}) = e^{-\overline{n}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\overline{n}^n}{n!} = 1.$$

Для распределения Пуассона дисперсия равна

$$\sigma^2 = \sum_{n=0}^{\infty}(n - \overline{n})^2 W(n, \overline{n}) = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = \overline{n}.$$

Этот результат можно получить как непосредственным вычислением с помощью распределения Пуассона, так и из формулы $\sigma^2 = \overline{n}q$ для биномиального распределения, полагая в ней $p \to 0$, $q \to 1$.

2.1.6. Распределение Гаусса. Рассмотрим другой предельный случай биномиального распределения, когда $N \gg 1$, $\overline{n} \gg 1$, $n \gg 1$. В этом пределе имеем

$$\varphi(n) \equiv \ln W(n, N - n) = \ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N - n)!) +$$
$$+ n \ln p + (N - n) \ln q \simeq \ln \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N - n)}} + N \ln N -$$
$$- n \ln n - (N - n) \ln(N - n) + n \ln p + (N - n) \ln q.$$

Функция $\varphi(n)$ имеет максимум, который находится из уравнения

$$\frac{d\varphi}{dn} = -\frac{1}{2n} + \frac{1}{2(N - n)} - \ln n + \ln(N - n) + \ln\left(\frac{q}{p}\right) = 0.$$

Если считать, что $N \gg 1$ и $N - n \gg 1$, то первые два слагаемых оказываются малыми, и мы находим решение уравнения:

$$n_{\max} = \frac{N}{1 + q/p} = Np.$$

При этом оказывается

$$\varphi(n_{\max}) = \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}.$$

В окрестности максимума функция $\varphi(n)$ имеет вид

$$\varphi(n) \simeq \varphi(n_{\max}) + \frac{1}{2}\varphi''(n_{\max})(n - n_{\max})^2 =$$
$$= -\ln\sqrt{2\pi Npq} - \frac{1}{2Npq}(n - n_{\max})^2.$$

В результате получаем следующую приближенную форму биномиального распределения, называемую распределением Гаусса:

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right).$$

Здесь для краткости введены обозначения

$$x = n - n_{\max}, \quad \sigma = \sqrt{Npq}.$$

Для непрерывной случайной величины распределение Гаусса записывается в виде

$$dW(x) = w(x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx.$$

Для этого распределения справедливы соотношения:

Рис. 2.1.3. Распределение Гаусса для $\sigma^2 = 1$, $\overline{x} = 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)\,dx = 1,$$

$$\overline{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x w(x)\,dx = 0,$$

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x)\,dx = \sigma^2.$$

График распределения Гаусса показан на рис. 2.1.3.

В соответствии с распределением Гаусса вероятность того, что случайная величина x попадет в интервал $-\sigma < x < +\sigma$, равна

$$W = \int_{-\sigma}^{\sigma} w(x)\,dx \approx 0{,}68.$$

Для интервала $-2\sigma < x < +2\sigma$ эта вероятность составляет $W \approx 0{,}95$, а для интервала $-3\sigma < x < +3\sigma$ имеем $W \approx 0{,}997$.

При расчетах с использованием распределения Гаусса часто встречаются интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

и родственные ему интегралы

$$\int_{0}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{2}\,\frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad n = 1, 2, \ldots$$

Приведем также часто встречающиеся интегралы, вычисляемые с использованием элементарных функций:

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2}\,dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

2.2. Распределение Больцмана

Пусть $\mathbf{f}$ — объемная сила в расчете на одну частицу. Выделим в газе элемент объема толщиной dz и площадью основания S (см. рис. 2.2.1). В этом элементе находится $dN = nS\,dz$ частиц, где n — объемная плотность числа частиц. Условие механического равновесия слоя имеет вид

$$f_z\,dN + P(z)\,dS - P(z+dz)S = 0,$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial z} = f_z n. \qquad (2.2.1)$$

Рис. 2.2.1. К выводу барометрической формулы

Пусть сила $\mathbf{f}$ является потенциальной, $\mathbf{f} = -\operatorname{grad} u(\mathbf{r})$, $f_z = -\partial u/\partial z$. Тогда для идеального газа ($P = nkT$) при $T = \text{const}$ отсюда следует

$$\frac{\partial(\ln P)}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{u}{kT}\right) \quad \Rightarrow \quad P = P_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)$$

(начало отсчета выбрано так, что $P = P_0$ при $u = 0$). Для частного случая однородного поля тяжести $\mathbf{f} = m\mathbf{g}$ потенциальная энергия равна $u = -m\mathbf{g}\mathbf{r} = mgz$. Тогда

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \qquad (2.2.2)$$

Это соотношение называется *барометрической формулой*.

Поскольку $P = nkT$, то распределение плотности числа частиц n идеального газа в потенциальном поле имеет вид

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right). \qquad (2.2.3)$$

Это распределение дает *средние* значения плотности, поскольку состояние равновесия динамическое и возможны отклонения от среднего (флуктуации) в какие-то моменты времени. Для числа частиц, находящихся в элементе объема dV из (2.2.3) следует

$$dN = n_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) dV. \qquad (2.2.4)$$

Соотношения (2.2.3) и (2.2.4) называются *распределением Больцмана*.

Барометрическая формула справедлива, только если температура газа всюду постоянна, $T = \text{const}$. Если же это условие не выполняется, то распределение плотности по объему газа может оказаться существенно иным: в однородном поле тяжести из уравнения механического равновесия $\partial P/\partial z = -mgP/kT$ следует

$$P = P_0 \exp\left(-mg \int\limits_0^z \frac{dz_1}{kT(z_1)}\right).$$

Соответственно для различных профилей температуры получаем различные распределения давления по пространству.

Рис. 2.2.2. Газ занимает объем конуса, поставленного на вершину

Пример. Пусть газ находится в конусе с круговым сечением, поставленном на вершину (см. рис. 2.2.2). Высота конуса H, а угол при вершине 2α. Полное число молекул газа N_0. Считая поле тяжести однородным, найдем распределение молекул по высоте и определим наиболее вероятное положение молекулы.

Выделим слой газа $(z \div z + dz)$. Поскольку этот слой имеет радиус $r(z) = z \operatorname{tg} \alpha$, то его объем равен

$$dV = \pi r^2(z)\, dz = \pi \operatorname{tg}^2(\alpha) z^2\, dz.$$

Таким образом, получаем распределение молекул газа по высоте:

$$dN = A\pi \operatorname{tg}^2(\alpha) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) z^2\, dz.$$

Нормировочная постоянная A определяется из условия $\int_{z=0}^{z=H} dN = N_0$ и равна

$$A = \frac{N_0}{\pi J \operatorname{tg}^2 \alpha},$$

$$J = \int\limits_0^H z^2 \exp(-\beta z)\, dz = \frac{2}{\beta^3}\left(1 - e^{-\beta H}\left(1 + \beta H + \frac{1}{2}\beta^2 H^2\right)\right).$$

Здесь $\beta = mg/kT$. В случае конуса бесконечной высоты ($H \to \infty$) распределение принимает вид

$$dN = \frac{N_0}{2}\left(\frac{mg}{kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) z^2\, dz.$$

Наиболее вероятное положение молекул определится из того условия, что величина $\psi(z) = dN/dz$ максимальна:

$$z_{\text{н.в.}} = \frac{2kT}{mg}.$$

Найдем также зависимость плотности числа молекул от высоты. Ограничимся частным случаем конуса бесконечной высоты. В соответствии с распределением Больцмана имеем

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

Из условия нормировки

$$\int\limits_{z=0}^{\infty} n(z)\,dV = \pi\,\mathrm{tg}^2(\alpha) n_0 \int\limits_{z=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) z^2\,dz = N_0$$

найдем коэффициент n_0:

$$n_0 = \frac{N_0}{2\pi\,\mathrm{tg}^2\,\alpha}\left(\frac{mg}{kT}\right)^3.$$

2.3. Распределение Максвелла

2.3.1. Гипотеза молекулярного хаоса. Предположим, что газ в заданном объеме находится в состоянии равновесия, причем движение отдельных его частиц имеет совершенно хаотический характер. Последнее, в частности, приводит к тому, что все направления скоростей частиц в любом элементе объема газе равновероятны, т. е. газ *изотропен*. Кроме того, хаотичность микроскопического движения означает быстрое «забывание» предыдущих состояний системы и возможность многократных прохождений в окрестности всех ранее пройденных состояний. Сказанное обозначают термином «молекулярный хаос».

Рис. 2.3.1. «Двумерное» распределение Максвелла на плоскости $\{v_x, v_y\}$. Прямоугольником показан элемент объема пространства скоростей $d^2v = dv_x dv_y$. Число точек, попадающих в этот элемент, пропорционально его объему, зависит от длины $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ вектора $\mathbf{v}$ и не зависит от его направления

Число молекул в единице объема, имеющих скорости в диапазоне

$$v_x \div v_x + dv_x,\ v_y \div v_y + dv_y,\ v_z \div z_z + dz_z,$$

т. е. в элементе объема пространства скоростей $d^3v = dv_x\,dv_y\,dv_z$, равно

$$dn_{\mathbf{v}} = n\varphi(\mathbf{v})\,d^3v.$$

Здесь n — полное число частиц в единице объема. В соответствии с гипотезой о молекулярном хаосе все направления скорости равновероятны.

Поэтому $\varphi(\mathbf{v}) = f(v)$, где $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. Это утверждение проиллюстрировано на рис. 2.3.1.

2.3.2. Первый вывод распределения Максвелла. Представим вероятность того, что x-компонента скорости имеет значение в интервале $v_x \div v_x + dv_x$, в виде

$$dW(v_x) = \varphi_1(v_x)\,dv_x.$$

Вследствие равноправия всех направлений (изотропии газа) аналогичные распределения вероятностей должны быть и для других компонент скорости:

$$dW(v_y) = \varphi_1(v_y)\,dv_y, \quad dW(v_z) = \varphi_1(v_z)\,dv_z.$$

Предполагая, что компоненты $\{v_x, v_y, v_z\}$ — независимые случайные величины, запишем вероятность некоторого значения вектора скорости $\mathbf{v}$:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \varphi_1(v_x)\varphi_1(v_y)\varphi_1(v_z)\,dv_x dv_y dv_z.$$

С другой стороны,

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \frac{dn_{\mathbf{v}}}{n} = f(v)\,dv_x dv_y dv_z.$$

Таким образом, получаем

$$f(v) = \varphi_1(v_x)\varphi_1(v_y)\varphi_1(v_z)$$

или

$$\ln f(v) = \ln \varphi_1(v_x) + \ln \varphi_1(v_y) + \ln \varphi_1(v_z). \tag{2.3.1}$$

Это функциональное уравнение должно решаться совместно с уравнением

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Продифференцируем уравнение (2.3.1) по переменной v_x:

$$\frac{f'(v)}{f(v)}\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)}.$$

Так как

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial}{\partial v_x}\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{v_x}{v},$$

то

$$\frac{1}{v}\frac{f'(v)}{f(v)} = \frac{1}{v_x}\frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)}.$$

Правая часть этого равенства не зависит от v_y и v_z, тогда как левая часть содержит эти переменные. Следовательно, обе стороны равенства должны быть постоянными:

$$\frac{1}{v_x}\frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)} = -2\alpha \quad \Rightarrow \quad \varphi_1(v_x) = A\exp(-\alpha v_x^2).$$

Аналогично находим

$$\varphi_1(v_y) = A\exp(-\alpha v_y^2),\ \ \varphi_1(v_z) = A\exp(-\alpha v_z^2),$$
$$f(v) = \varphi_1(v_x)\varphi_1(v_y)\varphi_1(v_z) = A^3\exp(-\alpha v^2).$$

В результате для $dn_{\mathbf{v}}$ получаем выражение

$$dn_{\mathbf{v}} = nA^3\exp(-\alpha v^2)\,d^3v.$$

Константа A определяется из условия нормировки

$$\int dn_{\mathbf{v}} = n\int f(v)\,d^3v = n,$$

откуда следует, что $A = \sqrt{\alpha/\pi}$.

Таким образом, находим для одной компоненты скорости:

$$dW(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,e^{-\alpha v_x^2}\,dv_x,$$

и для вектора скорости:

$$dn_{\mathbf{v}} = n\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}\,d^3v.$$

Для выяснения смысла параметра α найдем среднюю кинетическую энергию молекул:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кин}} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{1}{n}\int \frac{mv^2}{2}n\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}\,d^3v.$$

Заменяя под знаком интеграла $d^3v \to 4\pi v^2\,dv$, получим

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кин}} = \frac{1}{n}\int\limits_0^\infty \frac{mv^2}{2}n\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}4\pi v^2\,dv = \frac{3m}{4\alpha}.$$

Эта величина должна быть равна $3kT/2$, откуда находим, что $\alpha = m/(2kT)$.

Итак, в однородном по пространству идеальном газе со средней плотностью n в равновесном состоянии число молекул, обладающих скоростями в интервале

$$v_x \div v_x + dv_x,\quad v_y \div v_y + dv_y,\quad v_z \div v_z + dv_z,$$

определяется *распределением Максвелла*

$$dn_{\mathbf{v}} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)d^3v.$$

2.3.3. Второй вывод распределения Максвелла. Изложенный выше вывод, предложенный Максвеллом в 1860 году, использовал гипотезу о том, что все компоненты вектора скорости — статистически независимые случайные величины. Однако это утверждение нуждается в специальном обосновании. В связи с этим приведем альтернативный вывод, основанный на рассмотрении столкновений молекул между собой.

Для удобства дальнейших вычислений запишем распределение частиц по скоростям в виде

$$dn_{\mathbf{v}} = n\,\psi(v^2)\,d^3v,$$

где уже явно учтена изотропия газа. При упругом столкновении двух частиц $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \to (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ из закона сохранения энергии следует, что $v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2$. Число столкновений пропорционально числу молекул в единице объема $dn_{\mathbf{v}_1}$(имеющих скорость $\mathbf{v}_1$) и числу молекул $dn_{\mathbf{v}_2}$ (имеющих скорость $\mathbf{v}_2$), т. е. величине $\psi(v_1^2)\,\psi(v_2^2)\,d^3v_1\,d^3v_2$. Для обратного процесса $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \to (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ число столкновений пропорционально $\psi(v_1'^2)\psi(v_2'^2)\,d^3v'_1 d^3v'_2$. По законам упругого удара молекулы при столкновении обмениваются составляющими скоростей, направленными вдоль линии, соединяющей их центры. При этом составляющие скорости, перпендикулярные этой линии, остаются неизменными:

$$\mathbf{v}'_{2\|} = \mathbf{v}_{1\|}, \quad \mathbf{v}'_{1\|} = \mathbf{v}_{2\|}, \quad \mathbf{v}'_{1\perp} = \mathbf{v}_{1\perp}, \quad \mathbf{v}'_{2\perp} = \mathbf{v}_{2\perp},$$

Поэтому

$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3v'_1 d^3v'_2.$$

Последнее соотношение представляет собой содержание *теоремы Лиувилля о сохранении фазового объема* (частный случай).

В состоянии равновесия должны компенсировать друг друга всякие два противоположно направленных процесса — *принцип детального равновесия**. В нашем случае должны быть равными скорости прямого и обратного процессов $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \to (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ и $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \to (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$. С учетом теоремы Лиувилля это дает

$$\psi(v_1^2)\,\psi(v_2^2) = \psi(v_1'^2)\,\psi(v_2'^2).$$

Полученное функциональное уравнение должно решаться совместно с законом сохранения энергии $v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2$. Учтем, что имеются три независимые переменные: $\{v_1, v_2, v'_1\}$, тогда как переменная v'_2 выражается через них приведенной выше формулой. Для решения полученного уравнения введем обозначения:

$$y(x) = \ln\psi(x); \quad x_1 = v_1^2, \quad x_2 = v_2^2, \quad x_3 = v_1'^2, \quad x_4 = v_2'^2,$$

*Это общий принцип, являющийся следствием обратимости изолированных динамических систем, т. е. инвариантности уравнений движения относительно обращения времени.

причем $x_4 = x_1 + x_2 - x_3$. Тогда изучаемое уравнение примет вид

$$y(x_1) + y(x_2) = y(x_3) + y(x_1 + x_2 - x_3).$$

Введем вместо независимой переменной x_2 переменную δ по формуле $x_2 = x_3 + \delta$. Это приводит к уравнению

$$y(x_1) + y(x_3 + \delta) = y(x_3) + y(x_1 + \delta)$$

или

$$y(x_1 + \delta) - y(x_1) = y(x_3 + \delta) - y(x_3).$$

Полагая $\delta \to 0$ получим $y'(x_1)\delta = y'(x_3)\delta$. Ввиду независимости переменных x_1 и x_3 данное равенство может выполняться, только если его левая и правая части есть константы: $y'(x) = \text{const} = -\alpha$. Отсюда $y(x) = -\alpha x + \text{const}$. Возвращаясь к исходным обозначениям получим $\psi(v^2) = B\exp(-\alpha v^2)$, откуда следует

$$dn_{\mathbf{v}} = B\exp(-\alpha v^2)\, d^3v.$$

Это соотношение совпадает с распределением Максвелла, полученным выше из других соображений. Выражения для параметров B и α получаются точно так же, как это было сделано в предыдущем выводе.

Приведенный подход подчеркивает тот факт, что для установления равновесного распределения частиц по скоростям (распределения Максвелла) необходимы столкновения частиц между собой. Если же столкновения отсутствуют, то в системе сохраняется то распределение, которое существовало в начальный момент*.

2.3.4. Распределение по абсолютной величине скорости. Поскольку равновесный идеальный газ изотропен, то интегрирование распределения по направлениям скорости сводится к замене $d^3v \to 4\pi v^2 dv$. Это приводит к следующему распределению:

$$dn(v) = n\Phi(v)\, dv, \qquad \int_0^\infty \Phi(v)\, dv = 1,$$

$$\Phi(v) = 4\pi v^2 f(v) = = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Рис. 2.3.2. Распределение Максвелла по абсолютной величине скорости. Максимуму распределения соответствует наиболее вероятная скорость

*Предполагается, что стенки сосуда, содержащего газ, неподвижны, а столкновения с ними происходят по законам абсолютно упругого удара.

График функции $\Phi(v)$ приведен на рис. 2.3.2. Эта функция достигает своего максимального значения при $v = v_{\text{н.в.}} = \sqrt{2kT/m}$. Величина $v_{\text{н.в.}}$ называется *наиболее вероятной скоростью.*

2.3.5. Распределение по энергиям. В некоторых случаях удобно перейти от распределения частиц по скоростям к распределению по кинетическим энергиям. Производя в распределении Максвелла по величине скорости замену $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$ и $dv = d\varepsilon/\sqrt{2m\varepsilon}$, находим:

$$dn(\varepsilon) = nF(\varepsilon)\,d\varepsilon, \quad F(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\sqrt{\varepsilon}, \quad \int\limits_0^\infty F(\varepsilon)\,d\varepsilon = 1.$$

2.3.6. Средние значения для идеального газа. Если имеется какая-либо величина $u = u(\mathbf{v})$, то ее среднее значение дается формулой

$$\overline{u} = \frac{1}{n}\int\limits_{\mathbf{v}} u(\mathbf{v})\,dn_{\mathbf{v}},$$

где интегрирование выполняется по всему интервалу скоростей (от $-\infty$ до $+\infty$ по каждой из компонент вектора скорости). В результате имеем:

1) $\overline{\mathbf{v}} = 0$ (следствие того, что все направления скорости равновероятны);

2) $v_{\text{с.к.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2\Phi(v)\,dv} = \sqrt{3kT/m}$ — *средняя квадратичная скорость*. Последний результат соответствует газокинетической формуле для температуры $m\overline{v^2}/2 = 3kT/2$, учтенной при выводе распределения Максвелла;

3) $\overline{v} = \int\limits_0^\infty v\,\Phi(v)\,dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ — *средняя скорость*;

4) $\overline{\varepsilon} = \frac{1}{n}\int\limits_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} \varepsilon\,dn(\varepsilon) = \frac{3}{2}kT$ — *средняя энергия.*

Пример 1. Найдем среднеквадратичную относительную скорость двух молекул газа. Имеется в виду, что случайным образом выбраны две молекулы и измерена их относительная скорость $\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$. Затем величина $(\mathbf{v}_{\text{отн}})^2$ усредняется по большой серии аналогичных испытаний:

$$\overline{(\mathbf{v}_{\text{отн}})^2} = \overline{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2} = \overline{(\mathbf{v}_1)^2} + \overline{(\mathbf{v}_2)^2} - 2\,\overline{\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2} = 2v_{\text{с.к.}}^2.$$

Здесь учтено, что векторы $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ — статистически независимые случайные величины, имеющие средние значения, равные нулю. Поэтому $\overline{\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2} = \overline{\mathbf{v}}_1\overline{\mathbf{v}}_2 = 0$. Среднеквадратичные значения обоих векторов одинаковы и равны $v_{\text{с.к.}}$. Таким образом,

$$\sqrt{\overline{v_{\text{отн}}^2}} = \sqrt{2}\,v_{\text{с.к.}} = \sqrt{\frac{6kT}{m}}.$$

Пример 2. Найдем среднеквадратичную скорость центра масс системы из n случайным образом выбранных молекул. Аналогично предыдущему находим

$$\overline{\mathbf{V}^2} = \overline{\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\mathbf{v}_i\right)^2} = \frac{1}{n^2}\left(\sum_{i=1}^{n}\overline{\mathbf{v}_i^2} + \sum_{i,j=1}^{n}\overline{\mathbf{v}_i\mathbf{v}_j}\right) = \frac{1}{n^2}\left(nv_{\text{с.к.}}^2\right) = \frac{v_{\text{с.к.}}^2}{n}.$$

Здесь учтено, что все векторы $\mathbf{v}_i$ статистически независимы, так что $\overline{\mathbf{v}_i\mathbf{v}_j} = \overline{\mathbf{v}}_i\overline{\mathbf{v}}_j = 0$ при $i \neq j$. Кроме того, все они обладают одинаковыми среднеквадратичными значениями. Таким образом,

$$\sqrt{\overline{\mathbf{V}^2}} = \frac{1}{\sqrt{n}}v_{\text{с.к.}}.$$

2.3.7. Скорость звука. Как известно, скорость звука в газе дается формулой $c = \sqrt{\gamma RT/\mu}$. Заменяя здесь $R = kN_A$, $\mu = mN_A$, где m — масса частицы газа, перепишем последнюю формулу в виде $c = \sqrt{\gamma kT/m}$. Отсюда видно, что скорость звука в газе по порядку величины совпадает с характерной тепловой скоростью частиц. Такой результат связан с тем, что распространение звука в газе обусловлено столкновениями частиц друг с другом, т. е. лимитируется тепловой скоростью движения самих частиц.

2.3.8. Распределение Максвелла для N частиц. Величина $dn_{\mathbf{v}}/n$ дает распределение вероятностей различных скоростей, которыми может обладать отдельная молекула. Выберем случайным образом в газе N молекул. Тогда вероятность того, что одна молекула имеет скорость $\mathbf{v}_1$ в элементе объема пространства скоростей d^3v_1, вторая молекула — скорость $\mathbf{v}_2$ в элементе d^3v_2 и т. д., в силу статистической независимости этих событий равна

$$dW(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_N) = \prod_{i=1}^{N}\varphi(\mathbf{v}_i)\,d^3v_i =$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3N/2}\exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{N}\frac{mv_i^2}{2}\right)\prod_{i=1}^{N}d^3v_i.$$

Пример. Найдем среднеквадратичную относительную скорость двух молекул, среднеквадратичную скорость их центра масс, а также среднюю относительную скорость.

Запишем распределение Максвелла для двух частиц:

$$dW(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = \varphi(\mathbf{v}_1)\varphi(\mathbf{v}_2)\,d^3v_1d^3v_2 =$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3\exp\left(-\frac{m(v_1^2+v_2^2)}{2kT}\right)d^3v_1d^3v_2.$$

На основании теоремы Кёнига преобразуем выражение для полной кинетической энергии молекул, входящей в распределение:

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{MV^2}{2} + \frac{\mu v_{\text{отн}}^2}{2},$$

где $M = 2m$ — суммарная масса молекул, $\mu = m/2$ — приведенная масса, V — скорость центра масс, а $v_{\text{отн}}$ — относительная скорость молекул. Тогда искомое распределение можно переписать в виде

$$dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{MV^2}{2kT} - \frac{\mu v_{\text{отн}}^2}{2kT}\right) d^3V d^3v_{\text{отн}}.$$

Здесь использовано соотношение $d^3v_1 d^3v_2 = d^3V d^3v_{\text{отн}}$, выражающее неизменность объема пространства скоростей при преобразовании координат $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\} \to \{\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}}\}$ по формулам

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2}(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2), \quad \mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2.$$

Подставляя в полученное распределение M и μ, находим

$$dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{mV^2}{kT} - \frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}\right) d^3V d^3v_{\text{отн}}.$$

С помощью этого распределения получаем среднеквадратичную относительную скорость:

$$\overline{\mathbf{v}_{\text{отн}}^2} = \frac{\int\limits_0^\infty \mathbf{v}_{\text{отн}}^2\, dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}})}{\int\limits_0^\infty dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}})} = \frac{\int\limits_0^\infty v_{\text{отн}}^2 \exp\left(-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}\right) d^3v_{\text{отн}}}{\int\limits_0^\infty \exp\left(-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}\right) d^3v_{\text{отн}}} = \frac{6kT}{m},$$

откуда следует $\sqrt{\overline{\mathbf{v}_{\text{отн}}^2}} = \sqrt{2}\, v_{\text{с.к.}}$.

Аналогично вычисляется среднеквадратичная скорость центра масс:

$$\overline{\mathbf{V}^2} = \frac{\int_0^\infty \mathbf{V}^2\, dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}})}{\int_0^\infty dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}})} = \frac{\int_0^\infty V^2 \left(-\frac{mV^2}{4kT}\right) d^3V}{\int_0^\infty \left(-\frac{mV^2}{4kT}\right) d^3V} = \frac{3kT}{2m}$$

откуда следует $\sqrt{\overline{\mathbf{V}^2}} = v_{\text{с.к.}}/\sqrt{2}$.

Вычисляем среднее значение модуля относительной скорости:

$$\overline{v}_{\text{отн}} = \frac{\int\limits_0^\infty v_{\text{отн}}\, dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}})}{\int\limits_0^\infty dW(\mathbf{V}, \mathbf{v}_{\text{отн}})} = \frac{\int\limits_0^\infty v_{\text{отн}} \exp\left(-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}\right) d^3v_{\text{отн}}}{\int\limits_0^\infty \exp\left(-\frac{mv_{\text{отн}}^2}{4kT}\right) d^3v_{\text{отн}}} = \sqrt{\frac{16kT}{\pi m}},$$

откуда следует $\overline{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2}\, \overline{v}$.

2.3.9. Среднее число ударов молекул о стенку. Рассмотрим столкновения молекул газа с неподвижной стенкой (рис. 2.3.3). Выделим группу молекул, имеющих скорость v. Плотность этих молекул обозначим $dn(v)$. Вследствие изотропии газа в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$ летит доля молекул, равная $d\Omega/(4\pi)$. Соответственно плотность этих молекул равна $dn(v)d\Omega/(4\pi)$. За время dt до поверхности долетят молекулы, удаленные от нее на расстояние $v_z\, dt$, где $v_z = v\cos\theta$. Всего в площадку dS попадут молекулы, находящиеся в цилиндре объемом $v_z\, dt dS$, содержащем $v_z\, dt\, dS\, dn(v)\, d\Omega/(4\pi)$ молекул выделенной группы. Суммируя результат по всем допустимым углам ($0 < \theta < \pi/2$) и скоростям ($0 < v < \infty$) и деля результат на $dtdS$, получаем

Рис. 2.3.3. Столкновения молекул со стенкой

$$j = \int dn(v)\, v\cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi} = n\int_0^\infty v\Phi(v)\, dv \times$$

$$\times \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi/2} \cos\theta \cdot 2\pi\sin\theta\, d\theta = \frac{1}{4} n\bar{v}.$$

Величина j представляет собой *плотность потока* частиц газа, т. е. число частиц, пересекающих единичную площадку в единицу времени, $[j] =$ $=$ частиц/(см$^2\cdot$с).

Пример. Пусть в большом сосуде находится идеальный газ при температуре T. В стенке сосуда проделано очень маленькое отверстие, через которое молекулы могут свободно вылетать в вакуум. Найдем среднюю кинетическую энергию вылетевшей молекулы.

Число молекул в единице объема, имеющих скорости в интервале $v \div v + dv$, равно

$$dn = n\Phi(v)dv = 4\pi n \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2\, dv.$$

В единицу времени через единичную площадку из сосуда вылетит

$$dj = \frac{1}{4} v\, dn$$

молекул рассматриваемой группы. Они унесут энергию

$$dE = \frac{1}{4} v\, dn \frac{mv^2}{2}.$$

Полное число молекул, пролетающих через единичную площадку за единицу времени равно

$$j = \int\limits_{v=0}^{\infty} \frac{1}{4} v\, dn,$$

а унесут они суммарную энергию

$$E = \int\limits_{v=0}^{\infty} \frac{1}{4} v\, dn \frac{mv^2}{2}.$$

Энергия, приходящаяся на одну вылетевшую молекулу, равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{j} = \frac{\int\limits_{v=0}^{\infty} \frac{mv^2}{2} \frac{1}{4} v\Phi(v)\, dv}{\int\limits_{v=0}^{\infty} \frac{1}{4} v\Phi(v)\, dv} = \frac{m}{2} \frac{\int\limits_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^5\, dv}{\int\limits_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3\, dv} = 2kT.$$

Таким образом, $\bar{\varepsilon} = 2kT$. Эта величина превышает среднюю кинетическую энергию молекул газа, равную $3kT/2$. Следовательно, из сосуда вылетают более быстрые (в среднем) молекулы, в результате чего остающийся газ охлаждается.

2.4. Распределение Максвелла–Больцмана

Поместим газ в потенциальное поле сил. Считая в распределении Максвелла полную концентрацию n функцией координат $n(\mathbf{r})$, определяемой распределением Больцмана, получим, что среднее число частиц dN в объеме dV со скоростями в элементе d^3v равно

$$dN = \underbrace{n(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{v})\, d^3v}_{dn_v}\, dV = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dV d^3v,$$

где $E = mv^2/2 + u(\mathbf{r})$ — полная энергия частицы.

Коэффициент A определяется из условия нормировки $\int dN = N$, где N — полное число частиц в системе, а интегрирование проводится по всему разрешенному объему координатного пространства и пространства скоростей.

2.5. Принципы статистической механики

2.5.1. Микро- и макросостояния.

Микросостояние — это состояние системы, определяемое одновременным заданием координат и импульсов всех составляющих систему частиц*. Знание микросостояния в некоторый момент времени позволяет однозначно предсказать эволюцию системы во все последующие моменты.

Макросостояние — это состояние системы, характеризуемое небольшим числом макроскопических параметров.

Одно макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки частиц, не меняющей наблюдаемого состояния.

2.5.2. Фазовое пространство системы. Если классическая система состоит из N частиц, то ее состояние полностью характеризуется $6N$ числами: $3N$ координатами и $3N$ импульсами. *Фазовым пространством системы* называется $6N$-мерное пространство, координаты в котором суть координаты и импульсы всех частиц, образующих систему. Текущее состояние системы описывается точкой в этом пространстве, называемой *фазовой точкой* системы. С течением времени фазовая точка перемещается, описывая *фазовую траекторию*. Эта траектория не имеет точек самопересечения и занимает некоторую область в фазовом пространстве.

Отсутствие самопересечений фазовой траектории связано со следующим. Фазовая точка отвечает определенному состоянию системы. Знание же микросостояния системы в какой-либо момент времени *однозначно* определяет ее состояния во все последующие моменты. Если бы фазовая траектория имела точки самопересечения, то это означало бы, что из одной (начальной) точки исходят, по крайней мере, две разные траектории. Иными словами, одному и тому же начальному состоянию отвечали бы различные направления эволюции в последующие моменты времени.

