

А. И. Слободянюк

**ФИЗИКА ДЛЯ ЛЮБОЗНАТЕЛЬНЫХ**  
**Молекулярная физика**  
**и термодинамика**

*Пособие для учащихся учреждений  
общего среднего образования  
с русским языком обучения*

*Рекомендовано  
Научно-методическим учреждением  
«Национальный институт образования»  
Министерства образования Республики Беларусь*

Минск  
Белорусская ассоциация «Конкурс»  
2018

УДК [539.1+536](075.3)

ББК 22.3я721

С48

**Рецензенты:**

кафедра методики преподавания физики учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка» (доктор технических наук, заведующий кафедрой *И. М. Елисеева*);

учитель физики высшей категории учреждения образования «Могилевский государственный областной лицей № 1» *В. В. Барашков*

Книга издана за счет взносов участников конкурсов

**Распространяется бесплатно**

**Слободянюк, А. И.**

**C48** Физика для любознательных : Молекулярная физика и термодинамика : пособие для учащихся учреждений общего среднего образования с русским языком обучения / А. И. Слободянюк. – Минск : Белорус. ассоц. «Конкурс», 2018. – 432 с. : ил.

**ISBN 978-985-557-146-0.**

Данное издание посвящено подробному изложению раздела физики «Молекулярная физика и термодинамика». Особое внимание уделяется общим подходам к различным разделам этого курса, а также фундаментальным физическим теориям и законам. Значительное место занимает рассмотрение статистического описания молекулярных систем. Книга содержит целый ряд исторических сведений, касающихся ученых-физиков и их открытий.

Книга может помочь при подготовке к различным физическим олимпиадам – от школьных до международных – и предназначена для учащихся учреждений общего среднего образования, а также может быть полезна учителям и родителям.

УДК [539.1+536](075.3)  
ББК 22.3я721

**ISBN 978-985-557-146-0**

© Слободянюк А. И., 2018

© Оформление. ОО «БА «Конкурс», 2018

# Введение

Холодное, теплое, горячее... С этими физическими понятиями человек знакомится, еще не умея говорить! Чуть позже он узнает, что такое повышенная температура и, как следствие, горячее молоко, теплая постель и ... горчики! Еще позже, годам к пяти, человек понимает, что зимой температура воздуха становится отрицательной (не изучив еще отрицательных чисел), поэтому вода замерзает, падает снег. Любопытство и жажда красоты увлекают юного исследователя, но он никак не может понять, куда деваются снежинки, пойманные руками, и почему они превращаются в капельки воды. Так человек знакомится с фазовым переходом вещества из твердого состояния в жидкое. Еще один фазовый переход – из жидкого в газообразное – экспериментально изучается на кухне при виде кипящей воды в чайнике или кастрюле.

А потом, в школе, на заре изучения физики, человек знакомится с такими скучными понятиями, как количество теплоты, удельная теплоемкость, теплоты плавления и кристаллизации, кипения и конденсации. И все многообразие явлений окружающего мира: туман над рекой, облака в небе, летний дождь, скрипящий на морозе снег – скрываются за рядом не совсем (или совсем не) понятных формул.

Такой же путь прошло и человечество: от первого костра до укрощенного огня космических ракет; от первых кусочков плохо обработанной бронзы до современных плавильных печей; от обожженной глины до сверхпроводящей керамики...

История всех разделов физики изобилует драматическими моментами, укоренившимися заблуждениями и яркими прозрениями, кропотливым собиранием фактов и гениальными прорывами в их теоретическом обобщении и осмысливании. Физика тепловых явлений не является исключением. Правда, за достижения в этой области никого не сжигали на кострах инквизиции, но сколько блестя-

щих ученых посвятило свою жизнь тому, чтобы понять природу тепловых процессов, а потом научиться их использовать на благо человечества. Многие из них ушли из жизни, так и оставшись не понятыми и даже осмеянными современниками.

Тепловые явления окружают нас повсеместно. Практически все явления природы приводят к превращению всех видов энергии в тепловую: скользящее тело тормозится из-за трения, при этом его кинетическая энергия переходит в тепловую; электрический ток, проходящий по проводам, теряет свою энергию, нагревая провода и окружающую среду; свет, падающий на темную поверхность, не только освещает, но и нагревает ее; бензин, сгорающий в цилиндрах автомобилей, значительную долю энергии химических связей бесцельно тратит на разогрев двигателя и его охлаждение; даже в реакторах ядерных электростанций энергия ядра сначала превращается в тепловую, а уж затем с громадными потерями преобразуется в механическую и электрическую!

Столь же велико и влияние температуры – от нее зависят практически все характеристики веществ: плотность и электропроводность, твердость и диэлектрическая проницаемость, цвет и ... теплоемкость.

Такова же и наука, изучающая тепловые явления, – термодинамика. Она охватывает почти все разделы физики, ее законы универсальны и применимы ко всем физическим явлениям, ее подходы к описанию физических свойств и явлений разнообразны, но взаимосвязаны между собой и дополняют друг друга.

В данном разделе физики нам предстоит постичь основы этой науки, разобраться с ее понятиями, величинами, законами. Но, прежде всего, нам необходимо понять, что же означает «холодное, теплое, горячее...»

## § 1. Температура и теплота – интуитивные представления

### 1.1. Температура

У человека, как и у всех живых существ, имеются чувствительные терморецепторы – специальные органы, позволяющие определять степень нагретости различных тел. Причем их чувствительность весьма высока: человек может улавливать различие в температурах в несколько десятых градусов.

Именно это физиологическое ощущение тепла и холода явилось основанием для возникновения понятия температуры как степени нагретости тел. Но всякое качественное понятие становится физической величиной только после того, как появляется возможность введения и измерения ее количественных характеристик. Такая история произошла и с температурой. Еще в середине XVIII века Г. Галилей пытался измерять температуру воздуха, но его попытки оказались не слишком удачными. Только в начале XVIII века были созданы первые термометры и появилась первая температурная шкала – шкала Фаренгейта<sup>1</sup>. Затем появились и другие температурные шкалы, наибольшую популярность из которых приобрела шкала Цельсия.

Удивительно, но все эти шкалы и градусы<sup>2</sup> были предложены и широко использовались, не-

---

<sup>1</sup> Более подробно история изобретения термометров и различных температурных шкал изложена в «Заметках об одном известном уравнении» к данной книге.

<sup>2</sup> К слову, сам термин «градус» означает «степень».

смотря на то что сама температура оставалась таинственной величиной. Впрочем, и сейчас многие пользуются термометрами и внимаю прогнозу погоды, с обязательным озвучиванием температуры, не зная ее физического смысла!

Вспомним устройство простейшего термометра (рис. 1). Небольшой сосуд 1 соединен с тонкой трубкой 2 и частично заполнен рабочим веществом, в качестве которого до настоящего времени чаще всего используются ртуть или спирт. Рядом с трубкой расположена шкала 3. Термометр приводится в контакт с телом (воздухом или телом человеческим), температура которого измеряется, при этом рабочее вещество расширяется, его уровень в тонкой трубке заметно повышается, что можно легко заметить и зарегистрировать по шкале. Только вот градуировка шкалы<sup>3</sup> допускает полнейший произвол!

Так, при построении шкалы Цельсия термометр сначала опускают в тающий лед, соответствующий уровень жидкости в трубке помечают числом  $0^{\circ}$ . Затем термометр опускают в кипящую при нормальном давлении воду, уровень жидкости

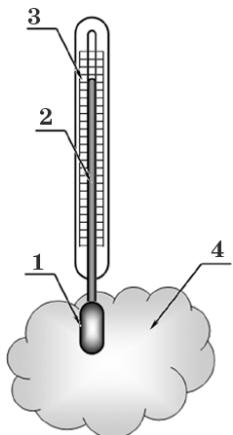


Рис. 1

<sup>3</sup> Будьте осторожны с терминологией: термин «шкала», используемый здесь, двусмысленный – с одной стороны, это просто разграфленная полоска в приборе, а с другой – метод установления численных значений температуры.

сти отмечают числом  $100^\circ$ . После этого интервал между этими крайними делениями разбивают на 100 равных частей, получая тем самым оцифрованный прибор для измерения температуры в диапазоне от температуры плавления льда до температуры кипения воды. Температура, измеренная по шкале Цельсия, традиционно обозначается  ${}^\circ\text{C}$ .

Такая процедура построения температурной шкалы давно стала привычной и, возможно, поэтому «очевидной». Однако давайте задумаемся о физической сущности построенной шкалы температур<sup>4</sup>. При этом возникает целый ряд принципиальных вопросов.

Первое. Для построения шкалы использовано такое распространенное физическое явление, как тепловое расширение тел. Но откуда следует, что изменение объема тел  $\Delta V$  пропорционально изменению температуры  $\Delta t^\circ$ ? Пока нельзя утверждать, что формула для теплового расширения, имеющая вид

$$\Delta V = \alpha V_0 \Delta t, \quad (1)$$

подтверждается экспериментально, потому что не дано независимого определения температуры и температурной шкалы! Да и где гарантия того, что построенный аналогично термометр, но с другим

---

<sup>4</sup> Речь не идет о том, почему выбраны в качестве опорных точек значения  $0^\circ$  и  $100^\circ$  – выбор единиц измерения всех физических величин несет в себе значительную долю произвола: вспомните определение метра, ампера, килограмма и т.д.

рабочим веществом<sup>5</sup> будет давать те же показания во всем температурном диапазоне?

Второе. От температуры зависят не только объемы тел. Например, от температуры зависит электрическое сопротивление металлов. Можно построить температурную шкалу на основе этой зависимости. Будет ли построенная таким образом шкала совпадать со шкалой, построенной на основе теплового расширения?

Мы не собираемся отвергать принцип измерения температуры современными термометрами – они прекрасно работают. Мы утверждаем, что нельзя подобным образом дать строгое определение температуры. Приведем механическую аналогию. Большинство динамометров (приборов для измерения силы) работают по принципу измерения удлинения пружины. Но такой метод не может быть положен в основу определения силы, так как фактически постулирует закон Гука, утверждающий, что удлинение пропорционально силе!

Ответы на эти вопросы мы получим позднее, пока «закроем глаза» и будем делать вид, что мы знаем (хотя бы примерно), что такое температура. Забегая далеко вперед, укажем точный ее смысл – **температура есть мера средней кинетической энер-**

<sup>5</sup> Возможно, Фаренгейту и Цельсию «повезло», что они выбрали в качестве рабочего вещества именно ртуть. Для нее зависимость объема от температуры действительно очень близка к линейной. Самая распространенная жидкость – вода – таким свойством не обладает, для нее зависимость объема от температуры более сложная. Кроме того, имеется целый ряд веществ (например, кожа и резина), объем которых уменьшается при повышении температуры!

**гии движения молекул.** Обоснование этого утверждения будет проведено позднее.

Вернемся к обсуждению проблем, связанных с описанной процедурой построения температурной шкалы. Задумаемся еще раз о принципе работы термометра. А температуру чего он показывает? Единственный верный ответ – свою собственную! А нам нужно измерять температуру окружающей среды, например, воздуха или температуру собственного тела. Почему мы смеем утверждать, что эти температуры равны? Для ответа на этот вопрос можно уверенно сослаться на экспериментальные данные и на повседневный опыт. Любые два тела, приведенные в тепловой контакт, рано или поздно приходят к состоянию **теплового равновесия**. Это означает, что если вначале они нагреты по-разному, то легко заметить, что между ними происходит некоторый процесс – одно тело нагревается, второе охлаждается. Но по прошествии некоторого промежутка времени этот процесс прекращается, именно в этом заключается переход к тепловому равновесию.

Вспомните, как вы измеряете собственную температуру: поставив термометр, необходимо подождать некоторое время, пока показание термометра не стабилизируются.

Этот бесспорный факт может иллюстрировать важнейшее свойство температуры (или даже ее определение): **температура есть характеристика теплового равновесия: два тела находятся в состоянии теплового равновесия, если их температуры равны.**

Это утверждение настолько важно, что часто его даже называют «нулевым» законом термодинамики<sup>6</sup>.

Рассуждения о том, что измеряет термометр, аналогичны и многим другим процедурам измерений в физике. Что показывает амперметр? Силу тока, который проходит через него! Но если он включен в цепь последовательно, то сила тока через амперметр равна силе тока в измеряемой ветви цепи.

Что показывает пружинный динамометр? Силу упругости собственной пружины! Но если пружина находится в равновесии, то эта сила равна внешней приложенной силе.

## 1.2. Темплота, количество теплоты

Повседневный опыт подсказывает, что для изменения температуры тела его необходимо привести в тепловой контакт с другим телом, имеющим другую температуру. Не имея представления о теплоте, еще в конце XVII века ученые ввели понятие теплоты. Изначально, в духе физики XVII–XVIII веков, теплота представлялась как некая особая невесомая, невидимая, без вкуса, запаха... жидкость<sup>7</sup>, способная «пропитывать» все тела. Эта жидкость получила название «теплород». В рамках теории теплорода температура определяла не-

---

<sup>6</sup> Такое название также дань традиции: первый, второй и третий законы термодинамики были сформулированы ранее и несут иное содержание.

<sup>7</sup> Здесь уместно вспомнить другие «столь же реальные» жидкости: электрическую (может быть двух сортов), флогистон, эфир.

кий «уровень – градус» теплорода, содержащегося в теле. Передача теплоты очевидным образом воспринималась как перетекание теплорода от одного тела к другому, установление теплового равновесия – выравнивание уровней теплорода. Эти, как оказалось впоследствии – неверные, представления о тепловых процессах отразились и в сохранившейся до настоящего времени терминологии: поток теплоты, теплоемкость и так далее.

Окончательно теория теплорода была отвергнута только в первой половине XIX века. Тогда же однозначно утвердилась принятая и ныне, так называемая «механическая теория теплоты». Эта теория утверждает, что тепловая (или внутренняя) энергия есть энергия движения и взаимодействия молекул. Теплота же есть количество переданной энергии от одного тела к другому. Для обоснования этих основных положений нам предстоит пройти путь рассуждений, который прошла наука в течение трех веков.

В рамках теории теплорода несложно ввести понятие количества теплоты и единицу ее измерения. Разумно предположить, что изменение (для определенности будем считать – повышение) температуры тела  $\Delta t^\circ$  пропорционально количеству полученной теплоты  $Q$ . Иными словами, определить количество теплоты, полученной телом, как

$$Q = C\Delta t^\circ. \quad (1)$$

Здесь  $C$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств нагреваемого тела. Эта характеристика тела называется его теплоемкостью. Нельзя заранее утверждать, что для нагревания

тела на один градус всегда следует сообщать одно и тоже количество теплоты. Откуда следует, что для нагревания тела от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $1^{\circ}\text{C}$  требуется такое же количество теплоты, как и на нагревание от  $90^{\circ}\text{C}$  до  $91^{\circ}\text{C}$ ? Эта гипотеза требует подтверждения, как экспериментального, так и теоретического. Более того, в общем случае она неверна, иными словами, теплоемкость тела может зависеть от температуры тела. Поэтому теплоемкость следует определить как отношение количества теплоты  $\delta Q$ , полученной телом, к изменению его температуры  $\Delta t^{\circ}$  при стремлении последнего к нулю

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta t^{\circ}}. \quad (2)$$

Да, но мы же не определили, что такое теплота! Чтобы дать такое определение, необходимо выбрать некоторое эталонное тело и задать эталонный диапазон изменения температуры. В свое время было принято следующее определение единицы теплоты – калории: **калория есть количество теплоты, которое требуется для нагревания одного грамма дистиллированной воды от  $19,5^{\circ}\text{C}$  до  $20,5^{\circ}\text{C}$ .**

Как повезло воде – ее табличные характеристики так легко запомнить: температура плавления –  $0^{\circ}\text{C}$ , температура кипения –  $100^{\circ}\text{C}$ , удельная теплоемкость  $1 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$ , да еще и плотность  $1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ .

Наука, изучающая процессы передачи теплоты, называется **калориметрия<sup>8</sup>**.

Вернемся к понятию теплоемкости. Понятно, что теплоемкость тела зависит от его размеров.

---

<sup>8</sup> Не путайте с колориметрией – наукой о цвете!

Кроме того, как показывают многочисленные эксперименты, она зависит от вещества, из которого изготовлено тело. Так же разумно предположить, что теплоемкость однородного тела  $C$  пропорциональна его массе  $m$ :

$$C = cm. \quad (3)$$

В этом случае коэффициент пропорциональности является характеристикой вещества и называется его **удельной теплоемкостью**. Удельная теплоемкость равна количеству теплоты, которое требуется для нагревания единицы массы вещества на  $1^\circ$ .

Если теплоемкость тела зависит от температуры, то и удельная теплоемкость также зависит от температуры. Поэтому ее более строгое определение: удельная теплоемкость – это отношение теплоты, полученной единицей массы вещества, к изменению температуры, при стремлении последней к нулю.

Много усилий и времени было затрачено учеными разных стран для измерения удельных теплоемкостей различных веществ. Благодаря им были составлены объемные таблицы удельных теплоемкостей, которыми мы пользуемся до сих пор.

Кроме удельной теплоемкости, используются и другие похожие характеристики. Так, теплоемкость одного моля вещества называется молярной теплоемкостью. В теоретических построениях, как мы увидим в дальнейшем, эта величина более удобна.

### *Задание для самостоятельной работы*

Используя таблицу удельных теплоемкостей, рассчитайте молярные теплоемкости металлов.

Убедитесь, что они примерно одинаковы для всех металлов. Это факт был экспериментально установлен еще в 1825 году и носит название закона Дюлонга-Пти.

### 1.3. Уравнение теплового баланса

Если уж придумали «теплород», то придумывать механизмы его возникновения и исчезновения оказалось излишним. Следует предположить, что эта жидкость неуничтожима, то есть «при сотворении мира» было создано строго определенное количество этой жидкости, которое остается неизменным. Странно, но действительно очень многие тепловые процессы количественно хорошо описываются в рамках этой неверной в своей основе теории.

К сожалению авторов теории теплорода, достаточно быстро обнаружились явления, которые невозможно описать в ее рамках. Например, при трении друг о друга оба тела нагреваются – откуда берется теплород? При резком расширении газы охлаждаются – куда теплород исчезает? Вы без труда можете привести множество иных примеров «возникновения» и «исчезновения» теплорода в других процессах!

Несмотря на эти досадные исключения, теория «переливания» теплорода позволяла (да и сейчас позволяет) рассчитывать изменения температуры тел при их тепловом взаимодействии, при теплопередаче, при установлении теплового равновесия. Основой такого рода расчетов является утверждение о сохранении количества теплоты (т.е. тепло-

рода). В простейшей формулировке оно звучит следующим образом: в процессах теплопередачи в замкнутой (теплоизолированной) системе количество теплоты, отданное одним телом, равно количеству теплоты, полученной другим телом.

Иными словами, сколько вылилось из одного, столько влилось в другое, если ничего не утекло на сторону.

Допустим, что два тела, первое, массы  $m_1$ , изготовленное из материала с удельной теплоемкостью  $c_1$ , находящееся при температуре  $t_1$ , и второе, массы  $m_2$ , изготовленное из материала с удельной теплоемкостью  $c_2$ , находящееся при температуре  $t_2$ , приведены в тепловой контакт. Определим температуру тел  $t_x$  после установления теплового равновесия. Предположим, что начальная температура первого тела выше. Тогда в процессе теплообмена оно отдаст количество теплоты, равное

$$Q_1 = c_1 m_1 (t_1 - t_x). \quad (1)$$

Второе тело получит количество теплоты, равное

$$Q_2 = c_2 m_2 (t_x - t_2). \quad (2)$$

Будьте внимательны со знаками: отдает – значит, от начальной температуры вычитаем конечную, как в формуле (1); получает – от конечной температуры вычитаем начальную.

Очень полезна финансовая аналогия: чтобы подсчитать, сколько денег вы отдали в магазине, от начальной наличной суммы вычитаете конечную; чтобы вычислить, сколько получили – от конечной вычитаете начальную. В общем, вся суть уравнения теплового баланса сводится к денежным расчетам, в которых денежной единицей служит калория.

Приравнивая теплоты отданную и полученную, найдем установившуюся температуру

$$c_1 m_1 (t_1 - t_x) = c_2 m_2 (t_x - t_2) \Rightarrow t_x = \frac{c_1 m_1 t_1 + c_2 m_2 t_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2}. \quad (3)$$

Обратите внимание, что все характеристики тел (массы, удельные теплоемкости, начальные температуры) входят в конечную формулу симметрично – ничего не изменится, если первое тело назвать вторым и наоборот. Также результат не зависит от того, какое из тел было изначально более горячим.

Уравнению теплового баланса можно придать несколько иную форму, следующую из утверждения, что суммарное количество теплорода сохраняется. В этом случае можно записать

$$c_1 m_1 t_1 + c_2 m_2 t_2 = (c_1 m_1 + c_2 m_2) t_x. \quad (4)$$

Этот вид проще обобщается на произвольное количество взаимодействующих тел. Но, с другой стороны, выражение  $c_1 m_1 t_1$  требует уточнения физического смысла. Предполагается, что это количество теплорода, содержащегося в теле. А если эта температура отрицательна? Конечно, следует вспомнить, что шкала температур введена произвольно, следовательно, и количество содержащейся теплоты также есть некая условная величина. Можно сместить начало отсчета шкалы вниз, хорошо бы найти минимально возможную температуру. Но существует<sup>9</sup> ли она? Какой смысл имеет эта минимальная температура? Что тело не содержит

---

<sup>9</sup> Фаренгейт так и поступил: в качестве нуля температурной шкалы он взял минимальную температуру, которую умели достигать в лаборатории в его время, – примерно  $-32^{\circ}\text{C}$ . Но ведь бывают морозы и при меньшей температуре!

теплорода? Ответы на эти вопросы были найдены полтора столетия спустя после появления первых температурных шкал и в рамках принципиально иной, механической теории теплоты!

## 1.4. Скрытая теплота

Еще одна проблема, с которой столкнулась теория теплорода и для решения которой пришлось искать остроумные выходы, – описание процессов, при которых вещество переходит из одного состояния в другое: плавится и отвердевает, испаряется и конденсируется. Действительно, для плавления льда его необходимо нагревать, а его температура при этом не изменяется. При конденсации пара теплота выделяется, а температура остается неизменной! Причем температуры плавления и конденсации оказались величинами строго определенными для каждого вещества<sup>10</sup>. Пришлось предположить, что при переходе из одного состояния в другое проявляется так называемая скрытая теплота. То есть пар содержит большее количество теплорода, чем равная ему масса воды при той же температуре; вещество в жидком состоянии содержит больше теплорода, чем то же вещество в твердом состоянии при той же температуре. Именно эта разность теплот и получила название скрытой теплоты перехода. Для определения этих характеристик веществ

<sup>10</sup> Позднее было обнаружено, что эти температуры зависят от давления, при котором происходит соответствующий переход.

были введены и тщательно измерены удельные теплоты переходов:

– **удельная теплота плавления:** количество теплоты, необходимое для плавления единицы массы вещества, находящегося при температуре плавления;

– **удельная теплота испарения:** количество теплоты, которое необходимо, чтобы испарить единицу массы жидкости, находящейся при температуре кипения.

Из гипотезы о сохранении теплорода следует, что при конденсации вещества выделяется такое же количество теплоты, какое было затрачено на ее испарение. Аналогично, при отвердевании (кристаллизации) вещества выделяется такое же количество теплоты, которое было затрачено на его плавление. Эти утверждения полностью подтверждаются экспериментально. Однако разумное объяснение природы скрытой теплоты в рамках теории теплорода найти затруднительно.

Таким образом, мы повторили сведения о температуре и теплоте, с которыми вы познакомились ранее. При их даже не слишком глубоком анализе оказалось, что привычные понятия температуры и теплоты не так просты. Для выяснения их сущности и для более глубокого понимания их физического смысла необходимо обратиться к изучению представлений о строении вещества в различных состояниях, так как только знание молекулярного строения вещества, характера движения и взаимодействия молекул позволяет ответить (хотя бы приближенно) на возникшие вопросы.

## **§ 2. Методы описания молекулярных систем**

**Все тела состоят из молекул, все свойства веществ определяются характером движения и взаимодействия молекул – вот основные положения молекулярно-кинетической теории строения вещества.**

В дальнейшем мы будем рассматривать совокупности различных тел, состоящих из различных веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Нас будут интересовать, как свойства веществ, из которых состоят тела, так и различные процессы, происходящие с отдельными телами. Любую совокупность рассматриваемых тел мы будем называть для краткости **системой**. В некоторых случаях мы будем также использовать термин **молекулярные системы**<sup>1</sup>, чтобы подчеркнуть, что нас интересуют свойства, обусловленные наличием большого числа молекул. Чаще всего этот термин используется, когда речь идет о свойствах веществ, находящихся в определенном состоянии.

---

<sup>1</sup> По большому счету, любую совокупность материальных тел можно назвать молекулярной системой, так как все тела состоят из молекул, однако этот термин широко используется, чтобы уточнить задачу.

## **2.1. Динамический подход к описанию свойств веществ**

На первый взгляд кажется, что основой теории строения вещества может служить механика. Если известны законы взаимодействия частиц (атомов и молекул), то на основании законов Ньютона, в принципе, можно записать уравнения движения этих частиц, решить их и, тем самым, рассчитать все характеристики веществ. К сожалению, эта прекрасная идея неосуществима по целому ряду причин.

Во-первых, не всегда известны точные законы взаимодействия частиц. Для их теоретического расчета требуется знание строения атомов и молекул. В настоящее время разработаны мощные методы, основанные на законах квантовой механики, позволяющие рассчитывать подобные характеристики с требуемой точностью. В рамках рассматриваемого раздела физики мы будем полагать, что законы взаимодействия частиц нам известны или, по меньшей мере, можно использовать некоторые распространенные модели таких взаимодействий. Так что это первое возражение можно снять.

Во-вторых, молекул, из которых состоят привычные для нас тела, очень много. Например, в одном кубическом сантиметре воды содержится примерно  $3,3 \cdot 10^{22}$  молекул. Трудно вообразить это число. Для сравнения укажем, что все население Земли меньше, чем  $10^{10}$  человек. Даже если число

потомков каждого жителя Земли станет равным нынешнему населению, то и в этом случае общее число потомков ( $10^{10} \cdot 10^{10} = 10^{20}$ ) будет более чем в сто раз меньше числа молекул в одном «кубике» воды. Где взять столько бумаги, где взять такой суперкомпьютер, чтобы записать и решить все эти уравнения движения молекул? Но и это возражение в настоящее время не является абсолютным. Может, не следует брать сразу кубический сантиметр, может, достаточно капельки диаметром в несколько микрон или даже меньше? Сильно ли различаются внутренние свойства воды в сантиметровой и микронной капле? Действительно, современные компьютеры дают возможность расчета движения порядка миллиона взаимодействующих частиц. И на этом пути получены достаточно интересные результаты.

В-третьих, точный расчет законов движения всех молекул, в принципе, не возможен. В большинстве случаев уравнения движения неустойчивы. Эта неустойчивость проявляется в том, что малые изменения начальных условий, малые изменения параметров приводят к радикальным изменениям в траекториях и других характеристиках движения частиц.

Для иллюстрации этой неустойчивости приведем самый примитивный пример. Пусть на горизонтально лежащую трубу падает упругий шарик (рис. 2). Предположим, что первоначально центр шарика находится строго на одной вертикали с верхней точкой трубы. Можем ли мы предска-

зать, где окажется шарик после того, как мы его отпустим: справа или слева от трубы? Теоретически, после нескольких прыжков он должен остановиться на вершине трубы. Но в действительности этого никогда не произойдет. Малейшая шероховатость (в один атом), на один удар молекулы воздуха больше с одной стороны шарика, и он окажется с той или иной стороны. Разумнее предположить, что конечное положение шарика окажется случайным: либо слева, либо справа. А что можно говорить о положении какой-либо молекулы после трех, пяти, ста столкновений с другими молекулами? И самое главное: согласно законам микромира, результаты каждого столкновения могут быть описаны только вероятностно, то есть случайность лежит в основе явлений микромира.

Иными словами, строгие классические уравнения движения в качестве решений имеют практически непредсказуемые законы движения.

Наконец, последнее: а нужны ли нам знания о законах движения всех частиц, разве возможно экспериментально проследить за каждой частицей? Наблюдению и измерению доступны только некоторые усредненные характеристики веществ: плотность, давление, температура, цвет, теплопроводность и т.д.

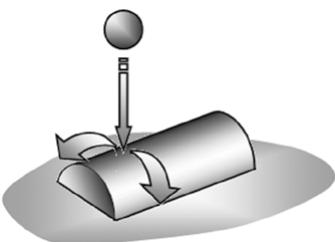


Рис. 2

Поэтому более разумно разработать принципиально иные методы описания свойств веществ и процессов, происходящих с ними, – методы, позволяющие рассчитывать наблюдаемые характеристики веществ и процессов.

В заключение данного раздела отметим, что одна из основных целей динамического рассмотрения заключается в обосновании других подходов к описанию молекулярных систем. Одна из важнейших проблем в этой области – описание перехода к хаосу: как строгие динамические законы движения отдельных молекул приводят к хаотическому (случайному) поведению системы в целом; сколько частиц должно быть в системе, чтобы ее поведение можно было описывать вероятностными законами<sup>2</sup>. Не менее интересна и обратная задача – как из хаотического поведения могут возникать упорядоченные структуры, например, почему при понижении температуры хаотическое расположение молекул жидкости резко сменяется на их упорядоченное расположение в кристаллической структуре. Более сложный, но не менее актуальный вопрос: как возникают из хаоса такие высокоупорядоченные структуры, как живые организмы. Эти и многие другие связанные вопросы рассматривает один из самых современных разделов науки – **синергетика**.

---

<sup>2</sup> Странно, но *придуманы* системы, состоящие всего из трех взаимодействующих частиц, движение которых является практически случайным!

## **2.2. Термодинамический (макроскопический) подход**

Все тела состоят из молекул, и этих молекул очень много! А сколько это – «очень много»? Пока мы не можем это конкретизировать, поэтому временно отнесем этот вопрос к тому же разряду, что и известная проблема: «Из скольких песчинок начинается куча песка?» Согласитесь, свойства кучи песка отличаются от свойств отдельной песчинки. Изменить форму кучи песка гораздо легче, чем изменить форму отдельной песчинки. У множества молекул появляются свойства и характеристики, которых нет у отдельных молекул. Наиболее ярким примером такой характеристики является температура. Как мы покажем в дальнейшем, температура есть мера средней кинетической энергии движения молекул, поэтому говорить о температуре отдельной молекулы бессмысленно! Более простой пример – плотность. Плотность газа – величина вполне конкретная при заданных условиях (температуре и давлении), плотность отдельной молекулы если и можно ввести, то весьма условно, ведь молекулы не являются твердыми шариками, даже их размер – понятие условное.

Во многих случаях свойства тел можно описывать и изучать, «забывая» об их молекулярном строении. Иными словами, изучать свойства кучи песка, «забывая», что она состоит из отдельных песчинок. Тела, размеры которых велики по сравнению с размерами молекул, называются макро-

**скопическими.** Соответственно, характеристики таких тел, которые вводятся без учета их молекулярной структуры, также называются **макроскопическими**. Примерами таких характеристик, параметров тел являются масса, плотность, объем, температура, внутренняя энергия и т.д.

Физические величины, которые описывают или учитывают молекулярную структуру, которые определяют характер движения и взаимодействия отдельных молекул, называются **микроскопическими**. В качестве примера таких параметров можно назвать скорости молекул, их энергию, расстояния между молекулами, число столкновений и т.д.

На основании экспериментальных данных можно измерить эти характеристики. На основании обобщения данных многочисленных экспериментов удается установить закономерные связи между этими характеристиками. Такой подход к описанию свойств веществ и процессов, в рамках которого рассматривают только макроскопические характеристики и связи между ними, называется **термодинамическим**. Соответственно, раздел физики, изучающий связи между этими параметрами в тепловых процессах, называется **термодинамикой**.

Мы уже отмечали, что практически все физические процессы происходят с поглощением или выделением теплоты, в этом смысле термодинамика охватывает практически все разделы физики, ее законы настолько общие и универсальные, что

применимы ко всем процессам, протекающим в окружающем нас мире.

Общая логика построения термодинамики является типичной для всех физических теорий:

- качественное описание поведения рассматриваемых систем (в данном случае мы будем рассматривать однородные тела);

- определение физических величин (параметров), описывающих состояния рассматриваемых веществ и происходящих процессов; важно также установить число независимых параметров, однозначно определяющих состояние рассматриваемой системы<sup>3</sup>;

- установление связей между этими параметрами, то есть запись физических законов на языке математических уравнений, устанавливающих связи между рассматриваемыми параметрами систем;

- разработка методов решения полученных уравнений.

### **2.2.1. Качественное описание веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях**

Хорошо известно, что все вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях:

---

<sup>3</sup> Этот вопрос аналогичен вопросу о числе степеней свободы в механических системах. Иными словами, мы заранее должны знать, сколько физических величин необходимо задать, сколько уравнений необходимо иметь, чтобы однозначно описать рассматриваемую систему.

газообразном, жидким, твердом. Кратко охарактеризуем эти состояния. Количественные оценки параметров веществ проведем позднее, при более подробном изучении соответствующих агрегатных состояний.

**В газообразном состоянии** молекулы находятся на расстояниях, заметно превышающих их собственные размеры, поэтому взаимодействие молекул между собой осуществляется главным образом в моменты столкновений. Движение молекул газа является хаотическим: каждая молекула движется между столкновениями практически равномерно и прямолинейно, в результате столкновений величина и направление скорости каждой молекулы резко изменяются. Только при высоких плотностях газа могут сказываться эффекты, обусловленные дистанционным взаимодействием молекул. Практически свободное движение молекул приводит к тому, что газ занимает полностью предоставленный ему объем. Наличие значительного пустого пространства между молекулами обуславливает высокую сжимаемость газа: для изменения его объема не следует прикладывать слишком больших<sup>4</sup> внешних давлений.

---

<sup>4</sup> Что значит больших? Газы могут находиться при давлениях, в сотни и тысячи раз превышающих атмосферное давление. Все познается в сравнении – в данном случае речь идет о сравнении с сжимаемостью жидких и твердых тел. При одинаковом изменении внешнего давления относительное изменение объема газов значительно превышает относительное изменение объемов жидкостей и твердых тел. Но возникает вопрос: что означает здесь термин «значительно»?

**В жидком состоянии** молекулы находятся на расстояниях, сравнимых с размерами молекул. Поэтому их взаимодействие играет определяющую роль в свойствах жидкости. В первом приближении можно считать, что молекулы «прилипают» друг к другу, среднее расстояние между молекулами соответствует их положению равновесия – уменьшение расстояния приводит к возникновению мощных сил отталкивания, при увеличении расстояния возникают силы притяжения. Такой характер взаимодействия молекул приводит к тому, что жидкое тело имеет вполне определенный объем, обусловленный количеством жидкости. Движение молекул жидкости носит двоякий характер: значительную часть времени молекулы колеблются вблизи локальных положений равновесия, но иногда совершают скачки на расстояния, превышающие размеры самих молекул. Время, в течение которого молекула находится вблизи положения равновесия, называется **временем оседлой жизни**. При перескоке молекул в новое положение равновесия перестраивается порядок взаимного расположения молекул, так что каждая молекула «ищет и находит» свое новое локальное положение равновесия. Такой характер движения позволяет описать наиболее характерные свойства жидкостей. С одной стороны, сильное взаимодействие между молекулами приводит к сохранению собственного объема жидкости. С другой стороны, наличие частых перескоков

определяет **текучесть** жидкости – ее способность легко изменять свою форму.

В **твёрдом (или кристаллическом) состоянии** атомы и молекулы расположены упорядоченно, образуя кристаллическую решётку. Одно и то же вещество может находиться в твёрдом состоянии с различными типами кристаллических решёток. Естественно, что свойства таких состояний различаются весьма значительно. Вспомните типичный пример: углерод в состоянии алмаза и в состоянии графита! Сильное взаимодействие атомов определяет тип кристаллической решётки, а она, в свою очередь, определяет макроскопические свойства твёрдых тел. Атомы или молекулы в кристаллической решётке колеблются вблизи своих положений равновесия, взаимодействие между ними не позволяет перемещаться на большие расстояния, в результате чего твёрдые тела сохраняют не только объём, но и свою форму.

Не следует думать, что описанные агрегатные состояния исчерпывают все возможные виды состояний: природа гораздо богаче! Существует множество других видов: аморфное состояние (вроде твёрдое, но кристаллическая решётка отсутствует, поэтому иногда вещество в таком состоянии называется застывшей жидкостью), критическое состояние, в котором отсутствует граница между жидким и газообразным состоянием, жидкокристаллическое состояние, в котором наряду с заметной текучестью присутствует упорядоченная структура расположения молекул, и т.д.

## **2.2.2. Состояние термодинамического равновесия**

Все тела состоят из молекул, и молекулы находятся в состоянии непрерывного движения. Это означает, что микроскопическое состояние веществ постоянно и непрерывно изменяется. Тем не менее оказывается возможным ввести характеристики, которые остаются неизменными с течением времени. Чтобы задавать такие характеристики, тело или его часть должны находиться в **состоянии термодинамического равновесия**. Повседневный опыт однозначно подтверждает, что всякая замкнутая система рано или поздно переходит в такое состояние, в котором прекращаются всякие видимые макроскопические процессы. Под **замкнутой системой** следует понимать системы, не взаимодействующие с внешними телами, не включенные в рассматриваемую систему. «Не взаимодействует» – в данном случае означает не только отсутствие внешних сил, но и отсутствие теплообмена с окружением.

Рассмотрим несколько простых примеров перехода в состояние равновесия.

1. Пусть система состоит из двух тел, имеющих разные температуры (рис. 3). Если тела привести в тепловой контакт, то с течением времени их температуры выровняются, потому что теплота будет перетекать от более нагревого тела к более холодному. Этот процесс можно про наблюдать по изменению температуры обоих тел. Когда же тем-

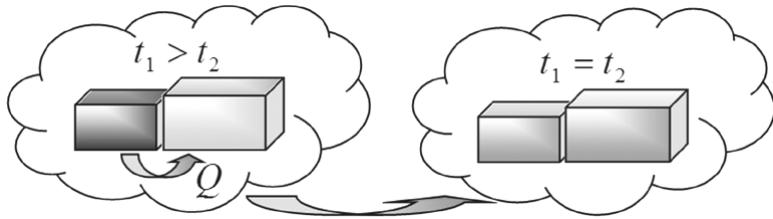


Рис. 3

пературы станут равными, процесс теплообмена прекратится, система перейдет в состояние равновесия.

2. Аналогично, если теплоизолированное тело нагрето неоднородно (то есть температура в разных точках тела различна), то через некоторое время температура в разных точках выровняется, тело перейдет в состояние теплового равновесия (рис. 4).

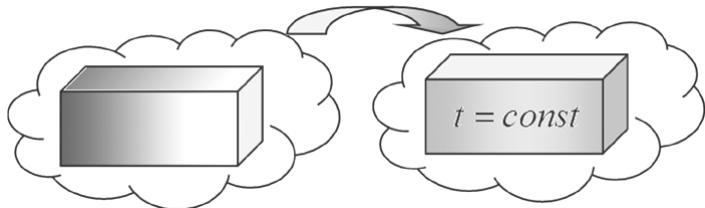


Рис. 4

Не задумываясь, мы употребили термин «температура в точке». Как мы покажем в дальнейшем, это столь же противоречивое понятие, как и мгновенная скорость, скорость в данной точке.

3. Газ находится в закрытом теплоизолированном сосуде с подвижной стенкой (рис. 5). Пусть в некоторый момент времени подвижную стенку резко сдвинули. Из-за этого вблизи этой стенки

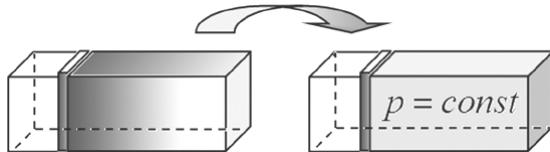


Рис. 5

давление газа возросло. Наличие разности давлений приведет к перемещению частей газа, которое будет продолжаться до тех пор, пока давление газа во всех точках сосуда не выровняется.

4. В стакан с водой капнули капельку чернил (рис. 6). В начале распределение частиц краски крайне неравномерно по объему воды, но с течением времени вследствие диффузии эти частицы равномерно распределяются по всей жидкости в стакане, то есть концентрация частиц станет одинаковой во всех точках.

Опять использовано выражение, требующее существенного уточнения: что такое «концентрация в точке»?

Подобные примеры можно продолжать почти неограниченно. На первый взгляд, процессы перехода к равновесному состоянию<sup>5</sup> кажутся таинственными и почти мистическими – откуда бездушная система знает, как перейти в равновесие. В рамках термодинамического подхода эти про-

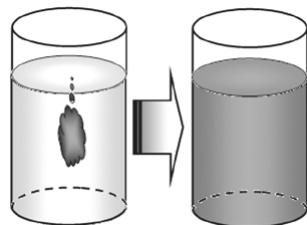


Рис. 6

<sup>5</sup> Такие процессы еще называются процессами релаксации.

цессы объясняются и описываются различными законами:

- наличие разности давлений приводит к механическому перемещению (законы динамики Ньютона);
- наличие разности температур приводит к возникновению потоков теплоты (закон теплопроводности Фурье);
- наличие разности концентраций приводит к возникновению диффузионных потоков (закон диффузии Фика);
- наличие разности скоростей приводит к появлению сил вязкого трения, нивелирующих различие в скоростях различных частей жидкости или газа (закон Ньютона для вязкого трения).

Однако сами эти законы могут быть осмыслены и обоснованы только в рамках микроскопического, молекулярно-кинетического описания, на котором мы остановимся позднее. Сейчас же остановимся на простом обобщении экспериментальных данных – всякая изолированная система самопротивольно переходит в состояние термодинамического равновесия, в котором все термодинамические параметры оказываются одинаковыми для всех частей рассматриваемой системы.

### **2.2.3. Макроскопические параметры молекулярных систем**

Дадим определения и кратко обсудим основные термодинамические параметры молекулярных систем.

**Геометрические характеристики.** Основной геометрической характеристикой систем является **объем**. Это понятие несколько отличается для веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Так, газы занимают весь объем сосуда, поэтому для газообразных веществ объем газа есть объем сосуда, в котором они находятся. В том случае, когда в сосуде находится смесь различных газов, каждая ее компонента занимает объем, равный объему сосуда.

Как это ни странно звучит, но фраза «в сосуде объемом 10 литров содержится 10 литров кислорода и 10 литров азота» является физически верной!

Вещество в жидким состоянии имеет вполне определенный собственный объем, но форма жидкого тела определяется действием внешних сил и формой сосуда. Так, при отсутствии внешних механических воздействий (например, в состоянии невесомости) всякая жидкость принимает форму шара. В более привычных земных условиях под действием силы тяжести жидкость принимает форму сосуда, в котором она находится. Объем фиксированного количества жидкости зависит также от ее температуры и внешнего давления. Все жидкости в той или иной степени сжимаемы, то есть уменьшают свой объем при увеличении внешнего давления. Правда, сжимаемость жидкостей невелика, поэтому во многих случаях ею пренебрегают и считают объем жидкости постоянным, не зависящим от давления. Объем жидкости также зависит от температуры: для всех

жидкостей характерно тепловое расширение, которое также не слишком велико. Поэтому и этим эффектом часто пренебрегают.

Можно ли пренебречь зависимостью объема от внешнего давления и температуры, зависит от рассматриваемой проблемы и допустимой погрешности теоретического описания. Так, например, объясните принцип действия ртутного термометра, пренебрегая тепловым расширением ртути!

Для твердых тел характерно сохранение не только объема, но и формы. Поэтому, помимо объема, твердое тело может характеризоваться и другими геометрическими характеристиками – длиной, площадью поперечного сечения, углами между гранями и т.д.

Исторически все геометрические характеристики появились как характеристики идеальных тел, прообразом которых являются реальные твердые тела.

**Масса тела** является его динамической характеристикой, определенной нами при изучении механики. Масса является аддитивной физической величиной, то есть масса системы равна сумме масс ее составляющих частей<sup>6</sup>. Кроме того, в термодинамике полагают, что масса замкнутой системы сохраняется.

Последнее утверждение не является фундаментальным физическим законом, так как масса систе-

---

<sup>6</sup> Если не учитывать эффекты теории относительности, которые заметно проявляются только при очень больших скоростях движения тел.

мы зависит от энергии взаимодействия ее частей. Так, например, масса ядра атома всегда меньше суммы масс составляющих его частиц (протонов и нейтронов). Но при изучении тепловых явлений и свойств веществ энергия взаимодействия молекул и кинетическая энергия их движения относительно малы, поэтому изменением массы системы при изменении ее состояния можно пренебречь.

Очевидно, что масса тела зависит от его размеров. Чтобы характеризовать свойства вещества, из которого состоит тело, вводят такую его характеристику, как **плотность**, которая традиционно обозначается греческой буквой  $\rho$ . По определению, **плотность вещества равна массе единицы объема вещества**

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (1)$$

Если тело не является однородным, то есть его свойства изменяются от точки к точке, то понятие плотности следует уточнить. Для большей наглядности обсудим определение плотности газа.

Выберем внутри объема газа некоторую точку  $A$  и окружим ее некоторой замкнутой поверхностью (рис. 7), которая ограничивает некоторый объем  $\Delta V$ . Если масса вещества, содержащегося внутри выделенного объема, равна  $\Delta m$ , то средняя плотность вещества внутри этого объема равна



Рис. 7

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V}. \quad (2)$$

Для того чтобы определить «плотность вещества в точке»  $\rho(x, y, z)$ , необходимо мысленно устремить объем выделенной части к нулю. Логически такая операция вполне законна, но с физической точки зрения абсурдна. Действительно, масса газа внутри выделенного объема определяется числом молекул, находящихся внутри, но это число молекул постоянно изменяется: вследствие хаотического движения одни молекулы постоянно покидают этот объем, другие залетают внутрь его. Чтобы плотность вещества можно было считать постоянной, не изменяющейся с течением времени, необходимо, чтобы внутри этого объема находилось достаточно много молекул. Иными словами, размер выделенной области должен быть значительно больше среднего расстояния между молекулами. Таким образом, в логическом построении появляется внутренне противоречивый «гибрид» физики и математики – **физически малый объем**. Величина объема  $\Delta V$  должна быть мала так, чтобы с математической точки зрения ее можно было рассматривать как бесконечно малую и среднюю плотность (2) относить к отдельной точке. С физической же точки зрения этот объем должен быть велик настолько, чтобы он включал заметное число молекул, чтобы можно было пренебречь изменением числа молекул внутри выделенного объема. Впоследствии мы проведем численные оценки ве-

личины такого объема. Пока же отметим, что относительная флуктуация числа частиц и их общей массы уменьшается при увеличении выделенного объема и среднего числа частиц в нем.

Как обычно, применимость модели определяется той задачей, для решения которой используется сама модель. Известны физические явления, в которых постоянные изменения (флуктуации) плотности в малых объемах играют определяющую роль. Примером может служить явления рассеяния света на неоднородностях плотности воздуха. Именно это явление определяет голубой цвет неба.

С плотностью вещества тесно связана такая характеристика, как **концентрация молекул**  $n$  – **число молекул в единице объема**. По определению, концентрация равна отношению числа молекул  $\Delta N$ , содержащихся в объеме  $\Delta V$ , к величине этого объема

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta V}. \quad (3)$$

По поводу определения концентрации «в точке» следует повторить все рассуждения, касающиеся определения «плотности в точке».

**Давление.** Введение такого параметра возможно благодаря закону Паскаля, утверждающему, что сила, действующая на малую площадку со стороны жидкости или газа, расположенную внутри жидкости или газа, не зависит от ориентации самой площадки (рис. 8). Кроме того, в состоянии равновесия эта сила направлена по

нормали к площадке. Такие свойства жидкостей и газов<sup>7</sup> позволяют ввести скалярную силовую характеристику – давление: **отношение модуля силы  $F$ , действующей на площадку, к площади этой площадки**

$$p = \frac{F}{\Delta S}. \quad (4)$$

Если газ или жидкость находятся в поле внешних сил (например, силы тяжести), то даже в условиях равновесия давление не является одинаковым по объему жидкости или газа. В таком случае для определения давления «в точке» следует рассматривать малую площадку, то есть формально в выражении (4) устремить площадь  $\Delta S$  к нулю. Поэтому мы снова сталкиваемся с логическим противоречием: чем меньше площадь выбранной площадки, тем сила, действующая на нее, изменяется с течением времени в больших пределах. Более наглядно возникновение таких нерегулярных колебаний (флуктуаций) давления проявляется в газах. Давление газа обусловлено ударами молекул о площадку. Очевидно, что число и сила этих ударов не являются постоянными величинами.

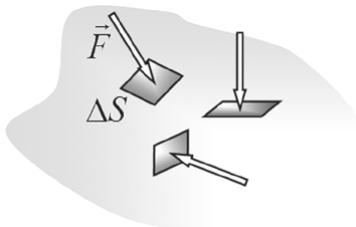


Рис. 8

<sup>7</sup> Подробное обсуждение и обоснование закона Паскаля проведено в первой части данной серии. Напомним, что все эти свойства сил давления следуют из свойств текучести и условий равновесия.

ми, поэтому и сила, действующая на площадку, постоянно изменяется.

Как всегда, в такой ситуации следует находить разумный компромисс. В одних случаях площадку можно считать достаточно большой и пренебречь флюктуациями действующей на нее силы; в других эти флюктуации необходимо учитывать, так как они определяют природу рассматриваемого явления. Примером явления, само существование которого определяется флюктуациями силы давления, служит броуновское движение – хаотическое движение малых частиц в жидкости или газе.

**Температура.** Помимо физиологического ощущения степени нагретости, температура определяет условия теплового равновесия в системе. Более глубокий физический смысл температуры проявляется только при микроскопическом рассмотрении движения молекул вещества. Как мы покажем в дальнейшем, температура также является параметром, описывющим состояние вещества усредненно, то есть говорить можно только о температуре достаточно большого объема вещества, содержащего много молекул. Так же, как и остальные макроскопические параметры, температура может испытывать определенные заметные флюктуации, если анализировать ее малые области внутри рассматриваемого вещества.

## **2.3. Микроскопическое (статистическое) описание молекулярных систем**

Все вещества состоят из молекул, которые находятся в состоянии непрерывного хаотического теплового движения. То, что тепловое движение молекул является хаотическим, полностью подтверждается многочисленными физическими экспериментами. Поэтому еще один, принципиально иной, подход к описанию свойств веществ и различных процессов заключается в изучении характеристик этого движения, а также взаимодействия молекул между собой.

Мы уже подчеркивали, что задача строгого описания движения отдельных молекул принципиально неразрешима. Но если это движение является хаотическим, то появляется возможность находить его усредненные характеристики, не зная точных законов движения каждой молекулы. Для решения подобных задач широко используются методы математической теории вероятностей, которые во многих случаях являются почти очевидными и основанными на простом здравом смысле. Раздел физики, использующий подобные методы, называется **статистическая физика**. Физическая теория, рассматривающая методы расчета макроскопических параметров веществ как результат усреднения микроскопических характеристик, получила название **молекулярно-кинетической теории**.

Рассмотренные в предыдущем разделе макроскопические параметры и связи между ними в термодинамике вводятся на основе обобщения экспериментальных данных. Истинный физический смысл этих величин проявляется только при микроскопическом описании строения вещества в рамках молекулярно-кинетической теории. Кроме того, эта теория позволяет обосновать многие законы термодинамики на основании динамических законов движения частиц. В частности, перечисленные ранее физические законы, описывающие процессы перехода в равновесное состояние, становятся практически очевидными при их микроскопическом описании.

Таким образом, можно утверждать, что статистическая физика, молекулярно-кинетическая теория являются тем фундаментом, на котором строится термодинамика.

Статистическая физика использует мощный математический аппарат, поэтому многие выводы молекулярной теории мы будем только иллюстрировать наиболее наглядными и простыми примерами, опуская строгие математические доказательства.

Математически наиболее простой является молекулярно-кинетическая теория газов. Поэтому именно изучению и описанию свойств газов мы уделим наибольшее внимание. Газы послужат нам тем объектом, на котором можно продемонстрировать термодинамические и статистические методы, их

взаимное дополнение. При изучении свойств газов мы будем постоянно подчеркивать, что применяемые методы и физические законы носят универсальный характер и только математические сложности служат препятствием для их применения к другим агрегатным состояниям вещества.

Несмотря на то что термодинамика и статистическая физика являются цельными и вполне законченными теориями, не следует думать, что в этих областях физики нет нерешенных задач. Эти разделы физики продолжают развиваться, постоянно возникают новые проблемы, требующие своего разрешения.

## **§ 3. Экспериментальные газовые законы**

Экспериментальное изучение свойств газов сыграло громадную роль в истории естественных наук, прежде всего физики и химии. Полученные учеными многих стран экспериментальные данные послужили фундаментом построения современной молекулярно-кинетической теории строения вещества. Во многом это обусловлено тем, что газы – наиболее простой объект для исследования. При экспериментальном исследовании относительно легко измерить их макроскопические параметры (масса, объем, давление, температура). Теоретическое описание свойств газов облегчается тем, что в газах молекулы практически не взаимодействуют друг с другом, поэтому протекание различных процессов, как химических, так и физических, определяется индивидуальными характеристиками молекул и параметрами их движения. Историческая канва открытия газовых законов изложена в Приложении 1, а в этом параграфе мы остановимся на физическом описании экспериментов, приведших к открытию газовых законов, их формулировке и обсуждению.

### **3.1. Состояния равновесия и равновесные процессы в газах**

В данном параграфе мы будем рассматривать свойства вещества, находящегося в газообразном состоянии, проще говоря, свойства газов.

Обсудим, какие макроскопические параметры определяют эти свойства. Проще всего определить эту совокупность параметров для газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия. Обязательным условием нахождения газа в состоянии термодинамического равновесия является ограниченность объема, который он занимает. Если газ не находится в сосуде, то он будет неограниченно расширяться, не переходя в состояние равновесия.

Итак, нас интересует состояние термодинамического равновесия газа в сосуде. Для этого газа, помимо занимаемого объема  $V$ , можно задать следующие характеристики:

- химический состав с указанием, какие молекулы и в каких количествах присутствуют в сосуде, сами же молекулы обладают многочисленными индивидуальными свойствами, но в данном случае основным, интересующим нас параметром является их масса (или молярная масса);
- давление  $P$ ;
- температура  $T$ .

Впоследствии мы будем рассматривать и другие параметры, например, внутреннюю энергию.

Довольно многочисленный ряд физических законов устанавливает связи между этими параметрами. Вполне очевидно, что эти параметры нельзя изменять независимо. Так, например, чтобы изменить давление газа в сосуде фиксированного объема, необходимо изменить его температуру. Поэтому вопрос о числе независимых параметров,

однозначно определяющих состояние газа, остается пока открытым, так как мы пока не знаем всех существующих связей между параметрами.

Существенно упростим задачу: пока будем рассматривать неизменное количество газа неизменного химического состава, то есть будем полагать, что количества молекул определенных сортов остаются неизменными. Понятно, что в этом случае и масса газа остается неизменной. В дальнейшем, если это специально не будет оговорено, для краткости мы будем говорить о постоянстве массы газа, подразумевая при этом и постоянство его состава.

Согласитесь, что условие постоянства массы и постоянства состава – разные условия. С молекулами газа могут происходить различные превращения: химические реакции, распад на ионы (диссоциация). Эти явления и их влияния на свойства газов мы пока рассматривать не будем.

Таким образом, для описания состояния газа остается три параметра: объем, давление, температура. Все эти величины могут изменяться одновременно (но не независимо). Изучать связи между тремя параметрами затруднительно. Поэтому при экспериментальном исследовании один из параметров фиксируют, оставляют неизменным. В такой ситуации появляется возможность установить функциональную связь между двумя оставшимися параметрами.

Для поиска этих связей необходимо изменять один из параметров и следить за изменением другого. То есть необходимо изменять состо-

жение газа – проводить определенный процесс. Можно ли в этом случае говорить о равновесном состоянии газа? Строго говоря, нет! При изменении состояния газа должно пройти некоторое время, чтобы газ пришел в новое состояние равновесия. Если мы начнем нагревать газ в соуде, то вблизи нагревателя его температура будет выше. Однако если процесс протекает достаточно медленно, то можно пренебречь временем перехода в равновесное состояние (временем релаксации) и считать, что в любой момент времени газ находится в состоянии равновесия. Такая идеализация реальных процессов называется **равновесным процессом**, именно такие процессы мы будем главным образом рассматривать.

Подобный подход мы использовали и при изучении механики, и при изучении цепей электрического тока.

Вспомним описание движения тела в вязкой среде, когда сила сопротивления пропорциональна скорости. Если на тело действует постоянная внешняя сила, то по прошествии некоторого промежутка времени скорость тела стабилизируется, потому что сила сопротивления становится равной внешней силе. Если эта внешняя движущая сила изменится, то опять потребуется некоторое время, чтобы скорость достигла нового установившегося значения. Но если время установления этой скорости мало, то им можно пренебречь и считать, что в любой момент времени скорость равна установив-

шейся скорости, соответствующей значению действующей силы.

Аналогичный подход используется при описании протекания переменного тока – квазистационарное приближение. Изменение напряжения источника приводит к изменению тока в цепи не мгновенно, а через некоторый промежуток времени. Но если он мал, то можно считать, что в любой момент времени сила тока равна установившемуся значению, соответствующему изменяющемуся напряжению.

Иной вопрос – о применимости такой идеализации, как равновесный процесс. Для ответа на него требуется оценить время релаксации, а это можно сделать, только научившись описывать равновесные процессы.

Типичная ситуация: сначала надо решить задачу, а потом оценить, применимо ли полученное решение!

Модель равновесного процесса заменяет реальные процессы последовательностью равновесных состояний. Среди таких процессов выделяют те, при которых один из параметров газа остается постоянным, такие процессы называют **изопроцессами**:

- при постоянной температуре процесс называется **изотермическим**;
- при постоянном давлении – **изобарным**;
- при постоянном объеме – **изохорным**.

В этих терминах приставка «изо-» означает постоянство, а затем указывается эта постоянная ве-

личина: «термо» – температура; «барос» – давление; «хорос» – объем.

### 3.2. Закон Бойля-Мариотта<sup>1</sup>. Изотермический процесс

Этот закон устанавливает связь между давлением и объемом неизменного количества газа при постоянной температуре.

Для изучения упругости воздуха Роберт Бойль провел две серии экспериментов: при давлениях воздуха больше и меньше атмосферного. В первой серии экспериментов (рис. 9) воздух запирался в закрытом колене U-образной трубки столбом ртути, количество которой можно было изменять, добавляя ее в открытое колено трубки.

Для измерения атмосферного давления  $P_0$  использовался ртутный барометр Торричелли (рис. 10). Так как в верхней закрытой части вертикальной трубки находится «торричеллиева пустота», то гидростатическое давление столба ртути

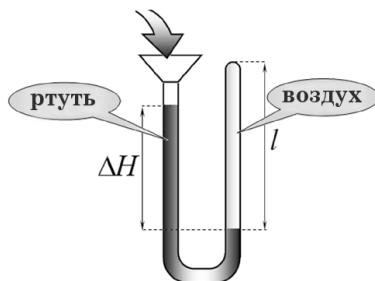


Рис. 9

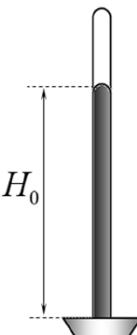


Рис. 10

<sup>1</sup> В англоязычных странах этот закон называют законом Бойля, во Франции законом Мариотта, у нас же утвердилось двойное название.

$$P_0 = \rho g H_0 \quad (1)$$

уравновешивается равным ему атмосферным давлением. В установке Бойля давление воздуха в закрытой части трубки уравновешивает атмосферное давление и разность гидростатических давлений столбов ртути в обоих коленах трубки, поэтому давление исследуемого воздуха оказывается равным

$$P = P_0 + \rho g \Delta H = \rho g (H_0 + \Delta H) \quad (2)$$

Объем, занимаемый исследуемым воздухом, легко измеряется по высоте  $l$  воздушного столба

$$V = lS, \quad (3)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения трубки. Таким образом, с помощью простой установки Бойль имел возможность измерять давление и объем воздуха.

Для проведения аналогичных исследований при давлениях, меньших атмосферного, Роберт Бойль опускал вертикальную трубку в высокий сосуд с ртутью, затем закрывал верхний конец трубки и приподнимал ее (рис. 11). При этом ртуть частично поднималась вместе с трубкой. В этом эксперименте давление исследуемого воздуха рассчитывается по формуле

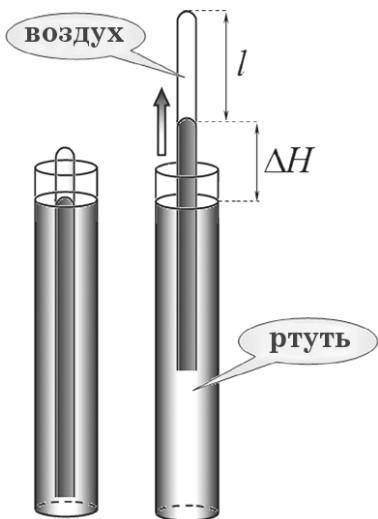


Рис. 11

$$P = P_0 - \rho g \Delta H = \rho g (H_0 - \Delta H) \quad (4)$$

Объем воздуха определяется во высоте воздушного столба с помощью формулы (3).