Если энергия системы со временем не меняется, то фазовая траектория находится на поверхности постоянной энергии.

2.5.3. Постулаты. Статистическое описание больших систем существенно опирается на следующие постулаты.

1. Все разрешенные микросостояния равновероятны.

2. Термодинамически равновесным является то макросостояние, которое реализуется наибольшим числом микросостояний, т. е. является наиболее вероятным состоянием.

2.5.4. Статистический вес макросостояния. Элемент объема фазового пространства равен $d\Gamma = d^{3N}q\, d^{3N}p$ или, более подробно

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} d^3q_i\, d^3p_i,$$

*Здесь имеются в виду классические, а не квантовые системы.

где (q, p) — совокупность координат и импульсов всех частиц. Например, в случае двух частиц ($N = 2$)

$$d\Gamma = (dx_1 dy_1 dz_1)(dx_2 dy_2 dz_2)(dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z})(dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z}) = d^6q\, d^6p.$$

Здесь, в частности,

$$d^6q = (dx_1 dy_1 dz_1)(dx_2 dy_2 dz_2) = d^3q_1\, d^3q_2 \equiv dV_1\, dV_2.$$

Если разбить все фазовое пространство на ячейки объемом Γ_0, полагая, что на одну ячейку приходится одно микросостояние, то число состояний в объеме $d\Gamma$ окажется равным $dG = d\Gamma/\Gamma_0$. В рамках классической механики нужно положить $\Gamma_0 \to 0$. Согласно квантовой механике элементарный объем следует выбрать равным $\Gamma_0 = (2\pi\hbar)^{3N}$, где $\hbar$ — постоянная Планка. Поэтому число микросостояний (число элементарных ячеек) в элементе фазового пространства $d\Gamma$ можно найти по формуле

$$dG = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Согласно сказанному одной ячейке соответствует одно микросостояние. Различные ячейки отвечают различным микросостояниям, но могут отвечать одному макросостоянию, если получаются перестановками одинаковых частиц. Пусть суммарный объем ячеек, отвечающих некоторому макросостоянию, есть Γ. Тогда число *микросостояний*, реализующих данное *макросостояние*, равно $G = \Gamma/(2\pi\hbar)^{3N}$. Величина G называется *статистическим весом* рассматриваемого макросостояния (или *термодинамической вероятностью*). Она пропорциональна обычной вероятности W реализации данного макросостояния.

Для иллюстрации смысла статистического веса рассмотрим следующую модель. Пусть система содержит 4 частицы, а ее фазовое пространство состоит из двух ячеек (ящиков). В зависимости от распределения частиц по ячейкам возможны 5 различных макросостояний (см. табл. 2.5.1). При подсчете числа микросостояний следует учесть, что расположение частиц в пределах одной ячейки не играет роли. Тогда полное число различных микросостояний оказывается равным

$$C_4^0 + C_4^1 + C_4^2 + C_4^3 + C_4^4 = (1 + 1)^4 = 16.$$

Как видно из табл. 2.5.1, наибольшее число микросостояний отвечает макросостоянию № 3. Это состояние имеет наибольшую вероятность появления, ему отвечает наибольший статистический вес $G = 6$. Если бы система состояла из N частиц, то статистический вес макросостояния, в котором в одной ячейке находится n частиц, а в другой — $N - n$, оказался бы равным

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

Таблица 2.5.1. Макросостояния в системе четырех частиц

№	Макросостояния: Ячейка 1	Макросостояния: Ячейка 2	Число микросостояний	Вероятность
1			$C_4^0 = \frac{4!}{0!4!} = 1$	$W = \frac{1}{16}$
2			$C_4^1 = \frac{4!}{1!3!} = 4$	$W = \frac{4}{16}$
3			$C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6$	$W = \frac{6}{16}$
4			$C_4^3 = \frac{4!}{3!1!} = 4$	$W = \frac{4}{16}$
5			$C_4^0 = \frac{4!}{4!0!} = 1$	$W = \frac{1}{16}$

2.5.5. Эргодическая гипотеза. Будем считать, что рассматриваемая система изолирована. Тогда ее энергия сохраняется. С точки зрения фазового пространства траектория системы будет лежать на поверхности *постоянной энергии*

$$E(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \text{const}.$$

Построение статистической теории существенно опирается на *эргодическую гипотезу*, суть которой в следующем.

Формулировка 1. Фазовая траектория замкнутой системы с течением времени пройдет сколь угодно близко к любой точке поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве.

Формулировка 2. Все состояния на поверхности постоянной энергии, по которой движется фазовая точка системы, равновероятны.

Пусть имеется физическая система K. Рассмотрим некоторую физическую величину $A(p, q)$, зависящую от текущего состояния этой системы (т. е. от координат и импульсов составляющих систему частиц). С течением времени величина A будет меняться: $A = A(p(t), q(t)) \equiv A(t)$. *Среднее по времени* величины A обозначим

$$\overline{A} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)\, dt.$$

Рассмотрим также большой ансамбль систем, тождественных системе K. Для каждой из них найдем значения величины A на некоторый момент

времени t, одинаковый для всех систем ансамбля. Среднее арифметическое всех этих значений обозначим $\langle A \rangle$ — *статистическое среднее*. Величину $\langle A \rangle$ можно записать, введя вероятность dW нахождения фазовой точки в некоторой области $d\Gamma$ фазового пространства:

$$\langle A \rangle = \int\limits_{\Gamma} A(p, q)\, dW,$$

где Γ — область фазового пространства, в которой двигается фазовая точка. Тогда эргодическую гипотезу можно сформулировать как равенство среднего по времени (для одной системы) и среднего по ансамблю: $\overline{A} = \langle A \rangle$.

2.5.6. Фазовое пространство для одной частицы (μ-пространство). Состояние частицы полностью характеризуется заданием ее координат (x, y, z) и скоростей (v_x, v_y, v_z). Пространство, по осям координат которого откладываются эти 6 чисел, называется *фазовым пространством одной частицы* или *μ-пространством*. Точка в этом пространстве отражает состояние частицы. С течением времени эта точка перемещается вдоль некоторой траектории, называемой *фазовой траекторий частицы*.

Состояние системы из N частиц можно описывать либо одной точкой в фазовом пространстве системы, либо N точками в μ-пространстве.

2.6. Распределение Гиббса

Воспользуемся μ-пространством для нахождения статистического веса. Разобьем все μ-пространство на m элементарных ячеек. Пусть в системе имеется N частиц. Охарактеризуем некоторое *макросостояние* следующим образом: пусть в ячейке 1 находится N_1 частиц, в ячейке 2 находится N_2 частиц и т. д. Тогда число микросостояний, отвечающих рассматриваемому макросостоянию (т. е. статистический вес), равно

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_m!}$$

(имеется $N!$ перестановок N частиц, а $N_i!$ перестановок внутри i-й ячейки не меняют макросостояния).

Если p_i — вероятность попадания частицы в i-ю ячейку, $p_1 + p_2 + \ldots + p_m = 1$, то вероятность рассматриваемого макросостояния есть

$$W = G p_1^{N_1} p_2^{N_2} \ldots p_m^{N_m}.$$

Поскольку по предположению попадание каждой частицы в любую из ячеек равновероятно, $p_i = p$, то W отличается от G лишь постоянным множителем p^N.

Для нахождения термодинамически равновесного (наиболее вероятного) состояния нужно найти условия, при которых величина G достигает максимума. При этом должны быть учтены дополнительные условия:

1) $\sum\limits_{i=1}^{m} E_i N_i = E$ — суммарная энергия молекул газа постоянна и равна E (E_i — энергия частицы в i-й ячейке);

2) $\sum\limits_{i=1}^{m} N_i = N$ — число молекул в газе неизменно и равно N.

Из формулы Стирлинга $N! \simeq (N/e)^N$ (при $N \gg 1$) следует $\ln N! \simeq \simeq N \ln N - N + o(N)$. Поэтому с учетом условия 2 получаем

$$\ln G \simeq (N \ln N - N) - \sum_{i=1}^{m}(N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_{i=1}^{m} N_i \ln N_i =$$

$$= \sum_{i=1}^{m} N_i \ln N - \sum_{i=1}^{m} N_i \ln N_i = -\sum_{i=1}^{m} N_i \ln(N_i/N);$$

$$d \ln G = -\sum_{i=1}^{m} dN_i \ln N_i.$$

Экстремальность G означает, что

$$dG = 0. \quad \text{т. е.} \quad \sum_{i=1}^{m} dN_i \ln N_i = 0. \tag{2.6.1}$$

Перепишем условия 1 и 2 в виде

$$3)\ \sum_{i=1}^{m} E_i\, dN_i = 0, \quad 4)\ \sum_{i=1}^{m} dN_i = 0.$$

Из этих условий следует, что в сумме (2.6.1) можно считать *произвольными* все dN_i, кроме двух (например, dN_1 и dN_2). Применим метод множителей Лагранжа: умножая уравнение (3) на β, а уравнение (4) на α и складывая эти уравнения с (2.6.1), получим

$$\sum_{i=1}^{m}(\ln N_i + \alpha + \beta E_i)\, dN_i = 0.$$

Выберем множители Лагранжа α и β так, чтобы обратились в нуль коэффициенты при dN_1 и dN_2. Тогда ввиду произвольности всех остальных dN_i коэффициенты при них должны обратиться в нуль: $\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$ или $N_i = \exp(-\alpha - \beta E_i)$. Обозначим $\beta = 1/kT$, $\alpha = -\ln A$. Это приводит к распределению

$$N_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

называемому *распределением Гиббса*. Широко используется также название «каноническое распределение». Оно открыто Дж. Гиббсом в 1901 г.

Константа A определяется из условия нормировки:

$$\sum_{i=1}^{m} N_i = N \quad \Rightarrow \quad A = N \left(\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right)^{-1} .$$

Распределение Гиббса получено в предположении о слабом взаимодействии частиц (подсистем). Это означает, что энергия взаимодействия подсистем должна быть мала по сравнению с их собственной энергией.

Может оказаться так, что одним и тем же значением энергии подсистема обладает в различных состояниях. В этом случае говорят о явлении *вырождения*. Число состояний, обладающих одним и тем же значением энергии, называется *кратностью вырождения*. Обозначая кратность вырождения i-го энергетического уровня символом g_i, запишем соответствующее распределение Гиббса:

$$N_i = A\, g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) .$$

Распределение Гиббса допускает следующую интерпретацию. Выделим в системе какую-либо подсистему. Устройство самой подсистемы при этом не рассматривается: она может представлять собой одну частицу или совокупность нескольких частиц. Тогда в соответствии с эргодической гипотезой распределение Гиббса

$$W_i = A_1 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

дает вероятность того, что данная подсистема имеет энергию E_i. В последней формуле величина A_1 — нормировочная постоянная, определяемая из равенства $\sum_i W_i = 1$, где суммирование производится по всем возможным состояниям подсистемы.

Если подсистема является макроскопической, то распределение Гиббса можно применить и к ней, т. е. к образующим ее частицам, рассматривая эту подсистему (в состоянии с энергией E_i) как самостоятельную систему со своими внутренними степенями свободы. При этом, конечно, ее внутреннее состояние должно быть близким к равновесному.

Выше предполагалось, что энергия частицы (подсистемы) пробегает дискретный набор значений $\{E_i\}$. Если энергия пробегает непрерывный ряд значений, то мы приписываем значение энергии E ячейке в фазовом пространстве частицы объемом $d\Gamma = dpdq$, где dp и dq — соответственно произведения дифференциалов всех импульсов и координат частиц, входящих в подсистему. Число микросостояний в этом объеме равно

$$dG = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}},$$

где $3s$ — число степеней свободы рассматриваемой подсистемы (фактически s — это число частиц в подсистеме). В этих условиях распределение Гиббса записывается в виде

$$dW = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}}.$$

Нормировочная константа A определяется из условия

$$\int dW = 1 \quad \text{или} \quad A = \left(\int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}}\right)^{-1}.$$

По своему смыслу распределения Больцмана и Максвелла есть частные случаи распределения Гиббса. Но из вывода первых следует, что введенная формально в распределении Гиббса величина T совпадает с термодинамической температурой.

2.7. Статистическая сумма

2.7.1. Определение статистической суммы. Перепишем распределение Гиббса в следующей форме:

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Из условия нормировки $\sum_i W_i = 1$ находим выражение для Z:

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

где суммирование проводится по всем ячейкам. Величина Z называется *статистической суммой*.

Если уровни энергии имеют кратность вырождения g_i, то для статистической суммы получается следующее выражение:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

где суммирование производится по различным значениям энергии.

Если спектр значений энергии непрерывный и невырожденный, то статистическая сумма определяется соотношениями

$$dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}},$$

где

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}}.$$

В данном случае для величины Z используется также название *«статистический интеграл»*.

2.7.2. Статистическая сумма и средние величины. Зная статистическую сумму, легко находить средние значения некоторых величин. Введя обозначение $\beta = 1/kT$ и учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = -kT^2\frac{\partial}{\partial T},$$

запишем среднее значение энергии подсистемы:

$$\overline{E} = \sum_i E_i W_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)} = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}.$$

Возвращаясь к переменной T, получим

$$\overline{E} = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Аналогично вычисляется средний квадрат энергии:

$$\overline{E^2} = \sum_i E_i^2 W_i = \frac{\sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}.$$

Найдем теперь дисперсию энергии:

$$\overline{(E-\overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right) = -\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}.$$

Переходя здесь к дифференцированию по температуре, получим

$$\overline{(E-\overline{E})^2} = kT^2\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}.$$

2.7.3. Статистическая сумма для распределений Больцмана и Максвелла. Запишем распределение Больцмана в следующем виде:

$$dN = \frac{N_0}{Z_Б}\exp\left(-\frac{u(\mathbf{r})}{kT}\right)dV,$$

где $Z_Б$ — величина, пропорциональная обычной статистической сумме:

$$Z_Б = \int \exp\left(-\frac{u(\mathbf{r})}{kT}\right)dV.$$

Аналогичным образом вводится «усеченная» статистическая сумма $Z_{\text{М}}$ для распределения Максвелла:

$$dn_{\mathbf{v}} = \frac{n}{Z_{\text{М}}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}}(\mathbf{v})}{kT}\right) d^3v, \quad \varepsilon(\mathbf{v}) = \frac{mv^2}{2};$$

$$Z_{\text{М}} = \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}}(\mathbf{v})}{kT}\right) d^3v = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}.$$

Наконец, для распределения Максвелла–Больцмана статистическая сумма равна произведению $Z_{\text{М}}$ и $Z_{\text{Б}}$:

$$Z = \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}}(\mathbf{v}) + u(\mathbf{r})}{kT}\right) dV d^3v = Z_{\text{М}} Z_{\text{Б}}.$$

Используя эти выражения, легко вычислять средние значения энергии и некоторых других величин для отдельных частиц.

Пример 1. Требуется найти среднее значение потенциальной энергии молекулы газа, находящегося в однородном поле тяжести $u(\mathbf{r}) = mgz$.

Запишем распределение Больцмана:

$$dN = \frac{N_0}{Z_{\text{Б}}} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz.$$

Здесь предполагается, что система однородна в направлении, перпендикулярном оси z. Найдем статистическую сумму:

$$Z_{\text{Б}} = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = \frac{kT}{mg}.$$

Отсюда среднее значение потенциальной энергии молекулы равно

$$\bar{\varepsilon}_{\text{пот}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{Б}}}{\partial T} = kT.$$

Пример 2. Найдем среднее значение кинетической энергии молекулы в максвелловском газе. Используя статистическую сумму $Z_{\text{М}} = (2\pi kT/m)^{3/2}$ для распределения Максвелла, находим

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кин}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{М}}}{\partial T} = \frac{3}{2} kT.$$

Это выражение было получено ранее иным способом.

2.8. Энтропия

2.8.1. Энтропия и статистический вес. В статистической физике энтропия системы определяется *формулой Больцмана*:

$$S = k \ln G.$$

Это определение можно переписать в виде

$$G = \exp(S/k).$$

Иначе говоря, чем больше энтропия, тем больше статистический вес состояния.

2.8.2. Аддитивность энтропии. Разобьем систему на две подсистемы. Статистические веса подсистем обозначим соответственно G_1 и G_2. Если подсистемы слабо взаимодействуют друг с другом, то почти независимо меняются и их микросостояния. Поэтому статистический вес всей системы равен произведению чисел способов, которыми могут быть осуществлены состояния каждой из подсистем: $G = G_1 G_2$. Но это означает, что

$$S = k \ln G = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

Таким образом, энтропия системы равна сумме энтропий ее частей (свойство *аддитивности энтропии*). В частности, если система состоит из N одинаковых макроскопических тел, то энтропия одного тела равна $S_1 = S/N$, где S — энтропия всей системы.

Последнее утверждение можно получить и непосредственно, исходя из выражения для статистического веса $G = N!/(N_1!N_2!\ldots N_m!)$:

$$S = k \ln G = -kN \sum_{i=1}^{m} \frac{N_i}{N} \ln\left(\frac{N_i}{N}\right) = -kN \sum_{i=1}^{m} W_i \ln W_i = NS_1.$$

где

$$S_1 = -k \sum_{i=1}^{m} W_i \ln W_i = -k\overline{\ln W_i}.$$

Полученная формула позволяет вычислять энтропию отдельных тел, входящих в систему.

Пример. Кристалл Ar^{37} состоит из атомов, ядра которых обладают спином $s = 3/2$ (в единицах постоянной Планка). Найдем энтропию этого вещества при низких температурах.

Число возможных ориентаций спина равно $2s + 1 = 4$. При температуре, близкой к абсолютному нулю, но все-таки отличной от нуля, все эти ориентации равновероятны. Если N — полное число атомов, то в каждом состоянии имеется $N/(2s + 1) = N/4$ атомов. Статистический вес макросостояния равен

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!N_4!} = \frac{N!}{((N/4)!)^4}.$$

Соответственно энтропия равна

$$S = k \ln G = kN \ln N - 4k \frac{N}{4} \ln \left(\frac{N}{4}\right) = 2kN \ln 2.$$

В частности, для одного моля вещества ($N = N_A$) это дает $S = 2R \ln 2$.

2.8.3. Закон возрастания энтропии. Среди всех направлений эволюции системы предпочтительным является то, при котором вероятность конечного состояния оказывается наибольшей. Это означает, что

1) с наибольшей вероятностью энтропия замкнутой системы растет (не убывает): $dS/dt \geqslant 0$;

2) в состоянии термодинамического равновесия энтропия максимальна: $S = S_{\max}$, $dS/dt = 0$.

Следует иметь в виду, что эти утверждения носят не абсолютный характер: с некоторой вероятностью энтропия замкнутой системы может и убывать. Более того, если в какой-то момент энтропия достигает максимального значения, то почти наверняка в следующий момент она уменьшится. Таким образом, энтропия системы, находящейся с макроскопической точки зрения в состоянии термодинамического равновесия, совершает небольшие колебания.

2.9. Статистическая температура

Пусть подсистема, имеющая энергию E, находится в состоянии, близком к равновесному. Энтропия подсистемы максимальна и имеет определенное значение, которое мы обозначим S. Если энергия подсистемы изменится, то изменится и ее энтропия, так что имеет место связь $S = S(E)$.

Статистическая температура T подсистемы определяется следующим соотношением:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}.$$

Здесь предполагается, что при изменении энергии подсистемы ее объем остается неизменным.

Так определенная температура совпадает с термодинамической. Чтобы убедиться в этом, учтем, что в распределение Гиббса входит именно термодинамическая температура. Найдем связь приращений энтропии и энергии. Используя выражение для статистического веса

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_m!},$$

формулу Стирлинга $N! \simeq (N/e)^N$ и условие $\sum_{i=1}^{m} dN_i = 0$, получаем

$$S = k \ln G \simeq k \left(N \ln N - \sum_{i=1}^{m} N_i \ln N_i \right);$$

$$d \ln G = - \sum_{i=1}^{m} dN_i \ln N_i.$$

Подставляя сюда выражение для N_i из распределения Гиббса, находим

$$dS = -k \sum_{i=1}^{m} dN_i \ln N_i = -k \sum_{i=1}^{m} dN_i \left(\ln \frac{N_0}{Z} - \frac{E_i}{kT} \right) = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{m} E_i \, dN_i.$$

Имея в виду, что при изменении равновесных значений N_i на dN_i энергия системы меняется на величину

$$dE = \sum_{i=1}^{m} E_i \, dN_i,$$

приходим к формуле $dS = dE/T$, эквивалентной той, которая определяет статистическую температуру, но содержащей температуру термодинамическую. Это показывает эквивалентность обоих типов температуры и одновременно определяет смысл этой величины.

В приведенных вычислениях объем системы предполагался неизменным. Поэтому изменение энергии dE совпадает с количеством теплоты, полученным системой в ходе некоторого равновесного процесса. Соответственно и приращение энтропии определяется той же формулой, что и в термодинамике. Это означает, что энтропии, введенные в статистической физике и в термодинамике, совпадают.

Пример. Рассмотрим систему, состоящую из N невзаимодействующих частиц, каждая из которых может находиться в состояниях с энергиями $(-\varepsilon_0, +\varepsilon_0)$ (так называемая двухуровневая система). Пусть разность между числом частиц N_+ в состоянии с энергией $(+\varepsilon_0)$ и числом частиц N_- в состоянии с энергией $(-\varepsilon_0)$ равна Q, т. е. $Q = N_+ - N_-$. Требуется найти температуру системы.

Прежде всего, находим энергию системы: $E = \varepsilon_0 N_+ - \varepsilon_0 N_- = Q\varepsilon_0$. Далее учтем, что $N_+ = (N + Q)/2$, $N_- = (N - Q)/2$. Соответственно статистический вес равен

$$G = \frac{N!}{N_-! N_+!} = \frac{N!}{((N - Q)/2)!((N + Q)/2)!}.$$

Отсюда находим энтропию:

$$S = k \ln G =$$
$$= k\left(N \ln N - \frac{1}{2}(N-Q)\ln\left(\frac{N-Q}{2}\right) - \frac{1}{2}(N+Q)\ln\left(\frac{N+Q}{2}\right)\right) =$$
$$= -k\frac{1}{2}\left((N-Q)\ln\left(\frac{N-Q}{2N}\right) + (N+Q)\ln\left(\frac{N+Q}{2N}\right)\right).$$

Наконец, на основании определения температуры получаем

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{dS}{dQ} = \frac{1}{2}\frac{k}{\varepsilon_0}\ln\left(\frac{N-Q}{N+Q}\right).$$

Из этой формулы видно, что при $Q < 0$ температура положительна, а при $Q > 0$ температура отрицательна. Это означает, что температура системы положительна при нормальном (равновесном) распределении частиц по энергетическим уровням, когда число частиц убывает с ростом энергии состояния ($N_+ < N_-$). Противоположный случай ($N_+ > N_-$) отвечает неравновесному, возбужденному состоянию, которому условно можно приписать отрицательную температуру.

2.10. Энтропия и второе начало термодинамики

Рассмотрим два тела, находящиеся в тепловом контакте и образующие вместе замкнутую систему. Энергия системы сохраняется: $E = E_1 + E_2 = \text{const}$. Если система не находится в состоянии равновесия, то ее энтропия, равная $S = S_1 + S_2$, должна со временем возрастать: $dS/dt > 0$. Это значит, что

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt} = \frac{1}{T_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{1}{T_2}\frac{dE_2}{dt} > 0,$$

где учтено определение температуры тела. Вследствие закона сохранения энергии $dE_2/dt = -dE_1/dt$, так что последнее неравенство принимает вид

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

Если температура тела 1 больше температуры тела 2, $T_1 > T_2$, то из полученного неравенства следует $dE_1/dt < 0$, т. е. первое тело теряет энергию, передавая ее второму телу. Следовательно, тепло переносится от более нагретого тела к более холодному. Этот вывод отражает содержание второго начала термодинамики.

В состоянии равновесия энтропия системы достигает максимума, $dS/dt = 0$, что означает равенство температур контактирующих тел: $T_1 = T_2$.

2.11. Энтропия идеального одноатомного газа

Если газ занимает объем V и имеет энергию E, то максимальный импульс отдельной молекулы есть $p_{\max} = \sqrt{2mE}$. Тогда фазовая траектория будет расположена на поверхности, являющейся сферой радиуса $R = p_{\max}$ в $3N$-мерном импульсном пространстве.

Для нахождения объема фазового пространства, занимаемого фазовой траекторией системы, заметим, что объем, ограничиваемый сферой радиуса R в $3N$-мерном пространстве равен

$$\Omega_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} R^{3N}, \tag{2.11.1}$$

а площадь поверхности этой сферы

$$\Sigma = \left.\frac{d\Omega_{3N}}{dR}\right|_{R=\sqrt{2mE}} = \text{const}\cdot\frac{E^{(3N-1)/2}}{\Gamma(3N/2)}.$$

Если принять «толщину» слоя равной $\delta p = (m/2E)^{1/2}\,\delta E$, то объем фазового пространства, занимаемого системой, составит

$$\Gamma = \frac{1}{N!} V^N \Sigma \delta p \sim \frac{V^N}{N!}\frac{E^{(3N/2)-1}}{\Gamma(3N/2)}\delta E, \quad G = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \tag{2.11.2}$$

Здесь множитель $1/N!$ представляет собой так называемую *поправку Гиббса*, которая учитывает тождественность частиц, т. е. неизменность микросостояния системы при их перестановках между собой.

Имея в виду, что $N \gg 1$, $N! \simeq N^N$, $\Gamma(3N/2) \simeq (3N/2)^{(3N-1)/2}$, с помощью формулы (2.11.2) получаем выражение для энтропии:

$$S = k\ln G = S_0 + kN\ln\left(\frac{V}{N}\right) + k\frac{3N}{2}\ln\left(\frac{E}{N}\right), \tag{2.11.3}$$

где S_0 — аддитивная добавка (пропорциональная числу частиц в системе). Согласно определению температуры имеем

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k\frac{3N}{2}\frac{1}{E} \quad \text{или} \quad E = \frac{3}{2}NkT.$$

Это позволяет переписать выражение для энтропии в виде

$$S = k\ln G = \widetilde{S}_0 + \nu R\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \nu C_V \ln T, \tag{2.11.4}$$

где учтено, что $N = \nu N_A$, $R = kN_A$, ν — число молей вещества, $C_V = 3R/2$ — молярная теплоемкость идеального одноатомного газа при постоянном объеме.

В формуле для фазового объема Γ мы ввели «толщину» слоя (фазовой поверхности) δE, причем $E/N < \delta E < E$. Вместе с тем конкретное ее значение не существенно. Дело в том, что в формулу (2.11.3) для энтропии величина δE входит под знаком логарифма, давая вклад порядка $k\ln(E/N) < \delta S < k\ln E$. Эта поправка в $N \gg 1$ раз меньше удержанных в S слагаемых. Поэтому, не внося существенной ошибки, мы можем использовать для фазового объема и энтропии выражения

$$G = \frac{V^N \Omega_{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}, \qquad S = k\ln G. \tag{2.11.5}$$

Найденное выражение определяет энтропию как аддитивную величину, использование которой в случае системы тождественных частиц не приводит к парадоксу Гиббса.

Поскольку $E \sim T$, то $G \sim V^N T^{3N/2-1}$. Следовательно, энтропия $S = k\ln G$ растет (при $V = \text{const}$) с ростом температуры. Формально это связано с увеличением доступной системе области фазового пространства (площади энергетической поверхности).

Из условия $S = \text{const}$ (или $G = \text{const}$) следует $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ — уравнение адиабаты идеального одноатомного газа ($\gamma = 5/3$).

Для полноты изложения приведем вывод формулы (2.11.1) для объема n-мерного шара. Рассмотрим интеграл

$$I_n = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \ldots \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp(-a(x_1^2 + \ldots + x_n^2))\, d\Omega_n. \tag{2.11.6}$$

С одной стороны, поскольку $d\Omega_n = dx_1 dx_2 \ldots dx_n$, то этот интеграл равен произведению n одинаковых интегралов Пуассона:

$$I_n = \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2)\, dx \right)^n = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{n/2}. \tag{2.11.7}$$

К вычислению этого же интеграла можно подойти с других позиций. Именно, запишем объем n-мерного шара радиуса R в виде $\Omega_n = C_n R^n$. Тогда $d\Omega_n = nC_n R^{n-1}\, dR$. Это позволяет преобразовать интеграл (2.11.6), перейдя в нем к сферическим координатам:

$$I_n = \int\limits_0^{\infty} \exp(-aR^2)\, nC_n R^{n-1}\, dR.$$

Произведя замену переменной $R = \sqrt{y/a}$, $dR = dy/(2\sqrt{ay})$, получим

$$I_n = a^{-n/2} C_n \frac{n}{2} \int\limits_0^\infty e^{-y} y^{n/2-1}\, dy = a^{-n/2} C_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right). \qquad (2.11.8)$$

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция (см. раздел 2.1.2). Сравнивая выражения (2.11.7) и (2.11.8), приходим к искомой формуле для объема n-мерного шара:

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2+1)}, \quad \Omega_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2+1)} R^n.$$

2.12. Статистическая сумма и свободная энергия

Найдем связь между статистической суммой и свободной энергией тела. В соответствии с распределением Гиббса

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

и выражением для энтропии отдельного тела имеем

$$S = -k \sum_{i=1}^{m} W_i \ln W_i = k \sum_{i=1}^{m} \left(\ln Z + \frac{E_i}{kT}\right) W_i = k \ln Z + \frac{E}{T}.$$

Здесь E — внутренняя энергия рассматриваемого тела, $E = \sum_{i=1}^{m} E_i W_i$. Таким образом, находим

$$F = -kT \ln Z = E - TS,$$

что соответствует термодинамическому определению свободной энергии.

Выражая статистическую сумму через свободную энергию:

$$Z = \exp\left(-\frac{F}{kT}\right),$$

перепишем распределение Гиббса в виде

$$W_i = \frac{N_i}{N} = \exp\left(\frac{F - E_i}{kT}\right).$$

Полученная связь между статистическими (статистическая сумма) и термодинамическими (свободная энергия) характеристиками системы является основой для многих термодинамических приложений распределения Гиббса.

Пример 1. Пользуясь распределением Максвелла, получим уравнение состояния идеального одноатомного газа.

Найдем сначала статистическую сумму газа. При вычислении статистической суммы должны учитываться только физически различные состояния. Состояния же, получающиеся путем перестановки одинаковых частиц, физически эквивалентны. Поэтому, для того чтобы исключить повторяющиеся слагаемыс из рассмотрения, нужно разделить статистическую сумму, полученную без учета этого обстоятельства, на число возможных перестановок атомов $N!$. Это эквивалентно упомянутой выше поправке Гиббса. Таким образом, находим

$$Z = \frac{1}{N!}\int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\frac{d^{3N}v\,d^{N}V}{(2\pi\hbar)^{3N}} = Z_1^N, \quad E = \sum_{i=1}^{N}\frac{mv_i^2}{2};$$

$$Z_1 = \frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N}\int \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)d^3v = \frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}.$$

Здесь Z_1 имеет смысл статистической суммы одного атома. Использована формула Стирлинга $N! \simeq (N/e)^N$. Теперь можно найти свободную энергию всего газа:

$$F = -kT\ln Z = -NKT\ln Z_1 = -\frac{1}{2}NkT\ln(AV^2T^3),$$

где

$$A = \left(\frac{e}{N}\right)^2\left(\frac{k}{2\pi m\hbar^2}\right)^3.$$

Пользуясь тождеством $P = -(\partial F/\partial V)_T$, находим давление газа:

$$P = \frac{NkT}{V}.$$

Последнее соотношение представляет собой обычное уравнение состояния идеального газа.

Пример 2. Найдем энтропию и внутреннюю энергию системы, состоящей из N атомов, каждый из которых может находиться в одном из двух энергетических состояний: с энергией $\varepsilon_1 = 0$ или энергией $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Температура системы T.