В результате тщательно проведенных экспериментов Р. Бойль установил, что давление воздуха обратно пропорционально его объему (при неизменном количестве воздуха и его температуре):

$$P = \frac{A}{V}, \quad (5)$$

где  $A$  – некоторая постоянная величина, зависящая от количества воздуха и его температуры. Эксперименты Бойля были неоднократно повторены (в частности, через 18 лет французским монахом Э. Мариоттом) не только для воздуха, но и для других газов. Оказалось, что постоянная  $A$  в формуле (5) зависит также и от химического состава исследуемого газа.

Формулу (5) можно записать в более удобной форме, принятой и для других газовых законов:

$$PV = \text{const}, \quad (6)$$

означающей, что для неизменного количества газа и при постоянной температуре произведение давления на объем является постоянной величиной. Удобство такой записи заключается в том, что при ее использовании давление и объем можно измерять в произвольных единицах. Продемонстрируем это на примере экспериментов Р. Бойля. Подставим в формулу (6) выражения для давления и объема

$$\rho g (H_0 \pm \Delta H) \cdot lS = \text{const}. \quad (7)$$

Так как плотность ртути, ускорение свободного падения и площадь поперечного сечения трубы остаются неизменными, то эти величины можно «сократить» и записать уравнение в простой форме

$$(H_0 \pm \Delta H) \cdot l = \text{const.} \quad (8)$$

Можно сказать, что в этой записи давление и объем измеряются в единицах длины. То, что в такой записи появляется обозначение постоянной величины, которая является неизвестной, не должно пугать: в более привычной записи (5) также существует неизвестная (но явно обозначенная) константа  $A$ . При записи закона в форме (6) или упрощенной форме (8) неизвестная постоянная может быть выражена из какого либо дополнительного условия. Пусть, например, во втором эксперименте Р. Бойля высота столбика воздуха при атмосферном давлении равна  $l_0$ , тогда в уравнении (8) можно избавиться от неизвестной постоянной, выразив ее через начальные условия

$$(H_0 \pm \Delta H) \cdot l = H_0 \cdot l_0. \quad (9)$$

Уравнение закона Бойля–Мариотта также можно рассматривать и как уравнение равновесного изотермического процесса.

Рассмотрим возможную реализацию такого процесса. Пусть газ находится в сосуде под поршнем (рис. 12). Передвигая поршень, можно изменять объем, занимаемый газом. Так как газ оказывает давление на поршень, то для того, чтобы удерживать его в покое, и для его перемещения необходимо прикладывать некоторую внешнюю

силу  $\vec{F}$ . При перемещении поршня либо сам газ (при увеличении объема), либо внешняя сила должны совершать работу, что приведет к изменению энергии газа. Следовательно, изотермический процесс нельзя организовать в теплоизолированном сосуде – стенки сосуда должны быть теплопроводящими, чтобы обеспечить теплообмен с окружающей средой для поддержания постоянной температуры газа<sup>2</sup>.

Естественно, температура этой среды должна быть постоянной. Кроме того, теплоемкость среды должна быть очень велика, чтобы теплообмен с газом в сосуде не приводил к изменению ее температуры. Часто такую идеализированную систему, обладающую бесконечно большой теплоемкостью и, как следствие, сохраняющую постоянную температуру, называют **термостатом**. Таким образом, изменение объема газа в сосуде, находящемся в термостате, будет происходить изотермически.

Отметим еще одну полезную особенность равновесных процессов. Так как нас интересуют только состояния равновесия, то абсолютно неважно, ка-

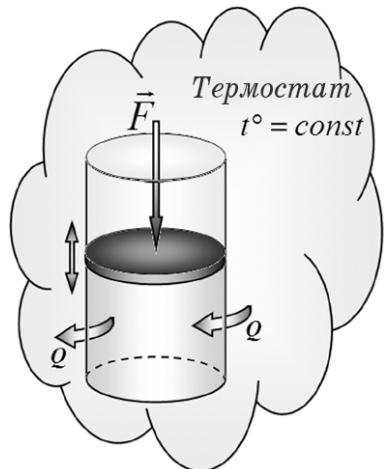


Рис. 12

<sup>2</sup> Теплопроводность стенок и скорость теплообмена в данном случае будут определять время релаксации к равновесному состоянию при изменении объема газа.

ким способом система приведена в это состояние. Иными словами, в уравнении процесса для нас несущественно, какая из величин является зависимой: обе эти величины (в данном случае – объем и давление) выступают как равноправные. Очень часто функциональная связь воспринимается как связь причинно-следственная. Действительно, зададимся простым вопросом: в рассматриваемом случае давление зависит от объема или объем зависит от давления? Можно провести процесс так, что любая из этих величин будет управляющей.

Допустим, мы контролируем изменением внешнюю силу,ложенную к поршню. В этом случае объем газа будет изменяться до тех пор, пока его давление не уравновесит эту силу. Фактически такая схема реализована Р. Бойлем в первой серии экспериментов при добавлении ртути в трубку. В этом случае процесс логично описывать зависимостью объема от давления  $V(P)$ .

Этот же эксперимент можно провести и по-другому: задавать конкретное значение объема (устанавливать поршень в строго определенных положениях) и измерять установившееся значение давления. Эта схема близка ко второй серии экспериментов Р. Бойля, когда трубку частично извлекали из сосуда. В такой схеме более логично описывать процесс зависимостью давления от объема  $P(V)$ . При строгом описании эти два метода проведения экспериментов реализуют разные процессы. Однако еще раз подчеркнем: в модели равновесного процесса обе схемы эквивалентны и

описываются одним уравнением (6), из которого можно выражать как  $V(P)$ , так и  $P(V)$ .

В дальнейшем, при изучении газовых процессов, мы будем широко использовать их графические представления в виде различных диаграмм. Проиллюстрируем графически закон Бойля–Мариотта, выраженный формулой (6), построив график зависимости давления газа от его объема. Так как эта зависимость обратно пропорциональная (см. формулу (5)), то ее графиком является гипербола (рис. 13). При изменении температуры будет изменяться коэффициент  $A$  в формуле (5), поэтому для другой температуры газа мы получим другую гиперболу. На основании опыта можно утверждать, что повышение температуры приводит к увеличению давления газа, поэтому соответствующая гипербола будет располагаться на графике выше. Можно построить целое семейство гипербол, описывающих различные изотермические процессы при разных температурах. Стрелкой на диаграмме указано направление смещения гипербол при увеличении температуры.

Построенной диаграмме можно дать двоякое толкование. Во-первых, каждую гиперболу можно трактовать как геометрическое место точек, определяющих состояние газа с постоянной температурой

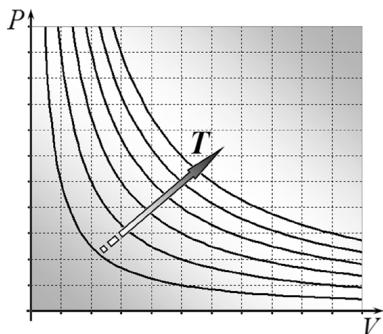


Рис. 13

рой. Во-вторых, ее можно рассматривать как график изотермического равновесного процесса. При любом подходе каждая кривая называется **изотермой**, а их совокупность – **семейством изотерм**.

Если газ находится в сосуде под поршнем, то смещение поршня приводит к изменению силы, с которой газ действует на поршень. В этом смысле газ ведет себя подобно упругой пружине<sup>3</sup>. Проведем сравнение свойств «воздушной пружины» с обычной упругой пружиной (рис. 14).

Если на вертикально расположенную пружину положить диск массой  $m_0$ , то пружина сожмется на некоторую величину  $x_0$  так, чтобы сила упругости уравновесила силу тяжести. Обозначим длину пружины в этом положении равновесия  $l_0$ . Положим на диск тело массой  $m$ , пружина дополнительно деформируется на величину  $x$ , которую можно найти, используя закон Гука. Запишем условия равновесия диска в двух случаях

$$m_0g = kx_0$$

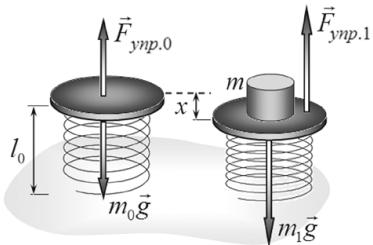


Рис. 14

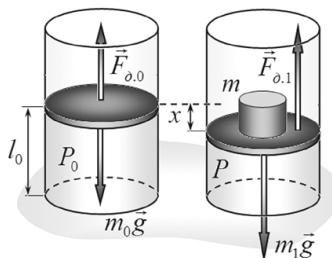


Рис. 15

<sup>3</sup> Именно в этом смысле Р. Бойль называл свои эксперименты «исследованием упругости воздуха».

$$(m_0 + m)g = k(x_0 + x).$$

Из этих уравнений выразим дополнительное смещение пружины

$$x = \frac{1}{k}mg, \quad (10)$$

которое не зависит от начального сжатия (или длины  $l_0$ ) пружины под действием веса диска и пропорционально массе дополнительного груза  $m$ .

Рассмотрим теперь изотермическое сжатие газа в вертикальном сосуде с площадью поперечного сечения  $S$  под поршнем массы  $m_0$  (рис. 15). Поршень будет находиться в равновесии, если сила давления газа уравновесит силу атмосферного давления  $P_{atm}$  и силу тяжести поршня:

$$P_0S = P_{atm}S + m_0g. \quad (11)$$

Если теперь на поршень положить дополнительный груз массой  $m$ , то поршень опустится на некоторое расстояние  $x$ , при котором увеличившееся давление не скомпенсирует вес дополнительного груза. В этом новом положении равновесия будет выполняться условие

$$PS = P_{atm}S + m_0g + mg = P_0S + mg. \quad (12)$$

Для того чтобы найти смещения поршня, воспользуемся законом Бойля-Мариотта для газа

$$P_0l_0 = P(l_0 - x). \quad (13)$$

Из уравнения (12) выразим  $P = P_0 + \frac{mg}{S}$  и, подставляя в уравнение (13), получим:

$$x = \frac{P - P_0}{P}l_0 = \frac{mg}{S\left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)}l_0 = \frac{mg}{P_0S + mg}l_0. \quad (14)$$

Как следует из полученного выражения, в общем случае смещение поршня нелинейно зависит от массы дополнительного груза – закон Гука не выполняется!

Если масса дополнительного груза мала  $mg < P_0 S$ , то в формуле (14) в знаменателе можно пренебречь силой тяжести, и в этом приближении смещение поршня оказывается пропорциональным дополнительной силе тяжести (как и в законе Гука):

$$x \approx \frac{l_0}{P_0 S} mg. \quad (15)$$

Сравнивая с выражением (10), видим, что коэффициент упругости «воздушной пружины» пропорционален начальному давлению воздуха

$$k_{\text{эфф.}} = P_0 \frac{S}{l_0}. \quad (16)$$

### 3.3. Законы Шарля и Гей–Люссака<sup>4</sup>. Изохорный и изобарный процессы

Знаменитый французский физик и химик Жозеф Луи Гей–Люссак в начале XIX века провел исследования изменения параметров газов при их нагревании, благо что к этому времени были разработаны температурные шкалы и сконструированы термометры.

---

<sup>4</sup> С названиями этих законов также нет однозначности: некоторые солидные издания, например, «Физическая энциклопедия», называют их 1 и 2 законами Гей–Люссака.

Для измерения зависимости давления газа от температуры<sup>5</sup> Гей-Люссак использовал следующую установку (рис. 16). Сосуд с исследуемым газом  $A$  помещался в ванну с жидкостью  $B$ , температуру которой можно было изменять и измерять с помощью термометра  $C$ . Сосуд с газом соединялся с ртутным манометром  $M_V$ , с помощью которого измерялось давление газа при его неизменном объеме. При повышении давления газа в открытое колено манометра добавлялась ртуть так, чтобы уровень ртути  $l_0$  в колене, соединенном с газовым баллоном, оставался неизменным. Давление газа определялось по превышению уровня ртути в открытом колене  $\Delta h$ , естественно, с учетом атмосферного давления.

Для изучения зависимости объема газа от температуры при постоянном давлении Гей-Люссак использовал аналогичную установку, только манометр  $M_p$  имел несколько иную конструкцию (рис. 17). В свободном колене трубки манометра высота столбика ртути  $h_0$  оставалась неизменной, поэтому давление газа оставалось неиз-

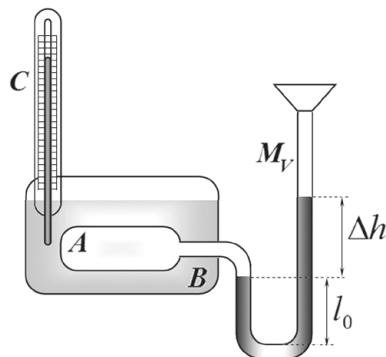


Рис. 16

<sup>5</sup> Именно эту зависимость впервые исследовал и установил Шарль, поэтому закон, устанавливающий линейную зависимость между давлением и температурой, называют законом Шарля.

менным. Изменение его объема фиксировалось по изменению уровня столба исследуемого газа  $\Delta l$ . В своих экспериментах Гей–Люссак исследовал практически все известные ему газы. Масса и химический состав газа в этих экспериментах оставались неизменными, поэтому в дальнейших рассуждениях мы будем придерживаться этого же условия.

Открытые Гей–Люссаком закономерности вполне очевидны: и давление (при постоянном объеме), и объем (при постоянном давлении) линейно возрастают с ростом температуры. В современных обозначениях эти зависимости записываются в виде:

$$P = P_0(1 + \beta\Delta t), \quad (1)$$

$$V = V_0(1 + \alpha\Delta t). \quad (2)$$

Здесь  $\Delta t$  – изменение температуры газа,  $V_0$ ,  $P_0$  – начальные объем и давление газов (то есть те значения, при которых  $\Delta t = 0$ ).

Графически эти зависимости представляются в виде семейств прямых линий.

Как следует из формулы (1), наклон прямых зависит от начального давления (рис. 18). Если уменьшить объем сосуда при неизменной массе газа, то, в соответствии с законом Бойля–Мариотта, давление газа возрастет при любой температуре, и наоборот, увеличение объема приводит к умень-

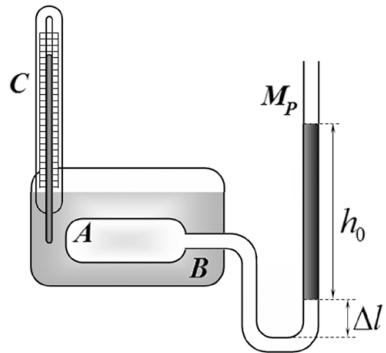


Рис. 17

шению давления. Стрелкой на рисунке показано направление изменения прямых при увеличении неизменного объема.

В построенные графики можно вложить несколько иной смысл: считать, что они представляют *равновесный процесс*<sup>6</sup> нагревания газа при постоянном объеме. Такой процесс называется изохорным, поэтому прямые, изображающие его, называются *изохарами*.

Аналогично из формулы (2) следует, что наклон прямых графиков зависимости объема от температуры при постоянном давлении зависит от начального объема, следовательно, и от давления (которое поддерживается постоянным). На рис. 19 стрелкой показано изменение наклона прямых при увеличении давления газа — очевидно, что увеличение давления приведет к уменьшению объема при любой температуре.

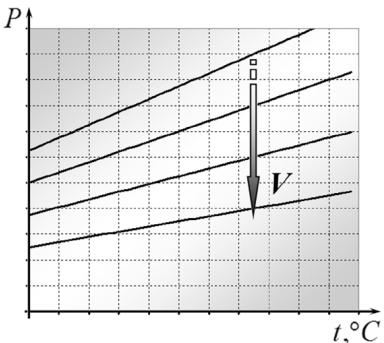


Рис. 18

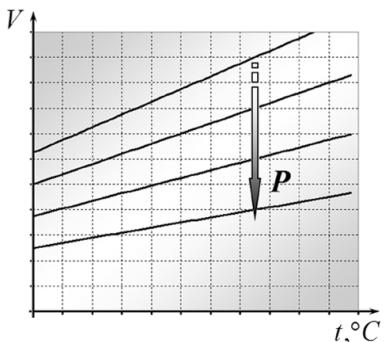


Рис. 19

<sup>6</sup> Опуская все рассуждения о наборе состояний и процессах, проведенных нами при обсуждении изотермического процесса.

Эти графики также можно рассматривать как графики *равновесного процесса* нагревания при постоянном давлении. Этот процесс называется изобарным, а прямые, его изображающие, – **изобарами**.

Такая форма записи, как в выражениях (1) и (2), позволяет ввести термический коэффициент расширения  $\alpha$  и термический коэффициент давления  $\beta$ , которые не зависят от количества исследуемого газа. Действительно, выразим из формулы (2) значение коэффициента  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{1}{\Delta t}. \quad (3)$$

Из этой формулы следует физический смысл этого коэффициента: он равен отношению относительного изменения объема  $\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0}$  к изменению температуры, которое вызвало это изменение объема. Можно также сказать, что термический коэффициент объемного расширения равен относительному изменению объема при изменении температуры на  $1^\circ$ .

Аналогично можно выяснить смысл термического коэффициента давления

$$\beta = \frac{P - P_0}{P_0} \frac{1}{\Delta t}, \quad (4)$$

он равен относительному изменению давления газа при изменении его температуры на  $1^\circ$ .

Эти законы аналогичны закономерностям, известным для других тел (твердых и жидкких). Как

вы помните, именно это свойство жидкостей легло в основу построения первых температурных шкал. Для жидких и твердых тел также характерно наличие сжимаемости: зависимости их объема от внешнего давления – эта зависимость также близка к линейной. Однако для всех твердых и жидких тел термические коэффициенты теплового расширения и давления различны, они являются индивидуальными характеристиками веществ, так же, как плотность, удельная теплоемкость и другие «табличные величины». А вот для газов, как показал Гей–Люссак, эта индивидуальность теряется! Для всех газов эти коэффициенты одинаковы и равны между собой. Согласитесь, есть от чего прийти в изумление: другие характеристики газов различаются, различаются их химические свойства, цвет, запах..., а термические коэффициенты одинаковы. Численное значение этих коэффициентов зависит от используемой температурной шкалы. Так, если температуру измерять в градусах Цельсия, то их значение равно

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15^{\circ}\text{C}}. \quad (5)$$

Перепишем еще раз формулы (1) и (2), считая, что  $V_0$ ,  $P_0$  – объем и давление газов при температуре  $t = 0^{\circ}\text{C}$ :

$$P = P_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15^{\circ}\text{C}} t^{\circ}\text{C} \right) = P_0 \frac{t^{\circ}\text{C} + 273,15^{\circ}\text{C}}{273,15^{\circ}\text{C}}. \quad (6)$$

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15^{\circ}\text{C}} t^{\circ}\text{C} \right) = V_0 \frac{t^{\circ}\text{C} + 273,15^{\circ}\text{C}}{273,15^{\circ}\text{C}}. \quad (7)$$

Постоянство коэффициентов приводит к тому, что продленные в отрицательную область графики зависимостей объема и давления от температуры пересекаются с осью температур в одной точке  $t_0 = \frac{1}{\alpha} = -273,15^{\circ}\text{C}$  (рис. 20). Смысл этой «мистической температуры» мы выясним позднее. Пока же отметим, что если формально аппроксимировать свойства газов до этой температуры, то оказывается, что при ее достижении объем и давление газа обращаются в нуль, а при еще меньшей температуре становятся отрицательными. Следовательно, более низкой температуры газов быть не может. Если отрицательное давление еще может иметь какой-то смысл (но не для газов), то отрицательный объем переводит газ в потусторонний мир. Реально же при таком понижении температуры газы сжижаются, а свойства жидкостей отличны от свойств газов. Поэтому этот участок на графиках показан пунктиром.

Постоянство значения  $t_0 = \frac{1}{\alpha} = -273,15^{\circ}\text{C}$  позволяет ввести новую шкалу температур. Ведь

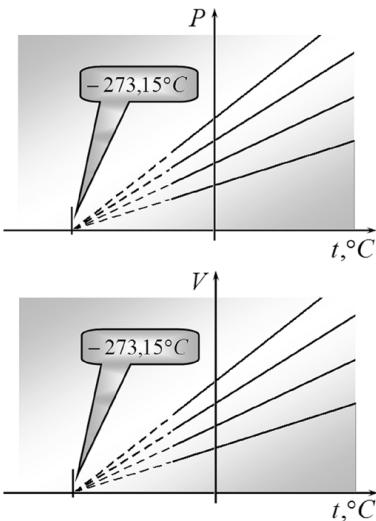


Рис. 20

используемая шкала Цельсия введена условно – за нуль принята температура плавления льда. Ничто не мешает сместить начало отсчета температур на 273,15 градуса, принять начало отсчета новой газовой шкалы в этой точке. Такая шкала температур является основной в физике и носит название **абсолютной шкалы**, или **шкалы Кельвина**. Температура, измеренная по этой шкале, называется **абсолютной**. Один градус в шкале Кельвина равен градусу Цельсия. Единица измерения температуры в абсолютной шкале является основной единицей системы СИ и называется кельвин (сокращение – К). Значение абсолютной температуры  $T$  связано с температурой в шкале Цельсия простым соотношением

$$T = t^{\circ}\text{C} + 273,15^{\circ}\text{C}. \quad (8)$$

Эта шкала имеет глубокий физический смысл, который мы выясним позднее. Пока же ее главное достоинство – в упрощении записи законов Шарля и Гей–Люссака. Действительно, формулу (5) закона Шарля можно переписать в виде

$$P = P_0 \frac{t^{\circ}\text{C} + 273,15^{\circ}\text{C}}{273,15^{\circ}\text{C}} = P_0 \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0}. \quad (9)$$

Несложно показать (сделайте это самостоятельно), что в последнем выражении  $T_0$  может рассматриваться как произвольная температура (не обязательно нуль по Цельсию), при которой давление газа равно  $P_0$ .

Аналогично можно преобразовать формулу для закона Гей–Люссака:

$$V = V_0 \frac{t^\circ C + 273,15^\circ C}{273,15^\circ C} = V_0 \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}. \quad (10)$$

Теперь графики законов Шарля и Гей–Люссака можно сделать очень простыми и универсальными, используя относительные единицы  $\frac{V}{V_0}, \frac{P}{P_0}, \frac{T}{T_0}$ . Это прямая, проходящая через начало отсчета под одинаковыми углами к осям (рис. 21).

Запишем также рассмотренные газовые законы в традиционной форме:

– закон Шарля

$$\frac{P}{T} = \text{const при } V = \text{const}; \quad (11)$$

– закон Гей–Люссака

$$\frac{V}{T} = \text{const при } P = \text{const}. \quad (12)$$

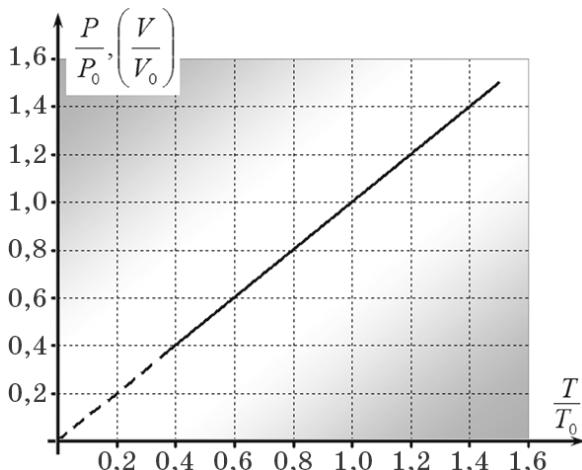


Рис. 21

### 3.4. Уравнение состояния газа – уравнение Клапейрона

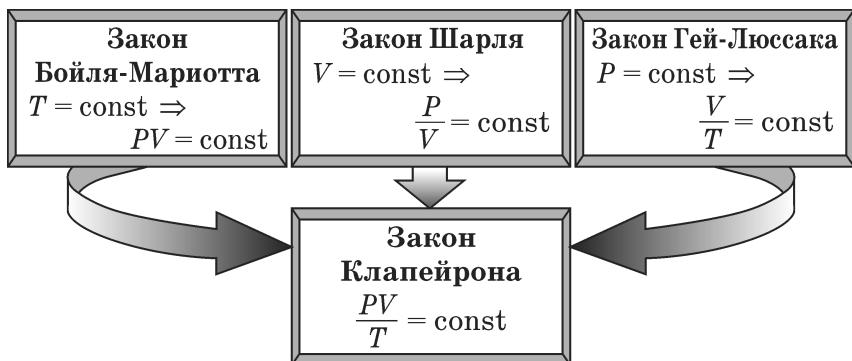


Рис. 22

Три газовых закона Бойля–Мариотта, Шарля и Гей–Люссака связывают между собой два из трех параметров газа<sup>7</sup> при неизменном третьем. Вполне естественно попытаться объединить эти законы одним общим уравнением (рис. 22). Такая идея впервые пришла в голову французскому физику Клапейрону. Действительно, стандартная форма записи уравнений:

$$\begin{aligned} PV &= \text{const} \text{ при } T = \text{const}, \\ \frac{P}{T} &= \text{const} \text{ при } V = \text{const}, \\ \frac{V}{T} &= \text{const} \text{ при } P = \text{const} \end{aligned} \quad (1)$$

допускает простое обобщение в виде уравнения, которое называется **уравнением Клапейрона**:

<sup>7</sup> Напоминаем, что мы рассматриваем порцию газа неизменной массы и неизменного химического состава.

$$\frac{PV}{T} = \text{const.} \quad (2)$$

Из этого уравнения автоматически следуют все три уравнения (1). Но если уравнения (1) можно трактовать как уравнения соответствующих равновесных процессов, то уравнение (2) есть **уравнение состояния**. Смысл этого уравнения заключается в наличии общей связи между макроскопическими параметрами газа в состоянии термодинамического равновесия. Иными словами, нет возможности произвольно изменять объем, давление и температуру газа: любые два параметра однозначно определяют третий параметр!

Сама идея наличия такой связи была в первой половине XIX века крайне оригинальной, в настоящее время доказано, что уравнения состояния существуют для веществ во всех агрегатных состояниях, а не только для газов. Правда, для других агрегатных состояний эти уравнения сложны и точно не известны, поэтому пользуются различными приближениями.

Наличие уравнения состояния показывает, что для заданной порции газа неизменного химического состава независимых макроскопических параметров всего два – третье может быть всегда найдено из уравнения состояния.

Постоянная величина в уравнении Клапейрона определяется из «начальных условий»: если известны значения параметров газа в каком-либо состоянии ( $P_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$ ), то уравнение (1) может быть записано в виде

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}. \quad (3)$$

В дальнейшем мы выразим эту постоянную величину через другие параметры газа.

Уравнение состояния можно представить и в графической форме. Для этого можно выразить, например, давление как функцию объема и температуры

$$P = \text{const} \cdot \frac{T}{V} \quad (4)$$

и построить ее трехмерный график – поверхность (рис. 23). В каком бы равновесном состоянии ни находилась рассматриваемая порция газа, три ее параметра будут изображаться точкой на этой поверхности (а не произвольной точкой)! В дальнейшем эту поверхность мы будем называть поверхностью состояний газа. Любой равновесный процесс, как последовательность равновесных состояний,

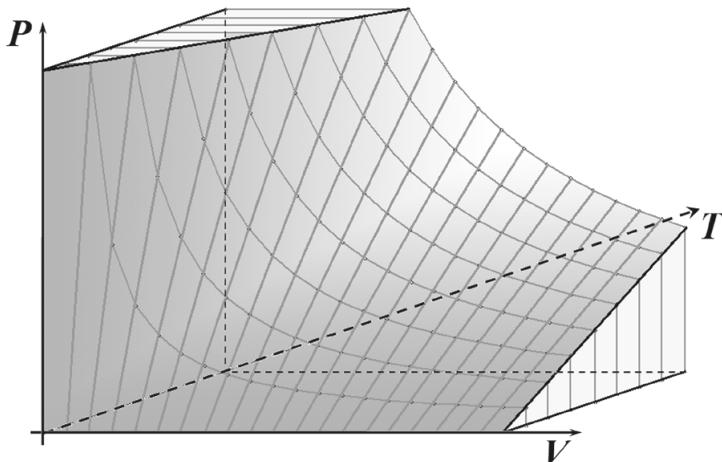


Рис. 23

изображается некоторой линией, полностью лежащей на этой поверхности. Если пересечь данную поверхность плоскостями, перпендикулярными осям температур  $T$  (в этих плоскостях все точки соответствуют постоянной температуре), то получим семейство изотерм, изображаемых гиперболами. Аналогично, пересечение поверхности с плоскостями, перпендикулярными осям давлений, дает семейство прямых – изобар; пересечение плоскостями, перпендикулярными оси объема, – семейство прямых – изохор.

Обратим свое внимание на определение постоянной в уравнении Клапейрона (2). Для того чтобы выразить ее в явном виде, нам необходимо познакомиться с еще несколькими газовыми законами.

### 3.5. Закон Дальтона

Открытые и тщательно проверенные Гей–Люссаком законы явно демонстрируют некоторую общность свойств всех газов, независимо от того, состоят ли они из одинаковых молекул (химически однородные газы) или из различных (смесь газов). Так, например, воздух является смесью химически различных газов, но и для него коэффициенты термического расширения и термический коэффициент давления имеют то же значение, что и для однородных газов.

Важное свойство газовых смесей было экспериментально обнаружено английским ученым Джоном Дальтоном, современником Гей–Люссака.

Оказалось, что давление смеси газов может быть представлено в виде суммы давлений отдельных его компонентов.

Допустим, что два различных газа находятся в двух сосудах одинакового объема и при одинаковой температуре, обозначим давления газов в сосудах  $P_1$  и  $P_2$ . Если газы смешать и поместить в сосуд того же объема и довести до прежней температуры, то давление смеси окажется равным сумме исходных давлений  $P = P_1 + P_2$  (рис. 24).

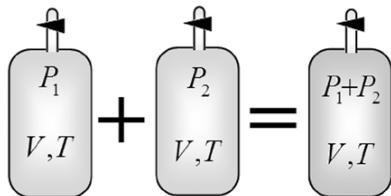


Рис. 24

Это свойство можно обобщить на любое число компонентов смеси. Давление одного компонента смеси Дж. Дальтон назвал **парциальным давлением**<sup>8</sup> и сформулировал закон, носящий его имя:

**Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений ее компонентов**

$$P_{\text{общ.}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (1)$$

Закон Дальтона тесно связан с законом Шарля и постоянством термического коэффициента давления. Так, давление газа изменяется с изменением температуры по закону

$$P = P_0(1 + \alpha\Delta t). \quad (2)$$

Если бы для разных газов коэффициенты  $\alpha$  были различны, то при изменении температуры парциальные давления изменились бы по-разному

<sup>8</sup> Что означает давлением части газа.

и закон Дальтона (1) нарушался бы при нагревании смеси.

Закон парциальных давлений Дальтона наводит на мысль, что в смеси отдельные компоненты ведут себя независимо, отдельная компонента оказывает на стенки давление, которое не зависит от присутствия других составляющих смеси. Поведение одной компоненты не зависит от наличия других – газы в одном сосуде «не мешают» друг другу!

Эти утверждения не являются очевидными. Проведем сравнение со смесями сыпучих материалов. Если смешать мешок картошки с мешком зерна, то объем смеси не будет равен сумме объемов, он будет меньше объема двух мешков. Если, хотя бы мысленно, уменьшить этот объем до одного мешка, то давление никак не будет равно сумме исходных давлений. Взаимодействием картофелин и зернышек уж никак пренебречь нельзя!

Итак, для смеси газов давление равно сумме парциальных давлений. Очевидно, что и масса смеси равна сумме масс отдельных ее компонентов. Следовательно, постоянная в уравнении состояния Клапейрона должна зависеть от массы газа, более того, должна быть прямо пропорциональной ей. Следовательно, уравнение состояния газа можно записать в виде

$$\frac{PV}{T} = bm, \quad (3)$$

где  $b$  – некоторая постоянная величина. При такой записи закон Дальтона автоматически выполняет-

ся для «смеси» газов, состоящей из разных порций одного и того же газа. Однако результаты экспериментов однозначно указывают, что для смеси различных газов такая форма записи неприменима. Иными словами, постоянная  $b$  в этом уравнении зависит от сорта газа – для разных газов эти постоянные различны. Поэтому необходимо искать другие характеристики газов, которые обладают свойством аддитивности, то есть которые можно складывать.

Здесь уместно остановиться на связи физики и математики. Прежде чем использовать тот или иной математический аппарат в физической теории, необходимо убедиться в его применимости в каждом конкретном случае, это касается и арифметики. Если взять две порции воды, по 1 литру каждая, и слить их вместе, то в итоге получим 2 литра воды. То же можно сказать и о ее массе: масса каждой порции – 1 кг, суммарная масса – 2 кг! Но если смешать 1 л воды и 1 л этилового спирта, то объем смеси окажется меньше двух литров, но суммарная масса будет равна сумме масс воды и спирта<sup>9</sup>. Ситуация аналогична смешиванию зерна и картошки: суммарный объем меньше суммы начальных объемов компонент.

Еще более наглядный пример не аддитивной физической величины – температура. Смешайте две порции воды, находящихся при температур-

---

<sup>9</sup>Строго говоря, и масса не всегда является аддитивной величиной, она может изменяться при сильном взаимодействии между компонентами!

рах  $t_1$  и  $t_2$ , – чему будет равна температура смеси?  $t_1 + t_2$ ? Абсурд!

В этой же связи следует отметить, что графическое представление уравнения состояния в виде поверхности в трехмерном пространстве наглядно, но не дает права рассматривать параметры газа ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) как компоненты некоторого вектора, потому что для этих параметров газа законы сложения не совпадают с законами сложения векторов.

### 3.6. Закон объемных отношений Гей–Люссака. Закон Авогадро

Мы пришли к выводу, что среди характеристик газов должна быть аддитивная величина, от которой зависит давление. Не будем скрывать: такой величиной является число молекул газа в сосуде! Но в начале XIX века атомно-молекулярная теория строения вещества еще только начинала становиться на ноги, во многом благодаря трудам Д. Дальтона, который неслучайно считается основателем химической атомистики. Именно он ввел понятие атомного веса, определил атомные веса многих известных к тому времени химических элементов. В этом немалую роль сыграло изучение химических реакций, протекающих в газах.

Сейчас понятно, что количественное изучение таких реакций является наиболее простым. Действительно, только в газообразном состоянии протекание химических реакций сводится к реакциям между отдельными молекулами разных сортов, а влияние остальных молекул пренебрежимо мало.

На основании экспериментального изучения химических реакций в газовой фазе Гей–Люссак сформулировал закон объемных отношений:

**При взаимодействии газов их объёмы и объёмы газообразных продуктов соотносятся как простые числа при условии, что объемы газов измеряются при одинаковых давлениях и температуре.**

Чтобы однозначно говорить об объемах газов, было введено понятие **нормальных условий**, при которых следовало задавать объем газов: давление –  $P = 1$  атм = 760 мм рт. ст. = 1,01325 Па, температура  $t = 0^\circ\text{C} = 273,15$  К.

С точки зрения атомно-молекулярной теории, этот закон легко объясним, если предположить, что **одинаковые объемы различных газов при одинаковых температурах и давлениях содержат одинаковое число молекул**. В этом случае отношение объемов взаимодействующих газов равно отношению числа соответствующих молекул, участвующих в реакции. Эта гипотеза была впервые высказана итальянским ученым А. Авогадро в 1811 г.

Понабилось более ста лет, чтобы эта гипотеза стала точно установленным законом и чтобы число этих молекул было определено.

### 3.7. Количество вещества. Моль

Даже не зная точного числа молекул, входящих в состав той или иной системы, можно говорить об отношениях числа частиц различного сорта. Именно такой подход был развит в химии и физике еще

до того, как научились определять число этих частиц (атомов, молекул и т.д.). Для относительного числа частиц была введена специальная величина, пропорциональная числу частиц, – количество вещества.

**Количеством вещества системы называется физическая величина, определяемая числом структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и других частиц), содержащихся в системе.**

Основной единицей количества вещества в системе СИ является **моль**.

**Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде <sub>12</sub>C массой 0,012 кг.**

Впервые уже в начале XX века экспериментально было определено число частиц в одном моле. Эта величина относится к одной из физических констант и называется **числом Авогадро**, ее численное значение  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Измерения показали, что при нормальных условиях один моль газа занимает объем  $V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 22,4 \text{ л}$ .

Масса одного моля химически однородного вещества называется **моллярной массой** (традиционное обозначение  $M$ ) и является характеристикой этого вещества. Напомним, что молярная масса в граммах численно равна молекулярной массе, выраженной в атомных единицах массы. Таким образом, количество вещества может быть выражено как отношение содержащегося числа молекул к

числу Авогадро либо как отношение массы к молярной массе вещества

$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}. \quad (1)$$

Для смеси различных химических веществ суммарное количество вещества равно сумме количеств вещества отдельных компонентов смеси, то есть количество вещества является аддитивной величиной. Если массы компонент смеси равны  $m_1, m_2, m_3 \dots$ , а их молярные массы равны  $M_1, M_2, M_3 \dots$  соответственно, то общее количество вещества определяется по формуле

$$v = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3} + \dots \quad (2)$$

### 3.8. Уравнение состояния газа – уравнение Менделеева–Клапейрона

После введения такого понятия, как количество вещества, уравнение состояния газа приобретает окончательный вид, приданый ему русским ученым Д. И. Менделеевым:

$$PV = vRT. \quad (1)$$

В этом уравнении постоянная  $R$  одинакова для всех газов, поэтому она получила название **универсальной газовой постоянной**, ее численное значение было определено экспериментально и равно  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Помимо изученных ранее экспериментальных газовых законов, уравнение Менделеева–

Клапейрона включает еще один экспериментальный факт: давление газа пропорционально числу молекул, из которых состоит данная порция газа. Интересно, что давление полностью определяется числом молекул независимо от того, какие это молекулы: большие или маленькие, легкие или тяжелые. Допустим, что часть молекул газа разделилась на части (например, вследствие диссоциации); если при этом объем газа и его температура не изменились, то давление газа возрастет, так как увеличится число частиц этого газа. Это странное, на первый взгляд, обстоятельство нашло свое объяснение в молекулярно-кинетической теории газов, которую мы рассмотрим в следующем параграфе. Там же мы рассмотрим теоретическое обоснование уравнения Менделеева–Клапейрона и условия его применимости.

Не следует думать, что это уравнение является абсолютно строгим: известны ситуации, когда это уравнение нарушается. Такие нарушения уравнения наблюдаются при высоких давлениях и низких температурах, когда концентрация молекул газа становится большой. Были предложены и другие приближенные уравнения состояния газа, включающие различные поправки в уравнение Менделеева–Клапейрона.

Сейчас мы еще раз остановимся на смысле полученного уравнения. Оно указывает, что в состоянии термодинамического равновесия макроскопические параметры газа (давление, объем,

температура и количество вещества) не могут изменяться независимо: изменение одного из этих параметров обязательно приводит к изменению хотя бы еще одного другого параметра.

При рассмотрении уравнения состояния в форме уравнения Клапейрона мы говорили о возможности графического представления возможных состояний газа в виде поверхности в трехмерном пространстве. Уравнение состояния Менделеева–Клапейрона связывает четыре параметра газа, поэтому его полное графическое представление возможно только в четырехмерном пространстве, что не добавит наглядности. Поэтому мы остановимся на трехмерном представлении, считая количество вещества газа неизменным. В этом случае можно по-прежнему пользоваться трехмерной поверхностью в пространстве ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ), построенной в разделе 2.4. Только теперь константа в уравнении Клапейрона приобрела точное значение, равное произведению количества вещества  $v$  на универсальную газовую постоянную  $R$ . Следовательно, изменение количества вещества газа приведет к переходу на другую поверхность, аналогичную построенной.

Помимо описания равновесных состояний, уравнение Менделеева–Клапейрона может использоваться и для описания равновесных процессов. Рассмотрим несколько примеров использования уравнения состояния для описания различных процессов в газах. Если в некотором процессе какая-нибудь величина остается посто-

янной, то уравнение состояния определяет связи между оставшимися макроскопическими параметрами.

**Пример 1.** Один моль газа ( $v = 1$  моль) соверша-  
ет равновесный циклический процесс, состоящий из следующих участков:

$1 \rightarrow 2$ : объем газа изобарно увеличивается от  $V_1$  до  $V_2$  при давлении  $P_1$ ;

$2 \rightarrow 3$ : объем газа увеличивается от  $V_2$  до  $V_3$  изо-  
термически;

$3 \rightarrow 4$ ; при постоянном объеме  $V_3$  (изохорно) газ  
охлаждается до начальной температуры;

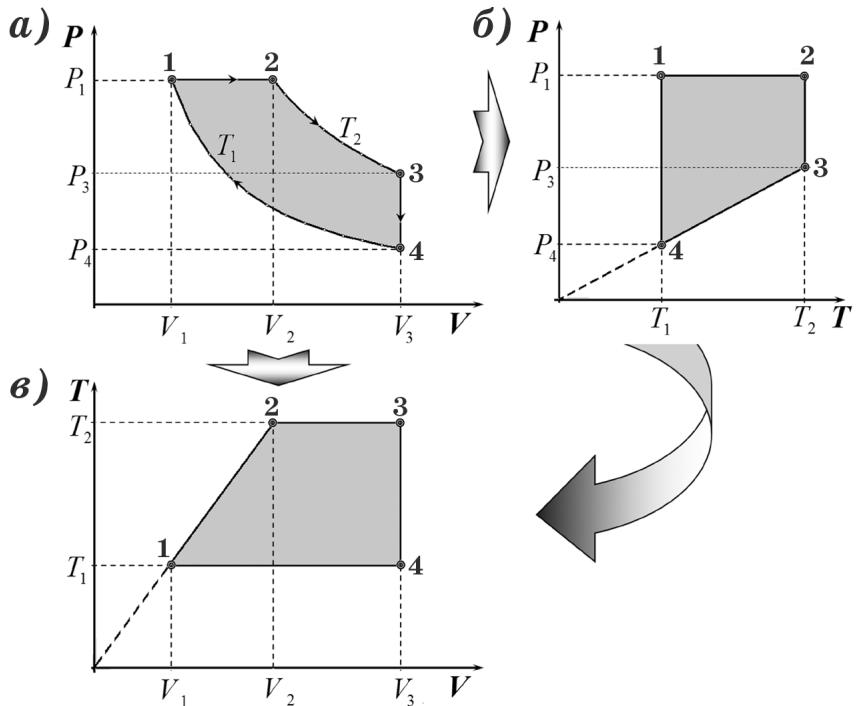


Рис. 25

$4 \rightarrow 1$ : газ изотермически сжимается до начального объема, возвращаясь в исходное состояние.

Построим диаграммы этого процесса в различных координатах  $(P, V)$ ,  $(P, T)$ ,  $(T, V)$  см. рис. 25 а), б), в) соответственно.

В любом состоянии, в любой точке любого участка параметры газа связаны уравнением состояния<sup>10</sup>

$$PV = RT, \quad (2)$$

поэтому два параметра газа однозначно определяют третий.

Участок  $1 \rightarrow 2$  является изобарным процессом, поэтому на диаграммах  $(P, V)$  и  $(P, T)$  изображаются отрезками горизонтальных прямых. Если на диаграмме  $(P, V)$  координаты концов отрезка (то есть объемы) заданы в условии, то для диаграммы  $(P, T)$  необходимо найти начальную и конечную температуру газа. Для этого следует использовать уравнение состояния (1):

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{R}; \quad T_2 = \frac{P_1 V_2}{R}.$$

Для построения графика этого участка на диаграмме  $(T, V)$  необходимо найти функциональную зависимость температуры газа от его объема, что легко сделать, опять же, из уравнения (1):

---

<sup>10</sup> Чтобы не возникало вопросов с соблюдением размерности, учтем, что количество вещества газа равно одному молю, поэтому будем считать, что в данном уравнении  $V$  – молярный объем и имеет размерность  $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ .

$$T = \frac{P_1}{R} V.$$

Графиком этой функции является прямая, проходящая через начало координат. Нам необходимо взять отрезок этой прямой в известных пределах изменения объема и температуры.

Участок процесса  $2 \rightarrow 3$  – изотермическое расширение на диаграмме  $(P, V)$  изображается отрезком гиперболы, которая задается функцией

$$P = \frac{RT_2}{V} = \frac{P_1 V_2}{V}.$$

Значение давления в конце этого расширения также следует из этого выражения:

$$P_3 = \frac{P_1 V_2}{V_3}.$$

На диаграмме  $(P, T)$  этот участок изображается отрезком вертикальной прямой, а на диаграмме  $(T, V)$  – отрезком горизонтальной прямой.

Участок  $3 \rightarrow 4$  – это процесс изохорного сжатия, поэтому на диаграммах  $(P, V)$  и  $(T, V)$  он изображается отрезком вертикальной прямой. Конечная температура этого участка равна начальной, то есть  $T_4 = T_1 = \frac{P_1 V_1}{R}$ . Для построения графика на диаграмме  $(P, T)$  следует из уравнения состояния выразить зависимость давления от температуры

$$P = \frac{R}{V_3} T.$$

График этой функции – прямая, проходящая через начало отсчета. Конечное значение давления на этом участке равно

$$P = \frac{R}{V_3} T_4 = \frac{P_1 V_1}{V_3}$$

и также определяется заданными начальными параметрами.

Последний участок  $4 \rightarrow 1$  – изотерма, ее построение аналогично построению графиков участка  $2 \rightarrow 3$ . Таким образом, весь процесс полностью определяется словесным описанием и численными значениями четырех параметров  $P_1, V_1, V_2, V_3$ . Все построенные диаграммы однозначно связаны между собой: зная одну из диаграмм, можно построить две оставшиеся.

Проиллюстрируем эту связь графически с помощью трехмерной диаграммы состояния газа. Как мы отмечали ранее, любой процесс изображается линией на поверхности состояния  $(P, V, T)$ , поэтому все три построенные диаграммы можно рассматривать как проекции трехмерного изображения процесса на соответствующие координатные плоскости (рис. 26).

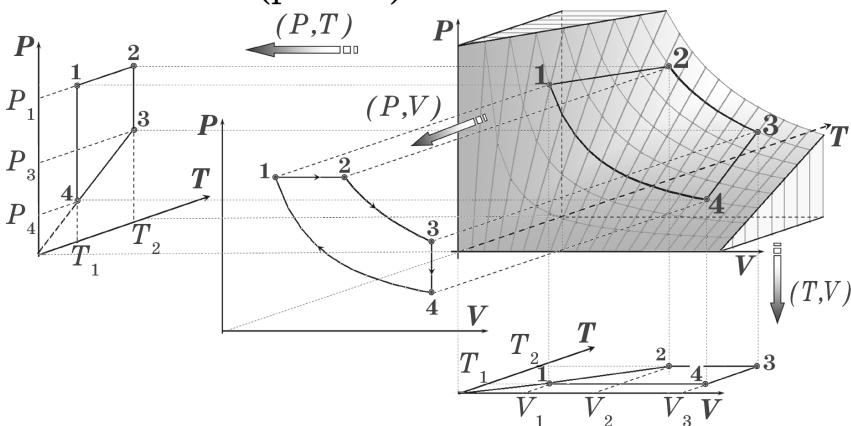


Рис. 26

Если вы обладаете хорошим пространственным воображением, то процедура построения диаграмм процессов в различных координатах сводится к проецированию заданной диаграммы на поверхность состояния и последующее ее проецирование на другие координатные плоскости.

Не следует думать, что изопроцессы исчерпывают все возможные газовые процессы. В ходе процесса могут изменяться все параметры газа, но и в этом случае эти параметры оказываются связанными уравнением состояния Менделеева–Клапейрона. В качестве примера рассмотрим следующую задачу.

**Пример 2.** В вертикальной, закрытой снизу столбиком ртути цилиндрической трубке оказалась запертоей некоторая порция воздуха. Для того чтобы вытеснить ртуть из трубки, воздух в ней следует нагревать. Выясним, как должна изменяться температура воздуха, чтобы ртуть медленно вытекла из трубки. Будем считать известными геометрические размеры трубки, начальные высоты ртути и воздуха, атмосферное давление, а также начальную температуру воздуха в трубке (рис. 27).

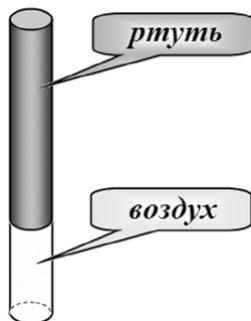


Рис. 27

Так как ртуть должна вытекать медленно, то процесс расширения воздуха можно считать равновесным, поэтому его параметры всегда связаны уравнением состояния

$$PV = \nu RT. \quad (3)$$

Давление воздуха в трубке равно сумме атмосферного давления и гидростатического давления столба ртути. При расширении воздуха высота столба ртути в трубке будет линейно уменьшаться с увеличением объема воздуха, следовательно, давление воздуха также будет уменьшаться по линейному закону с увеличением объема. Когда ртуть полностью выльется из трубки, давление воздуха станет равным атмосферному давлению. Такая зависимость выражается линейной функцией

$$P = a - bV, \quad (4)$$

где  $a$ ,  $b$  – постоянные величины. Графиком этой функции является прямая линия, а процесс расширения на диаграмме  $(P, V)$  изображается отрезком этой прямой (рис. 28). Значения коэффициентов зависимости (4) могут быть выражены через значения давления и объема в начальном и конечном состояниях:

$$b = \frac{P_1 - P_2}{V_2 - V_1}; \quad a = P_1 + bV_1 = \frac{P_1V_2 - P_2V_1}{V_2 - V_1}. \quad (5)$$

Чтобы найти явную зависимость температуры воздуха от его объема, следует воспользоваться уравнением состояния (3). Причем в это уравнение следует подставить функциональную зависимость давления от объема:

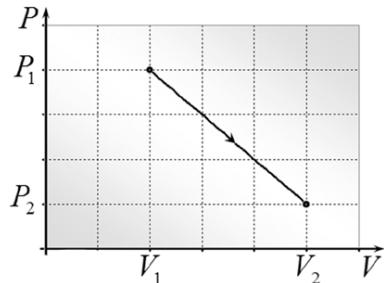


Рис. 28

$$T = \frac{PV}{vR} = \frac{(a - bV)V}{vR} = T_1 \frac{(a - bV)V}{P_1 V_1}. \quad (6)$$

На последнем шаге алгебраических преобразований мы выразили значение количества вещества через начальные параметры газа, тем самым фактически перешли к уравнению состояния Клапейрона.

Как следует из полученного выражения, зависимость температуры от объема квадратичная, ее графиком является парабола с направленными вниз ветвями (рис. 29). Следовательно, эта зависимость может быть не монотонной, так как сначала воздух следует нагреть до некоторой максимальной температуры, а затем его можно медленно охлаждать, и из-за вытекания ртути давление воздуха убывает, что и дает возможность медленно понижать температуру газа, компенсируя это уменьшением давления при равновесном процессе.

Полученный неожиданный результат может быть проиллюстрирован еще одним способом. Изобразим на диаграмме ( $P, V$ ) семейство изотерм-гипербол и проведем на нем отрезок прямой, изображающей рассматриваемый процесс<sup>11</sup> (рис. 30). При увеличении объема до некоторого значения

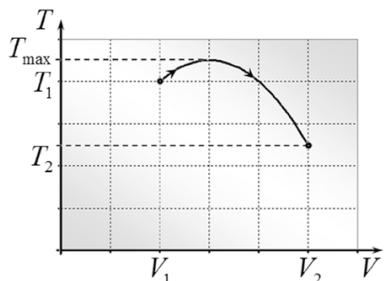


Рис. 29

<sup>11</sup> Кажущаяся изогнутость прямой – оптическая иллюзия. Приложите линейку и убедитесь, что это отрезок прямой!

$V^*$  прямая процесса пересекает изотермы, соответствующие более высоким температурам. При дальнейшем увеличении объема точки пересечения проходят по изотермам с уменьшающимися значениями температуры. Максимальной температуре в данном процессе соответствует изотерма, для которой прямая процесса является касательной.

Аналогичным образом могут быть описаны и другие процессы в газах. С математической точки зрения, уравнение состояния связывает три параметра газа ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) неизменного состава. Для задания процесса необходимо задать еще одно уравнение, связывающее эти же параметры<sup>12</sup>. Тогда из двух уравнений (состояния и процесса) можно выразить функционально любой параметр газа через любой другой.

Этой процедуре можно дать и геометрическое истолкование. Уравнение состояния определяет поверхность в трехмерном пространстве ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ).

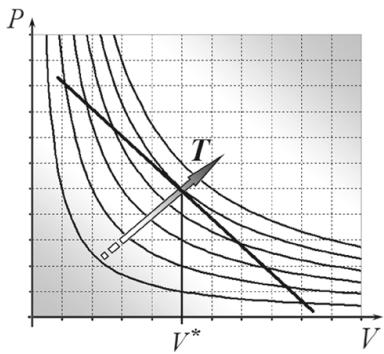


Рис. 30

<sup>12</sup> Мы рассмотрели два примера. В первом один из параметров оставался постоянным, но это то же уравнение, определяющее процесс! Во втором примере процесс задавался функциональной связью между двумя параметрами. В общем случае процесс можно определить и уравнением, включающим все три параметра!

Уравнение процесса определяет еще одну поверхность в этом же пространстве. Пересечение этих поверхностей и является линией, определяющей процесс.

Если в ходе процесса изменяется количество вещества, то для однозначного задания процесса, помимо уравнения состояния, необходимо задать еще два уравнения, так как в этом случае имеется четыре параметра газа. Например, если при нагревании газа происходит диссоциация его молекул, то можно задать зависимость степени диссоциации от температуры.

## **§ 4. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа**

В данном параграфе мы попытаемся обосновать с помощью молекулярно-кинетической теории экспериментальные газовые законы, ранее рассмотренные нами.

### **4.1. Модель идеального газа**

Любая физическая теория рассматривает определенные модели изучаемых явлений. Всякая модель предполагает упрощение реальной ситуации, включает некоторые допущения и приближения. Анализ применимости используемой теоретической модели является важнейшей частью всего теоретического описания. Он может быть проведен только при условии, что четко оговорены те приближения, которые положены в основу самой модели. Кроме того, часто этот анализ может быть проведен только после того, как модель построена и получены некоторые следствия из нее. Таким путем предстоит пройти и нам для теоретического описания свойств газов.

Основной моделью, используемой в теории газов, является модель **идеального газа**.

Интересно происхождение названия данной модели. До середины XIX века среди физиков господствовало убеждение, что некоторые газы не могут быть переведены в жидкое и, тем более, твердое состояние. Такие газообразные вещества назывались

идеальными газами. В отличие от этих веществ, те вещества, которые были известны как в газообразном, так и в жидкому состоянию, назывались парами. Наиболее известным примером такого вещества является вода. Кипение любой известной жидкости переводит, с этой точки зрения, жидкость в пар или в парообразное состояние. Эта терминология частично сохранилась до настоящего времени: водяной пар, пары спирта, парообразование и т.д. В настоящее время известно, что все газы при охлаждении переходят в жидкое состояние, только при очень низкой температуре. Рекордсменом является гелий: для него температура конденсации при нормальном давлении составляет около 4 К (или примерно  $-270^{\circ}\text{C}$ ). Его удалось перевести в жидкое состояние только в начале XX века. С тех пор идеальные газы в прежнем понимании исчезли из физики. Сейчас термины: газ и пар, газообразный и парообразный – являются практически синонимами. Термин «идеальный газ» приобрел иной смысл: теперь это название теоретической модели реальных газов, оно находит свое место в ряду таких терминов, как материальная точка, абсолютно твердое тело и т.д.

В основу модели идеального газа положены два приближения: **пренебрежение размерами молекул и пренебрежение дистанционным взаимодействием между ними.**

Первое приближение равносильно тому, что молекулы рассматриваются как материальные точки. Для их описания могут использоваться раз-

личные характеристики – масса, электрический дипольный момент...; для описания их движения используют такие физические величины, как скорость, импульс, кинетическая энергия... Пренебрегают только размерами молекул! Такое приближение применимо, если собственные размеры молекул являются малыми. Но малыми по сравнению с чем? – Со средними расстояниями между молекулами.

Согласно современным данным, диаметры простых молекул, таких, как, например, азот, кислород, составляют несколько ангстрем (1 ангстрем равен  $10^{-10}$  метра). Грубую оценку этих размеров можно получить с помощью известного значения числа Авогадро. Так, молярная масса воды равна 18 г, в жидким состоянии один моль воды занимает примерно  $18 \text{ см}^3$ , следовательно, на одну молекулу приходится объем

$$v \approx \frac{V}{N_A} \approx \frac{18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{6,0 \cdot 10^{23}} \approx 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Если считать, что в жидким состоянии молекулы плотно упакованы и соприкасаются друг с другом<sup>1</sup>, то размер диаметра молекулы может быть оценен как корень кубический из данной величины

$$d \approx \sqrt[3]{v} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Это значение близко к современным значениям (по данным рентгеноструктурного анализа, диаметр молекулы воды составляет 2,7 ангстрем).

<sup>1</sup> Такой расчет будет точным, если молекулы являются шариками, упакованными в простую кубическую решетку.

Молекулы в газе расположены и движутся хаотически, поэтому можно говорить только о некоторых средних значениях рассматриваемых характеристик. Приводимые здесь численные значения параметров носят оценочный характер, по порядку величины.

Это касается и такого понятия, как диаметр молекулы. Реальные молекулы не имеют шарообразной формы, поэтому под диаметром понимается некий характерный размер. Кроме того, с точки зрения современных квантовых представлений о строении атомов и молекул, их размеры и форма носят достаточно условный характер.

Если один моль воды перевести в газообразное состояние, то при нормальных условиях он займет объем  $V_M = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ , то есть увеличивается

более чем в тысячу раз! Соответственно, расстояние между молекулами увеличивается примерно в десять раз. Таким образом, при нормальных условиях среднее расстояние между молекулами примерно в десять раз превышает размеры молекул. Достаточно ли этого, чтобы можно было пренебречь размерами молекул, увидим в дальнейшем!

Оценим также концентрацию молекул газа при нормальных условиях:

$$n = \frac{N_A}{V_M} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}} \approx 2,7 \cdot 10^{25} \text{ моль}^{-3}.$$

Полученное значение концентрации газа при нормальных условиях называют **числом Лошмидта**. С его помощью также можно получить оценку среднего расстояния между молекулами  $\bar{L}$ , учитывая, что величина, обратная концентрации, имеет смысл объема, приходящегося на одну молекулу. Поэтому

$$\bar{L} \approx \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ м.} \quad (1)$$

Полученные значения показывают, что при нормальных условиях основной объем газа «занимает» пустоту (вакуум) – молекулы занимают всего одну тысячную объема. Поэтому большую часть времени молекулы движутся свободно, только иногда сталкиваясь между собой. Расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями, называется **длиной свободного пробега**. Понятно, что эта величина также случайным образом изменяется, поэтому имеет смысл оценивать только среднюю длину свободного пробега. Для получения этой численной оценки проведем следующие рассуждения. Для начала будем считать, что одна молекула сферической формы свободно движется с некоторой постоянной скоростью, а остальные покоятся. Чтобы произошло столкновение между молекулами, расстояние между их центрами должно стать меньше, чем диаметр молекулы  $d$ . Таким образом, можно считать, что при своем движении молекула заметает круг диаметром, равным диаметру молекулы и ориентированным перпендикулярно вектору скорости

молекулы (рис. 31). Если молекула пролетает путь  $l$ , то на своем пути она столкнется с теми молекулами, центры которых находятся внутри цилиндра длиной  $l$  и радиусом  $d$ . Следовательно, на средней длине свободного пробега  $\bar{l}$  в объеме такого цилиндра должна находиться одна молекула, то есть выполняться условие

$$\pi d^2 \bar{l} \cdot n \approx 1,$$

из которого получаем оценку длины свободного пробега

$$\bar{l} \approx \frac{1}{\pi d^2 n}. \quad (2)$$

Подставляя типичные значения параметров для нормальных условий, получим

$$\bar{l} \approx \frac{1}{\pi d^2 n} \approx \frac{1}{\pi (3 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

что более чем в тысячу раз превышает диаметр молекулы.

Для наглядного представления о степени разреженности газа вообразите себя бегущим «вслепую» в толпе, при этом вы пробегаете между столкновениями расстояние порядка одного километра!

Оценка средней длины свободного пробега (2) получена в предположении, что движется только одна молекула. Учет движения остальных молекул показывает, что полученное значение должно быть

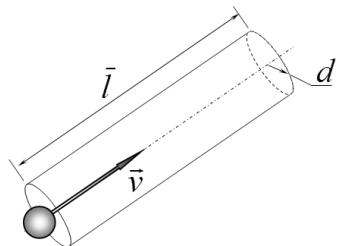


Рис. 31

уменьшено в  $\sqrt{2}$  раз. Длина свободного пробега определяет многие экспериментально измеримые характеристики газов, такие, как коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности, скорости протекания химических реакций, поэтому ее значения могут быть получены экспериментально. Результаты таких измерений хорошо согласуются с полученной теоретической оценкой (2).

Таким образом, мы показали, что большую часть времени в газовой фазе молекулы движутся свободно. Это дает логические основания пренебречь взаимодействием рассматриваемой молекулы с остальными за время ее свободного движения. Еще одно подтверждение возможности такого приближения обосновывается данными о характере взаимодействия молекул. Наличие такого взаимодействия подтверждается существованием жидкостей и твердых тел: не будь взаимодействия между молекулами, эти тела практически мгновенно бы разлетелись! Но экспериментальные данные и теоретические расчеты показывают, что силы межмолекулярного взаимодействия короткодействующие – их величина быстро убывает с увеличением расстояния между молекулами. Характерный диаметр действия этих сил по порядку величины совпадает с размерами молекул. Поэтому второе приближение модели идеального газа (пренебрежение дистанционным взаимодействием) также является обоснованным. Еще одной характеристикой взаимодействия является его энергия. Величину этой

энергии следует сравнивать с кинетической энергией движения молекул: чем выше последняя, тем меньшую роль играет энергия взаимодействия.