Статистическая сумма для одного атома равна

$$Z_1 = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Статистическая сумма для N невзаимодействующих атомов равна $Z = Z_1^N$ (аналогично тому, как это имело место в предыдущем примере). Поэтому свободная энергия оказывается равной

$$F = -NkT\ln Z_1 = -NkT\ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right),$$

а выражения для энтропии и внутренней энергии находятся на основании термодинамических тождеств:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{F}{T} + \frac{\varepsilon}{kT}\frac{Nk}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)+1},$$

$$U = F + TS = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)+1}.$$

2.13. Третье начало термодинамики (теорема Нернста)

Третье начало — это фундаментальное положение термодинамики, не связанное с первыми двумя началами и включающее следующие два утверждения:

1) при приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к конечному предельному значению $S^{(0)}$;

2) все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.

Последнее утверждение означает, что константу $S^{(0)}$ можно положить равной нулю и считать, что $S \to 0$ при $T \to 0$.

Пусть $V = \text{const}$. Поскольку

$$S(T) - S_V^{(0)} = \int_0^T \frac{C_V\,dT}{T},$$

то для сходимости (конечности) интеграла необходимо, чтобы $C_V \to 0$ при $T \to 0$.

В случае изобарического процесса ($P = \text{const}$)

$$S(T) - S_P^{(0)} = \int_0^T \frac{C_p\,dT}{T}.$$

Поэтому необходимо, чтобы $C_P \to 0$ при $T \to 0$. Независимость константы $S^{(0)}$ от выбора процесса означает, что $S_V^{(0)} = S_P^{(0)}$.

Поскольку $(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T$, а $S \to 0$ при $T \to 0$, то и $(\partial V/\partial T)_P \to 0$ при $T \to 0$.

Аналогично $(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T \to 0$ при $T \to 0$.

Во многих случаях $S = aT^n$ при $T \to 0$. По тому же закону обращаются в нуль производные $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial P/\partial T)_V$ и теплоемкости C_P, C_V. Имея в виду формулу

$$C_P - C_V = -T\frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T},$$

заключаем, что при $T \to 0$ окажется $(C_P - C_V) \sim T^{2n+1}$(сжимаемость $(\partial V/\partial P)_T$ остается, вообще говоря, конечной). Таким образом,

$$\frac{C_P - C_V}{C_P} \sim T^{n+1} \to 0.$$

Согласно модели Дебая при низких температурах теплоемкость твердого тела $C_P \simeq C_V \sim T^3$.

Третье начало термодинамики было экспериментально установлено В. Нернстом в 1906 г. Оно справедливо для всех чистых кристаллических веществ и квантовых жидкостей и газов.

С точки зрения статистической физики возможность положить $S = 0$ при $T = 0$ связана с тем, что в ряде случаев основное состояние является вполне определенным, реализуемым единственным микросостоянием. Поэтому $G = 1$ и $S = k \ln G = 0$. Это, однако, не всегда верно, поскольку даже при $T = 0$ состояние системы может оказаться вырожденным, реализуемым несколькими нетождественными микросостояниями.

2.14. Парадоксы статистической физики и проблема обоснования термодинамики

Как известно, исходным положением термодинамики является общее (или основное) начало: предоставленная самой себе изолированная макроскопическая система приходит в состояние термодинамического равновесия, в котором все крупномасштабные движения прекратились, скорости прямых и обратных реакций сравнялись, давление и температура во всех частях системы приняли одинаковые значения.

Сказанное есть прямое обобщение всего человеческого опыта, в том числе и в первую очередь — повседневного опыта. Оно выделяет прямое направление течения времени (от прошлого к будущему). Какие бы начальные условия мы ни задали, изолированная система, в конце концов, придет к одному и тому же конечному состоянию — состоянию термодинамического равновесия, в котором имеет место локальный хаос (приводящий, например, в случае идеального газа к установлению распределения Максвелла).

Вместе с тем, совокупность частиц может быть полностью описана уравнениями механики*. Эти уравнения, как хорошо известно, обратимы во времени. Последнее означает, что при одновременной смене знака скоростей всех частиц система начнет движение в обратную сторону по той траектории, по которой она пришла в данное состояние непосредственно перед сменой знака скоростей.

Таким образом, возникает противоречие между эмпирически установленным началом термодинамики и законами механики, имеющими столь

*Мы ограничиваемся случаем классической (не квантовой) механики.

же надежные опытные основания. Первое утверждает, что система всегда и из любых начальных условий стремится к состоянию термодинамического равновесия, второе же говорит, что всегда можно указать начальные условия, стартуя из которых система удаляется от состояния равновесия (в действительности таких начальных условий бесконечно много).

Рассмотрим два парадокса статистической физики.

Парадокс Цермело (парадокс возвращаемости). Если система консервативна и осуществляет финитное движение, то любое ее состояние должно через некоторое достаточно большое время повторяться с любой требуемой точностью (не совпадая с ним полностью). Другими словами, имеет место свойство возвращаемости системы (теорема Пуанкаре). Таким образом, система совершает почти циклическое движение (циклы Пуанкаре), хотя это и не означает строгой периодичности движения во времени. Значения энтропии в начале и по завершении цикла почти совпадают, что противоречит утверждению о монотонном возрастании энтропии в процессе эволюции изолированной системы.

Парадокс Лошмидта (парадокс обратимости). Уравнения механики обратимы во времени. Если имеется последовательность состояний системы $Z_1, Z_2, \ldots, Z_n$, то в силу обратимости движения с тем же правом существует и обратная последовательность $Z_n, Z_{n-1}, \ldots, Z_1$. Если в первой последовательности энтропия растет, то во второй она убывает, что также противоречит закону возрастания энтропии.

Сам Больцман в ответ на замечание Цермело, что система должна вернуться в исходное состояние, сказал: «Долго же Вам придется ждать». Комментируя же замечания Лошмидта, что все частицы можно повернуть в обратную сторону и получить не возрастание, а убывание энтропии, он заявил: «Попробуйте повернуть».

Правота Цермело и Лошмидта очевидна, поскольку она базируется на фундаментальных принципах механики. Правота же Больцмана требует более тонкого обоснования.

Во-первых, времена возврата, т. е. длительности циклов Пуанкаре можно оценить с помощью следующей простой модели.

Рассмотрим сосуд объемом V (с характерным линейным размером $L \sim V^{1/3}$). Пусть в этом сосуде находится газ из N одинаковых частиц, движущихся хаотически со средней скоростью v. Столкновениями между частицами пренебрежем (идеальный газ). Пусть в некоторый начальный момент времени все частицы собрались в одной половине сосуда. Поскольку все частицы газа движутся независимо, вероятность такого события равна

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

Характерное время пролета частиц из одной половины сосуда в другую есть $\tau \sim L/v$. За время $T \gg \tau$ происходит T/τ событий перелета частиц из одной половины сосуда в другую. В ходе этих перемещений реализу-

ются различные распределения частиц между половинами сосуда. Если частицы различимы, то каждое из таких распределений имеет одну и ту же вероятность, равную P. Любое из них, в том числе и интересующее нас начальное распределение (все частицы находятся в одной половине сосуда), реализуется, по крайней мере, один раз с большой вероятностью за время T при условии

$$P\frac{T}{\tau} \sim 1.$$

Отсюда вытекает, что

$$T \sim \frac{\tau}{P} = \tau \cdot 2^N.$$

Эта оценка и дает характерный масштаб длительности цикла Пуанкаре. Пусть $L = 10$ см, $v = 3 \cdot 10^4$ см/с (характерная тепловая скорость при нормальных условиях). Тогда $\tau \sim 3 \cdot 10^{-4}$ с. Следовательно, при $N = 10$ имеем $T \sim 0{,}3$ с, а уже при $N = 70$ получаем $T \sim 10^{10}$ лет, что совпадает с оценкой времени существования нашей Вселенной. Заметим, что при глубоком вакууме, достигаемом в технологических установках ($\sim 10^{-10}$ атм), число частиц в нашем объеме составляет $N \sim 3 \cdot 10^{12}$. В этом случае время Пуанкаре чудовищно велико, $T \sim 10^{10^{12}}$ лет.

Таким образом, если для систем с небольшим числом частиц возвраты к уже пройденным реализациям вполне вероятны, то в случае систем с большим числом частиц эволюция практически необратима. Сказанное дает решение парадокса Цермело.

Во-вторых, в ситуации, описываемой в парадоксе Лошмидта, чтобы повернуть движение вспять, мы должны в одно и то же мгновение поставить перед каждой из частиц идеально отражающее зеркало. При этом каждое из зеркал должно быть выставлено абсолютно точно перпендикулярно скорости каждой из частиц системы. Употребленные здесь слова «в одно то же мгновение» и «точно» принципиально важны. Дело в следующем.

В теории нелинейных динамических систем доказывается, что система многих взаимодействующих частиц очень часто обладает стохастическим поведением. Это значит, что хотя эволюция такой системы описывается уравнениями Ньютона и однозначно определяется начальными условиями (т. е. строго детерминирована), движение, тем не менее, обладает целым рядом признаков случайного процесса. Такое поведение называют «динамическим хаосом».

Наличие стохастичности приводит к тому, что фазовые траектории с близкими начальными условиями с течением времени быстро расходятся. Следовательно, малейшая неточность при попытке обращения движения может привести к тому, что полученная таким образом траектория будет неограниченно удаляться от желаемого направления, и вместо возвращения к начальному состоянию фазовая точка окажется от него очень далеко. Сказанное дает решение парадокса Лошмидта.

Осталось пояснить, почему в ходе строго детерминированного движения системы многих частиц в ней устанавливается статистическое распределение (распределение Гиббса), характерное для систем, в которых протекают случайные процессы.

Дело в том, что состояние, которое мы называем термодинамически равновесным, в действительности является наиболее вероятным в том смысле, что оно занимает наибольшую часть объема в доступной системе области фазового пространства. Именно в этой области фазовая точка системы проводит наибольшую часть времени. Вследствие сильного запутывания фазовой траектории динамический хаос в этой области фазового пространства выступает как настоящий хаос, случайный процесс. Это и приводит (с точностью до маловероятных флуктуаций) к установлению распределения Гиббса.

Глава 3

ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

3.1. Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы

Если макроскопическая система подчиняется законам классической механики, то на каждое слагаемое в энергии, квадратично зависящее от координат или скоростей молекул (подсистем), приходится энергия $kT/2$ и теплоемкость $k/2$. Проиллюстрируем это утверждение на некоторых примерах.

3.1.1. Средняя поступательная энергия молекулы. Кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна $\overline{\varepsilon}_{\text{пост}} = 3kT/2$. Соответствующая этой энергии теплоемкость газа в расчете на одну молекулу равна

$$C = \frac{d\,\overline{\varepsilon}_{\text{пост}}}{dT} = \frac{3}{2}k.$$

Молярная же теплоемкость одноатомного газа должна составлять

$$C_V = \frac{3}{2}R. \tag{3.1.1}$$

Поскольку поступательному движению отвечают 3 степени свободы молекулы, то на одну степень свободы приходится энергия $\overline{\varepsilon} = kT/2$ и теплоемкость $C = k/2$. Предполагается, что объем системы не меняется, так что речь идет о теплоемкости при постоянном объеме.

3.1.2. Средняя вращательная энергия молекулы. Рассматривая молекулу как твердое тело с главными моментами инерции (I_1, I_2, I_3), запишем энергию вращения:

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{I_1\omega_1^2}{2} + \frac{I_2\omega_2^2}{2} + \frac{I_3\omega_3^2}{2}.$$

Согласно распределению Гиббса

$$dW = A\exp\left(-\frac{I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2}{2kT}\right)d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3.$$

Отсюда

$$\overline{\omega_1^2} = \frac{kT}{I_1}, \quad \overline{\omega_2^2} = \frac{kT}{I_2}, \quad \overline{\omega_3^2} = \frac{kT}{I_3},$$

так что $\overline{\varepsilon}_{\text{вр}} = 3kT/2$.

Таким образом, на каждую вращательную степень свободы молекулы приходится энергия $kT/2$. Если молекула линейная и, в частности, двухатомная, то $I_1 = I_2 = I$, $I_3 = 0$. При этом окажется

$$\overline{\varepsilon}_{\text{вр}} = \overline{\varepsilon}_{\text{вр}}^{(1)} + \overline{\varepsilon}_{\text{вр}}^{(2)} = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT.$$

3.1.3. Колебательная энергия двухатомной молекулы. Двухатомную молекулу можно рассматривать как осциллятор с частотой $\omega = \sqrt{\varkappa/\mu}$, где $\varkappa$ — эффективная жесткость связи атомов, μ — приведенная масса атомов. Пусть r — расстояние между атомами, а r_0 — расстояние в состоянии равновесия. Обозначим $x = r - r_0$. Тогда внутренняя (колебательная) энергия молекулы записывается в виде

$$\varepsilon = \frac{\mu v_{\text{отн}}^2}{2} + \frac{\mu \omega^2 x^2}{2}.$$

Первое слагаемое описывает кинетическую энергию относительного движения атомов, а второе — потенциальную энергию их взаимодействия между собой. Средняя энергия молекулы равна

$$\overline{\varepsilon}_{\text{кол}} = \frac{\int \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\Gamma} = \frac{\int \varepsilon \exp(-\beta\varepsilon)\, d\Gamma}{\int \exp(-\beta\varepsilon) d\Gamma} = -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial \beta},$$

где элемент объема фазового пространства равен $d\Gamma = dv_{\text{отн}} dx$, введено обозначение $\beta = 1/kT$, а статистическая сумма определена выражением

$$\widetilde{Z} = \int \exp(-\beta\varepsilon)\, dv_{\text{отн}} dx.$$

Вычисление величины $\widetilde{Z}$ выполняется обычными методами:

$$\widetilde{Z} = \int \exp\left(-\frac{\beta\mu v_{\text{отн}}^2}{2} - \frac{\beta\mu\omega^2 x^2}{2}\right) dv_{\text{отн}} dx = \widetilde{Z}_{\text{кин}} \widetilde{Z}_{\text{пот}},$$

где статистические суммы для кинетической и потенциальной энергий осциллятора равны соответственно

$$\widetilde{Z}_{\text{кин}} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\mu v_{\text{отн}}^2}{2}\right) dv_{\text{отн}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\mu}},$$

$$\widetilde{Z}_{\text{пот}} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\mu\omega^2 x^2}{2}\right) dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\mu\omega^2}}.$$

Отсюда для средней энергии молекулы находим

$$\overline{\varepsilon}_{\text{кол}} = -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}_{\text{кин}}}{\partial\beta} - \frac{\partial \ln \widetilde{Z}_{\text{пот}}}{\partial\beta} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT.$$

Таким образом, на одну колебательную степень свободы приходится энергия kT причем на кинетическую и на потенциальную энергии — поровну, по $kT/2$.

Заметим, что среднеквадратичные относительная скорость и смещение атомов в молекуле равны $\overline{v^2}_{\text{отн}} = kT/\mu$, $\overline{x^2} = kT/\varkappa$.

Полная энергия двухатомной молекулы составит

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{\text{пост}} + \overline{\varepsilon}_{\text{вр}} + \overline{\varepsilon}_{\text{кол}} = \frac{3}{2}kT + 2\cdot\frac{1}{2}kT + kT = \frac{7}{2}kT.$$

Молярная же теплоемкость газа таких молекул окажется равной

$$C_V = \frac{7}{2}R. \tag{3.1.2}$$

3.1.4. Многоатомная молекула. N-атомная молекула имеет всего $3N$ степеней свободы. Из них:

3 поступательные степени свободы молекулы как целого тела;

3 вращательные степени свободы молекулы как целого тела (для линейных молекул — 2);

оставшиеся $3N - 6$ степеней свободы связаны с изменением расстояний между атомами и представляют собой колебательные степени свободы (для линейных молекул таких степеней свободы $3N - 5$).

Рассмотрим частный случай трехатомных молекул ($N = 3$).

1) Линейные молекулы типа CO_2 (см. рис. 3.1.1*а*):

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{\text{пост}} + \overline{\varepsilon}_{\text{вр}} + \overline{\varepsilon}_{\text{кол}} = 3\cdot\frac{1}{2}kT + 2\cdot\frac{1}{2}kT + (3\cdot 3 - 5)kT = \frac{13}{2}kT.$$

Молярная теплоемкость газа таких молекул равна

$$C_V = \frac{13}{2}R. \tag{3.1.3}$$

2) Нелинейные молекулы типа SO_2, H_2O (см. рис. 3.1.1*б*):

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{\text{пост}} + \overline{\varepsilon}_{\text{вр}} + \overline{\varepsilon}_{\text{кол}} = 3\cdot\frac{1}{2}kT + 3\cdot\frac{1}{2}kT + (3\cdot 3 - 6)kT = 6\,kT.$$

Молярная теплоемкость газа

$$C_V = 6R. \tag{3.1.4}$$

В действительности формулы (3.1.1) — (3.1.4) не всегда правильно передают экспериментально измеренные значения теплоемкостей. Если в случае одноатомных газов расхождение теории и эксперимента относительно невелико, то уже в случае двух- и многоатомных газов отличие часто оказывается значительным. Прежде всего, при не слишком высоких температурах (т. е. при температурах порядка комнатной) колебательное движение, как правило, не «включается», так что его вклад не должен учитываться. Другими словами, при таких температурах молекулы следует считать твердыми частицами без внутренних степеней свободы, причем

Рис. 3.1.1. Трехатомные молекулы: *а* — линейные молекулы, *б* — нелинейные молекулы

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{пост}} + \bar{\varepsilon}_{\text{вр}}, \quad C_V = (C_V)_{\text{пост}} + (C_V)_{\text{вр}}.$$

Это приводит к следующим значениям молярной теплоемкости и показателя адиабаты:

$C_V = \frac{3}{2}R, \ \gamma = \frac{5}{3} = 1{,}67$ — для одноатомного газа;

$C_V = \frac{5}{2}R, \ \gamma = \frac{7}{5} = 1{,}4$ — для газа из двухатомных молекул;

$C_V = \frac{5}{2}R, \ \gamma = \frac{7}{5} = 1{,}4$ — для газа многоатомных линейных молекул;

$C_V = 3R, \ \gamma = \frac{4}{3} = 1{,}33$ — для газа многоатомных нелинейных молекул.

Однако даже эти значения часто заметно отличаются от значений, найденных экспериментально. Например, у водорода (H_2) показатель адиабаты при комнатной температуре ($T = 298$ К) составляет $\gamma = 1{,}41$, а у хлора (Cl_2) $\gamma = 1{,}36$ — вместо теоретического $\gamma = 1{,}4$. В случае многоатомных молекул расхождение еще больше. Например, газ из нелинейных молекул SO_2 имеет $\gamma = 1{,}26$ вместо $\gamma = 1{,}33$, а в случае углекислого газа (CO_2) с линейными молекулами оказалось $\gamma = 1{,}29$ вместо значения $\gamma = 1{,}4$, предсказываемого классической теорией.

3.1.5. Средняя потенциальная энергия при ангармоническом взаимодействии атомов в молекуле. Квадратичная зависимость потенциальной энергии молекулы от смещения атомов $u = \varkappa x^2/2$ имеет место только при малых отклонениях атомов от положения равновесия. При больших смещениях эта зависимость может оказаться существенно иной. Иногда ее можно аппроксимировать степенной зависимостью вида

$$u = a\,|x|^n.$$

Найдем среднее значение такой потенциальной энергии. Исходим из выражения для статистической суммы

$$\widetilde{Z}_{\text{пот}} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta u(x)\right) dx = 2\int\limits_{0}^{\infty} \exp\left(-\beta a x^n\right) dx =$$

$$= \frac{2}{n}(\beta a)^{-\frac{1}{n}} \int\limits_{0}^{\infty} e^{-y} y^{\frac{1}{n}-1}\, dy = \frac{2}{n}\,(\beta a)^{-\frac{1}{n}}\Gamma\left(\frac{1}{n}\right).$$

Здесь $\Gamma(z)$ — гамма-функция (см. раздел 2.1.2). Кроме того, использовано обычное обозначение $\beta = 1/kT$, а при вычислении интеграла произведена замена переменной $\beta a x^n = y$. Зная статистическую сумму, находим среднее значение потенциальной энергии:

$$\overline{u} = -\frac{\partial \ln \widetilde{Z}_{\text{пот}}}{\partial \beta} = \frac{1}{n\beta} = \frac{1}{n}\,kT.$$

Таким образом, чем больше показатель степени n, тем меньше величина $\overline{u}$. Дело в том, что с ростом n потенциальная энергия быстрее растет при увеличении смещения x атомов. Поэтому большие значения x и, следовательно, $u(x)$ оказываются менее вероятными, чем при малых значениях n.

3.1.6. Макроскопическое тело. Макроскопическое тело, находящееся в равновесии со средой, также имеет собственные степени свободы. Каждой из этих степеней свободы также будет отвечать энергия $kT/2$. Проиллюстрируем сказанное на двух примерах.

Пример 1. Рассмотрим систему «газ — поршень», находящуюся в тепловом равновесии (см. рис. 3.1.2). Найдем среднюю кинетическую энергию поршня. Обозначим его массу M. Будем считать, что поршень в среднем находится в положении равновесия. Поршень может двигаться только вдоль оси x.

Рис. 3.1.2. Поршень массы M, контактирующий с газом, имеющим температуру T, и находящийся в состоянии равновесия

Для нахождения его средней энергии учтем, что поршень как целое — это подсистема с одной поступательной степенью свободы. Кинетическая энергия поршня равна $E_{\text{п}} = p_{\text{п}}^2/(2M)$, а соответствующий элемент фазового объема можно записать как $d\Gamma_{\text{п}} = dp_{\text{п}}$. Тогда в соответствии с распределением Гиббса

$$\overline{E}_{\text{п}} = \frac{\int E_{\text{п}} \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}}{kT}\right) d\Gamma_{\text{п}}}{\int \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}}{kT}\right) d\Gamma_{\text{п}}} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{\text{п}}^2}{2M} \exp\left(-\frac{p_{\text{п}}^2}{2MkT}\right) dp_{\text{п}}}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{\text{п}}^2}{2MkT}\right) dp_{\text{п}}} = \frac{1}{2}\,kT.$$

Этот же результат можно получить, непосредственно рассматривая столкновения молекул газа с поршнем. Считая столкновения абсолютно упругими, запишем законы сохранения импульса и энергии:

$$mv_x + Mu = mv_{1x} + Mu_1,$$

$$\frac{mv_x^2}{2} + \frac{mu^2}{2} = \frac{mv_{1x}^2}{2} + \frac{Mu_1^2}{2}.$$

Здесь u и u_1 — скорости поршня до и после столкновения, v_x и v_{1x} — x-компоненты скорости молекулы до и после соударения. В этих законах сохранения достаточно учесть только x-компоненту скорости молекулы, так как остальные компоненты при упругом ударе не меняются.

Из приведенной системы уравнений находим

$$v_{1x} = \frac{2Mu - (M - m)v_x}{M + m}.$$

В состоянии теплового равновесия $\overline{v_{1x}^2} = \overline{v_x^2}$. Кроме того, в силу статистической независимости случайных величин v_x и u выполняется равенство $\overline{v_x u} = 0$ (поскольку $\overline{v}_x = 0$). Следовательно,

$$\overline{v_{1x}^2} = \frac{4M^2\overline{u^2} + (M - m)^2\overline{v_x^2}}{(M + m)^2} = \overline{v_x^2}.$$

Отсюда вытекает равенство

$$\frac{M\overline{u^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x^2}}{2}.$$

Поскольку средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну поступательную степень свободы молекулы (движение вдоль оси x), равна $m\overline{v_x^2}/2 = kT/2$, то и для средней кинетической энергии поршня находим

$$\frac{M\overline{u^2}}{2} = \frac{1}{2}kT.$$

Пример 2. Покажем, что если поршень (рис. 3.1.2) имеет температуру T, то образующие его молекулы имеют среднюю кинетическую энергию поступательного движения, равную $3kT/2$. Мы предполагаем, что поршень, способный совершать одномерные движения, состоит из одинаковых молекул массы m каждая и находится в равновесии (тепловом и механическом) с окружающей средой, имеющей также температуру T. Поэтому он совершает лишь небольшие колебания относительно своего положения равновесия.

Импульс поршня равен сумме импульсов его молекул:

$$Mu = \sum_i mv_{ix}.$$

Возведя это равенство в квадрат и проведя усреднение, получим

$$\overline{(Mu)^2} = \overline{\left(\sum_i mv_{ix}\right)\left(\sum_i mv_{kx}\right)} = \sum_{i,k} m^2\overline{v_{ix}v_{kx}}.$$

При $i \neq k$ в силу статистической независимости оказывается $\overline{v_{ix}v_{kx}} = \overline{v}_{ix}\overline{v}_{kx} = 0$ (поскольку средняя скорость каждой молекулы равна нулю). Следовательно,

$$\overline{(Mu)^2} = M^2\overline{u^2} = \sum_i m^2\overline{v_x^2} = Nm^2\overline{v_x^2},$$

где N — полное число молекул, образующих поршень. Имея в виду, что масса поршня равна $M = Nm$, находим

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{M\overline{u^2}}{2} = \frac{1}{2}kT.$$

Наконец, если учесть, что $\overline{v_x^2} = \overline{v^2}/3$, то мы придем к известному выражению

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

3.2. Закон Дюлонга–Пти

Твердое тело (кристалл) представляет собой совокупность атомов, находящихся в окрестности своего положения равновесия. Атомы могут совершать колебания в трех направлениях, так что каждый атом обладает в среднем энергией $3kT$. Соответственно на 1 моль вещества приходится энергия $E = 3N_\Lambda kT$ и молярная теплоемкость $C_V = 3N_A k = 3R$. Это соотношение, экспериментально установленное в 1819 г., называется законом Дюлонга–Пти. Оно удовлетворительно выполняется при комнатных температурах для большинства элементов и простых соединений. При низких температурах наблюдаются значительные отклонения от этого закона. Например, у диэлектриков $C \sim T^3$ при $T \to 0$.

3.3. Квантовая теория теплоемкости

В соответствии с законами классической механики на каждую степень свободы молекулы (точнее — на каждое квадратичное по координате или скорости слагаемое в энергии) приходится теплоемкость $R/2$ (в расчете на моль вещества). В частности, для газа, состоящего из двухатомных молекул, теплоемкость складывается из поступательной, вращательной и колебательной частей и равна

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\text{пост.}} + \underbrace{\frac{2}{2}R}_{\text{вращ.}} + \underbrace{\left(\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R\right)}_{\text{кол.}} = \frac{7}{2}R.$$

Это значит, что теплоемкость должна быть постоянной. Вместе с тем, опыт говорит, что теплоемкость зависит от температуры. Качественный вид такой зависимости показан на рис. 3.3.1. Как видно из рисунка, для газа из двухатомных молекул при высоких температурах величина теплоемкости определяется теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы. При понижении температуры «замораживаются» сначала колебательные, а затем и вращательные степени свободы. И при достаточно низких температурах молекула ведет себя как система, обладающая только поступательными степенями свободы. Оказалось, что колебательные степени свободы «замерзают» при температурах $T \sim 10^3 \div 10^4$ К, а вращательные — при температурах $T \sim 10^2$ К.

Рис. 3.3.1. Качественный вид температурной зависимости теплоемкости моля газа, состоящего из двухатомных молекул. Над плато указано, какие подключаются степени свободы

Описанное поведение теплоемкости может быть объяснено только с привлечением представлений квантовой механики.

Рассмотрим предложенную Эйнштейном модель, иллюстрирующую «включение» колебательных степеней свободы по мере роста температуры.

Двухатомную молекулу при не слишком высоких энергиях можно рассматривать как одномерный гармонический осциллятор. Согласно законам квантовой механики энергия гармонического осциллятора с классической частотой ω может принимать только дискретный набор значений

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Чем выше уровень возбуждения осциллятора, тем больше соответствующее квантовое число n. В соответствии с распределением Гиббса вероят-

ность того, что молекула обладает энергией ε_n, равна

$$W_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right).$$

Найдем статистическую сумму. Вводя обычное обозначение $\beta = 1/kT$, получим

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n) = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}.$$

Зная величину Z, можно найти среднюю энергию молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n W_n = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

Соответственно энергия 1 моля рассматриваемых молекул составит $E = N_A\bar{\varepsilon}$, и для молярной теплоемкости получаем выражение

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = R\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(\hbar\omega/2kT)}.$$

Это выражение определяет теплоемкость системы молекул, имеющих одну колебательную степень свободы.

В кристалле каждый атом может рассматриваться как 3-мерный осциллятор, совершающий колебания в окрестности своего положения равновесия. Такой осциллятор обладает тремя колебательными степенями. Поэтому, утроив полученный выше результат, найдем выражение для теплоемкости кристалла:

$$C_V = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(\hbar\omega/2kT)}.$$

Из полученной формулы следует, что при высоких температурах ($kT \gg \hbar\omega$) теплоемкость стремится к постоянному пределу, равному $C_V = 3R$. Это согласуется с установленным ранее законом Дюлонга–Пти.

При низких температурах, как следует из найденной формулы, теплоемкость убывает до нуля при $T \to 0$ по закону

$$C_V = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right).$$

Физической причиной такого поведения теплоемкости является дискретность энергетических уровней осциллятора (см. рис. 3.3.2). При высоких температурах, когда $kT \gg \hbar\omega$ дискретность не проявляется, поскольку в диапазон значений энергии $\sim kT$ попадает много энергетических уровней осциллятора (рис. 3.3.2*а*). Поэтому система ведет себя как классическая. При низких же температурах $kT \ll \hbar\omega$ характерная тепловая энергия мала по сравнению с расстоянием между энергетическими уровнями (рис. 3.3.2*б*). В результате лишь малая доля молекул $\sim \exp(-\hbar\omega/kT)$

Рис. 3.3.2. Система уровней осциллятора и характерный масштаб тепловой энергии при условиях $kT \gg \hbar\omega$ (*а*) и $kT \ll \hbar\omega$ (*б*)

оказывается вовлеченной в колебательное движение. Большая же часть молекул остается в основном (невозбужденном) состоянии. Это и проявляется в убывании теплоемкости по мере уменьшения температуры.

Следует подчеркнуть, что в области низких температур модель Эйнштейна передает поведение теплоемкости лишь качественно. Более корректной является модель Дебая, учитывающая тот факт, что вследствие взаимодействия атомов существуют различные частоты колебаний кристаллической решетки. Согласно этой модели при низких температурах теплоемкость ведет себя по закону $C_V = a\,T^3$, где $a = \text{const}$.

Величину $T_{\text{кол}} = \hbar\omega/k$ называют *характеристической температурой*, определяющей условие возбуждения колебательных степеней свободы: при $T \gg T_{\text{кол}}$ колебательные степени активны, а при $T \ll T_{\text{кол}}$ эти степени свободы «заморожены».

Помимо колебательных степеней свободы система может обладать и вращательными степенями. Согласно квантовой механике ротатор (линейная молекула) имеет серию вращательных уровней, энергия которых дается формулой

$$\varepsilon_{\text{вр}} = Bl(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \ldots$$

Величина l называется вращательным квантовым числом, а константа B называется *вращательной постоянной* и связана с моментом инерции молекулы I соотношением

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}.$$

В соответствии со сказанным выше вращательные степени свободы молекулы возбуждаются, если температура достаточно велика: $T \gg T_{\text{вр}}$,

где характеристическая температура для вращательного движения определяется равенством $T_{\text{вр}} = B/k = \hbar^2/(2kI)$. В противоположном случае ($T \ll T_{\text{вр}}$) колебательные степени свободы остаются «замороженными».

В соответствии со сказанным выше для газов в типичных случаях $T_{\text{вр}} \sim 10^2$ К, $T_{\text{кол}} \sim 10^3 \div 10^4$ К. Для твердого тела характеристическая температура определяет условия возбуждения колебательных степеней свободы и называется *температурой Дебая*, а ее типичные значения составляют $\Theta \sim 10^2 \div 10^3$ К.

Глава 4

ФЛУКТУАЦИИ

4.1. Определения

Флуктуациями называются случайные отклонения физических величин от их средних значений.

Пусть f — некоторая случайная величина, а $\overline{f}$ — ее среднее значение. Тогда флуктуация есть $\triangle f = f - \overline{f}$. Согласно определению $\overline{\triangle f} = 0$. Величина $\sigma = \sqrt{\overline{(\triangle f)^2}}$ называется *среднеквадратичной флуктуацией*. Очевидно, что σ^2 есть не что иное, как дисперсия случайной величины f. Величина

$$\delta_f = \frac{\sqrt{\overline{(\triangle f)^2}}}{\overline{f}}$$

называется *относительной среднеквадратичной флуктуацией*.

Во многих практически важных случаях флуктуации $x \equiv \triangle f$ физических величин имеют гауссово распределение вероятностей:

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx, \quad \overline{x} = 0, \quad \overline{x^2} = \sigma^2.$$

Это можно пояснить следующим способом. Как было установлено ранее, вероятность макросостояния $W \sim \exp(S/k)$. Рассмотрим зависимость энтропии S от какого-либо термодинамического параметра f. В состоянии термодинамического равновесия этот параметр принимает значение $\overline{f}$, а энтропия максимальна. Если в результате флуктуации параметр f отклоняется от своего среднего значения, то соответствующее изменение энтропии можно представить в виде

$$S(f) = S_{\max} - \alpha x^2,$$

где $x = f - \overline{f}$, $\alpha = -\left. S''\right|_{f=\overline{f}}/2$. Подстановка этого разложения в формулу для вероятности приводит к соотношению

$$W \sim \exp(-bx^2),$$

которое представляет собой гауссово распределение.

4.2. Флуктуации числа частиц идеального газа в выделенном объеме

Пусть газ содержит N молекул и занимает объем V. Выделим мысленно объем v. Вероятность попадания молекулы в этот объем равна $p = v/V$, так что среднее число молекул в выделенном объеме равно $\overline{n} = Np$. Вероятность найти n молекул в данном объеме дается биномиальным распределением

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}.$$

Если выделенный объем мал по сравнению с объемом всей системы V и соответственно число молекул в нем мало по сравнению с N, то $p \ll 1$, и мы приходим к распределению Гаусса:

$$w(n)\,dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{n}}} \exp\left(-\frac{(n-\overline{n})^2}{2\overline{n}}\right) dn,$$

где $\overline{n} = Nv/V = pN$ — среднее число молекул в объеме v. Отсюда находим среднеквадратичную флуктуацию числа частиц:

$$\sigma = \sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} = \sqrt{\overline{(n-\overline{n})^2}} = \sqrt{\overline{n}},$$

$$\delta_n = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}}{\overline{n}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{n}}}.$$

Решим эту же задачу иным методом. Пусть полный объем газа равен V. В замкнутой системе выделим подсистему объемом v и окружающую среду объемом $V - v$. Если подсистема содержит n частиц, а окружающая среда $N - n$ частиц, то энтропия всей системы равна

$$S(n, N-n) = kn \ln\left(\frac{v}{n}\right) + k(N-n) \ln\left(\frac{V-v}{N-n}\right) + f(T).$$

В состоянии равновесия средние числа частиц и в подсистеме и окружающей среде связаны соотношением

$$\frac{\overline{n}}{v} = \frac{N-\overline{n}}{V-v},$$

а энтропия имеет максимум

$$S_{\max} = S(\overline{n}, N-\overline{n}), \quad (\partial S/\partial n)_{n=\overline{n}} = 0.$$

Разложим $S(n, N-n)$ по степеням малого отклонения $\Delta n = n - \overline{n}$:

$$S(n, N-n) = S_{\max} - \frac{k}{2}\left(\frac{1}{\overline{n}} + \frac{1}{N-\overline{n}}\right)(\Delta n)^2.$$

Поскольку вероятность состояния $W \sim G \sim \exp(S/k)$, то при $v \ll V$, $n \ll N$ вероятность флуктуации имеет гауссовское распределение:

$$\frac{W(\Delta n)}{W(0)} = \exp\left(-\frac{(\Delta n)^2}{2\overline{n}}\right).$$

Отсюда для среднеквадратичной флуктуации числа частиц получаем известную формулу $\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n}$.

4.3. Флуктуации объема

Пусть порция газа, имеющая объем V_1, отделена от остального газа поршнем (рис. 4.3.1). Для простоты считаем, что поршень может совершать только одномерные движения (вдоль оси x). Трением при движении поршня пренебрегаем, а стенки сосуда и поршень считаем идеально теплопроводящими. Таким образом, мы имеем дело с изотермическим процессом.

Рис. 4.3.1. К расчету флуктуаций объема

В состоянии равновесия давление в левой (P_1) и правой (P_2) частях сосуда одинаково и равно P_0. При смещении поршня на x объем левой части изменится на $\Delta V_1 = Sx$, а объем правой части — на $\Delta V_2 = -Sx$, где S — площадь поршня. Соответственно давление в обеих частях изменится и составит

$$P_1 = P_0 + \Delta P_1, \quad P_2 = P_0 + \Delta P_2,$$

$$\Delta P_1 = \left(\frac{\partial P_1}{\partial x}\right)_T x = \left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T Sx, \quad \Delta P_2 = \left(\frac{\partial P_2}{\partial x}\right)_T x = -\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_2}\right)_T Sx.$$

В результате возникает сила, стремящаяся вернуть поршень в начальное положение:

$$F = ((P_0 + \Delta P_1) - (P_0 + \Delta P_2))\, S = S^2 \left(\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T\right) x.$$

Переписывая последнее выражение в виде $F = -\varkappa x$, находим выражение для эффективной жесткости:

$$\varkappa = -S^2 \left(\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T\right).$$

При смещении на x поршень приобретает потенциальную энергию $U = \varkappa x^2/2$. По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы

$$\overline{U} = \frac{\varkappa \overline{x^2}}{2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{или} \quad \overline{x^2} = \frac{kT}{\varkappa}.$$

Поэтому среднеквадратичная флуктуация объема равна

$$\overline{(\Delta V)^2} = S^2\,\overline{x^2} = S^2\,\frac{kT}{\varkappa}.$$

Наконец, подставляя сюда выражение для жесткости, находим

$$\overline{(\Delta V)^2} = -\frac{kT}{\left(\dfrac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\dfrac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T}. \tag{4.3.1}$$

При $V_1 \ll V_2$ давление в правой части сосуда меняется незначительно по сравнению с давлением в левой части (см. рис. 4.3.1), т. е.

$$\left|\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T\right| \gg \left|\left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T\right|.$$

Поэтому формула для флуктуации объема принимает вид

$$\overline{(\Delta V)^2} = -\frac{kT}{(\partial P_1/\partial V_1)_T} = -kT\left(\frac{\partial V_1}{\partial P_1}\right)_T. \tag{4.3.2}$$

В частном случае идеального газа $P_1 = N_1kT/V_1$, $P_2 = N_2kT/V_2$. Подстановка этих выражений в формулу (4.3.1) для флуктуации дает

$$\overline{(\Delta V)^2} = \left(\frac{N_1}{V_1^2} + \frac{N_2}{V_2^2}\right)^{-1}.$$

Поскольку в состоянии равновесия $N_1/V_1 = N_2/V_2$, то из последней формулы следует

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{1}{N_1}\frac{V_1^2}{1 + V_1/V_2}.$$

Если объем выделенной подсистемы мал, $V_1 \ll V_2$, то

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{V_1^2}{N_1}, \quad \delta_V = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}}{V_1} = \frac{1}{\sqrt{N_1}}.$$

4.4. Флуктуации температуры в заданном объеме

Пусть подсистема отделена от внешней среды жесткой теплопроводящей оболочкой. Как было показано в разделе 2.7.3, дисперсия энергии подсистемы дается формулой

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2\,\frac{d\overline{E}}{dT},$$

где $\overline{E}$ — средняя энергия подсистемы. При фиксированном объеме $V = \text{const}$ величина $d\overline{E}/dT$ имеет смысл теплоемкости C_V подсистемы, так что полученную формулу можно переписать в виде

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V.$$

Пусть в результате случайных процессов в подсистему поступило некоторое количество теплоты δQ. В результате температура изменилась на $\Delta T = \delta Q / C_V$. Отсюда следует

$$\overline{(\Delta T)^2_V} = \frac{\overline{(\delta Q)^2}}{C_V^2}.$$

Величину $\sqrt{\overline{(\delta Q)^2}}$ можно интерпретировать как среднеквадратичную флуктуацию энергии подсистемы, т. е. $\overline{(\delta Q)^2} = \overline{(\Delta E)^2}$. В результате приходим к выражению для флуктуации температуры:

$$\overline{(\Delta T)^2_V} = \frac{\overline{(\Delta E)^2}}{C_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}.$$

4.5. Зависимость флуктуаций от числа частиц

Рассмотрим в более общем виде вопрос о зависимости величины флуктуаций термодинамических величин от числа частиц в системе.

Пусть F — аддитивная термодинамическая величина. Это значит, что если для i-й частицы (подсистемы) ее значение равно f_i, то для всей системы $F = \sum_i f_i$. Величины f_i являются случайными, так что случайной оказывается и величина F. Считаем все частицы одинаковыми, так что $\overline{f_i} = \overline{f}$, $\overline{f_i^2} = \overline{f^2}$. Тогда, очевидно, $\overline{F} = \sum\limits_i \overline{f_i} = N\overline{f}$, где N — полное число частиц в системе. Далее найдем средний квадрат величины F:

$$\overline{F^2} = \overline{\left(\sum_i f_i\right)^2} = \sum_i \overline{f_i^2} + \sum_{i \neq k} \overline{f_i f_k}.$$

Величины f_i будем рассматривать как статистически независимые, так что $\overline{f_i f_k} = \overline{f_i}\,\overline{f_k} = (\overline{f})^2$ при $i \neq k$. В результате оказывается

$$\overline{F^2} = N\overline{f^2} + N(N-1)(\overline{f})^2.$$

Для среднеквадратичной флуктуации величины F отсюда находим

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{(F - \overline{F})^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2 =$$
$$= N\overline{f^2} + N(N-1)(\overline{f})^2 - N^2(\overline{f})^2 = N\left(\overline{f^2} - (\overline{f})^2\right) = N\sigma_f^2,$$

где $\sigma_f^2 = \overline{f^2} - (\overline{f})^2$ — дисперсия величины f_i. В итоге мы пришли к следующим выражениям для флуктуации аддитивной термодинамической величины F:

$$\sqrt{\overline{(\triangle F)^2}} = \sqrt{N}\sigma_f, \quad \delta_F = \frac{\sqrt{\overline{(\triangle F)^2}}}{\overline{F}} = \frac{\delta_f}{\sqrt{N}},$$

где $\delta_f = \sqrt{\overline{(\triangle f)^2}}/\overline{f} = \sigma_f/\overline{f}$. Таким образом, флуктуация $\sqrt{\overline{(\triangle F)^2}}$ аддитивной величины зависит от числа частиц в системе как $\sqrt{N}$.

Пусть теперь G — интенсивная термодинамическая величина, т. е. величина, значение которой не зависит от объема выделенной подсистемы. Это могут быть, например, температура и давление. Если g_i — значение такой величины, отнесенное к одной подсистеме (частице), то среднее значение величины G для всей системы равно

$$G = \frac{1}{N}\sum_i g_i.$$

Как и выше, считаем случайные величины g_i независимыми с одинаковыми статистическими свойствами, т. е. $\overline{g_i} = \overline{g}$, $\overline{g_i^2} = \overline{g^2}$. Тогда $\overline{G} = \overline{g}$, а для среднего квадрата величины $G - \overline{G}$ получаем следующее выражение:

$$\overline{(G-\overline{G})^2} = \frac{1}{N^2}\overline{\left(\sum_i g_i\right)^2} - (\overline{G})^2 = \frac{1}{N^2}\left(\sum_i \overline{g_i^2} + \sum_{i\neq k}\overline{g_i g_k}\right) - (\overline{g})^2 =$$

$$= \frac{1}{N^2}\left(N\overline{g^2} + N(N-1)(\overline{g})^2\right) - (\overline{g})^2 = \frac{1}{N}\left(\overline{g^2} - (\overline{g})^2\right) = \frac{\sigma_g^2}{N}.$$

Таким образом,

$$\sqrt{\overline{(\triangle G)^2}} = \frac{\sigma_g}{\sqrt{N}}, \quad \delta_G = \frac{\sqrt{\overline{(\triangle G)^2}}}{\overline{G}} = \frac{\delta_g}{\sqrt{N}},$$

т. е. флуктуация интенсивной величины $\sqrt{\overline{(\triangle G)^2}}$ зависит от числа частиц в системе как $1/\sqrt{N}$.

4.6. Термодинамическая теория флуктуаций

Рассмотрим общий подход к вычислению флуктуаций термодинамических параметров при фиксированном числе частиц в подсистеме.

Пусть тело находится в большой замкнутой системе, которую можно рассматривать как термостат. В состоянии равновесия температуры и

давления у тела и термостата совпадают: $T = T_0$, $P = P_0$. Обозначим энтропию, объем и внутреннюю энергию тела как S, V, U, а те же величины для термостата — как S_0, V_0, U_0. При этом изменения объема и внутренней энергии связаны соотношениями: $\Delta V_0 = -\Delta V$, $\Delta U_0 = -\Delta U$. При малом отклонении от равновесия изменение энтропии термостата равно

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 + P_0 \Delta V_0}{T_0}.$$

Изменение полной энтропии системы складывается из изменений энтропии термостата и энтропии тела: $\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_0 + \Delta S$ или

$$\Delta S_{\text{полн}} = \frac{\Delta U_0 + P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S}{T_0} = \frac{-\Delta U - P_0 \Delta V + T_0 \Delta S}{T_0} = -\frac{\Delta Z}{T_0}, \tag{4.6.1}$$

где введено обозначение $Z = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S$.

В разделе 1.4.9 было показано, что величина ΔZ есть полезная работа, производимая подсистемой над сторонними телами в некотором процессе $1 \to 2$. Поскольку $A'_{1\to 2} = -A'_{1\to 2} = A'_{2\to 1}$, то эта же величина есть *минимальная работа*, производимая *над* подсистемой в ходе обратного процесса $2 \to 1$: $A_{\min} = \Delta Z = Z_2 - Z_1$. Это позволяет записать вероятность флуктуации в виде

$$W \sim \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{полн}}}{k}\right) = \exp\left(-\frac{A_{\min}}{kT_0}\right). \tag{4.6.2}$$

Для иллюстрации применения полученной формулы найдем флуктуацию положения пружинных весов. При выводе весов из положения равновесия должна совершаться работа по деформированию пружины $A_{\min} = u(x) = \varkappa x^2/2$. Соответственно для вероятности флуктуаций получаем формулу

$$w(x)\,dx = A \exp\left(-\frac{\varkappa x^2}{2kT_0}\right) dx,$$

где $w(x)\,dx$ — вероятность весам попасть в состояние, характеризуемое отклонением в интервале $x \div x + dx$, A — нормировочная постоянная. Из этой формулы сразу следует: $\overline{x^2} = kT_0/\varkappa$.

Преобразуем теперь формулу (4.6.1), считая отклонения от состояния термодинамического равновесия малыми. Разложим ΔU в ряд по степеням ΔS и ΔV:

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\Delta S)^2 + \right.$$
$$\left. + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2\right) + \ldots \tag{4.6.3}$$

Учтем далее термодинамические тождества

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \tag{4.6.4}$$

Поскольку в основном состоянии тело находится в термодинамическом равновесии со средой и полная энтропия максимальна, то линейные по ΔS и ΔV слагаемые в $\Delta S_{\text{полн}}$ (в формуле (4.6.1)) должны обратиться в нуль. Следовательно, нужно положить $T = T_0$, $P = P_0$. Рассмотрим теперь квадратичную по ΔS и ΔV часть $\Delta S_{\text{полн}}$. Преобразуем смешанную производную в (4.6.3) с помощью (4.6.4):

$$2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) + \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V .$$

В результате получим

$$\Delta S_{\text{полн}} = -\frac{1}{2T}\left(\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\Delta S)^2 + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V \Delta S - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \Delta S \Delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2\right).$$

Далее это выражение преобразуется следующим образом:

$$\Delta S_{\text{полн}} = -\frac{1}{2T}\left[\left(\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V\right)\Delta S - \right.$$
$$\left. - \left(\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Delta V\right)\Delta V\right] = -\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2T}.$$

Таким образом, для вероятности флуктуации находим формулу

$$W \sim \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{полн}}}{k}\right) = \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right). \tag{4.6.5}$$

Рассмотрим два примера применения этой формулы.

Пример 1. Найдем величину флуктуаций температуры в заданном объеме. Так как $\Delta V = 0$, то

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T = \frac{C_V}{T}\Delta T.$$

Здесь C_V — теплоемкость рассматриваемой подсистемы. Поэтому согласно (4.6.5) вероятность флуктуации есть

$$W \sim \exp\left(-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2\right).$$

Отсюда следует, что

$$\overline{(\Delta T)_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}.$$

В частности, для порции идеального одноатомного газа, содержащей N частиц, теплоемкость равна $C_V = 3kN/2$, так что

$$\overline{(\Delta T)_V^2} = \frac{2}{3}\frac{T^2}{N}.$$

Пример 2. Рассчитаем величину флуктуаций энтропии в заданном объеме. Так как $\Delta V = 0$, то

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T = \frac{C_V}{T}\Delta T \quad \text{или} \quad \Delta T = \frac{T}{C_V}\Delta S.$$

Поэтому формула (4.6.5) дает

$$W \sim \exp\left(-\frac{(\Delta S)^2}{2kC_V}\right) \quad \Rightarrow \quad \overline{(\Delta S)_V^2} = kC_V.$$

4.7. Влияние флуктуаций на точность измерений

Тепловые флуктуации в измерительном приборе могут ограничивать точность измерений. При однократном измерении физической величины, значение которой меньше, чем величина флуктуации самого прибора, невозможно определить, чем обусловлено показание прибора — флуктуацией или измеряемой величиной.

Повышение точности измерений может быть достигнуто путем проведения многократных измерений. В самом деле, если прибор регистрирует только собственное состояние, то среднее отклонение «стрелки» прибора от нулевой отметки равно нулю. Если же измеряемая величина ненулевая, то «стрелка» прибора будет флуктуировать около нового положения равновесия, и ее среднее отклонение окажется ненулевым. Чем больше проведено измерений, тем точнее определится новое положение равновесия и тем точнее будет найдена измеряемая величина.

Найдем чувствительность двух приборов при однократном измерении.

4.7.1. Пружинные весы. Тепловые флуктуации внешней среды и механизма весов приводят к тому, что груз будет совершать хаотические колебания. В результате будет меняться потенциальная энергия пружины: $u = \varkappa(\Delta x)^2/2$, где Δx — удлинение, $\varkappa$ — упругость пружины. По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы $\overline{u} = kT/2$, откуда $\overline{(\Delta x)^2} = kT/\varkappa$. Измерение массы m оказывается возможным, если вызываемое ею растяжение пружины $x = mg/\varkappa$ больше, чем флуктуация

длины $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$. Поэтому минимальная масса, которая может быть найдена при однократном измерении, определяется из условия $x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ и составляет

$$m = \frac{\varkappa}{g}\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} = \frac{\sqrt{kT\varkappa}}{g}.$$

4.7.2. Газовый термометр. Рассмотрим газовый термометр, заполненный идеальным газом, содержащим N частиц и имеющим объем V. Измерение температуры таким термометром производится по изменению объема газа при постоянном давлении (равном давлению окружающей среды).

Если термометр привести в тепловой контакт с изучаемым объектом, то температура газа в термометре возрастет на ΔT, а объем — на ΔV. В отсутствие флуктуаций эти изменения связаны уравнением состояния:

$$\Delta T = \frac{P\Delta V}{kN} = \frac{T}{V}\Delta V.$$

Измеряя ΔV, можно определить ΔT.

Вследствие теплового движения молекул объем газа в термометре будет флуктуировать. Для среднеквадратичной флуктуации объема ранее была получена формула $\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}} = V/\sqrt{N}$. Если эта флуктуация сравнима с изменением ΔV, возникающим в процессе измерения, то результат измерения не позволяет судить о температуре изучаемого объекта. Следовательно, для точности термометра при однократном измерении получается выражение

$$\Delta T = \frac{T}{V}\Delta V = \frac{T}{V}\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}} = \frac{T}{\sqrt{N}}.$$

В частности, если в термометре содержится $5\cdot 10^{-4}$ молей газа (что при нормальных условиях соответствует объему примерно $10\,\text{см}^3$), то $N \approx 6\cdot 10^{23}\cdot 5\cdot 10^{-4} = 3\cdot 10^{20}$ и флуктуационный предел точности составит $\Delta T \sim 10^{-10}T$. Эта величина столь мала, что практически никогда не влияет на точность измерений.

Помимо рассмотренных флуктуаций объема имеются флуктуации температуры самого нагреваемого газа, обусловленных его тепловым контактом с внешней средой. Эти флуктуации, как показано в разделе 4.4, равны

$$\sqrt{\overline{(\Delta T)_V^2}} = \frac{T}{\sqrt{C_V/k}} \sim \frac{T}{\sqrt{N}},$$

т. е. дают ошибку того же порядка, что и учтенные выше.

4.8. Тепловое расширение твердых тел

Рассмотрим простейшую модель, поясняющую механизм теплового расширения твердых тел. Будем считать, что атомы образуют одномерную цепочку. Пусть $V(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух атомов в окрестности положения равновесия. Тогда действующая на атом сила равна $F(r) = -dV(r)/dr$. Типичный вид зависимостей $V(r)$ и $F(r)$ показан на рис. 4.8.1.

При температуре $T = 0$ атомы находятся в состоянии равновесия на расстоянии d друг от друга. Это значит, что при $r = d$ сила взаимодействия обращается в нуль, а потенциальная энергия имеет минимум:

$$F(d) = -\left.\frac{dV}{dr}\right|_{r=d} = 0.$$

Рис. 4.8.1. Характерный вид зависимости потенциальной энергии V взаимодействия атомов от расстояния r между ними (*а*); зависимость силы F взаимодействия атомов от расстояния r при $C > 0$ (*б*) и $C < 0$ (*в*)

В окрестности этого минимума представим функцию $V(r)$ в виде

$$V(r) = V(d) + \frac{1}{2}Bx^2 + \frac{1}{3}Cx^3 + \ldots,$$

где $x = r - d$ — смещение атома относительно положения равновесия. Кроме того, введены обозначения

$$B = V''(d), \quad C = \frac{1}{2}V'''(d).$$

Для силы как функции смещения атома x в данном приближении получаем выражение

$$F(d + x) \equiv F_1(x) = -Bx - Cx^2 + \ldots$$

Тот факт, что потенциальная энергия имеет минимум при $r = d$, т. е. $x = 0$, означает, что коэффициент $B > 0$. В зависимости же от знака коэффициента C сила может меняться с расстоянием так, как показано на рис. 4.8.1*б* ($C > 0$) или на рис. 4.8.1*в* ($C < 0$).

При $T \neq 0$ атомы совершают колебания в окрестности положения равновесия, так что меняются расстояния между ними.

С учетом сказанного рассмотрим две соседние части цепочки. Сила взаимодействия этих частей дается функцией $F_1(x)$, причем $\overline{F}_1 = 0$. Отсюда следует

$$B\overline{x} + C\overline{x^2} = 0 \quad \text{или} \quad \overline{x} = -\frac{C}{B}\overline{x^2}.$$

Таким образом, при $C = 0$ среднее смещение $\overline{x}$ обращается в нуль, и макроскопическое тепловое расширение тела отсутствует. Следовательно, тепловое расширение связано с ангармонизмом взаимодействия атомов (т. е. со слагаемыми в потенциальной энергии Cx^3, Dx^4, ...).

Для оценки величины $\overline{x^2}$ учтем, что по теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы

$$\overline{V} - V_0 \simeq \frac{1}{2}B\overline{x^2} = \frac{1}{2}kT,$$

где мы пренебрегли малыми поправками. Отсюда следует, что $\overline{x^2} = kT/B$, так что изменение среднего расстояния между частями цепочки составит

$$\overline{x} = -\frac{C}{B}\overline{x^2} = -\frac{C}{B^2}kT.$$

Ввиду эквивалентности всех элементов цепочки эта формула определяет среднее изменение расстояния между любыми двумя соседними атомами. Поэтому общее удлинение цепочки можно получить умножением найденной величины $\overline{x}$ на число атомов. В соответствии со сказанным положим

$$\overline{r} = d(1 + \alpha T) \quad \text{или} \quad L = L_0(1 + \alpha T),$$

где L_0 — начальная длина тела (при температуре $T = 0$), а L — длина тела при температуре $T \neq 0$. Используя найденное выше выражение для среднего смещения атомов, находим коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = \frac{\overline{r} - d}{d}\frac{1}{T} = -\frac{C}{B^2 d}k.$$

Отсюда видно, что при $C < 0$ тела при нагревании расширяются, а в противоположном случае ($C > 0$) — сжимаются. Первый случай типичен для большинства реальных тел, тогда как второй случай встречается реже.

Глава 5

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

5.1. Длина свободного пробега

5.1.1. Газокинетическое сечение молекулы. Во многих процессах частицы можно считать твердыми шариками диаметра d. Как видно из рис. 5.1.1*а*, частица сталкивается с другой такой же частицей, если расстояние между их центрами не превышает d. Поэтому можно определить *эффективное газокинетическое сечение* молекулы как площадь поперечного сечения цилиндра радиусом, равным максимальному расстоянию между центрами сталкивающихся молекул, т. е. $\sigma = \pi d^2$: молекулы взаимодействуют, если центр какой-либо молекулы попадет в этот цилиндр.

Рис. 5.1.1. Определение эффективного газокинетического сечения молекул, имеющих одинаковый (*а*) и разный (*б*) диаметр

Если рассматриваемая молекула движется в среде, образованной молекулами другого размера, то ее газокинетическое сечение по отношению к молекулам среды может быть определено аналогичным образом (см. рис. 5.1.1*б*) как $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$, где $r_i = d_i/2$, $i = 1, 2$. В общем случае сечения определяются для каждого типа сталкивающихся молекул: $\sigma_{ik} = \pi(r_i + r_k)^2$.

5.1.2. Длина свободного пробега. За время τ молекула, обладающая скоростью $\overline{v}$, пролетит путь $l = \overline{v}\tau$. Объем цилиндра с поперечным сечением σ равен $V = \sigma l$. При плотности молекул в газе n в этом цилиндре находится $n\sigma l$ частиц. Хотя бы одно столкновение произойдет при условии, что $n\sigma l = 1$, т. е. если длина цилиндра

$$l = (n\sigma)^{-1}. \tag{5.1.1}$$

Эта величина называется *длиной свободного пробега молекулы*, а соответствующее время $\tau = (n\overline{v}\sigma)^{-1}$ — временем свободного пробега.

Полученная формула для длины свободного пробега может быть уточнена, если учесть, что в газе все молекулы движутся. Как было показано в разделе 2.3.8, средняя относительная скорость двух молекул $\overline{v}_{\text{отн}}$ связана

со средней скоростью молекулы $\overline{v}$ соотношением $\overline{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2}\,\overline{v}$. За время τ молекула пролетит путь $l = \overline{v}\tau$. Столкновения выбранной молекулы можно рассматривать, считая, что она движется со скоростью $\overline{v}_{\text{отн}}$, а остальные молекулы покоятся. Это значит, что за время τ в цилиндре длиной l и площадью поперечного сечения σ молекула испытает $n\sigma v_{\text{отн}}\tau = \sqrt{2}n\sigma l$ столкновений, а одно столкновение она испытает на пути $l = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1}$.

Заметим, что если молекулы (частицы) распространяются в среде, составленной тяжелыми неподвижными рассеивающими центрами, то длина свободного пробега дается простейшей формулой (5.1.1) (без множителя $\sqrt{2}$ в знаменателе), поскольку скорость v молекул в этом случае совпадает со скоростью молекул относительно рассеивающих центров $v_{\text{отн}}$.

5.1.3. Частота столкновений молекул газа. Оценим число столкновений, испытываемых молекулами газа в единице объема за единицу времени. Длина свободного пробега молекулы составляет $l = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1}$. Соответственно время свободного пробега равно $\tau = (\sqrt{2}n\overline{v}\sigma)^{-1}$, а за единицу времени молекула испытывает $1/\tau = \sqrt{2}n\overline{v}\sigma$ столкновений. Поскольку в единице объема находится n молекул, то всего за единицу времени все они испытают число столкновений, равное

$$f = \frac{1}{2}\frac{n}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2}}n^2\overline{v}\sigma$$

(множитель 1/2 связан с тем, что в каждом столкновении участвуют две молекулы, что уменьшает вдвое общее число столкновений). Заменяя концентрацию молекул n с помощью уравнения состояния идеального газа $n = P/kT$ и используя соотношения

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{и} \quad \sigma = \pi d^2,$$

получим искомое выражение:

$$f = 2\sqrt{\frac{\pi}{m}}\frac{P^2d^2}{(kT)^{3/2}}.$$

В частности, если $d = 3\cdot10^{-8}$ см, $P = 1$ атм, $T = 273$ К, $m = 5\cdot10^{-23}$ г, то расчет по приведенной формуле дает $f \sim 6\cdot10^{28}\,\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-3}$. Заметим также, что в указанных условиях длина свободного пробега молекулы составляет $l \sim 10^{-5}$ см, средняя скорость $\overline{v} \sim 4\cdot10^4$ см/с, а среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа в единицу времени, составляет $\tau^{-1} = \overline{v}/l \sim 4\cdot10^9\,\text{с}^{-1}$.

5.1.4. Формула Сазерленда. Строго говоря, приближение, в котором молекулы рассматриваются как твердые шарики, взаимодействующие только в момент столкновения, не всегда корректно. При учете реальных законов взаимодействия эффективное сечение оказывается зависящим от скоростей молекул и, следовательно, от температуры газа. В некоторых случаях эту зависимость удовлетворительно передает формула Сазерленда, которая получается следующим способом.

Рис. 5.1.2. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул, притягивающихся на больших расстояниях друг от друга и отталкивающихся как твердые шарики на малых расстояниях. d — диаметр шарика

Предположим, что молекулы газа являются твердыми шариками, которые, однако, притягиваются друг к другу. Типичный вид соответствующей зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния приведен на рис. 5.1.2.

Пусть d — газокинетический диаметр молекулы, а $\sigma_0 = \pi d^2$ — эффективное газокинетическое сечение молекулы в отсутствие дальнего межмолекулярного взаимодействия. Обозначим прицельный параметр столкновения символом b (см. рис. 5.1.3). При наличии притяжения движение молекулы оказывается не прямолинейным (см. рис. 5.1.3), в результате чего ее столкновение с другой молекулой происходит и при $b > d$.

В момент наибольшего сближения (столкновения) расстояние между центрами молекул составляет d. Считая силы взаимодействия центральными, на основании закона сохранения момента импульса имеем $v_0 b = vd$, где v — относительная скорость молекулы в момент столкновения. Возводя это равенство почленно в квадрат и обозначая $\sigma = \pi b^2$, $\sigma_0 = \pi d^2$, получим $\sigma v_0^2 = \sigma_0 v^2$. Из закона сохранения энергии имеем

Рис. 5.1.3. Отклонение молекулы при пролете мимо другой такой же молекулы за счет притяжения: b — прицельный параметр, d — газокинетический диаметр молекулы

$$\frac{\mu v_0^2}{2} + A = \frac{\mu v^2}{2},$$

где μ — приведенная масса сталкивающихся молекул, A — работа сил притяжения до момента наибольшего сближения молекул. Обозначим кинетическую энергию относительного движения молекул $\mu v_0^2/2 = \varepsilon_0$, $\mu v^2/2 = \varepsilon$. Тогда $\sigma\varepsilon_0 = \sigma_0(\varepsilon_0 + A)$ или

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{A}{\varepsilon_0}\right).$$

Усредняя это соотношение по всевозможным скоростям молекул с учетом того, что $\overline{1/\varepsilon_0} \sim 1/T$, приходим к *формуле Сазерленда*:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{S}{T}\right),$$

где введена *постоянная Сазерленда* S.

5.1.5. Ослабление потока частиц в газе.

Плотность потока молекул (j) — это число молекул, пересекающих единичную площадку (по нормали к ней) за единицу времени. Размерность величины j есть $[j]$ = частиц/(см^2·с).