Неверно говорить, что в модели идеального газа полностью пренебрегают взаимодействием молекул: столкновения – это тоже взаимодействия, причем очень сильные. Без учета столкновений невозможно объяснить многие свойства газов. Попробуйте объяснить установление термодинамического равновесия в газах, пренебрегая столкновениями молекул! Поэтому неслучайно мы постоянно делаем оговорку о пренебрежении дистанционным взаимодействием – взаимодействием на расстоянии.

Таким образом, следует ожидать, что модель идеального газа точнее описывает свойства реальных газов при уменьшении их концентрации (увеличении среднего расстояния между молекулами) и увеличении температуры, что соответствует увеличению кинетической энергии движения молекул.

## **4.2. Физическая природа давления газа**

В модели идеального газа пренебрегают дистанционным взаимодействием молекул газа между собой. Но это же положение следует распространить и на взаимодействие молекул газа с молекулами стенок сосуда, так как слишком далеко от них находятся молекулы большую часть времени. Поэтому основная причина существова-

ния давления газа – это удары молекул. Во время удара сила взаимодействия может быть очень велика, а в интервалы между ударами сила отсутствует. Однако измерительные приборы (в том числе и органы чувств человека) воспринимают давление как некую постоянную силу, в состоянии равновесия не зависящую от времени. Причиной такого, парадоксального на первый взгляд, противоречия является инерционность регистрирующего устройства и громадное число ударов молекул газа. Поясним эту идею простым примером, заодно разработаем методику расчета средней силы.

### 4.3. Расчет средней силы

Пусть для измерения силы используются пружинные весы (рис. 32).

Измерение дополнительной силы  $F_0$ , действующей на чашку весов, проводится по измерению дополнительной деформации пружины  $\Delta x$ . Если, например, на чашку весов

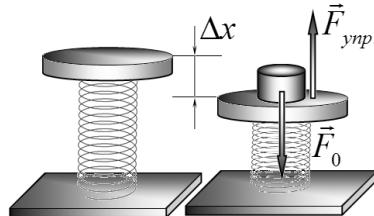


Рис. 32

положить груз, то измеряемой силой будет сила тяжести  $F_0 = mg$ . Для ее определения необходимо дождаться, когда чашка весов придет в равновесие, в этом случае сила  $F_0$  будет уравновешена силой упругости  $F_0 = F_{yupr.} = k\Delta x$ . С помощью этого равенства можно рассчитать величину действую-

щей силы по измеренной деформации и известной жесткости пружины.

Обратите внимание: фактически измеряется сила упругости пружины, а физические законы позволяют утверждать, что она равна внешней силе. Кроме того, для измерения необходимо некоторое время, которое определяется периодом колебаний чашки на пружине и временем их затухания, а это время может быть достаточно большим.

Теперь представим, что на чашку весов падает упругий шарик и прыгает по ней (рис. 33), абсолютно упруго отражаясь от нее. Если время между ударами шарика о чашку значительно меньше периода колебаний, то весы не будут успевать реагировать на каждый удар, а будут регистрировать *некоторую среднюю силу*, действующую на чашку. Сначала после каждого удара чашка будет смещаться вниз, не успевая вернуться в исходное состояние, а затем будет совершать незначительные, пренебрежимо малые, колебания вблизи некоторого положения равновесия. То есть и в этом случае система перейдет в состояние равновесия, только несколько иного рода. Можно назвать это равновесие динамическим – смещение чашки вниз вследствие удара будет скомпенсировано таким же смещением вверх под действием силы упругости за время между ударами.

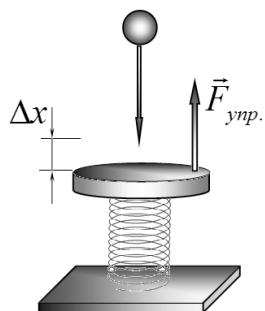


Рис. 33

Далее нам необходимо вложить строгий математический смысл в расплывчатое понятие «некоторой средней силы».

В математике известно несколько «средних»: среднее арифметическое, среднее геометрическое... Вспомните понятие средней скорости: если тело движется с разными скоростями равные промежутки *времени*, то средняя скорость рассчитывается как среднее арифметическое скоростей на различных временных участках; если тело проходит равные участки *пути* с разными скоростями, то усреднять следует величины, обратные скоростям. В каждом конкретном случае необходимо строго определять, о каком именно усреднении идет речь! Особенno важно это подчеркивать в данном разделе физики, потому что здесь встречаются разные «некоторые средние величины»!

Действие внешней силы на некоторое тело описывается вторым законом Ньютона, который обычно помнят только в простейшей формулировке:

$$F = ma, \quad (1)$$

забывая, во-первых, что сила и ускорение – векторные величины; во-вторых, что наиболее общей является «импульсная» формулировка этого закона: скорость изменения импульса  $\vec{p} = m\vec{v}$  тела равна сумме внешних сил:

$$\frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = \vec{F}. \quad (2)$$

Из этой формулировки следует, что действие силы проявляется в изменении импульса тела: из-

менение импульса тела равно произведению силы на время ее действия<sup>2</sup>

$$\Delta(\vec{p}) = \vec{F}\Delta t. \quad (3)$$

Это равенство справедливо, если действующая сила постоянна. Если же сила изменяется со временем, то процедура расчета результата ее действия усложняется (не изменяя при этом физического содержания). Допустим, переменная сила  $\vec{F}(t)$  действует на тело в течение некоторого промежутка времени  $\tau$ . Этот промежуток времени необходимо разбить на малые интервалы  $\Delta t_i$ , в течение которых можно пренебречь изменением силы, и просуммировать произведения  $\vec{F}_i$ . Тогда уравнение второго закона Ньютона будет иметь вид

$$\Delta(\vec{p}) = \sum_i \vec{F}_i \Delta t_i. \quad (4)$$

Теперь переменную силу можно формально заменить на **постоянную среднюю силу**  $\vec{F}_{cp.}$ , которая, действуя на тело в течение такого же промежутка времени  $\tau$ , сообщит этому телу такой же импульс. Для вычисления этой силы следует воспользоваться равенством:

$$\sum_i \vec{F}_i \Delta t_i = \vec{F}_{cp.} \tau. \quad (5)$$

Именно в этом смысле понятия средней силы, которым мы будем пользоваться в дальнейшем. Можно также сказать, что усреднение силы проводится по времени ее действия.

---

<sup>2</sup> Напомним, что это произведение также называют **импульсом силы**.

В случае движения тела по прямой – когда вместо вектора силы следует рассматривать ее проекцию – эти рассуждения можно проиллюстрировать графически. Построим график зависимости действующей силы от времени (рис. 34). Интервал действия силы разбивается на малые промежутки, в течение которых сила считается постоянной, тогда произведение

$\vec{F}_i \Delta t_i$  представляет собой площадь узкого прямоугольника, а сумма этих произведений численно равна площади под графиком зависимости силы от времени. Среднее значение рассчитывается так, чтобы площадь прямоугольника  $\vec{F}_{cp} \tau$  была равна площади под графиком зависимости силы от времени.

Вспомните рассуждения о средней скорости, замените в них зависимость скорости от времени на зависимость силы от времени, а все остальное останется неизменным!

Чтобы показать, что разные средние могут иметь разный смысл, вспомним теорему: изменение кинетической энергии равно работе внешней силы. Пусть сила, действующая на тело, движущееся по прямой, зависит от координаты  $F(x)$ . Тогда изменение кинетической энергии рассчитывается по формуле

$$\Delta\left(\frac{mv^2}{2}\right) = \sum_i F_i \Delta x_i.$$

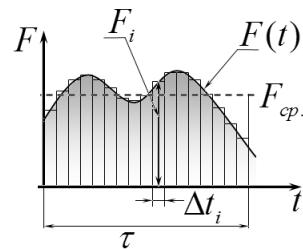


Рис. 34

В этой ситуации среднюю силу следует определить как постоянную силу, которая на том же интервале пути сообщает такую же кинетическую энергию:

$$\sum_i F_i \Delta x_i = F_{cp} L,$$

то есть усреднение проводится по пройденному пути<sup>3</sup>.

Вооружившись строгим определением, рассчитаем среднюю силу, с которой действует прыгающий шарик на чашку весов.

Формула (4) дает возможность провести этот расчет. Проще рассчитать среднюю силу, с которой весы действуют на шарик, так как для него проще рассчитать изменение импульса. По третьему закону Ньютона сила, действующая на шарик со стороны весов, по модулю равна силе, действующей на весы со стороны шарика.

Со стороны чашки весов на шарик сила действует только в течение очень короткого промежутка времени удара  $\delta t$ , которое можно считать значительно меньшим времени между ударами  $t$  (рис. 35). Причем эта сила сложным образом зависит от переменной деформации шарика и поверхности

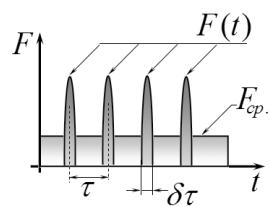


Рис. 35

<sup>3</sup> Можно привести еще один пример возможного усреднения: «колбаса из рябчиков пополам с кониной – один рябчик, одна лошадь»!

чашки, следовательно, она зависит от времени и во время удара. Тем не менее мы можем вычислить среднюю силу, так как не составляет труда вычислить вызванное ей изменение импульса шарика.

Обозначим скорость шарика непосредственно перед ударом  $\vec{v}_0$ , а сразу после удара —  $\vec{v}_1$  (рис. 36). Тогда изменение импульса шарика за время удара будет равно (не забывайте, что импульс — векторная величина!)

$$\Delta \vec{p} = m\vec{v}_1 - m\vec{v}_0 \quad (6)$$

и направлено вертикально вверх. Если считать, что удар абсолютно упругий и пренебречь смещением платформы за время удара, модули скоростей до и после удара будут равны. Поэтому модуль изменения импульса шарика оказывается равным

$$\Delta p = 2mv_0. \quad (7)$$

Рассуждениям об изменении импульса шарика можно придать несколько иной вид. Рассмотрим систему: шарик плюс неподвижная чашка весов. Ее суммарный импульс сохраняется. До удара импульс шарика равнялся  $\vec{p}_0 = m\vec{v}_0$ , а импульс платформы был равен нулю; после удара импульс шарика стал равным  $\vec{p}_1 = m\vec{v}_1$  и чашка весов получила некоторый импульс  $\vec{p}_{ч.}$ . Так как суммарный импульс не изменился, то

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_{ч.} \Rightarrow \vec{p}_{ч.} = -(\vec{p}_1 - \vec{p}_0),$$

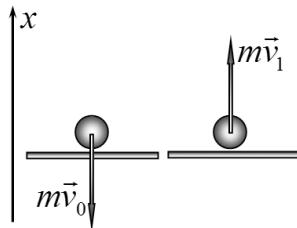


Рис. 36

т.е. импульс, полученный чашкой, равен по модулю и противоположен по направлению изменению импульса шарика.

Правда, в этих рассуждениях закрадывается определенное противоречие: если чашка весов остается неподвижной, то о каком ее импульсе идет речь? Разрешение этого противоречия заключается в строгом решении задачи о столкновении двух тел: легкого, массы  $m$ , движущегося со скоростью  $v_0$ , и изначально неподвижного, массы  $M$ . Используя законы сохранения импульса и механической энергии, найдем точные значения скоростей тел после упругого удара. Оказывается, что при очень большой массе второго тела  $M \gg m$  его скорость становится пренебрежимо малой, но импульс (произведение скорости на массу) стремится к удвоенному начальному импульсу первого тела  $2mv_0$ .

Вернемся к формуле (7). Теперь для расчета средней силы<sup>4</sup> достаточно разделить это выражение на время между ударами. Допустим, что шарик падает с некоторой высоты  $h$  за время  $t_1$  (которое при необходимости можно найти из закона равноускоренного движения). Таким же будет и время его подъема, поэтому время между ударами будет равно

$$\tau = 2t_1. \quad (8)$$

Скорость шарика в момент удара также можно рассчитать с помощью формулы из кинематики

$$v_0 = gt_1. \quad (9)$$

---

<sup>4</sup> Мы вычисляем силу, усредненную по промежутку времени, значительно превышающему время между ударами.

Подставляя полученные выражения в формулу для средней силы, получим:

$$F_{cp.} = \frac{\Delta p}{\tau} = \frac{2mv_0}{\tau} = \frac{2mgt_1}{2t_1} = mg. \quad (10)$$

Удивительно, но прыгающий шарик действует на весы со средней силой, равной силе тяжести! Хотя этот результат можно было предвидеть: в среднем по большому промежутку времени центр масс шарика не смещается, поэтому суммарная средняя сила, действующая на него, равна нулю: сила тяжести компенсируется средней силой реакции чаши весов.

Бросим еще раз взгляд на проведенные расчеты: где исчезла зависимость средней силы от высоты падения? Увеличение высоты падения приводит к увеличению скорости и импульса в момент удара, но увеличивает время между ударами, и эти два фактора компенсируют друг друга.

Можно изменить время между ударами, если ограничить движение шарика сверху. Рассмотрим такую задачу. Поместим шарик в вертикальный ящик высотой  $h$  и бросим его вверх с некоторой начальной скоростью  $\vec{v}_0$ , достаточной, чтобы он достиг потолка ящика (рис. 37). Будем считать, что все удары шарика абсолютно упругие, тогда он будет постоянно ударяться о дно

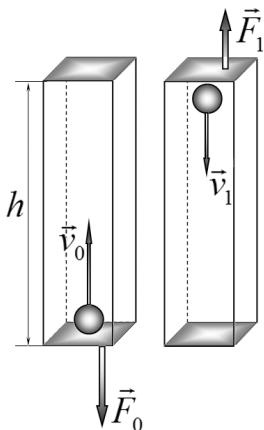


Рис. 37

ящика со скоростью  $\vec{v}_0$ , а о потолок – с меньшей скоростью  $\vec{v}_1$ . Используя полученные ранее результаты, можем записать выражения для средних сил:  $F_0$ , действующей на дно, и  $F_1$ , действующей на потолок:

$$F_0 = \frac{2mv_0}{\tau}, F_1 = \frac{2mv_1}{\tau}, \quad (11)$$

где  $\tau$  – время между ударами о дно и одновременно равное ему время между ударами о потолок ящика. Это время можно выразить через скорости ударов (учитывая, что средняя скорость при равноускоренном движении равна среднему арифметическому скоростей на концах временного интервала):

$$\tau = 2 \frac{h}{v_{cp.}} = 2 \frac{h}{\frac{1}{2}(v_0 + v_1)} = \frac{4h}{v_0 + v_1}. \quad (12)$$

Скорость удара о потолок можно выразить из закона сохранения энергии:

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv_1^2}{2} + mgh \Rightarrow v_1 = \sqrt{v_0^2 - 2gh}. \quad (13)$$

Теперь можно получить явное выражение для средней силы, действующей на дно ящика

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{2mv_0}{\tau} = \frac{2mv_0(v_0 + v_1)}{4h} = \frac{mv_0(v_0 + \sqrt{v_0^2 - 2gh})}{2h} = \\ &= \frac{mv_0^2}{2h} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{2gh}{v_0^2}} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение достаточно громоздкое: сила сложным образом зависит от начальной скорости и высоты ящика. Но несложно показать, что она больше силы тяжести шарика. Действительно, чтобы

шарик долетел до потолка, необходимо выполнение условия  $\frac{mv_0^2}{2} > mgh$ , поэтому

$$F_0 = \frac{mv_0^2}{2h} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{2gh}{v_0^2}} \right) > \frac{mv_0^2}{2h} > mg.$$

А теперь вычислим разность средних сил, действующих на шарик со стороны пола и со стороны потолка:

$$\begin{aligned} F_0 - F_1 &= \frac{2mv_0(v_0 - v_1)}{\tau} = \frac{2mv_0(v_0 - v_1)(v_0 + v_1)}{4h} = \\ &= \frac{1}{h} \left( \frac{mv_0^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} \right) = mgh. \end{aligned} \quad (15)$$

Результат понятен: разность этих сил равна силе тяжести шарика.

Расположим теперь ящик с шариком горизонтально (рис. 38), тогда его высота превратится в длину  $l$ . Пусть шарик мечется между боковыми стенками с постоянной по модулю скоростью  $v_0$ , упруго отражаясь от боковых стенок ящика. Вычислим среднюю силу давления шарика на стенки сосуда: при каждом ударе шарик передает стенке импульс  $\Delta p = 2mv_0$ ; время между ударами  $\tau = 2\frac{l}{v_0}$ ; следовательно, средняя сила давления равна

$$F_0 = \frac{\Delta p}{\tau} = \frac{mv_0^2}{l}. \quad (16)$$

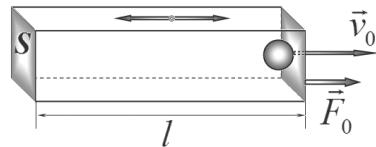


Рис. 38

В основу расчета этой силы положено ее определение по второму закону Ньютона: сила равна скорости изменения импульса. Но мы получили, что средняя сила, действующая на стенку со стороны движущейся частицы, пропорциональна квадрату скорости или кинетической энергии частицы, а не ее импульсу! Дело в том, что от скорости частицы зависит не только переданный импульс, но и частота ударов: один раз скорость входит в выражение для импульса и еще один раз в выражение для времени между ударами, что в итоге и привело к квадратичной зависимости силы от скорости.

Уменьшение расстояния между стенками также приводит к увеличению силы, потому что уменьшает время между ударами.

#### **4.4. Расчет давления газа. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа**

В последней формуле предыдущего раздела уже содержится ряд существенных деталей молекулярной теории газов. Будем считать, что шарик внутри ящика представляет «газ», состоящий из одной молекулы. Обозначим площадь стенки  $S$  и определим стандартным образом давление на стенку:

$$P = \frac{F_0}{S} = \frac{mv_0^2}{Sl} = \frac{mv_0^2}{V}. \quad (1)$$

В результате видим, что для нашего «газа» выполняется закон Бойля–Мариотта: давление «газа» обратно пропорционально объему. Кроме того, давление пропорционально кинетической энергии частицы, а как мы покажем в дальнейшем, средняя кинетическая энергия молекул пропорциональна температуре газа. Фактически, уравнение (1) является аналогом уравнения состояния газа.

Для того чтобы вывести «настоящее» уравнение состояния газа, необходимо разрешить две принципиально новые проблемы: наличие громадного числа молекул и хаотичность их движения.

Рассмотрим прямоугольный сосуд, длину которого обозначим  $L$ , площадь одной из стенок –  $S$ , полное число молекул газа в сосуде –  $N$ , причем будем считать, что все молекулы одинаковы и масса каждой равна  $m$ . Проведем расчет давления на стенку, площадь которой  $S$  (рис. 39). Выберем ось  $Ox$ , перпендикулярную рассматриваемой стенке. Импульс, передаваемый стенке при ударе молекулы, определяется проекцией  $v_x$  скорости молекулы на эту ось.

При каждом ударе молекулы стенка получает импульс, равный (см. рис. 40)

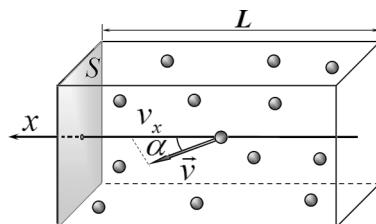


Рис. 39

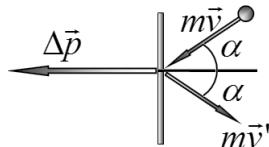


Рис. 40

$$\Delta \vec{p} = m \vec{v}' - m \vec{v}, \quad (2)$$

где  $\vec{v}, \vec{v}'$  – скорости молекулы до и после удара. Если считать удар молекулы о стенку абсолютно упругим<sup>5</sup>, то модуль этого импульса будет равен:

$$\Delta p = 2mv \cos\alpha = 2mv_x. \quad (3)$$

Теперь нам необходимо просуммировать импульсы, полученные стенкой за некоторый малый промежуток времени  $\Delta t$ . Сложность такого суммирования заключается в том, что молекулы имеют разные скорости и, кроме того, число ударов молекул с разными скоростями также различно: вспомните вывод уравнения состояния для одного шарика – время между ударами зависит от скорости шарика!

Представим, что нам удалось в какой-то момент времени измерить скорости всех молекул, содержащихся в сосуде. Проекции скоростей молекул на выбранную ось принимают всевозможные значения, как положительные, так и отрицательные. Так как нас интересуют только те молекулы, которые могут достичь выделенной стенки сосуда, то следует принимать в расчет только те молекулы, проекции скоростей которых  $v_x$  положительны. Разобъем весь диапазон положительных значений проекций скорости  $v_x$  на узкие интервалы малой ширины  $\Delta v_x$ , границы этих интервалов обозначим  $v_{xi}$  так, что  $v_{x,i+1} = v_{xi} + \Delta v_x$ . Посчитаем количество молекул  $\Delta N_i$ , проекции скоростей ко-

---

<sup>5</sup> Применимость этого модельного приближения обсудим позднее.

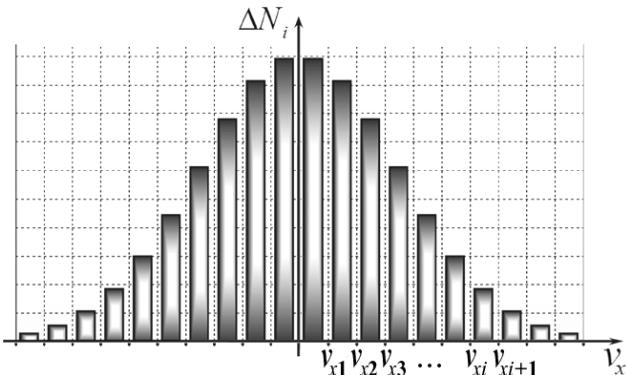


Рис. 41

торых лежат в  $i$ -том интервале  $[v_{xi}, v_{xi} + \Delta v_x]$ . Результаты такого воображаемого подсчета удобно изобразить графически в виде диаграммы (рис. 41), в которой площадь каждого  $i$ -того столбика пропорциональна числу молекул, проекции скоростей которых лежат в  $i$ -том интервале. Построенная таким образом диаграмма называется **гистограммой распределения скоростей**.

Описанная процедура, конечно, имеет умозрительный характер: невозможно измерить скорости всех молекул! Однако само распределение скоростей, во-первых, может быть рассчитано теоретически; во-вторых, экспериментально измеримо, так как целый ряд физических явлений определяется этим распределением. Приведенная на рисунке гистограмма как раз и соответствует «правильному» распределению молекул по проекциям скорости. Спешим успокоить: явный формульный вид этого распределения нам пока не понадобится – нам важна сама идея раз-

биения молекул на группы по значениям их скоростей.

Так как все направления в пространстве равноправны, то, сколько молекул имеет скорости в интервале  $[v_{xi}, v_{xi} + \Delta v_x]$ , то примерно<sup>6</sup> столько же молекул будет иметь проекции скоростей в таком же по модулю, но отрицательном диапазоне. Иными словами, гистограмма распределения скоростей симметрична относительно нулевого значения проекции скорости.

Мы рассуждали о построении гистограммы для какого-то определенного момента времени, но молекулы постоянно движутся и сталкиваются между собой, поэтому скорость каждой конкретной молекулы постоянно изменяется – можно сказать, что в результате столкновения молекула пересекивает из одного интервала в другой. Но в состоянии *термодинамического равновесия* распределение молекул по скоростям, как и все другие характеристики газа, не изменяется. Если несколько миллионов молекул (мелочь по сравнению с общим числом молекул) за время  $\Delta t$  покинуло  $i$ -тую группу, то примерно столько же попало в нее из других групп. Это следствие рассматриваемого состояния равновесия позволяет при расчете

---

<sup>6</sup> Построенная гистограмма гладкая и плавная. Если число рассматриваемых молекул не очень велико, то могут наблюдаться заметные отклонения от такой гладкости, но в реальности число молекул в макроскопических системах столь велико, что такие отклонения не проявляются! Поэтому оговорка о примерном равенстве фактически излишняя.

силы ударов и давления газа не учитывать столкновения молекул между собой, так как эти столкновения не изменяют распределения скоростей молекул.

Рассмотрим молекулы некоторой  $i$ -той группы, имеющие проекции скорости в интервале  $[v_{xi}, v_{xi} + \Delta v_x]$ , причем будем считать величину интервала малой настолько, что пренебрежем различием проекций скорости для молекул этой группы. За фиксированный промежуток времени  $\Delta t$  до стенки долетят и ударятся о нее те молекулы, которые находятся от нее на расстоянии, меньшем, чем  $v_{xi} \cdot \Delta t$  (рис. 42). Так как все молекулы расположены равномерно по объему сосуда, то число молекул, имеющих проекцию скорости в интервале  $[v_{xi}, v_{xi} + \Delta v_x]$  и долетевших до стенки, оказывается равным<sup>7</sup>

$$\Delta\eta_i = \Delta N_i \frac{v_{xi}\Delta t}{L}. \quad (4)$$

Эти молекулы передадут стенке импульс, равный

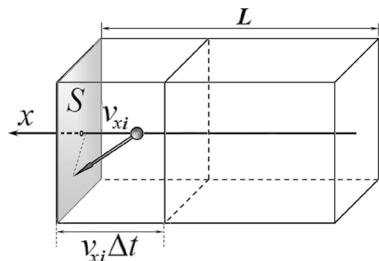


Рис. 42

<sup>7</sup> При записи этого выражения неявно учитывается одно из приближений модели идеального газа – пренебрежение собственными объемами молекул: наличие других молекул никак не сказывается на характеристиках движения каждой молекулы – молекулы «не мешают» друг другу.

$$\Delta p_i = 2mv_{xi} \cdot \Delta\eta_i = 2m \frac{v_{xi}^2 \Delta t}{L} \Delta N_i. \quad (5)$$

Чтобы найти полный импульс, полученный стенкой, необходимо просуммировать это выражение по всем «скоростным» группам молекул:

$$\Delta p_\Sigma = \sum_i \Delta p_i = \frac{2m\Delta t}{L} \sum_i v_{xi}^2 \Delta N_i. \quad (6)$$

Сумма в данной формуле равна сумме квадратов проекций скоростей всех молекул, летящих в сторону выделенной стенки; если мы разделим эту сумму на общее число этих молекул, то получим среднее арифметическое квадрата проекции скорости

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_i v_{xi}^2 \Delta N_i}{(N/2)}, \quad (7)$$

где использовано стандартное обозначение для среднего арифметического — угловые скобки  $\langle \dots \rangle$ .

Так как молекулы в среднем летят симметрично, то среднее значение, рассчитанное по половине молекул, совпадает со средним значением, рассчитанным по всем молекулам.

Выражая из формулы (7) значение суммы и подставляя его в формулу (6), получим

$$\begin{aligned} \sum_i v_{xi}^2 \Delta N_i &= \frac{N}{2} \langle v_x^2 \rangle \Rightarrow \\ \Delta p_\Sigma &= \frac{2m\Delta t}{L} \sum_i v_{xi}^2 \Delta N_i = \frac{N}{L} \Delta t \cdot m \langle v_x^2 \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Из теоремы Пифагора следует, что квадрат модуля полной скорости молекулы равен сумме ква-

дратов его проекций на три декартовых оси, поэтому такое же выражение будет справедливо и для средних значений

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle. \quad (9)$$

Если кто-то незнаком с «трехмерной» теоремой Пифагора – внимательно разберитесь с рис. 43.

Еще раз воспользуемся свойством изотропности пространства (равноправием всех направлений), из которого следует, что средние значения квадратов проекций на все оси равны между собой  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ , поэтому  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ . Подставим это значение в формулу (8):

$$p_{\Sigma} = \frac{N}{L} \Delta t \cdot m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{L} \Delta t \cdot m \langle v^2 \rangle. \quad (10)$$

Итак, мы вычислили значение импульса, полученного стенкой за время  $\Delta t$ . Разделив его на время, получим среднюю силу, действующую на стенку, а разделив эту силу на площадь стенки, получим давление<sup>8</sup>, оказываемое газом:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{\Delta p_{\Sigma}}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{N}{SL} \cdot m \langle v^2 \rangle. \quad (11)$$

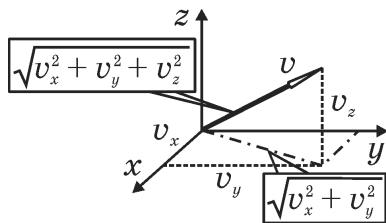


Рис. 43

<sup>8</sup> Очередной раз не хватает букв для обозначения разных физических величин! Не путайте:  $p$  – импульс,  $P$  – давление;  $N$  – общее число молекул,  $n$  – их концентрация. Единственное оправдание такого неудобства – сложившиеся традиционные обозначения этих величин.

Заметим, что  $SL = V$  (произведение равно объему сосуда), а  $\frac{N}{SL} = n$  – среднее число молекул в единице объема, то есть концентрация молекул. Удобно также выразить давление через среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул  $\langle E \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ . С учетом этих обозначений окончательно получаем:

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{SL} \cdot m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle E \rangle. \quad (12)$$

Это уравнение получило название **основного уравнения молекулярно-кинетической теории (МКТ) идеального газа**.

Произведению  $n\langle E \rangle$  можно придать физический смысл. Запишем  $n\langle E \rangle = \frac{N\langle E \rangle}{V}$ , где  $N$  – число молекул в объеме  $V$ . Величина  $N\langle E \rangle$  – это кинетическая энергия всех молекул в выделенном объеме, поэтому  $n\langle E \rangle$  является энергией, приходящейся на единицу объема, то есть **объемной плотностью кинетической энергии**. Подобная связь между давлением и объемной плотностью энергии встречается и в других разделах физики: давление электростатического поля на проводник равно объемной плотности энергии поля у поверхности проводника; давление света пропорционально объемной плотности энергии, переносимой волной и т.д.

Сравним уравнение (12) с экспериментально полученным уравнением состояния газа – уравнением Менделеева-Клапейрона

$$PV = nRT. \quad (13)$$

Количество вещества газа можно выразить через общее число молекул  $n = \frac{N}{N_A}$ , поэтому уравнению (13) можно придать вид

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{N}{V} \frac{RT}{N_A} = n \frac{R}{N_A} T = nkT, \quad (14)$$

где введена новая постоянная

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

которая называется **постоянной Больцмана** и является одной из фундаментальных физических констант.

Как видите, полученное основное уравнение МКТ правильно описывает зависимость давления от объема и числа молекул (или от их концентрации). Кроме того, модель идеального газа и следующее из нее основное уравнение МКТ объясняет и закон Дальтона о давлении смеси газов. Действительно, в модели идеального газа собственные объемы молекул пренебрежимо малы, поэтому присутствие одних молекул никак не сказывается на движении других, а давление каждого газа пропорционально числу молекул соответствующего сорта.

Из сравнения уравнений (12) и (14) следует, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул равна

$$\begin{cases} P = \frac{2}{3}n\langle E \rangle \\ P = nkT \end{cases} \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (15)$$

Для того чтобы добиться полного совпадения теоретически выведенного уравнения (12) с экспериментальным уравнением состояния газа (14), необходимо предположить, что **температура газа пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения молекул!**

#### **4.5. Молекулярно-кинетический смысл абсолютной температуры**

Гипотеза о связи абсолютной температуры со средней кинетической энергией высказана нами на основании сравнения двух уравнений для простейшей молекулярной системы, поэтому она нуждается в более строгом обосновании. Самым важным из них является кинетическое обоснование одного из основных условий термодинамического равновесия. При описании экспериментальных исследований мы подчеркивали, что температура является характеристикой этого равновесия: переход к равновесию есть процесс выравнивания температур. Следовательно, необходимо доказать с точки зрения молекулярно-кинетической теории, что в состоянии термодинамического равновесия средние кинетические энергии разных молекул равны.

Такое доказательство существует, но не является элементарным. Суть его сводится к тому, что при многократных столкновениях разных молекул разности между их кинетическими энергиями в среднем монотонно уменьшаются

до нуля. Эта же проблема может быть решена и другим путем. Рассматривается столкновение двух разных молекул с произвольными скоростями, используя законы механики (сохранение импульса и механической энергии), рассчитываем скорости молекул после столкновения. После этого можно провести усреднение результата по начальным скоростям молекул. Как было отмечено и использовано нами, в состоянии термодинамического равновесия столкновения не должны изменять распределения молекул по скоростям. Оказывается, что это условие будет выполнено, если равны средние кинетические энергии молекул. Иными словами, более легкие молекулы имеют в среднем более высокую скорость движения. Если предположить, что сначала более легкие молекулы имеют такую же скорость, как и более тяжелые, то при столкновениях они чаще будут получать энергию, чем отдавать ее, и это будет продолжаться до выравнивания средних кинетических энергий разных молекул.

Несколько иной механизм выравнивания температур газа и помещенного в него твердого тела. Столкновение молекулы газа со стенкой на самом деле есть столкновение с молекулами стенки, которые также движутся, колеблясь вблизи своих положений равновесия. Здесь можно использовать такую механическую модель: молекула газа – свободно движущийся жесткий шарик; молекула поверхности – платформа на пружине. При столкновении шарика с неподвижной или удаляю-

щейся платформой его кинетическая энергия уменьшается (рис. 44 $a$ )); если удар шарика происходит с платформой, движущейся навстречу, то кинетическая энергия шарика увеличивается (рис. 44 $b$ )).

Поэтому чаще всего модуль скорости молекул после удара не будет равен модулю скорости до удара, так как происходит постоянный обмен энергии между сталкивающимися молекулами. Но и в этом случае, если температура газа больше температуры стенки, то молекулы газа чаще будут терять энергию при столкновении и, наоборот, при меньшей температуре газа его молекулы, отраженные стенкой, будут приобретать дополнительную энергию. И только при равенстве средних кинетических энергий молекул газа и твердого тела не будут изменяться в среднем распределения скоростей молекул. Поэтому при выводе основного уравнения МКТ мы считали удары абсолютно упругими, так как они также не изменяют распределения скоростей молекул. Это привело нас к правильному результату при неверной исходной посылке!

Интересно, что давление газа на поверхность зависит от температуры последней. Чем выше температура поверхности, тем большее давление оказывает газ на нее, потому что молекулы отражаются с большей скоростью, уносят больший импульс, поэтому и импульс, полученный стенкой, оказы-

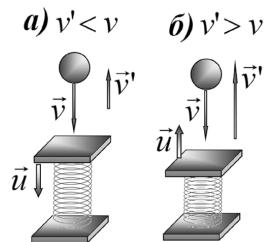


Рис. 44

вается большим<sup>9</sup>. Этот эффект обнаружен и изучен экспериментально. В частности, он проявляется в так называемом радиационном эффекте, с которым мы познакомимся при изучении давления света.

Рассмотрены и другие частные примеры подобного описания установления равновесия. Все эти примеры являются частными случаями общей теоремы – **теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы**. Эта доказанная<sup>10</sup> теорема утверждает, что в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы в среднем приходится одна и та же кинетическая энергия.

Простейший пример проявления этой теоремы мы использовали при выводе основного уравнения МКТ, когда обоснованно утверждали, что средние квадраты проекций скорости на разные оси равны между собой. Равносильно можно утверждать, что на каждую из трех степеней свободы материальной точки в среднем приходится одна и та же кинетическая энергия

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle.$$

Молекулы могут иметь и другие степени свободы – вращательные, колебательные. Теорема о равнораспределении энергии утверждает, что в со-

---

<sup>9</sup> Для наглядности представьте, что вы бьете по неподвижному мячу и мячу, летящему навстречу с большой скоростью, – в каком случае сила удара больше?

<sup>10</sup> К сожалению, это доказательство является слишком сложным для выбранного нами уровня изложения.

стоянии равновесия на эти степени свободы в среднем приходится такая же кинетическая энергия, как и на поступательные степени свободы.

Ранее мы обсуждали механизм выравнивания температур газа и стенки сосуда. Фактически в этом процессе также происходит выравнивание средних кинетических энергий свободно движущихся молекул газа и колеблющихся молекул твердого тела.

Аналогичный механизм «перекачки энергии» может реализовываться и при столкновениях многоатомных молекул. Моделью двухатомной молекулы служат два шарика, соединенные пружиной: атомы могут колебаться относительно общего центра масс. Допустим, одноатомная молекула, движущаяся со скоростью  $\vec{v}_0$ , сталкивается с неподвижной двухатомной молекулой (рис. 45). В результате столкновения двухатомная молекула приобретает некоторую скорость поступательного движения  $\vec{u}$ , кроме того, могут возникнуть колебания атомов внутри этой молекулы. В результате такого столкновения энергия поступательного движения частично переходит в энергию колебательного движения. Возможен и обратный процесс перехода энергии колебательного движения в энергию поступательного движения. Иными словами, происходит перераспределение энер-

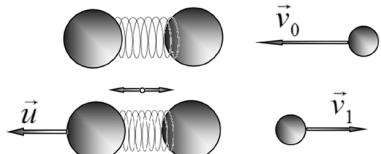


Рис. 45

гии между поступательными и колебательными степенями свободы.

Несложно представить механизм перераспределения энергии и между вращательными и поступательными степенями свободы. Рис. 46 иллюстрирует такие переходы энергии. В зависимости от взаимного направления скорости вращательного и поступательного движений, скорость поступательного движения молекул может как возрастать, так и уменьшаться.

Приведенные примеры показывают, что в результате столкновений молекул происходит постоянное перераспределение энергии между различными степенями свободы (поступательными, вращательными, колебательными). Теорема о равнораспределении энергии утверждает, что **в состоянии равновесия на каждую степень свободы приходится в среднем одна и та же кинетическая энергия**.

Данная теорема позволяет приписать температуре ее микроскопический смысл: температура есть мера средней кинетической энергии движения хаотического теплового движения молекул.

При выводе основного уравнения МКТ идеального газа мы получили выражение для средней кинетической энергии поступательного движения молекул газа

$$\langle E_{\text{пост.}} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (1)$$

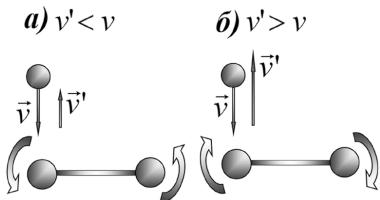


Рис. 46

Так как поступательное движение имеет три степени свободы, то на каждую степень свободы приходится энергия

$$\langle E_1 \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (2)$$

Согласно теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы, такая же средняя кинетическая энергия приходится и на все степени свободы.

Проведенные рассуждения показывают, что температуру можно измерять в единицах энергии<sup>11</sup>. Но исторически температуру научились измерять до того, как установили ее смысл, поэтому традиционно температуру измеряют в градусах (в кельвинах), поэтому постоянную Больцмана можно рассматривать как переводной коэффициент от «кельвина к джоулю».

В заключение данного раздела подчеркнем, что рассмотренная теорема утверждает равенство средних **кинетических** энергий. Если внутри молекулы совершается колебательное движение, то, помимо кинетической энергии, такая молекула обладает и потенциальной энергией. Рассмотрим колебания молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов, массы которых равны  $m$ , соединенных пружиной жесткостью<sup>12</sup>  $\gamma$  (рис. 47). Введем ось вдоль оси молекулы, начало отсчета которой совместим с центром

---

<sup>11</sup> В теоретических разделах термодинамики так часто и поступают!

<sup>12</sup> Столь необычное обозначение использовано, чтобы не путать с постоянной Больцмана.

молекулы. Если центр масс молекулы покойится, то колебания молекулы являются симметричными, то есть координаты и скорости атомов равны по модулю и противоположны по знаку:

$$\begin{aligned}x_2 &= -x_1; \\ \vec{v}_2 &= -\vec{v}_1.\end{aligned}\quad (3)$$

На основании второго закона Ньютона для одного из шариков можно записать уравнение

$$ma_1 = -2\gamma x_1, \quad (4)$$

которое является уравнением гармонических колебаний с круговой частотой, равной:

$$\omega = \sqrt{\frac{2\gamma}{m}}. \quad (5)$$

Координата одного атома будет изменяться со временем по закону:

$$x_1 = A \cos \omega t, \quad (6)$$

а ее скорость описываться функцией:

$$v_1 = -A\omega \sin \omega t. \quad (7)$$

Соответственно, потенциальная и кинетическая энергии будут изменяться по законам:

$$\begin{aligned}U(t) &= \frac{\gamma(2x_1)^2}{2} = 2\gamma A^2 \cos^2 \omega t; \\ E_k(t) &= 2 \frac{mv_1^2}{2} = mA^2 \omega^2 \sin^2 \omega t.\end{aligned}\quad (8)$$

Для вычисления средних значений этих энергий вспомним, что средние значения тригонометрических функций равны



Рис. 47

$$\langle \cos^2 \omega t \rangle = \langle \sin^2 \omega t \rangle = \frac{1}{2}. \quad (9)$$

Поэтому (с учетом выражения для частоты (5)) усреднение приводит к результатам

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= 2\gamma A^2 \langle \cos^2 \omega t \rangle = \gamma A^2; \\ \langle E_k \rangle &= mA^2 \omega^2 \langle \sin^2 \omega t \rangle = \frac{1}{2} mA^2 \omega^2 = \\ &= \frac{1}{2} mA^2 \frac{2\gamma}{m} = \gamma A^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Итак, мы показали, что при гармонических колебаниях средняя потенциальная энергия равна средней кинетической энергии. Этот результат справедлив для любых гармонических колебаний, а не только для рассмотренных колебаний симметричной молекулы.

В итоге мы приходим к выводу, что в состоянии термодинамического равновесия на каждую колебательную степень свободы приходится полная энергия, равная:

$$\langle E \rangle = \langle E_k \rangle + \langle U \rangle = 2\langle E_k \rangle = kT, \quad (11)$$

что в два раза больше энергии, приходящейся на поступательные и вращательные степени свободы.

Мы провели расчет характеристик колебательного движения молекулы в рамках законов классической физики. Но движения столь малых систем, как атомы и молекулы, более строго описывается законами квантовой механики. В дальнейшем нам придется учесть это важное обстоятельство.

## **§ 5. Статистическое описание молекулярных систем**

Мы уже говорили о принципиальной невозможности построения молекулярно-кинетической теории строения вещества на основе точного описания движения всех атомов и молекул. Поэтому для изучения свойств систем, состоящих из большого числа частиц, нужен другой подход, другой математический язык. Он был найден и сформирован уже к концу XIX века. Если нет возможности точно описать характеристики каждой частицы, если необходимо признать, что движение отдельных частиц является случайным, то надо пользоваться математическими методами, описывающими случайные явления. Таким языком в молекулярной физике является язык теории вероятностей, с основными понятиями которой мы сейчас познакомимся.

Мы не ставим целью полностью изучить теорию вероятностей: это очень сложный и прекрасно разработанный раздел математики. Как всякая логически завершенная математическая дисциплина, теория вероятности может быть построена на основе набора аксиом (положений, принимаемых без доказательства).

## **5.1. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики**

### **5.1.1. Понятие о вероятности**

Исторически теория вероятностей возникла в середине XVII века для описания стратегии азартных игр: «орлянка» (подбрасывание монеты), «кости» (выбрасывание кубиков с оцифрованными гранями), различные карточные игры. Не будем и мы отходить от этой исторической традиции.

Итак, мы хотим описать *случайный эксперимент*, результат которого однозначно непредсказуем. Мы считаем, что данный эксперимент можно повторить при неизменных условиях сколько угодно раз, и результат каждой конкретной попытки (реализации) является случайнym.

Традиционным примером такого эксперимента является бросание игральной кости – кубика, на гранях которого нанесены числа очков от одного до шести. Можно, конечно, попытаться написать уравнения, описывающие начальный толчок, динамику падения и вращения кубика, условия удара и т.д. Однако эти уравнения будут содержать столько параметров, столько начальных и дополнительных условий, что решить их будет практически невозможно. Не проще ли сказать, основываясь на опыте и здравом смысле, что в результате бросания выпадение той или иной грани будет случаться примерно одинаковое число раз, или, используя математическую терминологию, **равновероятно**.

В этом месте мы впервые использую понятие **вероятности**, которое интуитивно понятно всякому здравомыслящему человеку как численная мера возможности того или иного события. Принято считать, что если данное событие произойдет достоверно при существующих условиях, то его вероятность равна 1, если событие не может произойти, то его вероятность принимается равной нулю. В общем случае вероятность события<sup>1</sup>  $p$  принимает значение в интервале от 0 до 1, причем чем ближе вероятность к единице, тем чаще это событие будет происходить.

Понятие вероятности можно пояснить следующим образом. Пусть мы проводим случайный эксперимент много раз. Тогда отношение числа экспериментов  $n$ , в которых данное событие произошло, к общему числу проведенных попыток  $N$  называется относительной частотой появления события. Если мы повторим такую же серию экспериментов, то, скорее всего, мы получим иное значение удачных экспериментов. Но если число экспериментов  $N$  будет бесконечно возрастать, то относительная частота будет стремиться к некоторому пределу, который и является вероятностью события. Поэтому иногда дают такое «частотное» определение вероятности, как предел отношения числа экспериментов, в котором данное событие произошло, к общему числу экспериментов:

$$p = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{N}.$$

---

<sup>1</sup> Мы будем использовать традиционное обозначение вероятности  $p$ , происходящее от английского слова «probability» – вероятность. Просьба не путать с импульсом, давлением и т.д.

Однако математики рассматривают данное утверждение не как определение вероятности, а как одну из теорем, то есть доказывают его. Правда, не дают при этом определение вероятности.

Всякий случайный эксперимент, прежде всего, определяется **множеством возможных исходов**, элементами которого являются события. Например, при бросании игрального кубика в качестве событий можно выбрать: выпало 6 очков, выпало четное число очков, выпало меньше 3 и т.д. Из всего множества событий выделим множество **элементарных событий**, элементы которого мы обозначим  $A_1, A_2, \dots, A_m$ . На это подмножество наложим условие: множество является полным (то есть в результате случайного эксперимента обязательно произойдет одно из перечисленных событий), а его элементы не пересекаются (то есть может произойти только одно из перечисленных событий<sup>2</sup>). В нашем примере, в качестве множества элементарных исходов можно взять:

$$\{A_1 - \text{выпало } 1; A_2 - \text{выпало } 2; \dots A_6 - \text{выпало } 6\}.$$

Теперь любое событие можно представить как объединение (сумму) элементарных событий. Очевидный и понятный пример из эксперимента с игральным кубиком: «выпадение четного числа очков» есть объединение элементарных событий

---

<sup>2</sup> Приведем пример пересекающихся событий для рассматриваемой задачи о бросании кубика: событие  $A$  – «выпало четное число очков», событие  $B$  – «выпало меньше 4 очков». Если в эксперименте выпало 2 очка, то мы вынуждены признать, что произошли оба события  $A$  и  $B$ .

$A_2 \cup A_4 \cup A_6$ . Под объединением событий следует понимать: произошло одно из этих событий.

Если множество элементарных событий содержит  $N$  элементов и все элементарные события равновероятны, то разумно каждому элементарному событию приписать вероятность

$$p = \frac{1}{N}. \quad (1)$$

Действительно, каждое из них будет выпадать в среднем в одном из  $N$  случайных экспериментов. Так, в рассматриваемом примере с бросанием игрального кубика вероятность выпадения одной из граней равна  $\frac{1}{6}$ . Если некоторому событию  $A$  соответствует  $n_A$  элементарных событий, то вероятность такого события можно определить<sup>3</sup>, как

$$P_A = \frac{n_A}{N}. \quad (2)$$

При бросании кубика событию «выпало четное число очков» соответствует 3 элементарных события (выпало или 2, или 4, или 6 очков), поэтому вероятность такого события равна  $\frac{3}{6} = \frac{1}{2}$ .

### 5.1.2. Теоремы сложения и умножения вероятностей

Сформулируем две важнейшие теоремы теории вероятностей. Они настолько очевидны, что дока-

---

<sup>3</sup> Это определение вероятности называется «классическим».

зывать их нет необходимости, достаточно пояснить на простых примерах.

Первая из них называется **теоремой сложения вероятностей**: если событие С является объединением двух непересекающихся событий  $A$  и  $B$ , то вероятность события  $C$  равна сумме вероятностей событий  $A$  и  $B$ :

$$P_C = P_A + P_B. \quad (3)$$

Проще всего эту теорему понять для множества равновероятных элементарных событий: если событию  $A$  соответствует  $n_A$  элементарных событий, а событию  $B$  –  $n_B$  элементарных событий, то объединению событий  $A \cup B$  соответствует  $n_A + n_B$  элементарных событий. Сформулированную теорему сложения вероятностей также называют теоремой «ИЛИ»: если события объединяются словом «или» (или  $A$ , или  $B$ ), то их вероятности складываются.

Эта теорема легко обобщается на произвольное число слагаемых. Пример такого обобщения имеет большое значение в теории вероятностей и ее приложениях.

Если множество элементарных событий  $\{A_k\}$   $k = 1, 2 \dots m$  является полным, а события непересекающимися, то объединение всех событий есть событие достоверное, поэтому сумма вероятностей  $p_k$  всех этих событий равна 1:

$$\sum_{k=1}^m p_k = 1. \quad (4)$$

Это условие называется **условием нормировки**, смысл которого можно сформулировать и на человеческом языке: «что-нибудь да произойдет».

Вторая теорема называется теоремой умножения вероятностей. Мы сформулируем ее в несколько «укороченном варианте». Пусть последовательно и независимо проводятся два одинаковых случайных эксперимента, тогда вероятность того, что в первом из них произойдет событие  $A$ , а во втором – событие  $B$ , равна произведению вероятностей этих событий:

$$P_{AB} = P_A \cdot P_B. \quad (5)$$

Если в одном эксперименте возможно  $N$  исходов, то в двух одинаковых экспериментах возможно  $N \cdot N = N^2$  различных исходов. Поясним на рассматриваемом примере. Если мы бросаем один кубик, то возможно 6 вариантов результата, если же мы бросаем кубик два раза (или, что равносильно, два кубика сразу), то число возможных пар значений равно 36 (каждый результат может встретиться с каждым). Если событию  $A$  соответствует  $n_A$  элементарных событий, а событию  $B$  –  $n_B$  элементарных событий, то «объединенному» событию (в первом эксперименте –  $A$ , во втором –  $B$ ) соответствует  $n_A \cdot n_B$  комбинаций. Эти рассуждения иллюстрируют теорему умножения вероятностей.

Теорема умножения вероятностей также называется теоремой «И»: если события объединяются союзом «и» (произойдет и  $A$ , и  $B$ ), то вероятность такого объединенного события равна произведению вероятностей.

Итак, полное описание случайного эксперимента сводится к заданию множества элементарных событий, описанию правил объединения этих

событий, указанию вероятностей каждого элементарного события. Такое описание удобно представить в виде таблицы 1.

**Таблица 1.**

событие	$A_1$	$A_2$	$\dots$	$A_m$
вероятность	$p_1$	$p_2$	$\dots$	$p_m$

Вероятности событий должны удовлетворять неравенствам  $0 \leq p_k \leq 1$  и условию нормировки (4). Далее, используя здравый смысл, а также сформулированные теоремы сложения и умножения вероятностей, можно находить вероятности сложных, «составных» событий.

В дальнейшем мы будем рассматривать эксперименты, в которых каждое событие можно характеризовать числом, которое называется **случайной величиной**. В таком случае каждое случайное событие является числом, а множество элементарных событий превращается во множество чисел – множество возможных значений случайной величины. Будем обозначать элементы этого множества  $x_k$ , где  $k = 1, 2, \dots, m$ .

Возможны такие случайные эксперименты, результаты которых могут принимать любые значения в некотором (возможно, и бесконечном) интервале. Например, дальность полета тела, брошенного под углом к горизонту. Влияние различных случайных факторов: разброс начальных скоростей, незначительные изменения угла бросания, сопротивление воздуха – приводят к тому, что дальность полета  $l$  не является строго определен-

ной величиной, а изменяется в некоторых пределах случайным образом, то есть является случайной величиной.

Если множество возможных значений является дискретным, то и случайная величина будет дискретной, если же результатом случайного эксперимента является число, которое может принимать любое вещественное значение в некотором интервале, то соответствующая случайная величина называется непрерывной.

Принципиально описание непрерывных случайных величин не отличается от описания дискретных. Действительно, можно разбить непрерывный интервал возможных значений на конечное число малых интервалов и результатом эксперимента считать попадание в тот или иной дискретный интервал, тем самым непрерывная случайная величина сводится к дискретной. Впрочем, такой переход на практике мы осуществляем всегда, когда занимаемся округлением чисел. Подумайте: множество округленных значений является дискретным!

Познакомимся с основными характеристиками случайной величины.

### **5.1.3. Характеристики случайной величины**

#### **Функция распределения**

Если результат случайного эксперимента является числом, то схема описания эксперимента «событие-вероятность» упрощается до соответ-

ствия «число-число». В этом случае набор вероятностей возможных исходов превращается в обычную функцию: числу из множества возможных значений случайной величины  $x_k$  ставится в соответствие другое число – вероятность этого значения  $p_k$ . В дальнейшем такое соответствие мы будем называть **функцией распределения** дискретной случайной величины<sup>4</sup>. Фактически функция распределения дает всю информацию о случайной величине. Если она найдена, то может быть рассчитана любая характеристика случайной величины.

Аналогично: если известен закон движения тела, то может быть рассчитана любая кинематическая характеристика движения.

Функцию распределения графически удобно представлять в виде специальной диаграммы. По горизонтальной оси отмечают в виде небольших отрезков возможные значения случайной величины  $k$ , над которыми строят прямоугольники, площади которых пропорциональны вероятностям  $p_k$  соответствующего значения (рис. 48). Такая диаграмма называется **гистограммой распределения**.

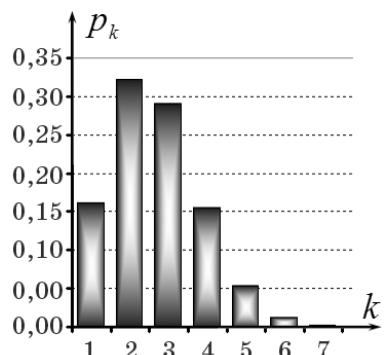


Рис. 48

<sup>4</sup> В теории вероятностей функцией распределения часто называют несколько иную функцию, однако в физической литературе этот термин используется в нашем определении.

**ления.** По правилу построения и в соответствии с условием нормировки площадь всех столбиков должна равняться 1.

Продолжим мысленное бросание кубиков. Итак, случайная величина  $k$  – число очков, выпавших при бросании кубика. Эта случайная величина может принимать только целые значения в интервале  $[1, 6]$ , причем равновероятно. Следовательно, ее функция распределения описывается формулой:

$$p_k = \frac{1}{6}, k = 1, 2, \dots, 6. \quad (6)$$

Гистограмма ее распределения состоит из шести «столбиков» одинаковой высоты (рис. 49). Такое распределение называется **дискретным равномерным распределением**.

Найдем распределение суммы очков, выпавших при бросании 2 кубиков.

Для этого построим таблицу возможных вариантов результатов такого бросания: по горизонтали расположим число очков, выпавших на первом кубике, по вертикали – число очков, выпавших на втором кубике. Тогда в ячейке на пересечении соответствующих столбцов и строк будет располагаться результат бросания двух кубиков.

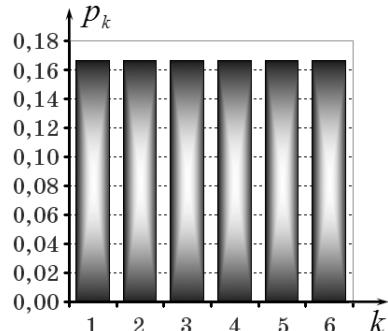


Рис. 49

**Таблица 2. Результаты бросаний двух кубиков**

	1	2	3	4	5	6
1	$1 + 1 = 2$	$1 + 2 = 3$	$1 + 3 = 4$	$1 + 4 = 5$	$1 + 5 = 6$	$1 + 6 = 7$
2	$2 + 1 = 3$	$2 + 2 = 4$	$2 + 3 = 5$	$2 + 4 = 6$	$2 + 5 = 7$	$2 + 6 = 8$
3	$3 + 1 = 4$	$3 + 2 = 5$	$3 + 3 = 6$	$3 + 4 = 7$	$3 + 5 = 8$	$3 + 6 = 9$
4	$4 + 1 = 5$	$4 + 2 = 6$	$4 + 3 = 7$	$4 + 4 = 8$	$4 + 5 = 9$	$4 + 6 = 10$
5	$5 + 1 = 6$	$5 + 2 = 7$	$5 + 3 = 8$	$5 + 4 = 9$	$5 + 5 = 10$	$5 + 6 = 11$
6	$6 + 1 = 7$	$6 + 2 = 8$	$6 + 3 = 9$	$6 + 4 = 10$	$6 + 5 = 11$	$6 + 6 = 12$

Как и следовало ожидать, у нас имеется 36 различных вариантов результата двойного бросания. Нас, как истинных игроков, интересует только сумма очков, выпавших на двух кубиках,  $s = k_1 + k_2$ . Понятно, что эта сумма может принимать целочисленные значения от 2 до 12, но... не равновероятно! Скажем, сумме  $s = 5$  соответствует 4 варианта (они выделены в таблице), поэтому вероятность этой суммы равна  $\frac{4}{36}$ .

Глядя на таблицу, можно записать функцию распределения суммы

$$p_s = \begin{cases} \frac{s-1}{36}, & s = 2, 3, \dots, 7, \\ \frac{13-s}{36}, & s = 8, 9, \dots, 12. \end{cases} \quad (7)$$

Рядом показана гистограмма этого распределения (рис. 50).

Это распределение называется «треугольным». Несложно подсчитать, что для этого распределения условие нормировки выполняется, то есть:

$$\sum_{s=1}^{12} p_s = 1.$$

Полученные функции распределения являются «идеальными» в том смысле, что они точно описывают результаты бесконечно большого числа случайных экспериментов<sup>5</sup>. Поэтому у всякого рационально мыслящего физика возникает вопрос: «А сколько это – бесконечно много?»

Для ответа на этот вопрос нам необходимо обратится к эксперименту. Конечно, мы не собираемся бросать игральную кость тысячи раз: у нас есть возможность провести подобный эксперимент с помощью компьютера. В любом языке программирования имеется встроенный генератор случайных чисел. Например, в Pascal'е это функция Random, выдающая последовательность случайных чисел, равномерно распределенных в единичном интервале. В Excel'е в пакете «Анализ данных» есть программа, генерирующая случайные числа с различными функциями распределения<sup>6</sup>.

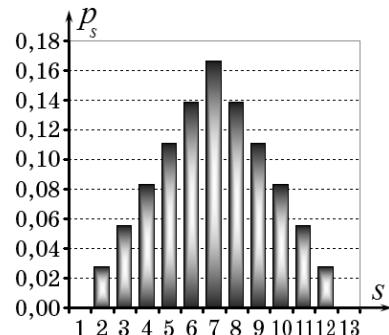


Рис. 50

<sup>5</sup> С такой ситуацией мы неоднократно встречались. Например, при расчете напряженности электрического поля бесконечной равномерно заряженной плоскости. Для бесконечно больших (естественно, воображаемых) объектов расчеты могут быть проще, правда, затем приходится разбираться, какие реальные объекты можно считать «бесконечно большими».

<sup>6</sup> Приведенные ниже данные получены именно с помощью пакета Excel.

С точки зрения математического описания, соответствие «событие-вероятность» никак не связано с природой случайного эксперимента. Если реализовать два различных случайных эксперимента, для которых количества элементарных событий будут одинаковы и соответствующие вероятности этих событий равны, то они будут описываться одной и той же моделью. Иными словами, математически они неразличимы.

Итак, запустим Excel и начнем генерировать случайные числа, равновероятно принимающие целочисленные значения от 1 до 6. То есть «побросаем кубик» на «игровой приставке» – попросим выдать 1000 случайных чисел. Затем построим гистограммы распределения числа выпавших очков последовательно за 100, 500 и 1000 бросаний (рис. 51).

На этих рисунках по горизонтали отложено число выпавших очков  $k$ , а по вертикали – относительная частота  $v_k$  выпадения этого чис-

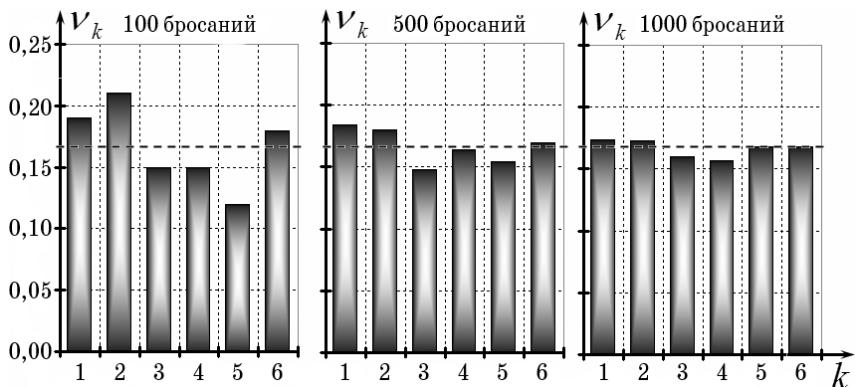


Рис. 51

ла очков. Относительной частотой называется отношение числа  $n_k$  экспериментов, в которых выпало данное число очков, к общему числу экспериментов  $N$ :  $v_k = \frac{n_k}{N}$ . Видно, что эти гистограммы отличаются от «идеальной». Более того, если вы повторите эту серию, то наверняка получите иные гистограммы. Однако хорошо видна основная тенденция: при увеличении числа экспериментов полученные гистограммы стремятся к теоретической гистограмме, рассчитанной для бесконечной серии экспериментов. Более точный ответ о длине «бесконечной» серии зависит от допустимой погрешности теоретического описания.