Пусть на слой газа с плотностью n (частиц/см^3) падает поток молекул с плотностью потока j. В слое толщиной dx одна молекула потока встретит на своем пути $n\sigma dx$ частиц газа (т. е. испытает $n\sigma dx$ столкновений). Всего через площадку S в рассматриваемый слой за единицу времени войдет jS молекул потока, которые испытают $(jS)(n\sigma dx)$ столкновений с частицами газа. В результате за единицу времени на пути dx из потока уйдет число молекул, равное $-d(jS) = jn\sigma S\,dx = jS\,dx/l$. Отсюда следует

$$\frac{dj}{dx} = -\frac{j}{l} \quad \text{или} \quad j(x) = j_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right).$$

5.1.6. Распределение молекул по длинам свободного пробега. К рассмотренной выше задаче можно подойти с другой точки зрения, если искать распределение вероятностей различных значений пути, проходимого молекулами до столкновения.

Учтем, что в слое толщиной dx одна молекула испытает $n\sigma\,dx$ столкновений с молекулами среды (n — концентрация молекул среды). Проведем N_0 испытаний, т. е. запустим в среду N_0 молекул. Пусть число молекул, равное N, пройдет трассу длиной x, не испытав столкновений. Тогда убыль их числа на последующем участке dx составит $Nn\sigma\,dx$, т. е. $dN = -Nn\sigma\,dx = -N\,dx/l$. Отсюда следует, что

$$N(x) = N_0\,e^{-x/l}.$$

Величина

$$dN_{\text{расс}} = -dN = N_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right)\frac{dx}{l}$$

равна числу молекул, рассеявшихся на участке $x \div x + dx$. Поэтому вероятность того, что молекула пройдет без столкновений такой путь, т. е. будет иметь длину свободного пробега x, составляет

$$dW(x) = \frac{dN_{\text{расс}}}{N_0} = \exp\left(-\frac{x}{l}\right)\frac{dx}{l}. \qquad (5.1.2)$$

Легко проверить, что найденное распределение вероятностей является нормированным:

$$\int_0^\infty dW(x) = 1.$$

Найдем среднюю длину свободного пробега и дисперсию:

$$\overline{x} = \int_0^\infty x\,dW(x) = \int_0^\infty x \exp\left(-\frac{x}{l}\right)\frac{dx}{l} = l,$$

$$\overline{x^2} = \int_0^\infty x^2\,dW(x) = \int_0^\infty x^2 \exp\left(-\frac{x}{l}\right)\frac{dx}{l} = 2l^2,$$

$$\mathbf{D}x = \overline{(x-\overline{x})^2} = \overline{x^2} - \overline{x}^2 = l^2.$$

Таким образом, введенная ранее величина l имеет смысл *средней* длины свободного пробега, а распределение вероятностей различных значений длины пробега дается формулой (5.1.2).

5.2. Диффузия

5.2.1. Определения. Закон Фика. Средняя скорость течения газа $\mathbf{u}$ определяется формулой

$$\mathbf{u} = \frac{1}{n}\sum_i \mathbf{v}_i,$$

где суммирование выполняется по всем молекулам газа в единице объема. Плотность потока частиц равна $\mathbf{j} = n\mathbf{u}$.

Помимо движения газа как целого существует процесс пространственного перераспределения компонент смеси относительно друг друга, обусловленный случайным (тепловым) движением молекул. Это неравновесный процесс, который называется *диффузией*.

Ограничимся случаем двухкомпонентных (или *бинарных*) смесей, поскольку соответствующие уравнения для смесей с числом компонент более двух заметно усложняются. Тем не менее, приводимые далее формулы легко обобщаются на случай, когда имеется любое число компонент, представленных, однако, в виде примесей в веществе-наполнителе.

Пусть имеется бинарная смесь с плотностью $n = n_1 + n_2$, где n_1 и n_2 — плотности компонентов, $[n]$ = частиц/см^3. *Концентрации* (или *относительные концентрации*) компонентов определяются как

$$c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_1 + c_2 = 1.$$

Пусть средняя скорость течения газа $\mathbf{u} = 0$, а диффузия осуществляется только вдоль оси x. Тогда плотности потоков компонентов смеси даются *законом Фика*:

$$j_1 = -Dn\frac{dc_1}{dx}, \quad j_2 = -Dn\frac{dc_2}{dx}. \tag{5.2.1}$$

Из (5.2.1) следует, что $j_1 + j_2 = 0$. Это равенство означает, что диффузия сама по себе не меняет плотности среды, но приводит к изменению лишь относительных концентраций компонент.

Величина D называется *коэффициентом диффузии* и имеет размерность $[D] = \text{см}^2/\text{с}$.

Если $n = n_1 + n_2 = \text{const}$, то формулы закона Фика принимают более простой вид:

$$j_1 = -D\frac{dn_1}{dx}, \quad j_2 = -D\frac{dn_2}{dx}.$$

Если скорость течения газа ненулевая, то в приведенные выражения для потоков добавляются слагаемые, учитывающие течение газа как целого:

$$j_1 = -Dn\frac{dc_1}{dx} + nc_1u, \quad j_2 = -Dn\frac{dc_2}{dx} + nc_2u. \tag{5.2.2}$$

При этом $j = j_1 + j_2 = nu$.

В трехмерном случае соотношения (5.2.2) записываются в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= -Dn\,\mathrm{grad}\ c_1 + nc_1\mathbf{u} \\ \mathbf{j}_2 &= -Dn\,\mathrm{grad}\ c_2 + nc_2\mathbf{u} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = n\mathbf{u}.$$

5.2.2. Самодиффузия. Если компоненты смеси одинаковы, то имеет место *самодиффузия* — диффузия частиц в среде, состоящей из частиц того же сорта. Макроскопически самодиффузию наблюдать нельзя, так как она не приводит к наблюдаемым изменениям состояния вещества. Этот процесс, однако, можно изучать, если часть частиц как-либо «помечена» (например, в смеси изотопов одного вещества).

5.3. Теплопроводность

5.3.1. Определения. Закон Фурье.

Теплопроводность — это один из видов переноса тепла от более нагретых частей вещества к менее нагретым. Теплопроводность осуществляется путем непосредственной передачи энергии от частиц с большей энергией к частицам с меньшей энергией и приводит к выравниванию температуры во всем веществе. Теплопроводность — неравновесный процесс.

Плотность потока тепла (q) — это количество тепловой энергии, пересекающей единичную площадку за единицу времени,

$$[q] = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2\cdot\text{с}}.$$

Для одномерного переноса тепла (вдоль оси x) плотность потока тепла дается *законом Фурье*:

$$q = -\varkappa \frac{dT}{dx}. \tag{5.3.1}$$

Величина $\varkappa$ называется *коэффициентом теплопроводности* и имеет размерность

$$[\varkappa] = \frac{\text{эрг}}{\text{см}\cdot\text{с}\cdot\text{К}}.$$

Наряду с коэффициентом теплопроводности используется величина $a = \varkappa/C_V$, называемая *коэффициентом температуропроводности* и имеющая размерность $[a] = \text{см}^2/\text{с}$. Здесь C_V — теплоемкость вещества, приходящаяся на единицу объема. Часто этот коэффициент определяют несколько иначе: $a = \varkappa/C_P = \varkappa/(\gamma C_V)$, где γ — показатель адиабаты.

В трехмерном случае плотность потока тепла — это вектор

$$\mathbf{q} = -\varkappa \operatorname{grad} T.$$

Следует обратить внимание на то, что тепловой поток направлен в сторону убывания температуры, т. е. обеспечивает перенос тепла от более нагретых областей вещества к менее нагретым.

5.4. Вязкость

Сила вязкого трения, действующая по площади S на слой жидкости (газа), параллельный скорости течения $\mathbf{u}$, со стороны нижележащего слоя (см. рис. 5.4.1), дается законом Ньютона:

Рис. 5.4.1. К определению вязкости

$$F_z = -\eta S \frac{du}{dx}. \tag{5.4.1}$$

Величина η называется *коэффициентом вязкости* (или *динамической вязкостью*) и имеет размерность $[\eta] = \text{г}/(\text{с}\cdot\text{см})$. Вводят также *кинематическую вязкость* $\nu = \eta/\rho$, $[\nu] = \text{см}^2/\text{с}$.

5.5. Коэффициенты переноса

Для оценки коэффициентов переноса (диффузии, теплопроводности, вязкости) в газах используется следующий прием. Принимается, что вдоль каждой из осей координат (X, Y, Z) движется по 1/3 всех молекул, 1/6 — в положительном и 1/6 — в отрицательном направлениях.

Рассмотрим перенос молекул вдоль оси x (см. рис. 5.5.1). Число молекул, проходящих вверх за время свободного пробега τ через единицу площади в плоскости AA с координатой x, равно

$$N^{(\uparrow)} = \frac{1}{6}n(x-l)\overline{v}\tau,$$

и вниз

$$N^{(\downarrow)} = \frac{1}{6}n(x+l)\overline{v}\tau.$$

Рис. 5.5.1. К определению коэффициентов переноса

Здесь $\overline{v}$ — средняя тепловая скорость, а l — длина свободного пробега молекулы.

Коэффициент диффузии. По определению диффузионного потока

$$j = \frac{N^{(\uparrow)} - N^{(\downarrow)}}{\tau} \simeq -\frac{1}{3}\overline{v}l\frac{dn}{dx} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{1}{3}\overline{v}l.$$

Поскольку $l = 1/(n\sigma)$, $n \sim P/T$, $\overline{v} \sim \sqrt{T/m}$, то

$$D \sim \frac{T^{3/2}}{P\sqrt{m}}.$$

Коэффициент теплопроводности. Будем считать, что перемещения газа как целого вдоль оси x нет. Это значит, что $N^{(\uparrow)} = N^{(\downarrow)}$. Пусть $\varepsilon(x) = c_V T(x)$ — энергия молекулы в точке x, c_V — теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу. Тогда согласно определению теплового потока

$$q = \frac{\varepsilon(x-l)N^{(\uparrow)} - \varepsilon(x+l)N^{(\downarrow)}}{\tau} = -N^{(\uparrow)}\frac{2l}{\tau}\frac{d\varepsilon(x)}{dx} = -\frac{1}{3}n\overline{v}lc_V\frac{dT}{dx}.$$

Отсюда следует

$$\varkappa = \frac{1}{3}n\overline{v}lc_V = C_V D,$$

где $C_V = nc_V = \rho c_V^{(m)}$ — теплоемкость единицы объема, $c_V^{(m)}$ — удельная теплоемкость.

Для коэффициента температуропроводности в рассматриваемом приближении находим

$$a = \varkappa/C_V = D.$$

Поскольку $l = 1/(n\sigma)$, $C_V \sim n$, $\overline{v} \sim \sqrt{T/m}$, то

$$\varkappa \sim \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Вязкость. С молекулярно-кинетической точки зрения вязкость — это перенос тангенциальной компоненты импульса в направлении, перпендикулярном скорости течения. Пусть $u(x)$ — средняя скорость упорядоченного движения молекул. Тогда импульс, переносимый снизу в верхний слой газа, равен

$$p_z^{(\uparrow)} = mu(x - l)N^{(\uparrow)},$$

а импульс, уносимый вниз из верхнего слоя газа, равен

$$p_z^{(\downarrow)} = mu(x + l)N^{(\downarrow)}.$$

Результирующий импульс, приобретаемый верхним слоем за время τ, составляет $\Delta p_z = p_z^{(\uparrow)} - p_z^{(\downarrow)}$. Здесь, как и в предыдущем случае, считаем, что переноса газа как целого вдоль оси x нет: $N^{(\uparrow)} = N^{(\downarrow)}$. Соответственно сила трения, действующая на верхний слой газа со стороны нижнего, равна

$$(\text{Сила на единицу площади})_z = \frac{\Delta p_z}{\tau} = -N^{(\uparrow)}\frac{2lm}{\tau}\frac{du(x)}{dx} = -\frac{1}{3}mn\bar{v}l\frac{du}{dx}$$

(такая же, но противоположного знака, сила действует на нижний слой жидкости со стороны верхнего слоя). Отсюда находим

$$\eta = \frac{1}{3}mn\bar{v}l = \frac{1}{3}\rho\bar{v}l = \rho D, \qquad \nu = \frac{\eta}{\rho} = D.$$

5.6. Уравнения диффузии и теплопроводности

5.6.1. Уравнение диффузии. Рассмотрим поток частиц какого-либо одного сорта вдоль оси x (рис. 5.6.1). В объеме $dV = dSdx$ число этих частиц равно $dN_1 = n_1 dV$, где $n_1 = n_1(x, t)$ — их число в единице объема в момент времени t. Пусть $j_1 = j_1(x, t)$ — плотность потока рассматриваемых частиц. Тогда число частиц, поступивших в объем dV в единицу времени, равно

Рис. 5.6.1. К выводу уравнения диффузии

$$(j_1(x, t) - j_1(x + dx, t))\,dS = -\frac{\partial j_1}{\partial x}dV.$$

Но эта величина есть скорость изменения числа частиц в выделенном объеме dV, и ее можно записать в виде $\partial(dN_1)/\partial t$. Таким образом, приходим к уравнению баланса:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial j_1}{\partial x} = 0.$$

Пусть сначала средняя скорость течения газа равна нулю, $u = 0$. Подставим сюда выражение для плотности потока частиц j_1 из закона Фика

$$j_1 = -Dn\frac{dc_1}{dx}$$

и учтем, что $n_1 = nc_1$. В результате получим *уравнение диффузии*:

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(nD\frac{\partial c_1}{\partial x}\right). \tag{5.6.1}$$

В частности, если полная плотность числа частиц постоянна, $n = \text{const}$, то уравнение диффузии примет вид

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial n_1}{\partial x}\right). \tag{5.6.2}$$

В трехмерном случае это уравнение записывается следующим образом:

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} = \operatorname{div}\,(Dn\,\operatorname{grad}\,c_1).$$

Аналогичные уравнения имеют место и для другой компоненты.

Пусть теперь средняя скорость течения газа ненулевая. Полагая

$$j_1 = n\left(-D\frac{\partial c_1}{\partial x} + c_1 u\right),$$

приходим к иному уравнению:

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} + \frac{\partial(nc_1 u)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(nD\frac{\partial c_1}{\partial x}\right). \tag{5.6.3}$$

В трехмерном случае это уравнение записывается в виде

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} + \operatorname{div}\,(nc_1\mathbf{u}) = \operatorname{div}\,(nD\,\operatorname{grad}\,c_1).$$

Последнее уравнение часто называют *уравнением диффузии со сносом (конвекцией)*.

Запишем аналогичное уравнение для второй компоненты смеси:

$$\frac{\partial(nc_2)}{\partial t} + \operatorname{div}\,(nc_2\mathbf{u}) = \operatorname{div}\,(nD\,\operatorname{grad}\,c_2).$$

Складывая почленно два последних уравнения и учитывая равенство $c_1 + c_2 = 1$, получим известное в гидродинамике *уравнение непрерывности*:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}\,\mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = n\mathbf{u}.$$

5.6.2. Уравнение теплопроводности. Рассмотрим перенос тепловой энергии вдоль оси x (рис. 5.6.2). В объеме $dV = dSdx$ количество энергии, содержащейся в данный момент времени t, равно $dU = udV$, где $u = u(x, t)$ — объемная плотность энергии. Пусть $q = q(x, t)$ — плотность потока тепла. Количество энергии, поступившей в объем dV в единицу времени, равно

Рис. 5.6.2. К выводу уравнения теплопроводности

$$(q(x, t) - q(x + dx, t))\, dS = -\frac{\partial q}{\partial x}\, dV.$$

Но эта же величина есть скорость изменения количества энергии в выделенном объеме dV и ее можно представить в виде $(\partial u/\partial t)\, dV$. Таким образом, мы приходим к уравнению теплового баланса:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0.$$

Преобразуем это уравнение для случая идеального газа. Учтем, что $du = C_V\, dT = \rho C_V^{(m)} dT$, где C_V — теплоемкость единицы объема вещества при постоянном объеме, $C_V^{(m)}$ — соответствующая удельная теплоемкость, ρ — массовая плотность среды. Тогда, учитывая связь плотности потока тепла и температуры, устанавливаемую законом Фурье, получим *уравнение теплопроводности*:

$$\rho C_V^{(m)} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{5.6.4}$$

Это уравнение в трехмерном случае записывается в виде

$$\rho C_V^{(m)} \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}\,(\varkappa \operatorname{grad}\, T).$$

Если рассматривается перенос тепла в иных системах, то следует выбирать теплоемкость, соответствующую процессу. Например, это уравнение не меняет своего вида, если объем вещества не меняется, т. е. вещество помещено в замкнутую полость с жесткими стенками. При изучении теплопереноса в жидкости вместо теплоемкости C_V следует взять теплоемкость C_P, поскольку обычно изменения давления в жидкости малы. В случае твердого тела различия C_V и C_P обычно малы.

Заметим, что полученное уравнение теплопереноса справедливо только для неподвижных сред.

Если характеристики вещества $\varkappa$, ρ, $C_V^{(m)}$ можно считать постоянными, то уравнение теплопроводности принимает более простую форму:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \tag{5.6.5}$$

где величина a — коэффициент температуропроводности, а символ Δ обозначает оператор Лапласа (лапласиан).

5.6.3. Примеры решения уравнения теплопроводности.

Пример 1. Пусть идеальный газ помещен между плоскостями $x = 0$ и $x = L$, причем левая плоскость поддерживается при температуре $T|_{x=0} = T_1$, а правая — при температуре $T|_{x=L} = T_2$. Найдем стационарное распределение температуры между плоскостями.

Для идеального газа коэффициент теплопроводности зависит от температуры по закону $\varkappa(T) = \varkappa_1\sqrt{T/T_1}$. Поэтому уравнение теплопроводности для стационарных состояний записывается в виде

$$\frac{d}{dx}\left(\sqrt{T}\,\frac{dT}{dx}\right) = 0.$$

Интегрируя это уравнение по координате два раза, получим

$$\frac{2}{3}T^{3/2} = a_1x + a_2,$$

где a_1 и a_2 — постоянные интегрирования, значения которых определяются из граничных условий. Полагая $x = 0$, $T = T_1$, найдем $a_2 = (2/3)T_1^{3/2}$. Если теперь принять $x = L$, $T = T_2$, то окажется, что

$$\frac{2}{3}T_2^{3/2} = a_1L + \frac{2}{3}T_1^{3/2} \quad \text{или} \quad a = \frac{2}{3L}\left(T_2^{3/2} - T_1^{3/2}\right).$$

Таким образом, получаем окончательно

$$T(x) = \left(T_1^{3/2} + \frac{x}{L}(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})\right)^{2/3}.$$

Пример 2. Найдем стационарное поле температур, создаваемое в бесконечной внешней среде сферически симметричным телом радиуса R, имеющим температуру T_0. Температура среды на большом расстоянии от тела $T(r)|_{r\to\infty} = T_\infty$. Будем считать, что коэффициент теплопроводности не зависит от температуры (это допустимо для конденсированных сред в определенных диапазонах температур).

На расстоянии r от центра тепловой поток, создаваемый нагретым телом, равен

$$Q = 4\pi r^2 q = 4\pi r^2\left(-\varkappa\frac{dT}{dr}\right).$$

В силу закона сохранения энергии величина Q не зависит от расстояния до центра: $Q = \text{const}$. Поэтому из дифференциального уравнения можно найти температуру:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{4\pi\varkappa r^2} \quad \text{или} \quad T(r) = a_1 + \frac{Q}{4\pi\varkappa r}.$$

Константы интегрирования Q и a_1 определяются из граничных условий $T(R) = T_0$, $T(\infty) = T_\infty$. Это дает

$$a_1 = T_\infty, \quad Q = 4\pi\varkappa R(T_0 - T_\infty);$$

$$T(r) = T_\infty + (T_0 - T_\infty)\frac{R}{r}.$$

Пример 3. Рассмотрим тело, имеющее удельную теплоемкость c, массу m и начальную температуру T_0. Пусть это тело соединено тонким стержнем с тепловым резервуаром, имеющим неизменную температуру $T_р$. Площадь поперечного сечения стержня S, длина L. Коэффициент теплопроводности стержня примем постоянным и равным $\varkappa$. Считая, что теплоемкость тела постоянна, $c = \text{const}$, а перенос тепла от тела к резервуару происходит медленно, найдем, как меняется температура тела $T_т(t)$ со временем.

Поскольку стержень тонкий и тело остывает медленно, то поле температур в стержне можно приближенно считать стационарным, подчиняющимся уравнению

$$\frac{d}{dx}\left(\varkappa\frac{dT}{dx}\right) \quad \text{или} \quad T(x) = a_1 x + a_2,$$

где x — координата вдоль стержня, $0 < x < L$. Константы интегрирования a_1 и a_2 найдем из граничных условий: $T|_{x=0} = T_т(t)$, $T|_{x=L} = T_р$, так что

$$T(x, t) = \left(T_р - T_т(t)\right)\frac{x}{L} + T_т(t).$$

Отсюда можно найти тепловой поток от тела:

$$Q(t) = S\left(-\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} = \frac{S\varkappa}{L}\left(T_т(t) - T_р\right).$$

Для нахождения зависимости $T_т(t)$ запишем уравнение теплового баланса для тела:

$$cm\frac{dT_т}{dt} = -Q(t) \quad \text{или} \quad \frac{dT_т}{dt} = -\frac{S\varkappa}{Lcm}\left(T_т(t) - T_р\right),$$

откуда следует

$$T_т(t) = T_р + (T_0 - T_р)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{Lcm}{S\varkappa}.$$

Здесь учтено начальное условие $T_т(0) = T_0$. Как видно из окончательной формулы, при $t \to \infty$ температура тела сравнивается с температурой резервуара: $T_т(\infty) = T_р$, а тепловой поток по стержню обращается в нуль.

5.7. Броуновское движение

Броуновским движением называется беспорядочное движение малых частиц, находящихся в жидкости или газе, вызванное случайными ударами молекул окружающей среды.

5.7.1. Закон Эйнштейна–Смолуховского. Пусть маленькая частица движется в среде. На нее действуют два типа сил.

1) Сила торможения за счет вязкого трения $\mathbf{F}_{\text{тр}} = \mathbf{v}/B$. Величина B называется *подвижностью частицы*. В частном случае частиц сферической формы подвижность определяется формулой Стокса $B = (6\pi R\eta)^{-1}$.

2) Флуктуационная (случайная) сила $\mathbf{X}$ со стороны молекул среды, $\overline{\mathbf{X}} = 0$.

С учетом сказанного запишем уравнение движения частицы:

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{X} - \frac{1}{B}\frac{d\mathbf{r}}{dt}.$$

Уравнение такого типа, учитывающее детерминированные и случайные силы, называется *уравнением Ланжевена*. Умножая его почленно на $\mathbf{r}$ и усредняя по большому числу различных частиц, получим

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{\mathbf{r}^2} + \frac{1}{2B}\frac{d}{dt}\overline{\mathbf{r}^2} = \overline{m\mathbf{v}^2} + \overline{\mathbf{r}\mathbf{X}}.$$

Здесь использовано тождество

$$\mathbf{r}\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{1}{2}\frac{d^2(\mathbf{r})^2}{dt^2} - \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2.$$

Вследствие случайного характера силы $\mathbf{X}$ полагаем $\overline{\mathbf{r}\mathbf{X}} = 0$. Учтем также, что в соответствии с теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы

$$\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{3}{2}kT.$$

Это приводит к уравнению

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{\mathbf{r}^2} + \frac{1}{2B}\frac{d}{dt}\overline{\mathbf{r}^2} = 3kT,$$

решение которого имеет вид

$$\overline{\mathbf{r}^2} = r_0^2 + 6kTBt + C\exp\left(-\frac{t}{mB}\right).$$

Здесь r_0^2 и C — константы интегрирования, определяемые из начальных условий. На достаточно больших временах $t \gg mB$ получаем *закон Эйнштейна–Смолуховского*:

$$\overline{\mathbf{r}^2} = r_0^2 + 6kTBt. \qquad (5.7.1)$$

Величину r_0 можно интерпретировать следующим образом. Пусть в начальный момент $t = 0$ имеется набор частиц («рой»), среднеквадратичное расстояние которых от центра $r = 0$ равно r_0. Тогда закон Эйнштейна–Смолуховского дает среднеквадратичный радиус такого «роя» в последующие моменты времени $t > 0$.

5.7.2. Связь подвижности и коэффициента диффузии. Броуновское движение частицы аналогично процессу диффузии. Поэтому подвижность B оказывается связанной с коэффициентом диффузии D. Эта связь может быть установлена следующим способом.

В соответствии с определением подвижности средняя скорость $\mathbf{u}$ дрейфа молекул под действием силы $\mathbf{F}$ равна $\mathbf{u} = B\mathbf{F}$. Следовательно, под действием силы $\mathbf{F}$ возникает поток, x-компонента которого равна $j_x^{(F)} = nu_x = nBF_x$.

Пусть сила $\mathbf{F}$ — потенциальная. Это, в частности, означает, что $F_x = -\partial U/\partial x$. Тогда согласно распределению Больцмана

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right).$$

Поэтому x-компонента диффузионного потока оказывается равной

$$j_x^{(D)} = -D\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{D}{kT} n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)\frac{\partial U}{\partial x} = -n\frac{D}{kT}F_x.$$

В состоянии равновесия сумма потоков равна нулю: $j_x^{(D)} + j_x^{(F)} = 0$. Отсюда следует *формула Эйнштейна*

$$D = kTB. \tag{5.7.2}$$

Последнее означает, что закон броуновского движения можно записать в виде

$$\overline{\mathbf{r}^2} = r_0^2 + 6Dt. \tag{5.7.3}$$

5.7.3. Броуновское движение как случайные блуждания. Броуновскому движению можно дать наглядную интерпретацию. Рассмотрим одномерные (вдоль оси X) случайные движения частицы. Будем предполагать, что за один шаг частица смещается на расстояние h от своего начального положения, причем независимо от направления предыдущего шага сдвиг в положительном направлении оси X имеет вероятность p, а в отрицательном — вероятность $q = 1 - p$.

$-h$	$+h$
$N-n$	n

Рис. 5.7.1. К расчету случайных блужданий частицы

Найдем величину смещения частицы за N шагов. Смещение за один шаг есть случайная величина ξ, принимающая значения $+h$ и $-h$. Для нахождения суммарного смещения частицы за N шагов возьмем два ящика (рис. 5.7.1). При значении $\xi = +h$

поместим метку в правый ящик, а при значении $\xi = -h$ — в левый ящик. Пусть за N шагов в правом ящике набралось n меток, а в левом — $(N - n)$. Тогда суммарное смещение частицы составит

$$x = nh + (N - n)(-h) = (2n - N)h.$$

Отсюда находим

$$\overline{x} = (2\overline{n} - N)h,$$

$$\overline{x^2} = \overline{(2n - N)^2}\, h^2 = (N^2 - 4N\overline{n} + 4\overline{n^2})h^2.$$

Величины $\overline{n}$ и $\overline{n^2}$ можно найти следующим способом. В соответствии с рис. 5.7.1 мы имеем дело с биномиальным распределением вероятности попадания метки в левый или правый ящик. Вероятность набрать в правом ящике n меток равна

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!}\, p^n (1 - p)^{N-n}. \tag{5.7.4}$$

Имея в виду свойства этого распределения, находим $\overline{n} = Np$, $\overline{n^2} - (\overline{n})^2 = Np(1 - p)$. Соответственно оказывается

$$\overline{x} = (2p - 1)Nh,$$

$$\overline{x^2} = \left(N^2 - 4N^2p + 4N^2p^2 + 4Np(1 - p)\right) h^2.$$

Пусть шаги влево и вправо равновероятны. Тогда $p = 1/2$ и полученные выражения принимают вид

$$\overline{x} = 0, \quad \overline{x^2} = Nh^2.$$

Как и должно быть, в этих условиях среднее смещение частицы обращается в нуль.

Перепишем выражение для среднеквадратичного смещения в несколько иной форме. Пусть промежуток времени между последовательными шагами есть τ. Тогда N шагов будут сделаны за время $t = N\tau$. Введя обозначение $D = h^2/2\tau$, получим *закон случайных блужданий*:

$$\overline{x^2} = 2Dt.$$

Это соотношение совпадает с законом Эйнштейна–Смолуховского для одномерного броуновского движения частицы.

Пусть теперь шаги вправо более предпочтительны, т. е. имеют вероятность $p > 1/2$. Тогда среднее смещение оказывается ненулевым и растет линейно со временем:

$$\overline{x} = Vt, \;\; V = (2p - 1)\,\frac{h}{\tau}.$$

Как говорят, имеет место *дрейф* с постоянной скоростью. Для среднеквадратичного смещения в этих условиях находим

$$\overline{x^2} = (Vt)^2 + 2D_1 t, \quad D_1 = 4p(1-p)\frac{h^2}{2\tau}.$$

Если перейти в систему отсчета, движущуюся с постоянной скоростью V, то в этой системе имеет место чисто случайное блуждание:

$$\overline{(x - Vt)^2} = \overline{x^2} - 2Vt\,\overline{x} + (Vt)^2 = 2D_1 t.$$

Найдем распределение вероятностей различных положений частицы в зависимости от времени. Предполагаем, что шаги влево и вправо равновероятны, так что $p = 1/2$. Тогда из (5.7.4) при $N \gg 1$, $n \gg 1$ получаем распределение Гаусса:

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left(-\frac{(n-\overline{n})^2}{2\sigma^2}\right), \tag{5.7.5}$$

где $\sigma^2 = Np(1-p) = N/4$, $\overline{n} = Np = N/2$. Если вправо сделано n шагов, а влево $N - n$, то суммарное линейное смещение составляет $x = (2n - N)h$. Поэтому формула (5.7.5) принимает вид

$$W_N(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi N/2}}\exp\left(-\frac{x^2}{2Nh^2}\right). \tag{5.7.6}$$

Здесь x — дискретная случайная величина, принимающая (при фиксированном N) набор значений $x = (2n - N)h$, $n = 0, 1, \ldots, N$. Если смещение h за отдельный шаг мало, а полное число шагов велико, то целесообразно рассматривать x как непрерывную случайную величину. Для этого заметим, что распределение (5.7.6) можно формально записать в виде

$$dW_N(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi N/2}}\exp\left(-\frac{x^2}{2Nh^2}\right)dn,$$

где шаг по переменной n равен $dn = 1$. Заменим в этой формуле дифференциал dn с учетом соотношения $x = (2n - N)h$ на $dn = dx/2h$. Пусть длительность одного шага составляет τ, а полное время, затраченное на перемещение, $t = N\tau$. Вводя коэффициент диффузии $D = h^2/2\tau$, получаем искомое распределение:

$$dW(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)dx. \tag{5.7.7}$$

Легко проверить, что найденное распределение является нормированным:

$$\int\limits_{x=-\infty}^{x=+\infty} dW(x,t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\frac{dx}{\sqrt{4\pi Dt}} = 1.$$

5.7.4. Скорость диффузии и теплопроводности. По своему смыслу диффузия эквивалентна броуновскому движению частиц. Это означает, что за время t частицы благодаря диффузии переносятся на расстояния

$$L \sim \sqrt{Dt}.$$

Аналогично, молекулярная теплопроводность есть перенос тепла в процессе случайных блужданий частиц, т. е. по механизму диффузии. В этой связи теплопроводность иногда называют *диффузией тепла*. Поэтому за время t тепло переносится на расстояния

$$L \sim \sqrt{at}.$$

5.7.5. Звук как адиабатический процесс. В разделе 1.2.11 было получено выражение для скорости звука в газе. Найдем условия, при выполнении которых распространение звука можно считать адиабатическим процессом. Как указывалось, для этого необходимо, чтобы вынос тепла из области с линейным размером порядка длины волны λ был пренебрежимо мал.