Несложно провести компьютерный эксперимент и с бросаниями двух кубиков. На рис. 52 показана гистограмма распределения суммы очков  $s$ , выпавших при бросании двух кубиков, для 5000 пар. Эта диаграмма хоть и отличается от теоретической, строго треугольной гистограммы, но очень близка к ней. Данный пример иллюстрирует общее правило (или даже теорему): **при увеличении числа экспериментов относительная частота каждого из возможных исходов стремится к его вероятности.**

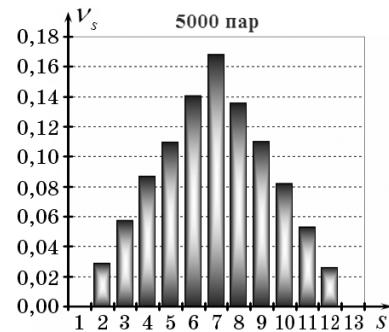


Рис. 52

Познакомимся с еще одним видом функции распределения.

Для этого изменим «правила игры» в кости. Пусть каждый игрок бросает игральную кость до тех пор, пока не выпадет «двойка» – два очка. Результатом будем называть число бросаний  $k$  до выпадения «двойки»<sup>7</sup>. Иными словами, «двойку» будем считать «неудачей» и подсчитывать число успехов (т.е. не «двойка»). Обозначим вероятность успеха в одном бросании  $p = \frac{5}{6}$ . Вероятность  $P_k$  того, что подряд произойдет точно  $k$  успешных попыток, можно получить на основании теоремы умножения вероятностей: и первый раз «успех», и второй, и третий, ... и  $k$ -тый, и вот на  $(k + 1)$ -ой попытке нас постигла неудача, вероятность чего равна  $(1 - p)$ ; поэтому, перемножая вероятности этих событий, получим:

$$P_k = p^k(1 - p). \quad (8)$$

Теоретически случайная величина  $k$  (ее также можно назвать длиной беспроигрышной серии) может принимать любые целые неотрицательные значения. Это распределение называется **геометрическим**. Смысл этого названия становится понятным, если мы проверим условие нормировки

$$\sum_{k=0}^{\infty} P_k = \sum_{k=0}^{\infty} p^k(1 - p) = (1 - p) \frac{1}{1 - p} = 1.$$

---

<sup>7</sup> Ваше право определить победителя – либо тот, у кого  $k$  меньше, либо тот, у кого больше... Для молекулярной физики, которую мы сейчас изучаем, это несущественно.

Данный результат показывает, во-первых, что функция распределения (8) нормирована, т.е. удовлетворяет условию нормировки. Во-вторых, при проверке этого условия мы воспользовались формулой для суммы бесконечной убывающей геометрической прогрессии  $\sum_{k=0}^{\infty} p^k = \frac{1}{1-p}$ , откуда и появилось название данного распределения.

Вид данного распределения зависит от вероятности «успеха» в единичном испытании. На рис. 53 показана гистограмма этого распределения для рассмотренного примера  $p = \frac{5}{6}$ .

Рассмотрим еще одно распределение, очень часто встречающееся в физике. Для этого последний раз изменим «правила игры» в кости. Пусть каждый игрок бросает игральную кость  $N$  раз. Результатом будем считать  $k$  – число «шестерок», выпав-

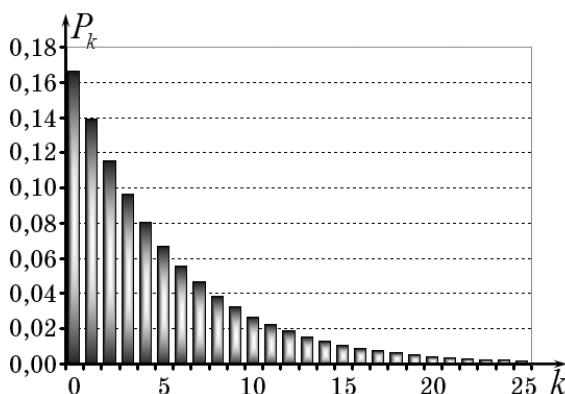


Рис. 53

ших за все эти попытки. Выпадение «шестерки» назовем «успехом». Таким образом, в данной игре случайная величина есть число «успехов» в серии из  $N$  испытаний, причем неважно, в какой последовательности следуют «успехи» и «неудачи». Вероятность «успеха»<sup>8</sup> обозначим  $p$ . Любой другой исход отдельного испытания назовем «неудачей», ее вероятность, очевидно, равна  $(1 - p)$ .

Итак, нам необходимо, чтобы в серии из  $N$  испытаний ровно  $k$  раз выпал «успех», следовательно, в оставшихся  $(N - k)$  попытках вас постигла «неудача». В очередной раз воспользуемся теоремой умножения вероятностей и запишем вероятность указанной серии

$$P'_k = p^k (1 - p)^{N - k}. \quad (9)$$

Однако это еще не есть искомая функция распределения, так как нам неважно, в какой последовательности следуют «успехи» и «неудачи», поэтому еще необходимо подсчитать, сколькими способами мы можем выбрать  $k$  номеров испытаний, в которых выпали «успехи» (это число называется числом **сочетаний**). Подсчетом числа подобных комбинаций занимается увлекательный раздел математики, который называется **комбинаторика**.

---

<sup>8</sup> Вы самостоятельно можете изменять правила этой игры: например, назовите «успехом» выпадение числа очков, больших, чем 4. Вероятность такого успеха равна  $\frac{1}{3}$ . Поэтому мы рассмотрим вероятностное описание этой игры при произвольной вероятности «успеха»  $p$ .

## Небольшое математическое отступление: комбинаторика и бином Ньютона

Начнем с простой задачи. Имеется  $k$  различных элементов. Требуется рассчитать, сколько различных последовательностей можно составить из всех этих элементов. Это число называется числом **перестановок**. Например, если мы имеем два элемента  $(a, b)$ , то можно составить только 2 различные последовательности: « $ab$ » и « $ba$ ». При наличии 3 элементов  $(a, b, c)$  возможно уже 6 перестановок: « $abc$ », « $acb$ », « $bac$ », « $bca$ », « $cab$ », « $cba$ ».

Несложно получить формулу для числа перестановок для произвольного числа элементов  $k$ . Для этого представим, что нам необходимо разместить эти  $k$  элементов по  $k$  ячейкам (в каждой ячейке помещается только один элемент. Будем размещать элементы последовательно: первый элемент можно поместить в любую из  $k$  ячеек (т.е. число вариантов равно  $k$ ); второй – в любую из оставшихся свободных  $(k - 1)$  ячеек (число вариантов равно  $(k - 1)$ ); третий – в любую из оставшихся свободных  $(k - 2)$  ячеек (число вариантов равно  $(k - 2)$ );... последнему элементу достанется единственная свободная ячейка. Таким образом, общее число вариантов равно произведению всех целых чисел от 1 до  $k$  (такое произведение называется факториалом числа и обозначается восклицательным знаком  $k!$ ):

$$\Pi_k = k \cdot (k - 1) \cdot (k - 2) \cdots 2 \cdot 1 = k! \quad (10)$$

Пусть теперь нам необходимо из  $N$  различных элементов выбрать  $k$  и разместить их по  $k$  ячейкам (в каком порядке выбранные элементы размещаются в ячейках – существенно<sup>9</sup>). Количество таких комбинаций называется числом размещений и обозначается символом  $A_N^k$  – нижний индекс обозначает общее число элементов, а верхний

---

<sup>9</sup> Эта задача напоминает игру «в слова»: из слова, содержащего  $N$  различных букв, надо составить слово, состоящее из  $k$  букв (будет ли иметь смысл каждая последовательность букв – пусть разбираются филологи).

индекс (это действительно индекс, а не показатель степени) – число выбираемых элементов. Эта задача решается аналогично предыдущей: первый выбранный элемент может быть любым ( $N$  – вариантов выбора); второй любым из оставшихся ( $(N - 1)$  – вариантов выбора) и т.д.; для выбора последнего  $k$ -того выбора остается  $(N - k + 1)$  вариант. Следовательно, у нас общее число возможных вариантов выбора равно:

$$A_N^k = N \cdot (N - 1) \cdots (N - k + 1) = \frac{N!}{k!}, \quad (11)$$

где первый вариант записи более удобен для счета, а вторая запись просто короче!

Наконец, мы можем ответить и на интересующий нас вопрос о числе сочетаний из  $N$  элементов по  $k$  (это число обозначается  $C_N^k$ ) – сколькими способами можно выбрать  $k$  различных элементов из множества  $N$  различных элементов. Подчеркнем: отличие сочетаний от размещений заключается в том, что здесь неважен порядок, в котором выбираются элементы. Так, например, « $abc$ », « $acb$ », « $bac$ », « $bca$ », « $cab$ », « $cba$ » – различные размещения, но одно и то же сочетание. Несложно сообразить, что число сочетаний равно числу размещений, деленному на число перестановок среди выбранных элементов, поэтому

$$C_N^k = \frac{A_N^k}{\Pi_k} = \frac{N!}{k!(N-k)!}. \quad (12)$$

Очевидно, что при  $k = N$  число размещений равно числу перестановок, а число сочетаний равно 1 (все элементы выбираем и... никаких вариантов). Для определенности принято считать, что при  $k = 0$  число сочетаний также равно 1 (нуль элементов также можно выбрать единственным способом). Таким образом, формула (12) имеет смысл только для целых  $k$ , изменяющихся от 0 до  $N$ .

Приведем таблицу числа сочетаний из  $N$  элементов по  $k$  (номер строки в таблице –  $N$ , в этой строке следуют величины  $C_N^k$ , следующие в порядке возрастания  $k$ )

Таблица 3. Биномиальные коэффициенты.

0	1						
1	1 1						
2	1 2 1						
3	1 3 3 1						
4	1 4 6 4 1						
5	1 5 10 10 5 1						
6	1 6 15 20 15 6 1						
7	1	7	21	35	35	21	7 1

Возможно, кто-то уже встречался с такой таблицей, тем более что она впервые была построена еще в XVII веке и носит название треугольник Паскаля (того самого Блеза Паскаля, который является автором гидростатического закона).

Эти же числа встречаются в еще одной очень знаменитой математической формуле, выведенной знаменитым физиком Исааком Ньютона: формуле бинома Ньютона. Последовательно запишем:

$$(a + b)^0 = 1 \cdot a^0 b^0$$

$$(a + b)^1 = 1 \cdot a^1 b^0 + 1 \cdot a^0 b^1$$

$$(a + b)^2 = 1 \cdot a^2 b^0 + 2 \cdot a^1 b^1 + 1 \cdot a^0 b^2$$

$$(a + b)^3 = 1 \cdot a^3 b^0 + 3 \cdot a^2 b^1 + 3 \cdot a^1 b^2 + 1 \cdot a^0 b^3$$

...

Знакомо? Посмотрите внимательно на коэффициенты: они совпадают с числами в треугольнике Паскаля – и не случайно!

Попробуем записать общую формулу для двучлена (т.е. бинома)  $N$ -ой степени  $(a + b)^N$ . Нам необходимо перемножить  $N$  одинаковых скобок. Из каждой нам нужно выбрать либо первое слагаемое, либо второе и просуммировать по всем вариантам выбора. Понятно, что суммарный показатель степени в произведении  $a^k b^m$  должен быть равен  $N$ . Следовательно, показатель степени  $m = N - k$ . В результате перемножения  $(a + b)^N$  будут стоять произведения  $a^k b^{N-k}$ , где показатель степени  $k$  убывает

от  $N$  до нуля, соответственно, показатель степени  $(N - k)$  возрастает от нуля до  $N$ . Осталось определить число подобных членов вида  $a^k b^{N-k}$ . Чтобы получился такой член, надо выбрать в  $k$  сомножителях (из  $N$  возможных) слагаемое  $a$ . Сколькими способами это можно сделать? Конечно, это есть число сочетаний из  $N$  по  $k$ , т.е.  $C_N^k$ . Тем самым мы приходим к формуле бинома Ньютона (поэтому коэффициенты, стоящие в этой формуле и таблице Паскаля, также называются **биномиальными коэффициентами**):

$$(a+b)^N = C_N^0 a^N b^0 + C_N^1 a^{N-1} b^1 + C_N^2 a^{N-2} b^2 + \dots + C_N^{N-1} a^1 b^{N-1} + C_N^N a^0 b^N.$$

Это можно записать в более компактной форме (но в увеличенном размере, чтобы отдать ей дань уважения, привыкнуть к ней и частично компенсировать «несчастливый» номер):

$$(a+b)^N = \sum_{k=0}^N C_N^k a^k b^{N-k}. \quad (13)$$

Обратите внимание, что в этой форме мы отдали дань традиции (так эту формулу принято записывать со времен И.Ньютона): поменяли последовательность следования слагаемых (здесь степень  $a$  возрастает, а степень  $b$  – убывает). Но ведь это несущественно слагаемые  $a$  и  $b$  в исходном выражении расположены симметрично, поэтому и в конечном результате они также должны располагаться симметрично. Такой же симметрией обладают и биномиальные коэффициенты, что непосредственно следует и из общей формулы (12)):

$$C_N^k = C_N^{N-k}. \quad (14)$$

Запомним еще одну формулу, являющуюся частным случаем общей формулы

$$C_N^1 = C_N^{N-1} = N. \quad (15)$$

Можно даже просуммировать все биномиальные коэффициенты при заданном  $N$ , для этого достаточно в формуле бинома Ньютона (13) положить  $a = b = 1$ :

$$\sum_{k=0}^N C_N^k = 2^N. \quad (16)$$

Известны и другие красивые формулы для биномиальных коэффициентов, например, каждый элемент в таблице Паскаля равен сумме двух, стоящих над ним, но мы и так увлеклись математическим отступлением, пора возвращаться к физике, извините – азартным играм.

Итак, мы знаем, какой коэффициент необходимо поставить в формуле (9) для вероятности  $k$  «успехов» в серии из  $N$  испытаний – число сочетаний. Поэтому окончательно формула, описывающая распределение величины  $k$ , приобретает вид:

$$P_k = C_N^k p^k (1-p)^{N-k}. \quad (17)$$

Теперь у вас не должно вызывать удивления название этого распределения – **биномиальное распределение**. Просуммируйте вероятности всех возможных исходов (т.е. по  $k$  от нуля до  $N$ ) с помощью формулы бинома Ньютона и убедитесь, что эта сумма равна 1, т.е. условие нормировки для нее выполняется.

Для численных расчетов этой функции (в частности, для построения гистограмм) удобно воспользоваться рекуррентным<sup>10</sup> соотношением. Заметим, что

$$P_0 = (1-p)^N, \quad (18)$$

что и понятно:  $N$  попыток, и все неудачные!

Теперь найдем отношение

$$\frac{P_k}{P_{k-1}} = \frac{\frac{N!}{k!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k}}{\frac{N!}{(k-1)!(N-k+1)!} p^{k-1} (1-p)^{N-k+1}} = \frac{N-k+1}{k} \frac{p}{1-p},$$

<sup>10</sup> Напомним: когда каждое следующее выражается через предыдущее.

из которого получаем искомое рекуррентное соотношение

$$P_k = P_{k-1} \frac{N-k+1}{k} \frac{p}{1-p}. \quad (19)$$

На рис. 54 показаны гистограммы распределения для двух различных значений вероятности «успеха». Гистограмма слева соответствует указанным правилам игры: «успех» – выпадение «шестерки».

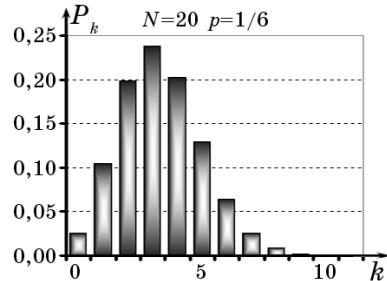


Рис. 54

Если случайная величина является непрерывной, то такое ее описание непригодно, так как нет возможности перечислить все возможные значения случайной величины и задать соответствующие вероятности. Однако непрерывную случайную величину можно приближенно заменить дискретной, разбивая диапазон изменения непрерывной случайной величины на малые интервалы, число которых является счетным. При таком подходе можно говорить о гистограмме распределения, понимая под площадью «столбика» вероятность попадания в соответствующий интервал. Замена непрерывной случайной величины набором интервалов может проводиться с возрастающей точностью: для этого достаточно уменьшить ширину интервалов (увеличив при этом их число). Если продолжить этот процесс, то огибающая гистограммы превратится

в гладкую кривую, которую можно описать некоторой функцией  $\varphi(x)$ , как, например, на рис. 55.

Смысл этой функции заключается в том, что площадь криволинейной трапеции, ограниченной осью  $X$ , вертикальными отрезками, проходящими через точки  $x_1$  и  $x_2$ , и графиком функции  $\varphi(x)$ , равна вероятности того, что случайная величина попадет в интервал  $[x_1, x_2]$  (рис. 56). Если взять малый интервал  $[x, x + \Delta x]$ , то вероятность попадания в этот интервал равна  $\varphi(x)\Delta x$ . Построенная таким образом функция  $\varphi(x)$  называется **плотностью вероятности**, или функцией распределения непрерывной случайной величины.

Наиболее часто встречающимся непрерывным распределением является нормальное распределение (которое также называется распределением Гаусса). Функция распределения в этом случае имеет вид

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (20)$$

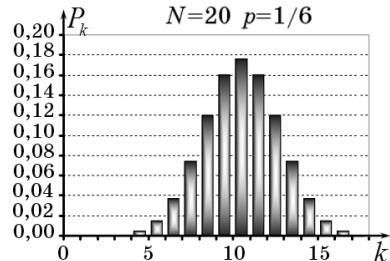


Рис. 55

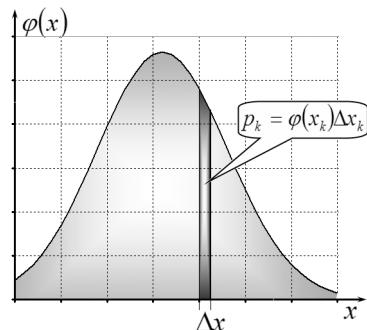


Рис. 56

График этой функции имеет вид симметричного колокола (рис. 57), середина которого определяется параметром  $a$ .

Параметр  $\sigma$  задает ширину колокола. Эта величина определяет ширину интервалов, вероятности попадания в которые строго определены. Так, вероятность попадания в интервал  $[a - \sigma, a + \sigma]$  равна 0,67, а в интервал  $[a - 2\sigma, a + 2\sigma]$  – 0,95. Иными словами, в 95% случаев случайная величина, подчиняющаяся нормальному распределению, принимает значения, лежащие в этом интервале.

Множитель перед экспонентой является нормировочным, он выбран таким образом, чтобы площадь под графиком функции равнялась 1.

Увеличение параметра  $\sigma$  приводит к уширению кривой распределения, что соответствует большему разбросу случайной величины (рис. 58). Кроме того, увеличение параметра  $\sigma$  уменьшает высоту максимума функции распределения, сохраняя тем самым площадь под кривой.

Широкое использование этого распределения для описания случайных величин обусловлено и оправдано тем, что нормальное распределение является в некотором смысле предельным: если случайная величина является суммой большого числа

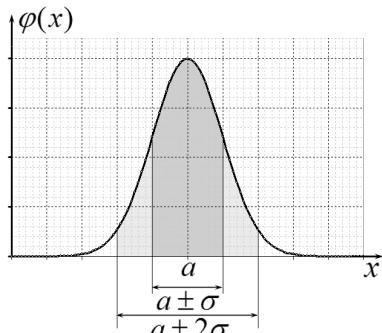


Рис. 57

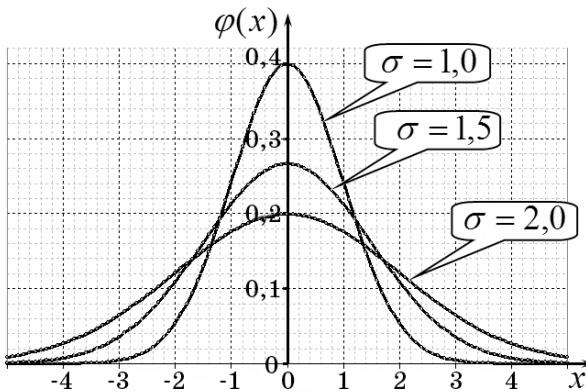


Рис. 58

независимых случайных величин, то она оказывается распределенной примерно нормально.

Для примера на рис. 59 показана гистограмма распределения суммы 12 слагаемых, каждое из которых равномерно распределено в единичном интервале

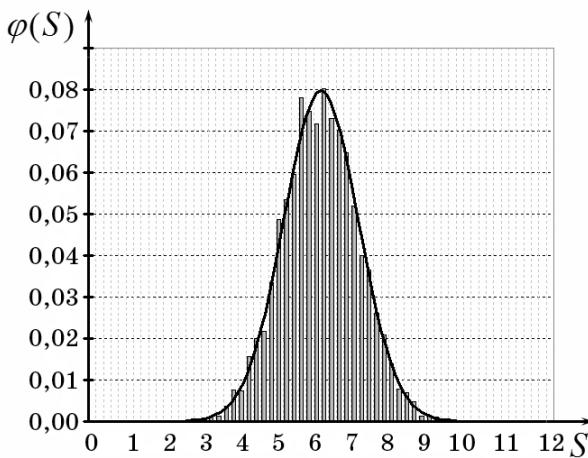


Рис. 59

$$S = \sum_{k=1}^{12} \xi_k.$$

Для построения этой гистограммы было сгенерировано 2000 таких сумм.

Сверху проведена огибающая, рассчитанная по формуле (20), с соответствующим подбором параметров ( $a = 12$ ,  $\sigma = 1$ ). Как видите, эта кривая очень хорошо описывает полученное «экспериментальное» распределение.

С некоторыми другими примерами непрерывных распределений мы встретимся чуть позже. Расчеты с помощью непрерывных распределений требуют, как правило, выполнения интегрирования, чего в нашем изложении мы стремимся избегать, хотя неоднократно неявно эту операцию мы уже использовали.

### **Среднее значение и математическое ожидание**

Описание случайной величины с помощью функции распределения является полностью исчерпывающим. Во многих случаях такая полная информация недоступна или просто не нужна, и тогда ограничиваются указанием некоторых характеристик случайной величины.

Первой из таких характеристик случайной величины является ее **математическое ожидание**, которое, в некотором смысле, является обобщением понятия среднего арифметического.

Рассмотрим случайный эксперимент, результатом которого является дискретная случайная ве-

личина  $X$ , которая принимает одно из значений из множества  $\{X_1, X_2, \dots, X_m\}$ .

Допустим, мы провели этот случайный эксперимент  $N$  раз ( $N >> m$ ), в результате чего получена следующая серия результатов:  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Вычислим обычным образом среднее значение полученной серии

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}. \quad (21)$$

Каждое из этих чисел является одним из множества элементарных исходов<sup>11</sup>  $\{X_1, X_2, \dots, X_m\}$ , поэтому члены суммы (21) можно перегруппировать, подсчитав, сколько раз встретилось значение  $X_1$  (обозначим это число  $n_1$ ), сколько  $X_2$  (это число  $n_2$ ) и т.д. Тогда выражение (21) преобразуется в сумму по множеству возможных значений случайной величины

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{\sum_{k=1}^m n_k X_k}{N} = \sum_{k=1}^m \frac{n_k}{N} X_k. \quad (22)$$

Формулы (21) и (22) равносильны, однако во второй из них число слагаемых значительно меньше. Например, вы бросили игральный кубик 1000 раз, тогда в сумме (21) содержится 1000 слагаемых, а в сумме (22) всегда 6, независимо от числа проведенных бросаний. Но главное достоинство формулы (22) в ином.

<sup>11</sup> Во всех наших примерах значения  $X_k$  просто совпадают с номером, поэтому у нас  $X_k = k$ .

Если провести еще одну такую же серию экспериментов, то, скорее всего, вы получите другие значения  $n_k$  и, соответственно, другое значение среднего арифметического  $\langle x \rangle$ . Однако при увеличении количества проведенных экспериментов эти средние будут все ближе друг к другу, и, наконец, при числе испытаний, стремящемся к бесконечности, эти средние потеряют свою случайность и превратятся в математическое ожидание случайной величины. Действительно, при возрастании числа экспериментов  $N$  относительные частоты всех элементарных событий  $\frac{n_k}{N}$  стремятся к вероятностям этих событий  $\frac{n_k}{N} \rightarrow p_k$ , поэтому среднее значение стремится к величине

$$\bar{X} = \sum_{k=1}^m p_k X_k, \quad (23)$$

которая и называется **математическим ожиданием случайной величины**. Подчеркнем принципиальное различие<sup>12</sup> между средним значением  $\langle X \rangle$  и математическим ожиданием  $\bar{X}$ : так как все результаты экспериментов являются случайными, то и среднее значение является случайной величиной, а математическое ожидание выражается через точные характеристики случайного эксперимента – возможные значения и вероятности, поэтому является строго определенной характеристикой случайной величины. Можно сказать, что математическое ожидание является пределом среднего

---

<sup>12</sup> Обратите внимание и на различные обозначения.

значения при числе экспериментов, стремящемся к бесконечности. Важно также отметить, что математическое ожидание можно вычислить теоретически, используя функцию распределения случайной величины, не проводя ни одного эксперимента.

К сожалению, в физике чаще бывает наоборот: необходимо провести очень много экспериментов, чтобы получить (или обосновать!) функцию распределения той или иной случайной величины.

С другой стороны, в каждом конкретном случае нужно и можно выяснить, что означает с физической точки зрения «бесконечно много». Если мы имеем дело с молекулярной физикой, где число частиц определяется миллионами миллионов, то, скорее всего, можно считать, что их бесконечно много. Неслучайно в молекулярной физике термины «среднее» и «математическое ожидание» используют как синонимы, что в дальнейшем будем делать и мы.

Рассмотрим пример, иллюстрирующий стремление среднего по конечной серии экспериментов к математическому ожиданию. Для этого опять воспользуемся компьютерным экспериментом с помощью генератора случайных чисел. Будем последовательно «бросать кубик» и после каждого бросания (номер бросания –  $n$ ) подсчитывать «скользящее» среднее значение по всем проведенным броскам  $\langle k \rangle_n$ . На рисунках отражены результаты двух серий по 100 выбрасываниям. Верхний график<sup>13</sup> просто показывает последовательность, в

---

<sup>13</sup> Конечно, соединять точки на этих графиках бессмысленно: не может быть не целого номера бросания. Мы же прошли эти соединяющие линии только для большей наглядности.

которой выпадали очки; нижний – как изменяется среднее по мере роста числа бросаний (рис. 60). Как видно из приведенных примеров, серии заметно различаются: обратите внимание на итоговые гистограммы распределений выпавшего числа очков. Но в каждом случае скользящее среднее

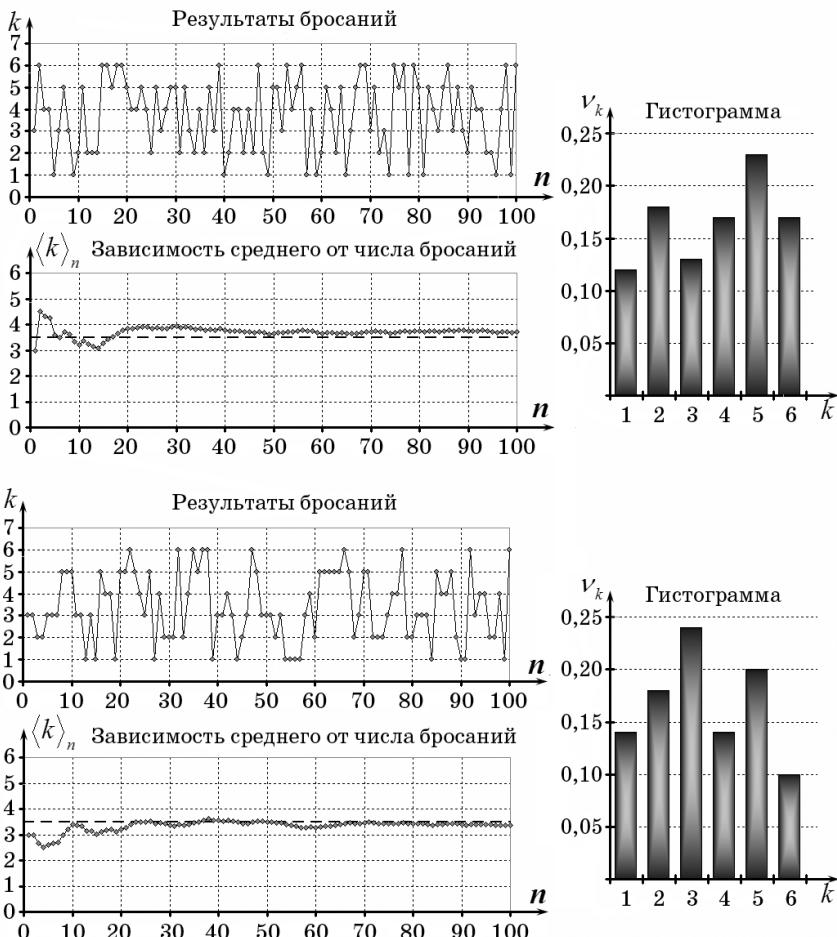


Рис. 60

стремится к математическому ожиданию. Можно также отметить, что различие между средним и математическим ожиданием уменьшается значительно быстрее, чем различие между экспериментальной и теоретической гистограммами.

Определим понятие математического ожидания для непрерывной случайной величины. В этом случае диапазон изменения случайной величины необходимо разбить на малые интервалы, вероятность попадания в которых описывается величиной  $\varphi(x)\Delta x$ , тогда математическое ожидание рассчитывается по формуле

$$\bar{X} = \sum_i x_i \varphi(x_i) \Delta x, \quad (24)$$

которая при уменьшении ширин интервалов переходит в определенный интеграл.

Математическое ожидание обладает всеми свойствами среднего арифметического:

– если случайную величину умножить на некоторую константу  $C$ , то математическое ожидание также умножится на некоторую константу (иными словами – константу можно выносить за знак усреднения):

$$\overline{C \cdot X} = C \cdot \bar{X}; \quad (25)$$

– математическое ожидание суммы двух случайных величин равно сумме их математических ожиданий (среднее суммы равно сумме средних):

$$\overline{X + Y} = \bar{X} + \bar{Y}. \quad (26)$$

Заметим, что в общем случае среднее произведение не равно произведению средних. Простейший пример – возьмем две случайные величины:

первая  $X$  равновероятно может принимать два значения  $\pm 1$ ; вторая  $Y$  всегда равна  $X$ . Тогда математическое ожидание каждой из этих величин равно нулю, а математическое ожидание их произведения равно 1, так как произведение  $XY$  всегда равно 1.

Только в том случае, когда случайные величины  $X$  и  $Y$  независимы (в обыденном понимании – значение  $X$  никак не влияет на значение  $Y$ ), среднее произведение равно произведению средних:

$$\overline{X \cdot Y} = \bar{X} \cdot \bar{Y} \text{ (только для независимых!).} \quad (27)$$

Рассчитаем математические ожидания для тех распределений, которые мы получили в «игорном доме».