Характерное расстояние, на которое переносится тепло за период звуковых колебаний T, составляет $L \sim \sqrt{aT}$. Тогда условие адиабатичности принимает вид $\sqrt{aT} \ll \lambda$. Переходя от периода колебаний к частоте $f = 1/T$, а также заменяя длину волны по формуле $\lambda = c_{\text{зв}}T = c_{\text{зв}}/f$, получим искомое неравенство:

$$f \ll c_{\text{зв}}^2/a.$$

Проведем численную оценку для случая воздуха. Коэффициент температуропроводности равен $a = \overline{v}l/3$, где длина свободного пробега дается выражением $l = 1/(\sqrt{2}\,n\sigma)$. Полагая для оценки, что при нормальных условиях $c_{\text{зв}} \sim 3\cdot10^4$ см/с, $\overline{v} \sim 4\cdot10^4$ см/с, $n \approx 2{,}5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$, и принимая газокинетический диаметр молекулы равным $d \sim 3\cdot10^{-8}$ см, получим

$$\sigma = \pi d^2 \sim 3\cdot10^{-15}\,\text{см}^2, \quad l \sim 10^{-5}\,\text{см}, \quad a \sim 0{,}1\,\text{см}^2/\text{с},$$

что дает искомое неравенство:

$$f \ll 10^{10}\,\text{Гц}.$$

Обычному звуку отвечают частоты $10\,\text{Гц} < f < 2\cdot10^4\,\text{Гц}$. Нарушение же адиабатичности происходит при частотах, отвечающих гиперзвуку ($f > 10^9$ Гц). Однако для таких частот длина волны ($\lambda = c_{\text{зв}}/f < 3\cdot10^{-5}$ см) оказывается порядка длины свободного пробега молекул (и меньше). Поэтому гиперзвук в газах при нормальных условиях распространяться не может. Таким образом, звук в газах при нормальных условиях всегда можно рассматривать как адиабатический процесс.

В связи со сказанным отметим, что обычный звук в газе можно рассматривать как квазистатический (равновесный) процесс. Для этого требуется, чтобы время релаксации среды к равновесному состоянию было мало по сравнению с характерным временем протекания процесса (см. раздел 1.1.8). Действительно, характерное время релаксации газа определяется частотой столкновений молекул и, как показано в разделе 5.1.3, при нормальных условиях составляет $\tau \sim l/\overline{v} \sim 0{,}2\cdot 10^{-9}$ с. Время же прохождения звуковой волной расстояния порядка длины волны

$$\lambda = cT = \frac{c}{f} \simeq \frac{3\cdot 10^4\ \text{см}\cdot\text{с}^{-1}}{3\cdot 10^3\ \text{с}^{-1}} = 10\ \text{см}$$

составляет $T = 1/f \sim 0{,}3\cdot 10^{-3}$ с. Таким образом, $\tau \ll T$.

5.8. Эффузия разреженного газа

Эффузия — это медленное течение газа через малые отверстия. Истечение газа характеризуется *числом Кнудсена* $\mathrm{Kn} = l/L$, где L — характерный размер препятствия (отверстия), l — длина свободного пробега молекул. При $\mathrm{Kn} \gg 1$ столкновениями между молекулами в окрестности отверстия можно пренебречь. Такое течение называется *свободным молекулярным течением*.

5.8.1. Эффект Кнудсена. Если газ с плотностью n находится в сосуде, в стенке которого имеется малое отверстие площадью S, то эффузионный поток через отверстие равен

$$jS = \frac{1}{4}Sn\overline{v} = Sn\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Рис. 5.8.1. Свободное молекулярное течение газа из секции A в секцию B и обратно

Пусть сосуд (см. рис. 5.8.1) разделен на две секции (A и B) перегородкой с отверстием, диаметр которого мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа ($\mathrm{Kn} \gg 1$). Поток молекул из секции A в секцию B равен

$$j_{A\to B} = \frac{1}{4}n_A\overline{v}_A.$$

Обратный поток из B в A равен

$$j_{B\to A} = \frac{1}{4}n_B\overline{v}_B$$

(n_A, n_B и $\overline{v}_A$, $\overline{v}_B$ — плотности числа молекул и средние скорости теплового движения молекул в секциях A и B). В состоянии равновесия число

молекул, покидающих секцию A, совпадает с числом молекул, возвращающихся в нее: $j_{B\to A} = j_{A\to B}$. Поскольку $P = nkT$ и $\overline{v} \sim \sqrt{T}$, то

$$\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{P_B}{\sqrt{T_B}}.$$

Из полученного соотношения следует, что при разных температурах в секциях устанавливается разное давление (*эффект Кнудсена*).

5.8.2. Эффузионное разделение газовых смесей. Пусть в сосуде A содержится смесь двух газов с различными молярными массами μ_1 и μ_2, причем $\mu_1 < \mu_2$. Примем, что соотношение между плотностями компонентов в сосуде A равно $(n_1/n_2)_0$ и поддерживается постоянным.

Пусть газ имеет возможность перетекать в сосуд B через малые отверстия радиуса $r \ll l$, где l — длина свободного пробега молекул. Будем считать, что в результате непрерывного отбора газа из сосуда B обратный эффузионный поток из B в A пренебрежимо мал. Поскольку эффузионный поток зависит от массы молекул:

$$j \sim \sqrt{\frac{RT}{\mu}},$$

то в сосуд B попадает смесь газов в ином соотношении. После одного цикла эффузии отношение плотностей компонентов составит

$$\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_1 = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_0.$$

Если теперь полученную смесь снова подвергнуть эффузии, то соотношение между плотностями компонентов изменится еще сильнее. После N циклов эффузии получится газ, в котором

$$\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_N = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^{N/2}\left(\frac{n_1}{n_2}\right)_0.$$

Поскольку по предположению $\mu_1 < \mu_2$, то с каждым новым циклом доля легкой компоненты (n_1) в газе увеличивается.

Этот эффект используется для разделения изотопов одного элемента. Например, природный уран содержит в основном изотопы $^{235}_{92}$U — 0,71% и $^{238}_{92}$U — 99,27%. Для промышленного разделения изотопов используется газообразное соединение UF_6 с молярными массами $\mu_1 = 349$ и $\mu_2 = 352$ для урана-235 и урана-238 соответственно. Согласно полученной формуле для десятикратного обогащения смеси изотопом урана-235 требуется приблизительно

$$N = 2\,\frac{\lg 10}{\lg(352/349)} = 540$$

циклов эффузии. Заметим, что в промышленных установках число циклов эффузии составляет порядка 1500.

5.8.3. Свободное молекулярное течение газа через трубу. Если газ сильно разреженный (*ультраразреженный*), то столкновениями его молекул друг с другом можно пренебречь. Течение такого газа в трубе полностью определяется столкновениями его молекул со стенками трубы. Движение молекул, поступающих в трубу с одного конца, не зависит от движения молекул, поступающих в трубу с другого конца. При этом полный поток молекул в трубе равен разности потоков, проходящих в противоположных направлениях: $j = j_1 - j_2$. Условие того, что газ — разреженный, означает $\mathrm{Kn} = l/R \gg 1$, где R — радиус трубы, l — длина свободного пробега молекул, отвечающая данной плотности газа.

Если бы молекулы отражались от стенок трубы строго зеркально (т. е. по закону «угол падения равен углу отражения»), то все частицы, попавшие в трубу с одного конца, вышли бы с другого. В действительности часть молекул рассеивается диффузно и приходит в тепловое равновесие со стенками трубы. Поэтому некоторые молекулы не проходят через трубу, возвращаясь к входу.

Предположим, что температура стенок трубы постоянна и равна температуре газа вне трубы. Движение молекул в трубе можно рассматривать как процесс диффузии с *эффективной* длиной свободного пробега, примерно равной диаметру трубы, $l_{\text{эфф}} \simeq 2R$, и коэффициентом диффузии $D = \overline{v} l_{\text{эфф}}/3 \simeq 2R\overline{v}/3$. Тогда плотность потока частиц в трубе составит

$$j = -D\frac{dn}{dx} \simeq -\frac{2R}{3}\overline{v}\frac{dn}{dx},$$

где $n(x)$ — объемная плотность молекул в трубе. При стационарном течении газа по трубе постоянного сечения плотность потока $j = \mathrm{const}$. Поэтому

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{L},$$

где L — длина трубы. Обозначим $j_1 = n_1\overline{v}/4$, $j_2 = n_2\overline{v}/4$ — плотности потоков частиц, падающих на входы 1 и 2 трубы из внешней среды (где плотности газа соответственно равны n_1 и n_2). Тогда плотность потока молекул в трубе окажется равной

$$j = \frac{8}{3}\frac{R}{L}(j_1 - j_2).$$

Полученная формула применима не только при $T = \mathrm{const}$, но и тогда, когда температура медленно меняется вдоль трубы.

Если газ вне трубы характеризуется значениями температуры и давления T_1, P_1 и T_2, P_2 у входов 1 и 2, то масса газа, протекающая через

трубу в единицу времени (*расход газа*), оказывается равной

$$Q = mjS = \frac{8}{3}\frac{R^3}{L}\sqrt{\frac{\pi m}{2k}}\left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}\right).$$

Здесь учтены соотношения

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{и} \quad P = nkT.$$

Для сравнения заметим, что расход газа с вязкостью η при изотермическом пуазейлевом течении по трубе определяется формулой

$$Q = \pi m R^4 \frac{P_1^2 - P_2^2}{16\eta kTL}.$$

Эта величина зависит от радиуса трубы по закону $Q \sim R^4$, тогда как при свободном молекулярном течении $Q \sim R^3$.

Глава 6

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

6.1. Фазы и фазовое равновесие

6.1.1. Фаза и фазовый переход.

Фаза — это физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других частей и отделенная от них четко выраженной границей.

Фазы могут контактировать друг с другом, находясь в равновесии. Примерами являются двухфазные системы:

1) «жидкость — пар» (например, вода–пар);

2) «жидкость — твердое тело» (например, вода–лед);

3) две различные кристаллические модификации одного и того же вещества, находящиеся в контакте.

Количество вещества, находящегося в той или иной фазе, зависит от внешних условий. Например, повышая давление, мы можем перевести часть воды в лед, а понижая давление — в пар.

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий (температуры, давления, электрического и магнитного полей), при подводе или отводе тепла и т. д.

В соответствии со сказанным, изучая условия равновесия фаз, мы изучаем и протекание фазовых переходов.

6.1.2. Экстенсивные и интенсивные величины. Величины, пропорциональные объему подсистемы, называются *экстенсивными*. Имеется в виду следующее. Пусть имеется некоторая экстенсивная величина X. Мысленно разделим систему на n макроскопических частей, так что для i-й подсистемы рассматриваемая величина принимает значение X_i. Тогда для всей системы $X = \sum_{i=1}^{n} X_i$. Примеры: объем V, внутренняя энергия U, энтропия S.

Величины, не зависящие от объема выделенной подсистемы, называются *интенсивными*. Примеры: температура T, давление P, плотность ρ.

6.1.3. Химический потенциал. Химический потенциал μ — это величина, определяющая изменение энергии системы при добавлении одной частицы вещества:

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V},$$

где N — число частиц в системе. Справедливы также соотношения:

$$dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN,$$
$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN,$$
$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN.$$

При наличии в системе частиц различного сорта вводятся свои химические потенциалы для каждого из них. Например, в случае n различных сортов частиц дифференциал внутренней энергии равен

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\,dN_i.$$

Интенсивные величины не зависят от числа частиц в системе, а экстенсивные пропорциональны этому числу. В частности, это означает, что

$$U = U(S, V, N) = Nf_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right),$$
$$H = H(S, P, N) = Nf_2\left(\frac{S}{N}, P\right),$$
$$F = F(T, V, N) = Nf_3\left(T, \frac{V}{N}\right),$$
$$\Phi = \Phi(T, P, N) = Nf_4\,(T, P)\,.$$

Из последнего соотношения следует:

$$\mu = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N}\right)_{P,T} = \frac{\Phi}{N}.$$

Таким образом, химический потенциал $\mu = \mu(P, T)$ есть термодинамический потенциал в расчете на одну частицу. Поскольку $d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$ и $\Phi = \mu N$, то

$$d\mu = -s\,dT + v\,dP,$$

где $s = S/N$ и $v = V/N$ — энтропия и объем в расчете на одну частицу. Химический потенциал μ — интенсивная величина.

6.1.4. Условия равновесия фаз. В состоянии равновесия во всем веществе выполняются следующие условия:

$P = \text{const}$ — условие механического равновесия;

$T = \text{const}$ — условие теплового равновесия;

$\mu = \text{const}$ — условие равновесия по отношению к переходу частиц между различными фазами.

Последнее условие обосновывается следующим образом. Рассмотрим двухфазную систему «1 + 2», помещенную в жесткую адиабатическую оболочку (см. рис. 6.1.1).

Рис. 6.1.1. Изолированная двухфазная система

Проведем в системе некоторый бесконечно малый процесс, в ходе которого фазы находятся в тепловом и механическом равновесии:

$$T_1 = T_2 \equiv T, \quad P_1 = P_2 \equiv P.$$

Тогда изменения внутренней энергии фаз 1 и 2 будут равны

$$dU_1 = TdS_1 - PdV_1 + \mu_1 dN_1,$$
$$dU_2 = TdS_2 - PdV_2 + \mu_2 dN_2.$$

Сложим почленно эти равенства. Введем полную энтропию системы $S = S_1 + S_2$. Вследствие изолированности системы ее энергия сохраняется: $dU_1 = -dU_2$, а неизменность полного объема системы влечет за собой равенство $dV_1 = -dV_2$. Поэтому

$$T\,dS + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 = 0.$$

Поскольку полное число молекул вещества не меняется, то $dN_1 = -dN_2$. Следовательно, изменение полной энтропии системы в результате процесса определится из соотношения

$$T\,dS = (\mu_1 - \mu_2)\,dN_2. \tag{6.1.1}$$

В состоянии термодинамического равновесия энтропия имеет максимум, т. е. $dS = 0$ и из последнего равенства следует

$$\mu_1 = \mu_2.$$

Если же равновесия нет, то энтропия системы растет: $dS > 0$. Пусть при этом $\mu_1 > \mu_2$. Тогда из формулы (6.1.1) следует, что $dN_2 > 0$. Это значит, что частицы переходят в ту подсистему (фазу), химический потенциал которой меньше.

6.2. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

6.2.1. Кривая фазового равновесия. В состоянии равновесия двух фаз выполняется равенство $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$, где индексы 1 и 2 относятся к различным фазам одного вещества. Отсюда следует $P = P(T)$. Это значит, что фазы могут сосуществовать, если только давление и температура в системе удовлетворяют указанному соотношению, т. е. лежат на

кривой фазового равновесия (см. рис. 6.2.1). Плоскость (P, T), на которой нанесены различные кривые фазового равновесия, называется *фазовой диаграммой* или *диаграммой состояния*.

Найдем дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия. При изменении T и P выполняются равенства

$$d\mu_1 = -s_1\,dT + v_1\,dP, \quad d\mu_2 = -s_2\,dT + v_2\,dP.$$

Рис. 6.2.1. Кривая фазового равновесия

Поскольку $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$, то $d\mu_1 = d\mu_2$, откуда следует

$$(s_2 - s_1)\,dT = (v_2 - v_1)\,dP \quad \text{или} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}.$$

Введем обозначение: $q_{12} = T(s_2 - s_1)$. Тогда последнее уравнение примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \tag{6.2.1}$$

Это соотношение называется *уравнением Клапейрона–Клаузиуса*.

Величина q_{12} называется *теплотой фазового перехода* $1 \to 2$ (в расчете на одну частицу) и имеет смысл энергозатрат на осуществление перехода. Если в фазовом переходе тепло поглощается, то $q_{12} > 0$. Если же тепло выделяется, то $q_{12} < 0$.

Проведем фазовый переход в квазистатическом процессе при $T = \text{const}$. Тогда окажется и $P = \text{const}$. Поскольку

$$\delta Q = T\,dS = dU + P\,dV = dH - V\,dP,$$

то в данном процессе системе сообщается количество теплоты, равное $Q_{12} = T(S_2 - S_1) = H_2 - H_1$. Следовательно, теплота фазового перехода составит $q_{12} = h_2 - h_1$, где h_1, h_2 — энтальпии фаз 1 и 2 (в расчете на одну частицу).

6.2.2. Кривая фазового равновесия «жидкость— пар». Пусть фаза 1 — жидкость, а фаза 2 — пар, так что $v_2 \gg v_1$. Примем, что $q_{12} = \text{const} \equiv q$. Для фазы 2 применим уравнение состояния идеального газа $Pv_2 = kT$. Тогда из уравнения Клапейрона–Клаузиуса следует

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{kT^2}P.$$

Решая это уравнение, находим

$$P = P_0 \exp\left(\frac{q}{kT_0} - \frac{q}{kT}\right), \quad P(T_0) = P_0. \tag{6.2.2}$$

Если теплота фазового перехода задана в расчете на один моль ($q_м = qN_A$), то решение принимает вид

$$P = P_0 \exp\left(\frac{q_м}{RT_0} - \frac{q_м}{RT}\right).$$

Экспоненциальный множитель в формуле (6.2.2) аналогичен тому, который входит в распределение Гиббса. Дело в том, что для вырывания молекулы из конденсированной фазы требуется затратить энергию $\Delta E = q$. Поэтому в состоянии равновесия отношение вероятностей обнаружить молекулу в газообразной (2) и конденсированной (1) фазах составляет

$$\frac{W_2}{W_1} \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

6.2.3. Изотермическое испарение жидкости в вакуум. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным*. Это значит, что числа молекул, переходящих из пара в жидкость и обратно (за единицу времени) равны.

Последнее утверждение позволяет оценить скорость испарения жидкости. Для этого нужно найти число молекул, покидающих поверхность в единицу времени. Эту величину можно найти следующим способом. Допустим, что насыщенный пар находится в замкнутом сосуде в равновесии с жидкостью и подчиняется уравнению состояния идеального газа: $P_{н.п.} = nkT$, где n — число частиц в единице объема пара. Тогда число частиц пара, ударяющихся в единицу времени о единицу поверхности жидкости, окажется равным

$$j = \frac{1}{4} n\overline{v} = \frac{P_{н.п}}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

где $\overline{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ — средняя скорость молекул идеального газа.

Все молекулы пара можно разделить на две группы. При столкновении с поверхностью одни упруго отскакивают, а другие прилипают к ней. *Коэффициентом прилипания* α молекул называют отношение числа молекул, захватываемых поверхностью, к общему числу молекул, сталкивающихся с поверхностью, $0 < \alpha < 1$.

Из пара в жидкость за единицу времени через единичную площадку будет поступать αj молекул. Вследствие равновесия точно такое же число молекул будет поступать из жидкости в пар. Следовательно, зависимость скорости испарения жидкости от температуры определяется равенством

$$j_{исп}(T) = \alpha j = \frac{\alpha P_{н.п}}{\sqrt{2\pi mkT}} = j_{исп}^{(0)}\sqrt{\frac{T_0}{T}} \exp\left(\frac{q_м}{RT_0} - \frac{q_м}{RT}\right),$$

$$j_{исп}^{(0)} = j_{исп}(T_0) = \frac{\alpha P_0}{\sqrt{2\pi mkT_0}}.$$

Здесь P_0 — давление насыщенного пара при температуре T_0, $j_{\text{исп}}^{(0)}$ — скорость испарения при температуре $T = T_0$. Поскольку при испарении жидкости в вакуум обратный поток молекул отсутствует, то полученное выражение и дает искомую оценку скорости.

При испарении жидкости молекулы уносят некоторый импульс. В результате сама жидкость получает импульс отдачи. Оценим величину такого реактивного давления, испытываемого жидкостью при испарении в вакуум.

Если бы жидкость находилась в состоянии равновесия с паром в замкнутом сосуде, то давление равнялось бы давлению насыщенного пара $P_{\text{н.п.}}(T)$. Это давление складывается из двух частей:

1) давления $P_{\text{пар}}$, производимого молекулами пара при их столкновениях с поверхностью жидкости;

2) давления $P_{\text{реак}}$, производимого молекулами, отрывающимися от поверхности при испарении.

Давление $P_{\text{пар}}$, производимое паром, в свою очередь складывается из давления P_1, производимого молекулами при упругих столкновениях с поверхностью, и давления P_2, производимого молекулами, прилипающими к поверхности. При этом импульс, передаваемый поверхности молекулами первой группы, вдвое больше импульса, передаваемого молекулами второй группы. Доля первых молекул в полном потоке молекул к поверхности составляет $(1 - \alpha)$, а доля вторых — α. Таким образом, можно записать

$$P_{\text{пар}} = P_1 + P_2 = 2(1 - \alpha)P_0 + \alpha P_0,$$

где P_0 — некоторая величина, которая будет найдена далее.

Молекулы, испаряемые с поверхности, сообщают жидкости такой же средний импульс, что и молекулы, прилипающие к поверхности. Числа этих молекул также совпадают, поскольку вследствие равновесия пара и жидкости полные потоки молекул к поверхности и от нее равны. Следовательно, $P_{\text{реакт}} = \alpha P_0$. С учетом сказанного имеем

$$P_{\text{н.п.}} = P_{\text{пар}} + P_{\text{реакт}} = 2P_0 \quad \text{или} \quad P_0 = \frac{1}{2} P_{\text{н.п.}}.$$

В результате находим

$$P_{\text{реакт}} = \frac{\alpha}{2} P_{\text{н.п.}}.$$

Если теперь рассмотреть испарение жидкости в вакуум, то только испаряемые молекулы будут определять давление на жидкость, так что найденная величина $P_{\text{реакт}}$ и определяет искомое реактивное давление пара.

6.2.4. Теплоемкость насыщенного пара.

Теплоемкостью насыщенного пара называется теплоемкость в таком процессе, когда пар остается все время насыщенным. При этом траектория процесса все время лежит на кривой фазового равновесия «пар — жидкость».

Поскольку давление насыщенного пара растет с температурой, то для увеличения температуры пар нужно сжимать. При сжатии над паром совершается работа и он нагревается. Здесь представляются две возможности.

1) Выделяющаяся при сжатии теплота велика, и для поддержания насыщенности пара избыток тепла нужно отводить. В этом случае теплоемкость отрицательна, $C_{\text{н.п}} < 0$.

2) Выделяющаяся при сжатии теплота мала, и пар при сжатии становится пересыщенным. Для сохранения насыщенности к пару нужно подводить дополнительное тепло. В этом случае теплоемкость положительна, $C_{\text{н.п.}} > 0$.

Найдем $C_{\text{н.п.}}$. Согласно первому началу термодинамики

$$\delta Q = dH_{\text{п}} - V\,dP,$$

где $H_{\text{п}}$ и V — энтальпия и объем одного моля пара. Следовательно,

$$C_{\text{н.п.}} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{\text{н.п.}} = \left(\frac{\partial H_{\text{п}}}{\partial T}\right)_{\text{н.п.}} - V\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{н.п.}}.$$

Поскольку мы считаем пар идеальным газом, то $(\partial H_{\text{п}}/\partial T)_{\text{н.п.}} = C_P$, где C_P — молярная теплоемкость пара при постоянном давлении. Для производной $(dP/dT)_{\text{н.п.}}$ нужно воспользоваться уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{н.п.}} = \frac{q_{\text{м}}}{TV}.$$

В результате получаем окончательно

$$C_{\text{н.п.}} = C_P - \frac{q_{\text{м}}}{T}.$$

6.3. Критическая точка

Кривая фазового равновесия может оборваться при высоких температурах, где исчезает различие между фазами. Точка, в которой это происходит, называется *критической точкой* (см. рис. 6.3.1). Критическая точка обязательно имеется на кривой равновесия системы «жидкость — пар».

При наличии критической точки всегда можно выбрать такой процесс, чтобы в каждый момент вещество было однородным, т. е. не возникало границ раздела фаз (см. рис. 6.3.1).

На кривых равновесия различных кристаллических модификаций критическая точка уходит в бесконечность, поскольку при любых температурах имеется различие между состояниями с разной симметрией, и невозможно осуществить между ними непрерывный переход.

Рис. 6.3.1. Кривая фазового равновесия, заканчивающаяся в критической точке K. Два варианта проведения процесса $1 \to 2$: по пути I — пересекая кривую фазового равновесия (с образованием двухфазной системы); по пути II — в обход критической точки (с сохранением пространственной однородности системы)

Параметры критической точки для воды:

$$T_{кр} = 647{,}3\,\text{К}, \quad P_{кр} = 22{,}12\,\text{МПа}, \quad V_{кр} = 56{,}3\,\text{см}^3/\text{моль}.$$

В этой точке плотность воды равна $\rho_{кр} = 0{,}32\,\text{г/см}^3$.

6.4. Тройная точка

Если контактируют три фазы: твердая (1), жидкая (2) и парообразная (3), то условия фазового равновесия имеют следующий вид:

а) $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$ — для контакта «твердая фаза — жидкость». Это условие определяет *кривую плавления*. Наклон кривой положителен для S, Fe, Al, Ar и др. ($v_ж > v_{тв}$), и отрицателен для H_2O, Ge, Bi, Ga и др. ($v_ж < v_{тв}$);

б) $\mu_2(P,T) = \mu_3(P,T)$ — для контакта «жидкость — пар». Это условие определяет *кривую испарения*. Кривая имеет положительный наклон и заканчивается в критической точке;

в) $\mu_3(P,T) = \mu_1(P,T)$ — для контакта «пар — твердая фаза». Это условие определяет кривую *возгонки (сублимации)*.

Рис. 6.4.1. Фазовая диаграмма для случая, когда вещество может существовать в трех различных фазах

Из трех выписанных уравнений независимыми являются только два, тогда как третье вытекает из них. Это значит, что точка пересечения двух кривых (*а*) и (*б*) принадлежит также и третьей кривой (*в*). Таким образом, все три кривые, задаваемые этими уравнениями, могут одновременно пересекаться лишь в изолированной точке, которая называется *тройной точкой*. Качественный вид фазовой диаграммы при наличии тройной точки показан на рис. 6.4.1. Кривая плавления отвечает случаю $v_ж > v_{тв}$.

Для воды в тройной точке $T_{тр} = 273.16$ К (точно), $P_{тр} = 4{,}58$ мм рт. ст. (609 Па). Заметим, что тройная точка воды является основной реперной точкой абсолютной термодинамической шкалы температур.

Тройные точки возникают и при других типах переходов, например, между различными кристаллическими модификациями. Если переход сопровождается изменением симметрии, то критическая точка пропадает.

Рис. 6.4.2. *а* — пример фазовой диаграммы вещества: Кр. 1 и Кр. 2 — кристаллические модификации, *1*, *2* — тройные точки, *3* — критическая точка; *б* — фрагмент фазовой диаграммы воды: I — обычный лед, II, III, V, VI — кристаллические модификации льда, «ж» — жидкая фаза

Если число различных фаз, в которых может находиться химически однородное вещество, превышает три, то возрастает число тройных точек, отвечающих сосуществованию различных комбинаций из трех фаз. Для примера на рис. 6.4.2*а* показан качественный вид фазовой диаграммы для вещества, обладающего в твердой фазе двумя различными кристаллическими модификациями.

У многих веществ число различных фаз может быть весьма большим. Например, у воды, помимо жидкой и парообразной фаз, существуют десять различных кристаллических и аморфная модификации льда. Эти модификации частично отражены на рис. 6.4.2*б* (область существования газообразной фазы соответствует малым давлениям и в принятом масштабе не видна).

Рис. 6.4.3. Бесконечно малый цикл (*1–2–3–1*) в окрестности тройной точки

Каждая из кривых фазового равновесия характеризуется своим наклоном, т. е. значением соответствующей теплоты фазового перехода. В малой окрестности тройной точки эти теплоты связаны простым соотношением. Чтобы получить это соотношение, рассмотрим бесконечно малый обратимый цикл, окружающий тройную точку, в которой находятся в равновесии твердая (т), жидкая (ж) и парообразная (п) фазы (см. рис. 6.4.3). Для этого цикла справедливо равенство

Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Поскольку цикл бесконечно малый, то в качестве величины T здесь следует подставить температуру тройной точки. Тогда равенство принимает вид $\oint \delta Q = 0$. В точках *1*, *2* и *3*, лежащих на кривых фазового равновесия, происходят фазовые переходы и поглощается теплота, равная соответственно $q_{\text{жп}}$, $q_{\text{пт}}$ и $q_{\text{тж}}$. Участки *1–2*, *2–3* и *3–1* отвечают однофазному состоянию системы, так что поглощаемая и отдаваемая на них теплота мала вследствие малости длины соответствующих участков траектории. В результате получаем равенство

$$q_{\text{пт}} + q_{\text{тж}} + q_{\text{жп}} = 0 \quad \text{или} \quad q_{\text{тп}} = q_{\text{тж}} + q_{\text{жп}}.$$

Здесь учтено соотношение $q_{\text{пт}} = -q_{\text{тп}}$ между теплотой прямого и обратного процессов. Таким образом, теплота возгонки равна сумме теплоты плавления и теплоты испарения.

6.5. Многокомпонентные системы. Правило фаз

До сих пор мы считали, что вещество может находиться в разных фазах, но само остается химически однородным. Во многих случаях это не так: оно может состоять из нескольких химически различных компонент, причем в разных фазах доля этих компонент различна. Найдем, какое максимальное количество фаз может одновременно находиться в равновесии.

Пусть вещество состоит из n различных компонент. Предположим, что в равновесии находится r различных фаз. Соответственно нужно ввести $n \times r$ различных химических потенциалов $\mu_i^{(k)}$, которые зависят от давления P и температуры T в системе. Здесь нижний индекс i указывает компоненту ($i = 1, 2, \ldots, n$), а верхний индекс k — фазу, в которую эта компонента входит ($k = 1, 2, \ldots, r$). Эти потенциалы зависят также от относительных концентраций $c_i^{(k)}$ компонент, входящих в систему. Последние определяются как $c_i^{(k)} = N_i^{(k)}/N^{(k)}$, где $N_i^{(k)}$ — количество молекул i-й компоненты в k-й фазе, а $N^{(k)} = N_1^{(k)} + N_2^{(k)} + \cdots + N_n^{(k)}$ — полное число молекул всех компонент в k-й фазе. В силу очевидного условия

$$\sum_{i=1}^{n} c_i^{(k)} = 1, \quad k = 1, 2, \ldots, r$$

имеется всего $r(n-1)$ независимых концентраций. В состоянии равновесия химический потенциал i-й компоненты $\mu_i^{(k)}$ должен принимать во всех

контактирующих фазах одинаковое значение:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \ldots = \mu_2^{(r)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \ldots = \mu_n^{(r)}. \end{aligned} \tag{6.5.1}$$

где $\mu_i^{(k)} = \mu_i^{(k)}(P, T, c_j^{(k)})$. Это система $n(r-1)$ уравнений для $r(n-1)+2$ величин. Число параметров, не определяемых однозначно, равно $f = r(n-1)+2-n(r-1) = 2+n-r$. Величина f называется *числом термодинамических степеней свободы*.

Из условия $f \geqslant 0$ следует неравенство $r \leqslant n+2$, называемое *правилом фаз Гиббса*. Величина $r_{\max} = n+2$ есть максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии. В частности, если вещество химически однородно, $n = 1$, то $r_{\max} = 3$ (случай тройных точек). Если же вещество состоит из двух компонент, $n = 2$, то $r_{\max} = 4$.

Рассмотрим частный случай, когда имеются две компоненты, а вещество может находиться в двух различных фазах.

1) Пусть фаза 1 — это раствор, а фаза 2 — насыщенный пар растворителя. Относительные концентрации растворенного вещества (1) и растворителя (2) в жидкой фазе обозначим соответственно $c_1^{(1)} \equiv c$ и $c_2^{(1)} \equiv 1-c$. В паре присутствует только растворитель (2) с относительной концентрацией $c_2^{(2)} = 1 - c_1^{(2)} = 1$, так что $c_1^{(2)} = 0$. Условия равновесия двух фаз даются двумя уравнениями — по одному для каждой из компонент:

$$\begin{aligned} &\mu_1^{(1)}(P, T, c) = \mu_1^{(2)}(P, T) && \text{— растворенное вещество;} \\ &\mu_2^{(1)}(P, T, 1-c) = \mu_2^{(2)}(P, T) && \text{— растворитель.} \end{aligned} \tag{6.5.2}$$

Аргумент $c_1^{(2)}$ функций в правой части этих уравнений не выписан, поскольку по предположению $c_1^{(2)} = 0$. Система уравнений (6.5.2) включает два уравнения для трех параметров: P, T и c. Ее решение дает функцию $P = P(T, c)$, определяющую давление насыщенного пара растворителя над раствором. Таким образом, заключаем, что давление пара зависит не только от температуры, но и от концентрации растворенного вещества.

Расчет показывает, что при малой концентрации c растворенного вещества давление пара растворителя убывает с ростом c по закону

$$\frac{P - P_0}{P_0} = -c. \tag{6.5.3}$$

Здесь P_0 — давление пара над чистым растворителем, а P — давление над раствором. Соотношение (6.5.3) называется *законом Рауля*.

2) Пусть теперь фаза 1 — жидкий раствор с концентрацией растворенного вещества c, а фаза 2 — твердое вещество, в котором присутствует только растворитель. Уравнения равновесия данной двухфазной системы имеют тот же вид (6.5.2). Их решение представим в виде $T = T(P, c)$. Это соотношение показывает, что при заданном внешнем давлении температура фазового перехода «жидкость — твердое тело» зависит от концентрации c растворенного вещества. Расчет показывает, что при $c \ll 1$ температура плавления вещества понижается с ростом c по закону

$$T - T_0 = -\frac{RT_0^2 c}{q_{\text{пл}}}, \tag{6.5.4}$$

где $q_{\text{пл}}$ — молярная теплота плавления, а T_0 — температура плавления чистого растворителя.

3) Аналогична ситуация и в случае кипения при заданном внешнем давлении — растворение примеси приводит к повышению температуры кипения:

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2 c}{q_{\text{исп}}}, \tag{6.5.5}$$

где $q_{\text{исп}}$ — молярная теплота испарения, а T_0 — температура кипения чистого растворителя.

6.6. Фазовые переходы первого и второго рода

6.6.1. Фазовые переходы первого рода. Фазовыми переходами первого рода называются такие переходы, при которых скачком меняются первые производные химического потенциала $\mu(P, T)$. Поскольку

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T, \quad s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P,$$

то при этих переходах скачкообразно меняется плотность вещества ($\rho \sim v^{-1}$). Кроме того, отлична от нуля теплота фазового перехода $q_{12} = T(s_2 - s_1)$.

Примеры: плавление, испарение, возгонка и обратные им.

6.6.2. Фазовые переходы второго рода. Фазовые переходы второго рода — это переходы, при которых первые производные химического потенциала $\mu(P, T)$ непрерывны, а скачком меняются вторые производные. Теплота таких фазовых переходов равна нулю (поскольку энтропия $s = -(\partial\mu/\partial T)_P$ непрерывна), плотность вещества меняется непрерывно.

Поскольку

$$c_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P,$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T},$$

$$\beta_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T,$$

то скачкообразные изменения претерпевают удельная теплоемкость c_P, температурный коэффициент объемного расширения α и изотермическая сжимаемость вещества β_T.

Примеры: переходы металлов (Fe, Co, Ni) из парамагнитного состояния в ферромагнитное (с появлением спонтанной намагниченности), переходы параэлектрик-сегнетоэлектрик (с появлением спонтанной поляризации вещества), переходы металлов из нормального состояния в сверхпроводящее (в отсутствие магнитного поля), переход жидкого гелия из нормального состояния в сверхтекучее.

6.6.3. Фазовая диаграмма гелия. Для фазовых переходов второго рода также можно строить фазовые диаграммы. Для примера на рис. 6.6.1*а* приведен фрагмент такой диаграммы для гелия ^{4}He. Оказалось, что при понижении температуры жидкий гелий из обычного состояния, обозначаемого символом He I, переходит в другую фазу, обозначаемую как

Рис. 6.6.1. *а* — фрагмент фазовой диаграммы ^{4}He: *1* — линия λ-точек, *2* — кривая плавления, *3* — кривая испарения, *4* и *5* — λ-точки, *6* — критическая точка; *б* — зависимость молярной теплоемкости гелия от температуры в окрестности λ-точки *4* при давлении насыщенного пара

He II. В этой фазе гелий обладает аномально высокой теплопроводностью и свойством сверхтекучести, т. е. его вязкость обращается в нуль. Переход He I → He II — это фазовый переход второго рода. Точка на фазовой диаграмме, в которой этот переход происходит, называется *λ-точкой*. На диаграмме рис. 6.6.1*а* множество точек фазового перехода второго рода (т. е. множество λ-точек) образует отрезок *1*, заключенный между точками *4* и *5*.

В окрестности точки *4* теплоемкость гелия при давлении насыщенных паров зависит от температуры так, как показано на рис. 6.6.1*б*. Ввиду сходства этой кривой с буквой λ точку рассматриваемого перехода и называют λ-точкой. Заметим, что теплоемкость He II в окрестности λ-точки превышает теплоемкость He I более чем на 7 порядков.

Параметры точек *4*, *5* и *6*:

точка *4*: $T_\lambda = 2{,}17$ К, $P_\lambda = 0{,}0497$ атм,

точка *5*: $T_\lambda = 1{,}78$ К, $P_\lambda = 29{,}96$ атм,

точка *6*: $T_{\text{кр}} = 1{,}78$ К, $P_{\text{кр}} = 29{,}96$ атм.

Отметим, что, понижая температуру, гелий невозможно перевести в твердое состояние при атмосферном давлении, для этого требуются давления свыше 2,5 МПа (около 25 атм). Кроме того, на диаграмме фазового равновесия не существует кривой возгонки (т. е. кривой сосуществования твердой и газообразной фаз).

6.7. Неидеальные газы

6.7.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Если взаимодействие молекул друг с другом достаточно сильное, то свойства вещества могут существенно отличаться от свойств идеального газа.

Одним из наиболее известных уравнений состояния неидеального газа является *уравнение Ван-дер-Ваальса*

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT,$$

где ν — число молей газа. К этому уравнению можно прийти на основе следующих рассуждений. Возьмем за основу уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$ и модифицируем его в двух направлениях.

Во-первых, учтем, что молекулы имеют конечные размеры. Считая молекулу шаром радиуса r, замечаем, что расстояние между центрами двух молекул не может быть меньше $2r$ (см. рис. 6.7.1). Иными словами, для второй молекулы некоторый объем является запрещенным из-за наличия первой молекулы. Как видно из рис. 6.7.1, центр второй молекулы не может попасть внутрь шара радиуса $2r$ и объема $4\pi(2r)^3/3 = 8 \cdot 4\pi r^3/3$. Аналогичные рассуждения применимы и к первой молекуле. Это значит, что ограничение объема, приходящееся на одну молекулу, составит

Рис. 6.7.1. К выводу уравнения Ван-дер-Ваальса. Учет конечности размеров молекул

$$\frac{1}{2}\left(8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4V_0,$$

где $V_0 = 4\pi r^3/3$ — объем одной молекулы. В результате объем, разрешенный для движения молекул, составит

$$V_{\text{доп}} = V - \nu b,$$

$$b \approx 4 \times (\text{объем молекул в одном моле}) = 4N_\text{А}V_0,$$

где $N_\text{А}$ — число Авогадро.

Во-вторых, учтем, что молекулы притягиваются друг к другу. Одним из механизмов такого притяжения может быть перераспределение зарядов внутри молекул и образование диполей (см. рис. 6.7.2).

Рис. 6.7.2. Молекулы-диполи притягиваются друг к другу

Давление газа определяется столкновениями молекул со стенкой. Сила, действующая на одну молекулу у стенки со стороны газа, пропорциональна плотности числа частиц в газе n. Эта сила стремится втянуть молекулу назад, внутрь газа, приводя к уменьшению импульса, передаваемого молекулой стенке. Частота соударений молекул со стенкой также пропорциональна n. Тем самым, суммарный импульс, передаваемый молекулами стенке в единицу времени, т. е. давление газа, уменьшается на $\Delta P \sim n^2$. Переходя от плотности n к объему V по формуле $n = \nu N_\text{А}/V$, мы можем записать поправку к давлению в виде $\Delta P = a_1 n^2 = a(\nu/V)^2$. Окончательно это дает

$$P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2} \tag{6.7.1}$$

или

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \tag{6.7.2}$$

Величины a и b называются параметрами Ван-дер-Ваальса. Параметр a учитывает притяжение, а параметр b — отталкивание молекул.

Хотя приведенные рассуждения не могут считаться строгими, полученное в результате уравнение позволяет описать многие свойства реальных газов.

6.7.2. Другие уравнения состояния. Наряду с уравнением Ван-дер-Ваальса используются другие уравнения состояния неидеального газа, учитывающие те или иные особенности взаимодействия молекул, например,

$$P(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \qquad \text{— } \textit{уравнение Дитеричи};$$

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT \qquad \text{— } \textit{уравнение Клаузиуса};$$

$$PV = RT\left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \cdots\right) \qquad \text{— } \textit{уравнение Камерлинг-Оннеса}.$$

Здесь c — эмпирическая постоянная, а B_2, B_3, ... — так называемые вириальные коэффициенты, зависящие от температуры. Все уравнения приведены для $\nu = 1$ моля газа.

6.7.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. На рис. 6.7.3 приведены типичные изотермы газа Ван-дер-Ваальса (для $\nu = 1$). В отличие от случая идеального газа некоторые изотермы ведут себя немонотонно.

Положение экстремумов изотерм определяется из условия

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

или

$$-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0.$$

Здесь предполагается $\nu = 1$. Исключая отсюда температуру с помощью уравнения состояния, получим

$$P_{\text{экстр}} = \frac{(V-2b)a}{V^3}.$$

Задаваемая этим уравнением кривая носит название *«спинодаль»*.

Рис. 6.7.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Точка, в которой экстремумы изотерм сливаются, является *критической точкой*. Она, очевидно, совпадает с максимумом спинодали. Ее положение определяется из условия

$$\frac{dP_{\text{экстр}}(V)}{dV} = 0,$$

что равносильно двум условиям:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Отсюда легко найти

$$V_{\text{кр}} = 3b, \quad P_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}.$$

Из полученных соотношений следует

$$P_{\text{кр}}V_{\text{кр}} = \frac{3}{8}RT_{\text{кр}}.$$

6.7.4. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса. Если измерять объем, давление и температуру в единицах критических значений, т. е. ввести безразмерные или *приведенные* параметры

$$\varphi = \frac{V}{V_{\text{кр}}}, \quad \pi = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}},$$

то уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в виде

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \tag{6.7.3}$$

Это соотношение называется *приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса*. Из него следует *закон соответственных состояний*: для различных веществ одинаковым значениям приведенных объема φ и давления π отвечает одно и то же значение приведенной температуры τ. Этот закон хорошо выполняется при высоких температурах, когда не существенны квантовые эффекты, а также для веществ с одинаковым законом межмолекулярных взаимодействий.

6.7.5. Равновесие фаз газа Ван-дер-Ваальса. Как видно из рис. 6.7.3, при температурах ниже критической изотермы ведут себя немонотонно. Это значит, что при одном и том же давлении вещество может обладать разным объемом. При этом областям левее критической точки отвечают значения объема $V < 3b$, сопоставимого с собственным объемом молекул. Такие состояния обладают большой плотностью и их можно интерпретировать как конденсированные состояния или жидкую фазу. Состояниям правее критической точки отвечают большие значения объема $V > 3b$ и малые плотности. Такие состояния ассоциируются с газообразной фазой. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет единообразно, хотя бы качественно, описать как газообразное, так и жидкое состояния вещества.

Рис. 6.7.4. Теоретическая изотерма газа Ван-дер-Ваальса при $T < T_{\text{кр}}$. Участок LB отвечает жидкой фазе, а участок DG — газообразной фазе. Участок BD отвечает термодинамически неустойчивым состояниям. Реальная изотерма есть $LAEG$ и включает горизонтальный участок AE

Однако не все участки изотерм могут быть реализованы в равновесном процессе. Рассмотрим изотерму при $T < T_{\text{кр}}$ — см. рис. 6.7.4. На участках LB и DG выполняется необходимое условие устойчивости $(\partial P/\partial V)_T < 0$, тогда как на участке BCD выполняется противоположное неравенство. Следовательно, состояния, описываемые участком изотермы BCD, не являются термодинамически устойчивыми. Они не могут образоваться в равновесном процессе и не могут существовать неограниченно долго.

Из сказанного ясно, что все состояния на рис. 6.7.3, лежащие ниже спинодали, неустойчивы. Если в результате какого-либо неравновесного процесса такие состояния все-таки возникнут, то они неизбежно распадутся на две фазы.

Кривая $LABCDEG$ (см. рис. 6.7.4) есть теоретическая изотерма, описываемая уравнением Ван-дер-Ваальса. Реальной изотермой, обычно наблюдаемой в экспериментах, является $LAEG$ (рис. 6.7.5). Она описывает, помимо чисто жидкой (LA) и чисто газообразной (EG) фаз, также смесь «жидкость + газ», чему отвечает горизонтальный участок AE изотермы. Здесь две фазы находятся в состоянии равновесия. При температуре, равной критической, горизонтальный участок сжимается в точку, являющуюся критической.

При обсуждении диаграмм фазового равновесия и уравнения Ван-дер-Ваальса были независимо введены понятия критической точки. Следует отметить, что эти понятия совпадают, поскольку по своемусмыслу критическая точка — это такая точка, в которой пропадает различие, исчезает граница между фазами. Легко также понять, что весь горизонтальный участок AE изотермы на рис. 6.7.5 отображается на кривой фазового равновесия на рис. 6.3.1 в одну точку.

Рис. 6.7.5. Реальная изотерма газа Ван-дер-Ваальса при $T < T_{кр}$

Найдем соотношение между количествами жидкости и газа для состояний на участке AE (см. рис. 6.7.5). Пусть m и V — полные масса и объем вещества, $m_ж$ и $m_п$ — массы жидкой и парообразной фаз, так что $m = m_ж + m_п$. Если бы все вещество находилось в состоянии жидкости, то оно занимало бы объем $V_ж$. Если же все вещество оказалось бы в парообразном состоянии, то его объем составил бы $V_п$ (см. рис. 6.7.5). В состоянии, когда вещество занимает промежуточный объем V, объемы жидкой и парообразной фаз равны соответственно

$$\frac{m_ж}{\rho_ж} = \frac{m_ж}{m} V_ж \quad \text{и} \quad \frac{m_п}{\rho_п} = \frac{m_п}{m} V_п,$$

где $\rho_ж$ и $\rho_п$ — плотности жидкости и пара. Таким образом, находим

$$V = \frac{m_ж}{m} V_ж + \frac{m_п}{m} V_п.$$

С учетом равенства $m = m_ж + m_п$ отсюда следует искомое соотношение:

$$\frac{m_ж}{m_п} = \frac{V_п - V}{V - V_ж} = \frac{y}{x}.$$

В табл. 6.7.1 перечислены состояния, описываемые уравнением Ван-дер-Ваальса. Смысл метастабильных состояний обсуждается ниже, в разделе, посвященном поверхностным явлениям.

Таблица 6.7.1. Состояния, описываемые уравнением Ван-дер-Ваальса (обозначения соответствуют рис. 6.7.4)

№	Область	Тип состояния
1 2	LA — жидкость EG — пар	Стабильные состояния
3 4	AB — перегретая жидкость DE — переохлажденный пар	Метастабильные состояния
5	BCD	Термодинамически неустойчивые состояния
6	Прямая AE	Устойчивая смесь жидкой и парообразнойфаз

6.7.6. Правило Максвелла. Найдем положение горизонтального участка AE реальной изотермы (см. рис. 6.7.4). Так как здесь мы имеем дело с сосуществованием двух фаз, то для равновесия необходимо равенство химических потенциалов контактирующих фаз.

Поскольку $d\mu = -s\,dT + v\,dP$, то при $T = \text{const}$ имеем $d\mu = v\,dP$. Отсюда следует

$$d(\mu - Pv) = -P\,dv \quad \text{или} \quad \mu = Pv - \int P\,dv.$$

При изменении объема смеси в условиях постоянства температуры и давления меняется лишь соотношение между массами вещества в различных фазах, но не их химические потенциалы. Поэтому в начале и в конце горизонтального участка изотермы AE химический потенциал вещества должен быть одинаковым:

$$\mu_ж = \mu_п \quad \text{или} \quad P_ж v_ж = P_п v_п - \int\limits_{v_ж}^{v_п} P\,dv.$$

Перепишем последнее равенство в виде

$$\int\limits_{v_ж}^{v_п} P\,dv = P_ж(v_п - v_ж).$$

Здесь мы воспользовались тем, что давление вдоль всего горизонтального участка изотермы неизменно: $P_ж = P_п$.

Полученное соотношение называется *правилом Максвелла* и означает, что отрезок прямой AE должен проводиться так, чтобы площади заштрихованных сегментов ABC и CDE на рис. 6.7.4 оказались равными.

Это правило допускает наглядную интерпретацию. Рассмотрим формально квазистатический цикл Карно $ABCDECA$ (см. рис. 6.7.4). Поскольку цикл изотермический, то $\eta = 0$ и, следовательно, производимая работа равна нулю. Следовательно,

$$\oint P\,dV = \int\limits_{ABCDE} P\,dV + \int\limits_{ECA} P\,dV = 0 \quad \text{или} \quad \int\limits_{ABCDE} P\,dV = \int\limits_{ACE} P\,dV.$$

Последнее равенство, очевидно, совпадает с правилом Максвелла. Следует, однако, подчеркнуть, что изложенная иллюстрация не может считаться доказательством, поскольку невозможно осуществить равновесный процесс, включающий термодинамически неустойчивые состояния (участок изотермы BCD на рис. 6.7.4).

К сказанному можно добавить следующее. «Забудем» временно, что состояния на участке BCD термодинамически неустойчивые и проведем изотермический цикл по траекториям $ABCA$ или $ECDE$. Может показаться, что в этих циклах работа также равна нулю и, следовательно, площади соответствующих сегментов равны нулю:

$$\oint\limits_{ABCD} P\,dV = 0, \qquad \oint\limits_{ECDE} P\,dV = 0.$$

Это, однако, неверно, поскольку в указанных циклах имеет место необратимая стадия в точке C в момент перехода с теоретической изотермы BCD на реальную ACE. Первая изотерма отвечает неустойчивой однофазной системе, а вторая — устойчивой двухфазной. В точке C в указанных циклах происходит необратимый процесс расслоения неустойчивого вещества на устойчивую двухфазную смесь. В результате возможными оказываются только циклы $ABCA$ и $CEDC$, которые проходятся в отрицательном направлении, и производимая в них работа отрицательна. Обратные циклы невозможны, поскольку в них должно было бы происходить возникновение неустойчивого однородного вещества из устойчивой смеси двух фаз.

6.7.7. О химическом потенциале газа Ван-дер-Ваальса. Найдем, как меняется химический потенциал газа Ван-дер-Ваальса вдоль какой-либо изотермы. Как отмечалось выше, при $T = \text{const}$ можно записать $d\mu = v\,dP$, откуда следует

$$\mu = Pv - \int P\,dv.$$

Подставляя сюда выражение для давления, найдем

$$\mu = RT\left(\frac{v}{v-b} - \ln(v-b)\right) - \frac{2a}{v} + f(T),$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры. Если мы выберем конкретное значение температуры, то, рассматривая пару функций $\mu(v, T)$, $P(v, T)$, получим зависимость $\mu(P, T)$, заданную в параметрической форме (с параметром v). Эта зависимость для изотермы $T < T_{\text{кр}}$ показана на рис. 6.7.6.

Рис. 6.7.6. График зависимости химического потенциала для газа Ван-дер-Ваальса от давления на изотерме $T < T_{\text{кр}}$. Точке E на данном графике соответствуют три точки на рис. 6.7.4. Это A, C и E. Обозначения остальных точек те же, что на рис. 6.7.4. Точки B и D — это точки возврата 2-го рода

Поскольку на изотерме $(\partial\mu/\partial P)_T = v > 0$, то кривая $\mu(P, T)$ как функция давления должна всюду быть монотонно возрастающей. Она, однако, не является однозначной и состоит из трех участков: LB — жидкая фаза (фрагмент BE — метастабильные состояния), BD — неустойчивые состояния, DG — газообразная фаза (фрагмент DE — метастабильные состояния). Равновесному состоянию отвечает точка E самопересечения кривой, в которой сравниваются химические потенциалы пара и жидкости.

6.7.8. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Рассмотрим внутреннюю энергию как функцию температуры и объема, $U = U(T, V)$. Тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V\,dT + \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV. \quad (6.7.4)$$

Здесь использовано выражение для производной $(\partial U/\partial V)_T$, полученное в разделе 1.4.3. Подставляя сюда выражение для давления газа Ван-дер-Ваальса $P(T, V)$ (для $\nu = 1$) и предполагая $C_V = \text{const}$, найдем

$$dU = C_V\,dT + \frac{a}{V^2}\,dV \quad \text{или} \quad U = C_V T - \frac{a}{V}.$$

Таким образом, с ростом объема и, следовательно, расстояния между молекулами (при $T = \text{const}$) внутренняя энергия газа растет.

Аналогичным способом найдем энтропию. Рассматривая энтропию как функцию температуры и объема, $S = S(T, V)$, имеем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV,$$

где для производной $(\partial S/\partial V)_T$ использовано соотношение Максвелла. Для газа Ван-дер-Ваальса отсюда находим

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV \quad \text{или} \quad S - S_0 = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right).$$

Заметим, что из последней формулы вытекает уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса. Полагая $S = \text{const}$ получим

$$T(V-b)^{k-1} = \text{const},$$

где $k = 1 + R/C_V$.

Пример. Получим уравнение политропы для газа Ван-дер-Ваальса. Как и выше, полагаем $\nu = 1$. По определению политропы теплоемкость $C = \text{const}$. Поэтому $\delta Q = C\,dT = dU + P\,dV$. Подставляя сюда величину dU из (6.7.4), получим

$$C\,dT = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV.$$

Для газа Ван-дер-Ваальса это равенство принимает вид

$$(C - C_V)\frac{dT}{T} - \frac{R}{V-b} dV = 0.$$

Считая $C_V = \text{const}$, находим отсюда искомое уравнение:

$$T(V-b)^{n-1} = \text{const},$$

где показатель политропы

$$n = 1 - \frac{R}{C - C_V}.$$

6.7.9. Свободное расширение газа в вакуум. Пусть в начальный момент газ Ван-дер-Ваальса находился в сосуде, занимая в нем объем V_1. После удаления перегородки газ получает возможность свободно расширяться до объема V_2 ($V_2 > V_1$). Считая, что сосуд окружен теплоизолирующей оболочкой, найдем изменение температуры газа после установления равновесия.

Поскольку теплота в систему не поступает и при свободном расширении газ не совершает работу, то его внутренняя энергия не меняется. Так

как для газа Ван-дер-Ваальса $U_1 = C_V T_1 - a/V_1$, $U_2 = C_V T_2 - a/V_2$, то из условия $U_1 = U_2$ найдем

$$T_2 - T_1 = -\frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) < 0.$$

Следовательно, в данном процессе газ охлаждается.

Объяснение этого эффекта состоит в том, что при расширении газа совершается работа против сил притяжения молекул. Эта работа производится за счет кинетической энергии молекул и, следовательно, сопровождается охлаждением газа.

6.8. Эффект Джоуля–Томсона

6.8.1. Дросселирование газа. Эффектом Джоуля–Томсона называется изменение температуры газа при адиабатическом *дросселировании* — медленном протекании газа под действием постоянного перепада давления сквозь *дроссель*, местное препятствие газовому потоку (например, пористую перегородку) — см. рис. 6.8.1. Эффект Джоуля–Томсона называется положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается ($\Delta T < 0$), и отрицательным, если газ нагревается ($\Delta T > 0$).

Рис. 6.8.1. Адиабатическое дросселирование газа. Штриховыми линиями показано положение границы порции газа до и после дросселирования. Тонкие стрелки указывают направление течения газа

Поскольку в процессе дросселирования давление газа понижается, $P_2 < P_1$, то знак эффекта совпадает со знаком величины $(\Delta T/\Delta P)_H$.

При постоянных P_1 и P_2 работа по вытеснению газа объемом V_1 слева от дросселя есть $A_1 = P_1 V_1$. После дросселирования газ приобретет объем V_2 и совершит работу $A_2 = P_2 V_2$. При отсутствии теплообмена закон сохранения энергии можно записать в виде

$$A_1 - A_2 = \left(U_2 + \frac{Mv_2^2}{2}\right) - \left(U_1 + \frac{Mv_1^2}{2}\right),$$

где M — масса перемещенной через дроссель порции газа, v_1 и v_2 — скорость газа до и после дросселирования. Здесь учтено изменение внутренней и кинетической энергии газа. Подставив в полученное соотношение выражения для работ A_1 и A_2, получим

$$H_1 - H_2 = \frac{Mv_2^2}{2} - \frac{Mv_1^2}{2}.$$

Здесь введена энтальпия газа $H = U + PV$. Процесс дросселирования предполагается медленным. Это значит, что кинетической энергией газа можно пренебречь. Отсюда следует, что в процессе Джоуля–Томсона энтальпия сохраняется: $H_1 = H_2$.

Для идеального газа $dH = C_P dT$, и условие $dH = 0$ дает $dT = 0$. Следовательно, в процессе дросселирования температура идеального газа не меняется.

6.8.2. Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона.

Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона — это эффект, реализующийся при *малых* перепадах давления ΔP по разные стороны дросселя.

Рассматривая энтальпию как функцию температуры и давления, для процесса, в котором энтальпия постоянна, имеем

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P}.$$

Далее используем соотношения

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V,$$

где мы учли формулу $dH = T\,dS + V\,dP$ и тождество Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

В результате находим

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right).$$

Последнее равенство можно переписать в более симметричной форме, если воспользоваться тождеством

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}.$$

В результате получаем

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\,\frac{T\,(\partial P/\partial T)_V + V\,(\partial P/\partial V)_T}{(\partial P/\partial V)_T}.$$

Для случая газа Ван-дер-Ваальса отсюда следует

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{C_P(\partial P/\partial V)_T}\left(\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}\right).$$

Знак эффекта меняется при *температуре инверсии*

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}\frac{(V-b)^2}{V^2}.$$

Напомним, что требование термодинамической устойчивости означает $(\partial P/\partial V)_T < 0$. Соответственно при $T < T_{\text{инв}}$ имеет место положительный эффект Джоуля–Томсона, $(\Delta T/\Delta P)_H > 0$, т. е. газ при дросселировании охлаждается. Если же $T > T_{\text{инв}}$, то имеет место отрицательный эффект Джоуля–Томсона, $(\Delta T/\Delta P)_H < 0$, т. е. газ при дросселировании нагревается. Кривая инверсии $T = T_{\text{инв}}(V)$ показана на рис. 6.8.2.

Рис. 6.8.2. Кривая инверсии $T_{\text{инв}}(V)$ для дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. $T_{\text{инв}}(\infty) = T_\infty = 2a/Rb$

Эффект инверсии удобно изучать в переменных (T, P). Для нахождения зависимости $T_{\text{инв}}(P)$ воспользуемся приведенными переменными. В этих переменных уравнение кривой инверсии имеет вид

$$\tau_{\text{инв}} = \frac{3}{4}\left(\frac{3\varphi - 1}{\varphi}\right)^2.$$

Решая это уравнение относительно φ, найдем $\varphi = (3 - \sqrt{4\tau/3})^{-1}$. Подстановка этого выражения в приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса дает искомое уравнение кривой инверсии:

$$\pi = -27 + 24\sqrt{3\tau} - 12\tau$$

или

$$\tau = 3\left(1 \pm \frac{1}{6}\sqrt{9-\pi}\right)^2.$$

Рис. 6.8.3. Кривая инверсии для дифференциального эффекта Джоуля–Томсона в переменных (π, τ)

График этой кривой показан на рис. 6.8.3. Диапазон изменения переменных составляет $3/4 \leqslant \tau \leqslant 27/4$, $0 \leqslant \pi \leqslant 9$. Положительный эффект (т. е. охлаждение газа при дросселировании) реализуется в области между кривой и осью ординат, тогда как отрицательный эффект — во всей оставшейся части плоскости. Интересной особенностью этой кривой является ее неоднозначность, т. е. наличие двух температур инверсии для давлений газа в интервале $0 \leqslant \pi \leqslant 9$. При этом, если значение начальной температуры газа попадает в интервал $\tau_1(\pi) < \tau < \tau_2(\pi)$, то реализуется положительный эффект Джоуля–Томсона, в противоположном случае — отрицательный.

6.8.3. Интегральный эффект Джоуля–Томсона.

Интегральный эффект Джоуля–Томсона — это эффект, реализующийся при большой разнице давлений по разные стороны дросселя.

Если в состоянии «1» газ является плотным (т. е. подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса), а в состоянии «2» — разреженным (т. е. подчиняется уравнению состояния идеального газа), то условие сохранения энтальпии имеет вид

$$H_1 = H_2, \quad H_1 = C_V T - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1, \quad H_2 = C_P T_2 = (C_V + R)T_2.$$

Подстановка сюда значения P_1 из уравнения Ван-дер-Ваальса приводит к уравнению

$$(C_V + R)(T_2 - T_1) = \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}.$$

Температура будет понижаться ($T_2 - T_1 < 0$) при условии, что начальная температура газа T_1 окажется меньше температуры инверсии для интегрального эффекта:

$$T_1 < T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}\frac{V_1 - b}{V_1}.$$

Для большинства газов (например, воздуха и CO_2) температура инверсии выше комнатной температуры, и в опыте Джоуля–Томсона они охлаждаются. Для некоторых газов (например, водорода и гелия) температура инверсии ниже комнатной, и они нагреваются.

Отметим, что из полученных выражений для $(\Delta T/\Delta P)_H$ следует, что при $a = 0$, $b \neq 0$ газ всегда нагревается: $(\Delta T/\Delta P)_H < 0$. Наоборот, если $a \neq 0$, $b = 0$, то газ всегда охлаждается: $(\Delta T/\Delta P)_H > 0$.

Наконец, приведем кривую инверсии для интегрального эффекта Джоуля–Томсона в приведенных переменных (τ, π). Переписав выражение для $T_{\text{инв}}$ в виде

$$\tau_{\text{инв}} = \frac{9}{4}\frac{3\varphi - 1}{\varphi}$$

и исключив с его помощью переменную φ из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса, получим искомое уравнение:

$$\pi = 27 - \frac{16}{27}\tau^2 \quad \text{или} \quad \tau = \frac{3}{4}\sqrt{3(27 - \pi)}.$$

Рис. 6.8.4. Кривая инверсии для интегрального эффекта Джоуля–Томсона (сплошная линия). Штриховой линией показана кривая инверсии для дифференциального эффекта

График этой функции приведен на рис. 6.8.4. Для сравнения на том же графике приведена кривая инверсии для дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.

Как видно из графика, область существования положительного эффекта (убывания температуры при дросселировании) шире в случае интегрального эффекта. Дело в следующем. Интегральный эффект можно рассматривать как результат большого числа малых изменений температуры

по мере прохождения широкого дросселя, т. е. результат суммирования большого числа дифференциальных эффектов. Если на каждом шаге температура в ходе дросселирования убывает, то и в интегральном эффекте температура будет убывать. Однако, чтобы получить интегрально убывание температуры, необязательно иметь это убывание на каждом шаге, в том числе и на начальном: достаточно, чтобы температура уменьшилась лишь после серии шагов. При этом часть шагов может отвечать росту температуры. Соответственно область начальных условий, стартуя из которых мы получим охлаждение газа, оказывается более широкой.

6.8.4. О механизмах эффекта Джоуля–Томсона. Физические механизмы охлаждения газа в процессе Джоуля–Томсона те же, что и при свободном расширении. Во-первых, газ совершает работу против сил давления газа, находящегося справа от дросселя (см. рис. 6.8.1). Во-вторых, при увеличении расстояния между молекулами газа увеличивается их потенциальная энергия. Тем самым, совершается работа против сил притяжения. Обе работы совершаются за счет кинетической энергии молекул, т. е. путем понижения температуры газа. Наряду с указанными механизмами имеется работа, совершаемая *над газом*. Это работа внешних сил по его вытеснению из сосуда слева от дросселя (рис. 6.8.1), поддерживающих стационарность течения. Данный механизм способствует увеличению внутренней энергии газа.

В случае идеального газа межмолекулярное взаимодействие отсутствует, а работа самого газа компенсируется работой над ним. В результате температура идеального газа в процессе Джоуля–Томсона не меняется.

Существование температуры инверсии объясняется тем, что силы притяжения (учитываемые параметром a) способствуют охлаждению, а силы отталкивания (учитываемые параметром b) способствуют нагреву газа. Если объем газа достаточно велик, а температура достаточно мала, чтобы пренебречь отталкиванием молекул, то основную роль играют силы притяжения, приводящие к охлаждению газа. Наоборот, при высоких температурах столкновения молекул происходят чаще, так что роль сил отталкивания оказывается большей. В результате газ нагревается.

6.8.5. Изменение энтропии при дросселировании. Из равенства $dH = T\,dS + V\,dP$ следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{P} < 0.$$

Поскольку в процессе Джоуля–Томсона давление убывает, то независимо от знака эффекта энтропия возрастает. Этот результат отражает тот факт, что рассматриваемый процесс необратим.

6.8.6. Равновесное адиабатическое расширение газа. Сравним эффективность охлаждения газа в процессе дросселирования и при обратимом адиабатическом расширении.

Рассматривая энтропию как функцию температуры и давления, $S = S(T, P)$, и полагая $S = \text{const}$, имеем для малых изменений ΔT и ΔP:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_S = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Здесь использовано тождество Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Сравнивая полученное выражение с выражением

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right),$$

заключаем, что при дросселировании охлаждение газа более слабое. Вместе с тем в ряде случаев использование эффекта Джоуля–Томсона оказывается более предпочтительным, поскольку не требует применения механизмов с подвижными частями, работающими при низких температурах. Именно с помощью интегрального эффекта Джоуля–Томсона в 1898 г. Джеймс Дьюар впервые получил жидкий водород, а в 1899 г. — твердый водород.

6.9. Газ Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки

6.9.1. Теплота фазового перехода газа Ван-дер-Ваальса. Свойства газа Ван-дер-Ваальса однозначно определяются параметрами a и b. Этими параметрами, в частности, определяется и теплота фазового перехода «жидкость — пар». Найдем выражение для теплоты перехода q вблизи критической точки.

Воспользуемся приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}.$$

Критической точке отвечают значения приведенных параметров $\pi = 1$, $\varphi = 1$, $\tau = 1$. Обозначим малые отклонения параметров от критических значений как

$$p = \pi - 1 = \frac{P - P_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}}, \quad v = \varphi - 1 = \frac{V - V_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}}}, \quad t = \tau - 1 = \frac{T - T_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}}. \tag{6.9.1}$$

Тогда при $|p| \ll 1$, $|v| \ll 1$, $|t| \ll 1$ из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса находим с достаточной для наших целей точностью следующее приближенное выражение:

Рис. 6.9.1. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки. Горизонтальная штриховая линия у изотермы $t < 0$ проведена в соответствии с правилом Максвелла

$$p = 4t - \left(\frac{3}{2}v^3 + 6vt\right). \qquad (6.9.2)$$

Это выражение описывает кубическую параболу, которая монотонно убывает при $t > 0$, а в обратном случае $t < 0$ имеет два экстремума. Вид изотерм (6.9.2) показан на рис. 6.9.1.

Вследствие нечетности функции в скобках в выражении (6.9.2) правило Максвелла будет выполнено (см. раздел 6.7.6), если положить $p = 4t$, а границы области сосуществования двух фаз определить из условия $3v^3/2 + 6vt = 0$ или $v_1 = -2\sqrt{-t}$, $v_2 = 2\sqrt{-t}$ (см. рис. 6.9.1). Соответственно, приведенные объемы вещества в жидкой и парообразной фазах оказываются равными

$$\varphi_1 = 1 - 2\sqrt{-t}, \quad \varphi_2 = 1 + 2\sqrt{-t}.$$

Как известно (см. раздел 6.2.1), молярная теплота фазового перехода равна $q = T(S_2 - S_1)$, где S_1 и S_2 — молярные энтропии соответственно жидкой и парообразной фаз (при одной и той же температуре T). Поскольку для газа Ван-дер-Ваальса

$$S = S_0 + C_V \ln T + R\ln(V - b),$$

то

$$q = RT\ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right) = RT\ln\left(\frac{\varphi_2 - 1/3}{\varphi_1 - 1/3}\right).$$

Вблизи критической точки

$$q \simeq RT_{\text{кр}}\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_1 - 1/3} \simeq 6RT_{\text{кр}}\sqrt{-t} = \frac{16a}{9b}\sqrt{1 - \frac{T}{T_{\text{кр}}}}. \qquad (6.9.3)$$

При преобразованиях учтено, что $\varphi_2 - \varphi_1 \ll 1$. Как и должно быть, теплота перехода обращается в нуль в критической точке вследствие исчезновения в этой точке различия между фазами.

6.9.2. Теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса. Прежде всего, покажем, что теплоемкость C_V газа Ван-дер-Ваальса не зависит от объема. В самом деле,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

Подстановка сюда уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса $P = P(T, V)$ дает $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$. Это означает, что теплоемкость конечна и совпадает с теплоемкостью идеального (разреженного) газа. Например, для двухатомного газа можно принять $C_V = 5R/2$. Для нахождения теплоемкости C_P воспользуемся формулой

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T}$$

(см. раздел 1.4.4). Подставляя сюда уравнение Ван-дер-Ваальса (для одного моля газа)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

находим

$$C_P - C_V = R\frac{T}{T - \frac{2a(V-b)^2}{RV^3}}.$$

Поскольку теплоемкость C_V конечна, то из полученной формулы следует, что теплоемкость C_P обращается в бесконечность при

$$T = \frac{2a(V-b)^2}{RV^3}.$$

Но именно это равенство определяет экстремумы изотерм газа Ван-дер-Ваальса (см. раздел 6.7.3). Следовательно, при приближении к границам области термодинамической устойчивости оказывается $C_P \to \infty$.

Пусть $T > T_{\text{кр}}$, так что газ может находиться в единственной фазе. Тогда на критической изохоре (когда объем газа равен критическому, $V = 3b$) полученная формула принимает вид

$$C_P - C_V = R\frac{T}{T - T_{\text{кр}}}. \tag{6.9.4}$$

Таким образом, при приближении к критической точке (т. е. при $T \to T_{\text{кр}}$) теплоемкость C_P неограниченно возрастает.

6.9.3. Флуктуации плотности. В разделе 4.3 была получена формула (4.3.2) для флуктуации объема некоторой части вещества, содержащей заданное число частиц N. Считая объем выделенной подсистемы малым, перепишем эту формулу в следующем виде:

$$\overline{\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2} = -\frac{kT}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Но в таком виде формула применима для нахождения флуктуации числа частиц в фиксированном объеме. Поскольку

$$\overline{\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2} = \frac{V^2}{N^4}\overline{(\Delta N)^2}$$

при $V = \text{const}$, то

$$\overline{(\Delta N)^2} = -kT\,\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$$

или

$$\overline{(\Delta n)^2} = -\frac{kTn^2}{V^2\left(\partial P/\partial V\right)_{T,N}}, \tag{6.9.5}$$

где мы перешли от числа частиц N в объеме V к плотности $n = N/V$. Заметим, что производную в правой части следует вычислять как при постоянной температуре, так и при неизменном числе частиц.

Применим формулу (6.9.5) к газу Ван-дер-Ваальса. Имея в виду изучение флуктуаций вблизи критической точки, запишем уравнение состояния в виде (6.9.2), в котором от числа частиц зависит величина

$$v = \varphi - 1 = \frac{C - \nu V_{\text{кр}}}{\nu V_{\text{кр}}} = \frac{N_A V - N V_{\text{кр}}}{N V_{\text{кр}}}.$$

Здесь учтено, что число молей связано с числом частиц соотношением $\nu = N/N_A$, а величина $V_{\text{кр}}$ есть критический объем одного моля газа, $V_{\text{кр}} = 3b$. Поскольку

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = P_{\text{кр}}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t\left(\frac{\partial v}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{P_{\text{кр}}N_A}{NV_{\text{кр}}}\left(\frac{9}{2}v^2 + 6t\right),$$

то согласно (6.9.5)

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{2}{3}\,\frac{NV_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}N_A V^2}\,\frac{kT_{\text{кр}}n_{\text{кр}}^2}{4t + 3v^2}. \tag{6.9.6}$$

Значение n взято в критической точке, $n = n_{\text{кр}} = N_A/3b$. Подставляя сюда явные выражения для критических параметров и учитывая, что $N = nV \approx \approx n_{\text{кр}}V$, получим окончательное выражение для флуктуации плотности:

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{16N_A}{27bV}\,\frac{1}{4t + 3v^2}.$$

В этой формуле знаменатель обращается в нуль в точках экстремумов изотерм газа Ван-дер-Ваальса $t = -3v^2/4$ (это же видно и непосредственно из (6.9.5)). Таким образом, при приближении к границе области термодинамической стабильности наблюдается неограниченный рост флуктуаций.

Пусть вещество находится в докритическом состоянии, т. е. при $T > T_{\text{кр}}$, когда существует единственная фаза. В частном случае критической изохоры ($v = 0$ или $N_A V - NV_{\text{кр}} = 0$) находим

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}}{n_{\text{кр}}} = \left(\frac{16b}{3N_A V}\right)^{1/2}\left(\frac{T_{\text{кр}}}{T - T_{\text{кр}}}\right)^{1/2}.$$

Из полученной формулы видно, что

1) флуктуации неограниченно растут по мере приближения вещества к критической точке;

2) флуктуации тем больше, чем меньше объем выделенной подсистемы.

Наличие флуктуаций плотности означает, что среда оказывается неоднородной. В частности, проходящий через нее свет начинает рассеиваться на этих неоднородностях. При приближении к критической точке характерный размер неоднородности оказывается сравнимым с длиной волны света или больше, и среда становится мутной. Это явление называется *критической опалесценцией*. При отходе же от критической точки прозрачность восстанавливается.

Глава 7

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

7.1. Поверхностное натяжение

7.1.1. Поверхностная энергия. До сих пор мы не учитывали существования границы раздела различных сред*. Однако ее наличие может оказаться весьма существенным.

Рис. 7.1.1. Молекулы вблизи поверхности и в объеме жидкости. Штриховой линией показана сфера молекулярного действия с эффективным радиусом r, определяющим толщину переходного слоя

Каждая молекула жидкости испытывает притяжение со стороны других молекул. Наиболее существенны те из них, которые удалены от рассматриваемой молекулы не больше, чем на эффективное расстояние межмолекулярного взаимодействия r. Эти молекулы находятся в сфере радиуса r, которую будем называть *сферой молекулярного действия* — см. рис. 7.1.1. Величина r — порядка нескольких эффективных диаметров молекулы. Вблизи поверхности жидкости у молекулы в сфере молекулярного действия находится меньше молекул, к которым она притягивается, и возникает сила, стремящаяся втянуть ее с поверхности внутрь жидкости. Для молекулы же, находящейся в объеме жидкости, равнодействующая сил со стороны других молекул в среднем равна нулю. Поэтому потенциальная энергия молекулы вблизи поверхности оказывается больше, чем в объеме. Работа, совершаемая при переходе молекулы из объема в поверхностный слой, осуществляется за счет ее кинетической энергии и идет на увеличение потенциальной энергии.

Таким образом, наличие границы приводит к возникновению дополнительной *поверхностной энергии* вещества. Поскольку число молекул, находящихся в поверхностном слое, пропорционально площади границы раздела П, то поверхностная энергия также пропорциональна П.

7.1.2. Коэффициент поверхностного натяжения. Работа, которую нужно затратить в изотермическом квазистатическом процессе для уве-

*Строго говоря, граница раздела представляет собой переходной слой хотя и малой, но конечной толщины. Мы не будем, однако, изучать структуру этого слоя, считая границу геометрической поверхностью.

личения поверхности на единицу при неизменном объеме, называется *поверхностным натяжением*.

В изотермическом процессе работа идет на изменение свободной энергии $F = F_{об} + F_{пов}$. Здесь $F_{об}$ — объемная энергия, пропорциональная величине объема V, $F_{об} \sim V$, а $F_{пов}$ — поверхностная энергия, пропорциональная площади поверхности П, $F_{пов} \sim П$. Полагают

$$F_{пов} = \sigma П,$$

где σ — поверхностное натяжение. Часто употребляют термин *«коэффициент поверхностного натяжения»*.

Рис. 7.1.2. Пленка на раме с подвижной перемычкой длины l. На перемычку действует сила $2f$ со стороны пленки. Штриховой линией показано новое положение перемычки после ее смещения на dx и увеличения площади поверхности пленки на $2\,dП = 2l\,dx$ (двух сторон)

Для выяснения смысла величины σ рассмотрим пленку, находящуюся на жесткой раме, ограниченной с одной стороны подвижной перемычкой (рис. 7.1.2).

Пусть f — сила, приходящаяся на одну сторону пленки. Всего у пленки две стороны. Поэтому работа против силы $2f$ равна $dA = 2f\,dx$. Эта работа идет на увеличение каждой из двух сторон на $dП = l\,dx$. Поэтому та же работа равна $dA = 2\sigma\,dП$. Отсюда находим $\sigma = f/l$. Следовательно, коэффициент поверхностного натяжения есть сила, приходящаяся на единицу длины границы поверхности.

Для справки заметим, что для воды

$$\sigma(273\,\text{К}) = 75{,}5\,\text{дин/см}, \quad \sigma(373\,\text{К}) = 58{,}91\,\text{дин/см}.$$

Поскольку состояние устойчивого равновесия соответствует минимуму потенциальной энергии, то предоставленная самой себе жидкость примет форму, при которой площадь поверхности минимальна, т. е. форму шара.

7.1.3. Силы на границе раздела трех сред. Пусть на поверхности жидкости 2 плавает капля жидкости 3 (рис. 7.1.3*а*). Вдоль линии *OO* проходит граница раздела трех сред: газ (1), жидкость (2) и жидкость (3). Обозначим коэффициенты поверхностного натяжения для контакта сред i и j как σ_{ij}. Учтем, что силы поверхностного натяжения действуют вдоль границ раздела сред (т. е. параллельны соответствующим поверхностям).

Проектируя эти силы (в расчете на единицу длины границы раздела) на горизонтальное и вертикальное направления, получим

$$\begin{aligned} \sigma_{13} &= \sigma_{12}\cos\theta_1 + \sigma_{23}\cos\theta_2, \\ \sigma_{12}\sin\theta_1 &= \sigma_{23}\sin\theta_2. \end{aligned} \tag{7.1.1}$$

Из этих уравнений следует

$$\cos\theta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \quad \theta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}.$$

Согласно первой формуле в (7.1.1) при $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$ равновесие невозможно, и капля растекается по поверхности жидкости 3. В этом случае говорят, что жидкость 3 полностью смачивается жидкостью 2.

Рассмотрим теперь равновесие капли на поверхности твердого тела (рис. 7.1.3*б*). Баланс сил теперь записывается в виде

$$\sigma_{13} = \sigma_{12}\cos\theta + \sigma_{23} \quad \text{или} \quad \cos\theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}.$$

а *б*

Рис. 7.1.3. Капля на поверхности жидкости (*а*) и на поверхности твердого тела (*б*)

Угол θ называется *краевым углом*.

Если выполняется неравенство

$$\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1,$$

то жидкость растекается по поверхности твердого тела. Тогда говорят, что жидкость полностью смачивает поверхность. При этом краевой угол $\theta = 0$. Смачиваемая поверхность называется *лиофильной* (в случае контакта с водой — *гидрофильной*).

Рис. 7.1.4. Капля на поверхности твердого тела в случае полного несмачивания

Если выполняется неравенство

$$\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1,$$

то говорят, что жидкость полностью не смачивает поверхность твердого тела. При этом капля принимает компактную форму, как показано на рис. 7.1.4. Краевой угол $\theta = \pi$. Несмачиваемую поверхность называют *лиофобной* (в случае контакта с водой — *гидрофобной*). В промежуточных случаях используется следующая терминология:

$0 < \theta < \dfrac{\pi}{2}$ — частичное смачивание,

$\dfrac{\pi}{2} < \theta < \pi$ — частичное несмачивание.

7.2. Термодинамика поверхности

7.2.1. Формулировки первого и второго начал термодинамики. Работа сил поверхностного натяжения при изменении площади поверхности на $d\Pi$ равна

$$\delta A' = -\sigma\, d\Pi.$$

Знак «–» связан с тем, что силы поверхностного натяжения совершают положительную работу при уменьшении площади поверхности (иначе: для увеличения площади поверхности нужно совершить работу *против* сил). С учетом этого запишем первое начало термодинамики $\delta Q' = dU + \delta A'$ применительно к поверхности:

$$\delta Q' = dU - \sigma\, d\Pi.$$

Для случая квазистатических процессов энтропию можно ввести формулой $\delta Q' = T\,dS$. Тогда основное термодинамическое соотношение для обратимых процессов примет вид

$$T\,dS = dU - \sigma\, d\Pi.$$

7.2.2. Внутренняя энергия поверхности. В соответствии со сказанным, выражение для работы $\delta A' = -\sigma\, d\Pi$ определено для случая изотермического процесса. Поэтому при $T = \text{const}$ величина $\delta A'$ дает убыль свободной энергии. Следовательно, полный дифференциал свободной энергии можно записать в виде

$$dF = -S\,dT + \sigma\, d\Pi.$$

Имея в виду определение свободной энергии $F = U - TS$, воспользуемся уравнением Гиббса–Гельмгольца применительно к поверхности:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\Pi}.$$

Представим поверхностную свободную энергию в виде $F = \sigma\Pi$. Тогда для поверхностной внутренней энергии получим выражение

$$U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)\Pi.$$

7.2.3. Изотермическая теплота образования поверхности.

Удельной изотермической теплотой образования поверхности называется количество теплоты, которое необходимо сообщить веществу в изотермическом процессе для увеличения поверхности на единицу:

$$q = \left(\frac{\delta Q'}{\partial \Pi}\right)_T.$$

Согласно первому началу термодинамики $\delta Q' = dU - \sigma\, d\Pi$. Поэтому

$$q = \frac{(dU)_T - \sigma d\Pi}{d\Pi} = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) - \sigma = -T\frac{d\sigma}{dT}.$$

Поскольку поверхностное натяжение убывает с ростом температуры, $d\sigma/dT < 0$, то $q > 0$.

Отметим также, что коэффициент поверхностного натяжения обращается в нуль в критической точке, поскольку в этой точке исчезает различие между фазами.

7.3. Формула Лапласа

Пусть жидкость находится под кривой поверхностью. Выделим на поверхности прямоугольник $ABDC$ со сторонами $AD = dx$, $AB = dy$ — см. рис. 7.3.1. Равнодействующая сил, приложенных к сторонам AD и BC, направлена по радиусу (см. рис. 7.3.1) и равна

$$dF_1 = 2\sigma\, dx \sin\frac{\varphi}{2} = \sigma\varphi\, dx, \quad \varphi = \frac{AB}{R_1} = \frac{dy}{R_1},$$

где R_1 — радиус кривизны поверхности (вдоль дуги AB). Поэтому

$$dF_1 = \frac{\sigma}{R_1}\, dxdy = \frac{\sigma}{R_1}\, d\Pi.$$

Аналогично для сил, приложенных к сторонам AB и DC, находим

$$dF_2 = \frac{\sigma}{R_2}\, dxdy = \frac{\sigma}{R_2}\, d\Pi.$$

Рис. 7.3.1. К выводу формулы Лапласа. Силы поверхностного натяжения, приложенные к сторонам прямоугольника $ABCD$ на кривой поверхности

Полная сила равна $dF = dF_1 + dF_2 = \sigma K\, d\Pi$, где $K = 1/R_1 + 1/R_2$. Отсюда следует *формула Лапласа*:

$$P^{(i)} - P^{(e)} = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

где $P^{(i)}$ — давление под поверхностью (в жидкости), $P^{(e)}$ — давление над поверхностью (в газе).

7.4. Давление насыщенного пара над кривой поверхностью

Пусть капля находится в состоянии равновесия и имеет форму шара радиуса r. Тогда разность давлений в жидкости ($P_ж$) и в паре ($P_п$) уравновешивается силой поверхностного натяжения:

$$P_ж - P_п = 2\sigma/r.$$

При термодинамическом равновесии химические потенциалы жидкости и пара равны:

$$\mu_ж(P_ж, T) = \mu_п(P_п, T). \tag{7.4.1}$$

В случае, когда поверхность раздела плоская и давление насыщенного пара над плоской поверхностью равно P_0, условие равновесия имеет вид

$$\mu_ж(P_0, T) = \mu_п(P_0, T). \tag{7.4.2}$$

Вычитание (7.4.2) из (7.4.1) дает

$$\mu_ж(P_ж, T) - \mu_ж(P_0, T) = \mu_п(P_п, T) - \mu_п(P_0, T). \tag{7.4.3}$$

Считая разности $P_ж - P_0$ и $P_п - P_0$ малыми, имеем

$$(P_ж - P_0)\left(\frac{\partial\mu_ж}{\partial P}\right)_T = (P_п - P_0)\left(\frac{\partial\mu_п}{\partial P}\right)_T.$$

Поскольку $d\mu = -s\,dT + v\,dP$, то в изотермическом процессе $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v$. Тогда

$$(P_п - P_0)v_п = (P_ж - P_0)v_ж,$$
$$P_ж - P_п = \frac{2\sigma}{r}.$$

Отсюда следует

$$P_ж - P_0 = \frac{v_п}{v_п - v_ж}\frac{2\sigma}{r} \approx \frac{2\sigma}{r},$$
$$P_п - P_0 = \frac{v_ж}{v_п - v_ж}\frac{2\sigma}{r} \approx \frac{v_ж}{v_п}\frac{2\sigma}{r},$$

Здесь в приближенных равенствах учтено, что $v_п \gg v_ж$.

Давление пара внутри пузырька в жидкости получается из этих соотношений формальной заменой $r \to -r$:

$$P_п = P_0 - \frac{v_ж}{v_п - v_ж}\frac{2\sigma}{r} < P_0.$$

В ряде случаев допущение, что разность $P_п - P_0$ мала, не оправдано. Тогда требуется модифицировать полученные выше формулы. Рассмотрим пузырек пара в жидкости. Пар будем считать идеальным газом, подчиняющимся уравнению состояния $v = RT/P$ (v — объем одного моля). Поскольку дифференциал химического потенциала равен $d\mu = -s\,dT + v\,dP$, то при $T = \text{const}$ находим

$$\mu_п(P_п, T) - \mu_п(P_0, T) = RT \ln \frac{P_п}{P_0}.$$

Следовательно, равенство (7.4.3) может быть переписано в виде

$$v_ж(P_ж - P_0) = RT \ln \frac{P_п}{P_0}.$$

Поскольку, кроме того, $P_п - P_ж = (P_п - P_0) - (P_ж - P_0) = 2\sigma/r$, то для нахождения давления пара получаем уравнение

$$RT \ln \frac{P_п}{P_0} = v_ж \left(P_п - P_0 - \frac{2\sigma}{r}\right).$$

Если $P_п - P_0 \ll 2\sigma/r$, то из последней формулы находим

$$P_п = P_0 \exp\left(-\frac{2\sigma v_ж}{RTr}\right).$$

Заменяя здесь приближенно RT на $P_0 v_п$, получаем другое выражение:

$$P_п = P_0 \exp\left(-\frac{2\sigma}{P_0 r}\frac{v_ж}{v_п}\right).$$

Условия равновесия жидкости и пара можно наглядно проиллюстрировать с помощью графиков зависимостей химического потенциала пара и жидкости от давления. На рис. 7.4.1 показаны зависимости химического потенциала пара и жидкости от давления в окрестности состояния равновесия (P_0, μ_0), отвечающего случаю плоской поверхности раздела сред.

Состояние равновесия по приведенным графикам определяется с учетом того, что $P_ж - P_п = 2\sigma/r$ — в случае капли жидкости в насыщенном

паре (рис. 7.4.1*а*) и $P_п - P_ж = 2\sigma/r$ — в случае пузырька пара в жидко-

Рис. 7.4.1. *Условия равновесия пара и жидкости при наличии кривой поверхности раздела: а — капля жидкости в паре, б — пузырек пара в жидкости.* (P_0, μ_0) — точка равновесия для случая плоской границы раздела сред

сти (рис. 7.4.1*б*). Как видно из графиков, давление насыщенного пара $P_п$ всегда меньше отличается от P_0, чем давление жидкости $P_ж$.

7.5. Кипение

Кипение — это фазовый переход «жидкость — пар», происходящий с образованием пузырьков пара в объеме жидкости. Кипение является фазовым переходом первого рода. Температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся при постоянном давлении, называется *температурой кипения*.

7.5.1. Зависимость температуры кипения от давления. Процесс кипения может начинаться при тех значениях температуры и давления, когда возможно сосуществование жидкой и парообразной фаз, т. е. давление насыщенного пара (образующегося внутри жидкости) равно давлению во внешней среде. При этом давление и температура связаны уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{q_м}{RT_0} - \frac{q_м}{RT}\right),$$

где $q_м$ — молярная теплота парообразования. Решая это уравнение относительно T, найдем

$$T = \frac{T_0}{1 - \dfrac{RT_0}{q_м} \ln\left(\dfrac{P}{P_0}\right)}.$$

Для воды температура кипения при атмосферном давлении $P_0 = 1$ атм составляет $T_0 = 373$ К. Молярная теплота парообразования для воды при 100 °С составляет $q_м = 40{,}683$ кДж/моль. Тогда согласно полученной формуле при уменьшении давления до $P = 0{,}8$ атм температура кипения воды понижается приблизительно на $\Delta T = 6{,}2$ К.

7.5.2. Критический размер пузырька пара в жидкости. В действительности при достижении температуры T_0 и давления P_0 (см. рис. 7.5.1*а*) кипение может и не наблюдаться. Более того, в случае очень чистой жидкости можно осуществить относительно сильный перегрев и не возбудить кипения. При этом мы попадаем на участок AB метастабильных состояний газа Ван-дер-Ваальса. Выясним условия, при которых кипение начинается.

Пусть однородная жидкость находится в метастабильном состоянии (см. рис. 7.5.1*а*). Такое состояние устойчиво в термодинамическом смысле по отношению к малым возмущениям.

Рассмотрим поведение пузырька пара в такой жидкости. Давление в жидкости складывается из двух частей:

$$P_{\text{ж}} = (\text{Атмосферное давление}) + (\text{Гиростатическое давление})$$

и является фиксированным. Поэтому однозначно теперь должно определяться не только давление пара в пузырьке, но и радиус самого пузырька. Для их нахождения имеем уравнения

$$P_{\text{п}} = P_{\text{ж}} + \frac{2\sigma}{r}, \tag{7.5.1}$$

$$P_{\text{п}} = P_0(T) - \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}}\frac{2\sigma}{r},$$

где $P_0(T)$ — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости. Исключая отсюда величину $P_{\text{п}}$, получаем

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{P_0(T) - P_{\text{ж}}}\frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \approx \frac{2\sigma}{P_0(T) - P_{\text{ж}}}$$

(учтено, что $v_{\text{ж}} \ll v_{\text{п}}$). Эта формула определяет *критический размер* пузырька, смысл которого в следующем.

Рис. 7.5.1. Равновесие пузырька пара в перегретой жидкости. *а* — метастабильные состояния на изотерме Ван-дер-Ваальса (участки AB и DE), *б* — пузырек радиуса r в жидкости

На рис. 7.5.2 показаны зависимости правых частей выражений в (7.5.1) от радиуса пузырька:

$$P_{\text{Л}} = P_{\text{ж}} + \frac{2\sigma}{r}, \quad P_{\text{нас}} = P_0 - \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}}\frac{2\sigma}{r}.$$

Пусть пузырек сначала имеет радиус $r < r_{кр}$. Равновесное давление насыщенного пара $P_{нас}$ оказывается меньше, чем величина $P_Л$, определяемая лапласовским давлением и давлением в жидкости. В результате пузырек не выдерживает внешнего давления и схлопывается. Если же начальный радиус пузырька превышает критический, $r > r_{кр}$, то давление насыщенного пара оказывается больше, чем сумма давления жидкости и лапласовского давления. Как следствие, пузырек начинает расти. Сказанное означает, что пузырек радиуса $r = r_{кр}$ является неустойчивым.

Рис. 7.5.2. Сопоставление давления насыщенного пара ($P_{нас}$) и суммы давления жидкости и лапласовского давления ($P_Л$)

Если в жидкости имеются неоднородности с размерами $r > r_{кр}$, то жидкость из метастабильного состояния перейдет в устойчивую двухфазную систему. В противоположном случае $r < r_{кр}$ вещество будет оставаться в виде однородной перегретой жидкости. Таким образом, величина $r_{кр}$ задает естественный масштаб зародыша парообразной фазы, при котором происходит распад метастабильного состояния — перегретой жидкости.

Совершенно аналогичная ситуация имеет место в случае метастабильного состояния — переохлажденного пара, описываемого участком кривой DE изотермы Ван-дер-Ваальса на рис. 7.5.1*а*. Здесь также можно определить критический размер зародыша новой фазы — капли жидкости:

$$r_{кр} \simeq \frac{2\sigma}{P_0(T) - P_п} \frac{v_ж}{v_п}.$$

Если капля вначале имеет размер $r < r_{кр}$, то она испарится. Если же ее размер $r > r_{кр}$, то она будет расти.

В действительности вещество в метастабильном состоянии существует в течение лишь конечного времени, даже если оно тщательно очищено от примесей сверхкритического размера. Дело в том, что зародыши новой фазы могут возникать в результате флуктуаций. В частности, возможно рождение пузырьков с размерами $r \geqslant r_{кр}$. При этом вероятность флуктуаций и, следовательно, вероятность расслоения однородной метастабильной фазы растут при приближении к границе области термодинамической стабильности (т. е. при приближении к экстремумам изотерм Ван-дер-Ваальса — см. рис. 7.5.1*а*). В результате время жизни такой фазы оказывается конечным: чем сильнее перегрев жидкости, тем быстрее она закипает.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАН

Атомная единица массы = 1/12 массы изотопа углерода ^{12}C.

$$m_{аем} = 1{,}6605 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

1 моль (грамм-молекула) — это количество вещества, содержащее столь мов), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C

1 международная калория

$$1 \text{ кал} = 4{,}1868 \text{ Дж (точно)}$$

Число Авогадро

$$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ молекул}$$

Число Лошмидта

$$n_Л = 2{,}687 \cdot 10^{19} \text{ молекул/см}^3$$

Масса электрона

$$m_e = 9{,}1085 \cdot 10^{-28} \text{ г}$$

Масса протона

$$m_p = 1{,}6726 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Постоянная Больцмана

$$k = 1{,}38066 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = 1{,}38066 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}$$

Постоянная Стефана–Больцмана

$$\sigma = 5{,}670 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$$

Постоянная Планка

$$\hbar = 1{,}05459 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$$

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8{,}31451 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 1{,}9872 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot$$

Нормальные условия:

$$T = 273{,}16 \text{ К}, \quad P = 1 \text{ атм}$$

Скорость звука в воздухе при нормальных условиях

$$c_{зв} = 330 \text{ м/с}$$

Скорость света

$$c = 2{,}998 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$$

Единицы давления

1 Паскаль (Па) = 1 Н/м^2
1 атмосфера (атм) = 760 мм рт. ст. (mm Hg)
1 атм = 101325 Па = 1,01325 бар (точно)
1 бар = 10^5 Па = 10^6 дин/см^2 = 0,9869 атм
1 Торр = 133,322 Па = 1/760 атм = 1 мм рт. ст.
1 мбар = 0,75 мм рт. ст.
1 мм водяного столба (mm H_2O) = 9,80665 Па (точно)