**Равномерное распределение.** Пусть случайная величина  $k$  равновероятно принимает значения от 1 до некоторого  $n$  (для игральной кости  $n = 6$ ). Вероятность каждого значения случайной величины равна  $P_k = \frac{1}{n}$ . Следовательно, ее математическое ожидание, рассчитанное по формуле (23), равно

$$\bar{k} = \sum_{k=1}^n k p_k = \sum_{k=1}^n k \frac{1}{n} = \frac{1}{n} \frac{n(n+1)}{2} = \frac{(n+1)}{2}. \quad (28)$$

Этот результат можно обобщить на случай произвольной дискретной случайной величины, принимающей целочисленные значения в некотором интервале от  $n_1$  до  $n_2$ , ее математическое ожидание равно полусумме крайних значений, что очевидно и без всяких расчетов с использованием формулы для арифметической прогрессии.

Тем не менее обратим внимание на несколько неожиданный факт: число очков, выпавших при бросании игрального кубика, равно 3,5. Ни в одном эксперименте такого числа очков не выпадает. Этот пример показывает, что математическое ожидание является усредненной характеристикой случайной величины.

**Биномиальное распределение.** Поступим для начала чисто формально: по формуле (23) рассчитаем математическое ожидание для функции биномиального распределения (17):

$$\begin{aligned}\bar{k} &= \sum_{k=1}^N k P_k = \sum_{k=1}^N k C_N^k p^k (1-p)^{N-k} = \\ &= \sum_{k=1}^N k \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k} = \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{N!}{(k-1)!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k}.\end{aligned}$$

В этой формуле мы начали суммирование с 1, так как нулевое слагаемое равно нулю. Сделаем замену индекса суммирования, обозначим  $k - 1 = m$  (или  $k = m + 1$ ):

$$\begin{aligned}\bar{k} &= \sum_{k=1}^N \frac{N!}{(k-1)!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k} = \\ &= \sum_{m=0}^{N-1} \frac{N!}{m!(N-1-m)!} p^{m+1} (1-p)^{N-1-k} = \\ &= Np \sum_{m=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{m!(N-1-m)!} p^m (1-p)^{N-1-k} = \\ &= Np(p+1-p)^{N-1} = Np.\end{aligned}\tag{29}$$

Согласитесь, мы получили очевидный результат: если вы сыграете  $N$  игр, а вероятность выигрыша в одной игре равна  $p$ , то среднее число выигрышер равно  $Np$ . Но, во-первых, мы еще раз вспомнили формулу бинома Ньютона, во-вторых, еще раз проверили полученную функцию распределения и убедились в ее правдоподобности!

Сейчас мы еще получим этот же результат, но иным, более простым, способом, который используем в дальнейшем. Введем случайную величину  $\eta$  – число выигрышер в одной игре. Не удивляйтесь: эта случайная величина  $\eta$  может принимать только два значения – либо 0 (проиграл), либо 1 (выиграл). Вероятность второго исхода равна  $p$ , вероятность первого ( $1 - p$ ). Следовательно, ее функция распределения равна<sup>14</sup>

$$P_\eta = \begin{cases} 1-p, & \eta = 0, \\ p, & \eta = 1. \end{cases} \quad (30)$$

Ее математическое ожидание равно

$$\bar{\eta} = \sum_{\eta=0}^1 \eta P_\eta = 0 \cdot (1 - p) + 1 \cdot p = p. \quad (31)$$

Теперь мы можем представить биномиальную случайную величину  $k$  (число выигрышер в  $N$  играх) как сумму  $N$  независимых случайных величин  $\eta_k$  (число выигрышер в одной игре)

<sup>14</sup> Что может быть проще? Проще может быть так называемая вырожденная случайная величина, которая всегда принимает одно и то же значение с вероятностью 1. Но назвать такую величину случайной могут только математики и крутые теоретики.

$$k = \sum_{k=1}^N \eta_k . \quad (32)$$

Наконец воспользуемся свойством математического ожидания – среднее от суммы равно сумме средних

$$\bar{k} = \overline{\sum_{k=1}^N \eta_k} = \sum_{k=1}^N \overline{\eta_k} = N\bar{\eta} = Np. \quad (33)$$

**Геометрическое распределение.** В этом случае угадать заранее математическое ожидание затруднительно: если вероятность выигрыша равна  $p$ , то чему равно среднее значение длины беспроигрышной серии? Поэтому займемся расчетами математического ожидания для функции распределения (8)

$$\bar{k} = \sum_{k=1}^{\infty} kP_k = \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot p^k (1-p) = (1-p) \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot p^k . \quad (34)$$

Если бы в слагаемых этой суммы отсутствовал множитель  $k$ , то это была бы сумма геометрической прогрессии. Можно, конечно, попытаться найти значение этой суммы в математическом справочнике, но при таком подходе лучше уж искать в справочнике<sup>15</sup> математическое ожидание геометрического распределения! Если знакома формула для суммы геометрической прогрессии, то с нее и начнем (только запишем ее в расширенном виде):

$$\sum_{k=1}^{\infty} p^k \cdot x^k = \frac{1}{1 - px} . \quad (35)$$

---

<sup>15</sup> А еще проще – в Internet!

Здесь справа и слева стоят некоторые функции от<sup>16</sup>  $x$ . Но если равны функции, то равны и их производные (если кто еще не разобрался, что это такое – поверьте на слово), поэтому вычислим производные от обеих частей равенства (35)

$$\sum_{k=1}^{\infty} p^k \cdot kx^{k-1} = \frac{p}{(1-px)^2},$$

и избавимся от непонятного  $x$ , положив  $x = 1$ . Тем самым мы получим формулу для суммы, которая стоит в выражении (34):  $\sum_{k=1}^{\infty} k \cdot p^k = \frac{p}{(1-p)^2}$ .

Таким образом, математическое ожидание случайной величины, подчиняющейся геометрическому распределению, оказывается равным

$$\bar{k} = (1-p) \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot p^k = (1-p) \frac{p}{(1-p)^2} = \frac{p}{1-p}. \quad (36)$$

Этот результат можно качественно объяснить. Если вероятность выигрыша в одной игре стремится к нулю, то и средняя длина беспроигрышной серии стремится к нулю. Если же вероятность выигрыша велика, то есть стремится к нулю вероятность проигрыша ( $1-p$ ), то длина серии стремится к бесконечности.

### Средние значения от функции случайной величины

Если бы функции распределения давали возможность вычисления только средних значений,

---

<sup>16</sup> Что такое  $x$ ? Нас это не интересует. Это некоторая переменная, понадобится – уберем!

то без них можно было бы и обойтись и не тратить столько времени на их вывод. Но, как уже было сказано, функция распределения дает всю информацию о случайной величине, позволяет вычислить любую ее характеристику. Мы уже встречались с различными средними: средним квадратом скорости молекулы, средним значением квадрата косинуса, даже вели рассуждения о различных средних (по времени, по перемещению и т. д.). Теперь мы в состоянии дать строгое определение и методику расчета этих усреднений.

Итак, у нас есть некоторая случайная величина  $x$ , от нее необходимо вычислить некоторую функцию  $f(x)$  и найти ее среднее значение. Мы уже не раз убеждались, что среднее значение функции не равно функции от среднего значения. Для проведения усреднения поступим так же, как при выводе формулы для математического ожидания.

Рассмотрим случайный эксперимент, результатом которого является дискретная случайная величина  $X$ , которая принимает одно из значений из множества  $\{X_1, X_2, \dots, X_m\}$ .

Допустим, мы провели этот случайный эксперимент  $N$  раз ( $N \gg m$ ), в результате чего получена следующая серия результатов:  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Вычислим обычным образом среднее значение искомой функции от результатов полученной серии:

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N}. \quad (37)$$

Далее проводим перегруппировку слагаемых, подсчитывая, сколько раз встретилось значение  $X_1$  (обозначим это число  $n_1$ ), сколько  $X_2$  (это число  $n_2$ ) и т.д. Тогда выражение (37) преобразуется в сумму по множеству возможных значений случайной величины

$$\langle f(x) \rangle = \frac{\sum_{k=1}^m n_k f(X_k)}{N} = \sum_{k=1}^m \frac{n_k}{N} f(X_k). \quad (38)$$

Опускаем рассуждения о случайности полученного среднего и сразу переходим к пределу при числе испытаний, стремящемся к бесконечности. Тогда относительные частоты всех элементарных событий  $\frac{n_k}{N}$  стремятся к вероятностям этих событий  $\frac{n_k}{N} \rightarrow p_k$ , поэтому среднее значение стремится к величине

$$\overline{f(X)} = \sum_{k=1}^m p_k f(X_k), \quad (39)$$

Только отметим, что это среднее точнее следует назвать математическим ожиданием функции  $f(X)$  от случайной величины: математическое ожидание – это среднее по бесконечной совокупности экспериментов.

Аналогично можно ввести среднее (в смысле математического ожидания) от непрерывной случайной величины. Для этого вероятности  $p_k$  следует заменить на вероятности попадания в узкий интервал  $\Delta x_k$ , которые выражаются через непрерывную функцию распределения  $p_k = \varphi(x_k)\Delta x_k$ , интервалы

разбиения следует устремить к нулю, тогда соответствующая сумма

$$\overline{f(x)} = \sum_{k=1}^m f(x_k) \varphi(x_k) \Delta x_k \quad (40)$$

сведется к интегралу, хотя по своему смыслу все равно останется суммой.

### Характеристики разброса случайной величины

Математическое ожидание определяет, после какого значения концентрируются результаты случайных экспериментов, но ничего не говорит о разбросе этих значений.

Для примера. Пусть случайная величина  $x$  принимает любые значения в интервале от 0 до 100, а случайная величина  $y$  – любые значения в интервале от 49 до 51. Средние значения обеих величин равны 50, но назвать эти случайные величины одинаковыми (равноценными, подобными ...) затруднительно.

Следовательно, необходима еще одна характеристика случайной величины  $X$ , некоторая мера ее разброса, то есть мера возможных отклонений от среднего значения  $(X - \bar{X})$ . Понятно, что если мы будем вычислять среднее отклонение  $\overline{(X - \bar{X})}$ , то всегда будем получать нуль. Можно попытаться вычислять средний модуль отклонения, но работать с такой «угловатой» функцией, как модуль числа, неудобно, поэтому наибольшее распространение получила такая характеристика разброса,

как **дисперсия случайной величины** – средний квадрат отклонения от среднего (усреднение проводится в смысле математического ожидания, то есть по формуле (40)):

$$\sigma_x^2 = \overline{(X - \bar{X})^2}. \quad (41)$$

Мы используем традиционное обозначение дисперсии –  $\sigma^2$ . Корень квадратный из дисперсии  $\sigma$  называется **среднеквадратичным<sup>17</sup> отклонением**, или **стандартным отклонением**. Дисперсия имеет размерность квадрата размерности случайной величины, а стандартное отклонение – та же размерность, что и сама случайная величина, поэтому более удобна для численной характеристики разброса. Если случайная величина принимает только положительные значения, то имеет смысл рассматривать относительное отклонение (**или относительную флюктуацию**) случайной величины, которая определяется как отношение стандартного отклонения к математическому ожиданию:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{\bar{X}}. \quad (42)$$

Заметим, что с подобными величинами, характеризующими разброс, вы уже встречались – это ошибки (погрешности) прямых измерений. Так, стандартное отклонение есть аналог абсолютной погрешности измерения, а относительная флюктуация – аналог относительной ошибки.

---

<sup>17</sup> Вспомните среднеквадратичную скорость – корень из среднего квадрата.

Строгий смысл стандартного отклонения необходимо уточнять в каждом конкретном случае, для каждого вида распределения случайной величины он свой (но все они достаточно близки).

Для расчета дисперсии удобно использовать несколько видоизмененный вид формулы (41). Воспользуемся свойствами математического ожидания (не забывая, что математическое ожидание самой случайной величины  $\bar{X}$  является некоторой неслучайной константой):

$$\begin{aligned}\sigma_X^2 &= \overline{(X - \bar{X})^2} = \overline{(X^2 - 2X \cdot \bar{X} + \bar{X}^2)} = \\ &= \overline{X^2} - 2\bar{X} \cdot \bar{X} + \bar{X}^2 = \overline{X^2} - 2\bar{X}^2 + \bar{X}^2 = \overline{X^2} - \bar{X}^2.\end{aligned}\quad (43)$$

Полученная формула и словесно звучит красиво: дисперсия есть средний квадрат минус квадрат среднего.

Воспользуемся этой формулой для расчета дисперсии числа очков  $k$ , выпадающих при бросании игрального кубика (то есть дискретного равномерного распределения). Несложно без всяких формул рассчитать

- средний квадрат числа выпавших очков

$$\bar{k}^2 = \frac{\sum_{k=1}^6 k^2}{6} = \frac{1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2 + 6^2}{6} = 15,17;$$

- дисперсию этой величины

$$\sigma_k^2 = \bar{k}^2 - \bar{k}^2 = 15,17 - 3,5^2 = 2,91;$$

- ее стандартное отклонение

$$\sigma_k = \sqrt{\sigma_k^2} = 1,7.$$

Возьмем интервал, границы которого отстоят от среднего значения на величину  $\sigma_k$  (его часто на-

зывают  $\sigma$ -интервал):  $[\bar{k} - \sigma_k, \bar{k} + \sigma_k] = [1,7, 5,2]$ . В этот интервал попадают следующие возможные значения числа выпавших очков: 2, 3, 4, 5 – то есть  $2/3$  от всех возможных значений. То есть в указанный интервал будут в среднем попадать  $2/3$  результатов бросаний кубика.

Теперь сформулируем несколько простых правил, позволяющих быстрее рассчитывать дисперсии случайных величин.

1. Если случайную величину  $X$  умножить на некоторую константу  $C$  (при этом мы получим новую случайную величину  $Y = CX$ ), то дисперсию этой величины следует умножить на  $C^2$ . Доказательство этого утверждения очевидно и не требует комментариев:

$$\sigma_Y^2 = \overline{(Y - \bar{Y})^2} = \overline{(CX - C\bar{X})^2} = C^2 \overline{(X - \bar{X})^2} = C^2 \sigma_X^2. \quad (44)$$

2. Рассмотрим теперь дисперсию суммы  $X + Y$  двух случайных независимых величин, используя непосредственно определение дисперсии:

$$\begin{aligned} \sigma_{X+Y}^2 &= \overline{((X + Y) - (\bar{X} + \bar{Y}))^2} = \overline{((X - \bar{X}) - (Y - \bar{Y}))^2} = \\ &= \overline{(X - \bar{X})^2 + (Y - \bar{Y})^2 + 2(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})} = \\ &= \overline{(X - \bar{X})^2} + \overline{(Y - \bar{Y})^2} + 2\overline{(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}. \end{aligned}$$

В первых двух слагаемых не сложно узнать дисперсии отдельных слагаемых. Последнее слагаемое играет важную роль<sup>18</sup> в том случае, когда

---

<sup>18</sup> Для него имеется даже специальный термин – коэффициент ковариации, однако в дальнейшем мы его использовать не будем.

случайные величины связаны между собой. Если же случайные величины  $X$  и  $Y$  независимы, то их произведение равно произведению средних, поэтому это слагаемое обращается в нуль (так как среднее значение отклонения от среднего равно нулю):

$$\overline{(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})} = \overline{(X - \bar{X})} \cdot \overline{(Y - \bar{Y})} = 0.$$

Поэтому дисперсия суммы независимых величин равна сумме дисперсий слагаемых

$$\sigma_{x+y}^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2. \quad (45)$$

Это правило легко обобщается для произвольного числа слагаемых.

Хорошо известно, что для уменьшения случайной погрешности измерений необходимо увеличивать число этих измерений. Введенные нами правила для расчета дисперсии позволяют не только обосновать это утверждение, но и количественно оценить, как зависит погрешность от числа измерений.

Итак, допустим, что мы провели  $N$  измерений некоторой физической величины и получили следующие результаты  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ . За результат измерения принимается среднее арифметическое от этих величин<sup>19</sup>

$$\langle x \rangle = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{k=1}^N x_k}{N}. \quad (46)$$

<sup>19</sup> Отдельный и очень интересный вопрос, почему среднее арифметическое, а не какое-нибудь иное среднее. Ответ на этот вопрос существует, есть его строгое обоснование, однако это уже совсем другая область!

Если результаты отдельных измерений считать случайными величинами, то и их среднее арифметическое также является случайной величиной. Поэтому можно говорить о дисперсии и стандартном отклонении среднего значения. Будем считать, что результаты отдельных измерений являются независимыми случайными величинами, подчиняющимися одному и тому же распределению. Обозначим математическое ожидание отдельного измерения  $\bar{x}_k = a$ , его дисперсию  $\sigma_0^2$ . Если при измерениях отсутствуют систематические погрешности, то величина  $a$  есть истинное значение измеряемой физической величины. Очевидно, что математическое ожидание среднего арифметического также равно  $a$  (вспомните: среднее от суммы равно сумме средних):

$$\overline{\langle x \rangle} = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \dots + \bar{x}_N}{N} = \frac{Na}{N} = a. \quad (47)$$

С этой точки зрения, повторные измерения ничего нового не дают! Теперь подсчитаем дисперсию среднего значения. Первое: дисперсия суммы независимых случайных величин равна сумме дисперсий отдельных слагаемых, поэтому дисперсия суммы, стоящей в числителе формулы (45), равна  $N\sigma_0^2$ . Второе: если случайную величину умножить (или разделить) на постоянную величину, то дисперсию следует умножить (или разделить) на эту же постоянную в квадрате. Поэтому дисперсия среднего арифметического равна

$$\sigma_{\langle x \rangle}^2 = \frac{N\sigma_0^2}{N^2} = \frac{\sigma_0^2}{N}. \quad (48)$$

Следовательно, стандартное отклонение (абсолютная ошибка) и относительная флюктуация (относительная ошибка) уменьшаются в  $\sqrt{N}$  раз:

$$\sigma_{\langle x \rangle} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{N}}; \quad \varepsilon_{\langle x \rangle} = \frac{\sigma_{\langle x \rangle}}{a} = \frac{\sigma_0}{a\sqrt{N}} = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{N}}. \quad (49)$$

Таким образом, мы показали, в чем смысл увеличения числа измерений – в уменьшении случайной ошибки. Правда, эта ошибка уменьшается не так быстро, как бы нам хотелось! Так, если вы хотите уменьшить ошибку измерения в 10 раз, то вам необходимо увеличить число измерений в 100 раз!

Заметьте, что полученная формула (49) для относительной флюктуации среднего арифметического не зависит от вида функции распределения результата отдельного измерения, поэтому этот закон (убывание относительной флюктуации в  $\sqrt{N}$  раз) является универсальным. С этим статистическим «законом» мы еще не раз встретимся в дальнейшем.

Формула (49) также доказывает высказанное нами ранее очевидное утверждение: при увеличении числа экспериментов среднее стремиться к математическому ожиданию. Действительно, ее разброс стремиться к нулю при неограниченном возрастании числа экспериментов, поэтому это среднее фактически перестает быть случайной величиной, а становится однозначно определенным математическим ожиданием случайной величины.

Вычислим теперь дисперсию случайной величины, подчиняющейся биномиальному рас-

пределению (17). Можно, конечно, подсчитать с помощью формулы для бинома Ньютона соответствующие суммы (среднее мы уже нашли, можно найти и квадрат среднего). Но можно поступить и гораздо проще, если вспомнить, что случайная величина  $k$ , подчиняющаяся биномиальному распределению, может рассматриваться как сумма  $N$  случайных величин  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ), принимающих только два значения, то есть имеющих функцию распределения (30):

$$P_{\eta} = \begin{cases} 1-p, & \eta = 0, \\ p, & \eta = 1. \end{cases} \quad (50)$$

Среднее значение этой случайной величины мы уже вычислили, и оно оказалось равным  $\bar{\eta} = p$ . Столь же легко вычислить и средний квадрат этой величины:

$$\overline{\eta^2} = (1-p) \cdot 0^2 + p \cdot 1^2 = p. \quad (51)$$

Странно, но средний квадрат также равен  $p$ , поэтому дисперсия этой величины равна:

$$\sigma_{\eta}^2 = \overline{\eta^2} - \bar{\eta}^2 = p - p^2 = p(1-p). \quad (52)$$

Следовательно, дисперсия биномиальной случайной величины  $k$  (суммы  $N$  слагаемых  $\eta_k$ ) равна:

$$\sigma_k^2 = N\sigma_{\eta}^2 = Np(1-p). \quad (53)$$

Можно вычислить (если набраться терпения) смысл стандартного отклонения  $\sigma_k$ . В интервал  $[\bar{k} - \sigma_k, \bar{k} + \sigma_k]$  в среднем попадает 67% (те же 2/3) результатов случайных экспериментов, а в интервал  $[\bar{k} - 2\sigma_k, \bar{k} + 2\sigma_k]$  попадает 95% результатов.

Наконец, вычислим относительную флуктуацию случайной величины, подчиняющейся биномиальному распределению:

$$\varepsilon_k = \frac{\sigma_k}{\bar{k}} = \frac{\sqrt{Np(1-p)}}{Np} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1-p}{p}}. \quad (54)$$

Как видите, мы опять встречаемся с «законом  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ » – относительная флуктуация убывает с ростом длины серии экспериментов (или игр в нашем игорном доме).

Почти очевидно, что для случайной величины, подчиняющейся нормальному распределению (распределению Гаусса):

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

математическое ожидание равно параметру  $a$ . Действительно, отклонения в меньшую и большую сторону для этого симметричного распределения равновероятны, поэтому математическое ожидание совпадает с положением максимума функции Гаусса.

Дисперсия этого распределения равна  $\sigma^2$ . Именно этим объясняется наличие «необъяснимой» двойки в показателе экспоненты – она нужна именно для того, чтобы  $\sigma^2$  явно выражало значение дисперсии. В этом распределении параметр  $\sigma$  явно указывает вероятности попадания в интервалы: мы уже указывали, что в интервал « $2\sigma$ » (т.е.,  $[a - 2\sigma, a + 2\sigma]$ ) попадают 95% значений случайной величины.

Теперь ответим на самый главный вопрос этого параграфа: «Какое отношение наши «игрища» имеют к молекулярной физике?» Теория вероятностей и математическая статистика – это язык, на котором говорит молекулярная физика<sup>20</sup>!

Проиллюстрируем это громкое утверждение рядом простых примеров.

## 5.2. Вероятностное описание физических явлений

### 5.2.1. Флуктуации числа молекул газа

Одной из характеристик состояния газа является концентрация  $\gamma$  – отношение числа молекул  $n$ , находящихся в некотором выделенном объеме  $v$ , к величине этого объема<sup>21</sup>

$$\gamma = \frac{n}{v}. \quad (1)$$

Эта величина входит, например, в уравнение состояния

$$P = \gamma kT. \quad (2)$$

При нормальных условиях концентрация молекул газа является большим числом, которое можно найти из уравнения (2):

---

<sup>20</sup> Можно добавить, что и вся квантовая механика также говорит на языке теории вероятности!

<sup>21</sup> Опять мы сталкиваемся с проблемой нехватки букв для обозначения физических величин. Ранее мы обозначали концентрацию  $n$ . Сейчас нам удобнее этим символом обозначить число молекул в выделенном объеме.

$$\gamma = \frac{P}{kT} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}}{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}} \approx \\ \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. \quad (3)$$

Для сравнения: все население Земли примерно равно 6 миллиардам ( $6 \cdot 10^9$ ) человек. Такое число молекул содержится в объеме

$$v = \frac{n}{\gamma} = \frac{6 \cdot 10^9}{2,5 \cdot 10^{19}} \approx 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3,$$

то есть в кубике со стороной  $a = \sqrt[3]{v} \approx 6 \cdot 10^{-4}$  см – шесть тысячных миллиметра!

Попытаемся более строго разобраться с понятием концентрации. Основная проблема связана с тем, что молекулы газа непрерывно движутся, поэтому их число в выделенном объеме постоянно изменяется, флюктуирует. В связи с этим возникают вопросы:

- при каком объеме  $v$  можно пренебречь изменением числа молекул и считать концентрацию постоянной величиной?

- проявляются ли в каких-либо физических явлениях флюктуации числа молекул?

Для ответа на них нам необходимо рассматривать число молекул как случайную величину, соответственно, и описывать ее языком теории вероятностей. Полную информацию о случайной величине дает ее функция распределения.

Для построения этой функции рассмотрим большой сосуд объемом  $V$ , в котором содержится точно  $N$  молекул. Мысленно выделим внутри этого

сосуда небольшую область объемом  $v$  (рис. 61). Число молекул в выделенной области обозначим  $n$ . Каждая из  $N$  молекул равновероятно может находиться в любой точке сосуда, поэтому вероятность того, что молекула оказалась в выделенной области сосуда, равна

$$p = \frac{v}{V}. \quad (4)$$

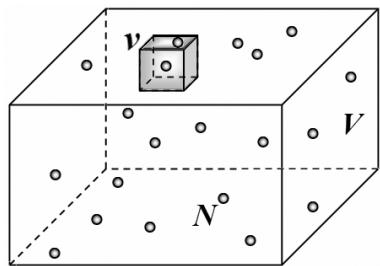


Рис. 61

Все молекулы в сосуде равноправны, и каждая из них может находиться либо в выделенной области, либо вне ее. Узнаете серию из  $N$  испытаний, в каждом из которых возможно два исхода: «успех» (молекула попала в выделенную область) либо неудача (молекула не попала в выделенную область)? Общее число «успехов» при таких правилах игры подчиняется биномиальному распределению, следовательно, и число молекул в выделенной области будет подчиняться этому же распределению. Иными словами, вероятность того, что в выделенной области в какой-то момент времени находится  $n$  молекул, равна

$$P_n = C_N^n p^n (1-p)^{N-n}. \quad (5)$$

Например, если мы хотим найти вероятность того, что в выделенном объеме нет ни одной молекулы, то в этой формуле следует положить  $n = 0$ , тогда

$$P_0 = (1-p)^N = \left(1 - \frac{v}{V}\right)^N. \quad (6)$$

Характеристики случайной величины, подчиняющейся биномиальному распределению, мы рассчитывали, поэтому воспользуемся полученными ранее результатами. Среднее число (точнее, математическое ожидание) молекул в выделенной области оказывается равным

$$\bar{n} = Np = N \frac{v}{V} = \frac{N}{V} v = \gamma v, \quad (7)$$

где  $\gamma = \frac{N}{V}$  – средняя концентрация молекул во всем сосуде. Согласитесь, результат очевидный: число молекул равно произведению концентрации на объем.

Но функция распределения позволяет указать и дисперсию случайной величины, которая в данном случае равна

$$\sigma_n^2 = Np(1-p) = \gamma v \left(1 - \frac{v}{V}\right). \quad (8)$$

Сделаем еще один шаг. Мысленно будем увеличивать объем сосуда  $V \rightarrow \infty$ , пропорционально увеличивая при этом число частиц  $N \rightarrow \infty$  так, чтобы отношение  $\gamma = \frac{N}{V}$  оставалось постоянным<sup>22</sup>. В этом же пределе отношение  $\frac{v}{V} = p \rightarrow 0$ , что существенно упрощает дальнейшие расчеты.

---

<sup>22</sup> В этом пределе можно не только вычислить среднее значение и дисперсию числа частиц, но и получить функцию распределения числа частиц. Так как она нам не понадобится в дальнейшем, явный вид этой функции выписывать не будем, – просто укажем, что это предельное распределение называется **распределением Пуассона**. Оно играет важную роль в описании многих физических процессов.

При этом мы фактически переходим к более реальной ситуации: нам нет необходимости «придумывать» некий сосуд с фиксированным числом молекул (рис. 62), все дальнейшие результаты будут выражаться через знакомую среднюю концентрацию частиц. В частности, вероятность того, что в выделенном объеме нет ни одной частицы (6), можно представить в виде

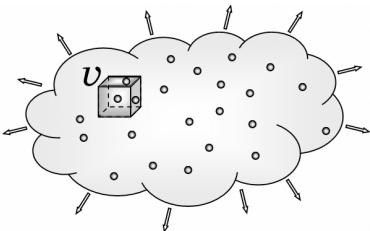


Рис. 62

$$P_0 = \left(1 - \frac{v}{V}\right)^N = \exp\left(-N \frac{v}{V}\right) = \exp(-\gamma v). \quad (9)$$

Строгий вывод этой формулы основан на использовании формулы для так называемого «замечательного предела». Однако для физика вполне приемлемы и такие рассуждения. Известна приближенная формула для экспоненты при малом значении аргумента  $e^x \approx 1 + x$ . Но что мешает записать ее в обратном порядке  $1 + x \approx e^x$ ? Если выделенный объем очень мал, то можно использовать еще одну приближенную формулу:  $(1 + x)^\alpha \approx 1 + \alpha x$ . В этом случае вероятность отсутствия частиц оказывается примерно равной

$$P_0 = \left(1 - \frac{v}{V}\right)^N \approx 1 - N \frac{v}{V} = 1 - \gamma v. \quad (10)$$

Отметим, что формула (9) является точной, а (10) является ее приближением, справедливым при  $\gamma v \ll 1$ .

Дисперсия числа частиц в некоторой выделенной области при  $\frac{v}{V} = p \rightarrow 0$ , как следует из формулы (8), оказывается равной среднему числу частиц. Корень из дисперсии (среднеквадратичное отклонение) равен  $\sigma_n = \sqrt{\gamma v} = \sqrt{\bar{n}}$ . Следовательно, относительная флуктуация числа частиц убывает с ростом среднего числа по закону

$$\varepsilon_n = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}. \quad (11)$$

Эта формула и дает ответ на первый из поставленных вопросов. Найдем относительную флуктуацию числа молекул воздуха, находящихся в объеме 1 см<sup>3</sup>. Среднее число этих молекул мы подсчитали по формуле (7), а относительную флуктуацию найдем по формуле (11)

$$\varepsilon_n = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^{19}} \approx 2 \cdot 10^{-10}.$$

Всего две стомиллионных процента! Конечно, таким относительно малым изменением можно пренебречь, то есть считать число молекул в 1 см<sup>3</sup> величиной постоянной.

Найдем объем, в котором относительная флуктуация числа молекул равна 0,1%, т.е.  $\varepsilon \approx 10^{-3}$ . Из формулы (11) следует, что в этом объеме должно в среднем находиться  $\bar{n} = \frac{1}{\varepsilon_n^2} \approx 10^6$  (миллион) молекул. Величина этого объема равна

$$v = \frac{\bar{n}}{\gamma} \approx \frac{10^6}{2,5 \cdot 10^{19}} \approx 4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3.$$

Если считать форму этой области кубом, то длина его ребра оказывается равной  $a \approx \sqrt[3]{v} \approx 3 \cdot 10^{-5}$  см (заметим: толщина волоса человека примерно в десять раз больше!).

Таким образом, при обычных условиях используемое понятие концентрации оказывается вполне применимым. Для того чтобы флюктуации числа частиц были существенны, необходимо рассматривать очень малые объемы (либо очень малые концентрации).

Тем не менее проявление флюктуаций числа частиц наблюдал каждый. Полученная оценка размера области, в которой следует учитывать непостоянство числа частиц, сравнима с длиной волны видимого света, которая примерно равна  $5 \cdot 10^{-4}$  см. Показатель преломления воздуха зависит от концентрации молекул, поэтому для солнечного света атмосфера (особенно ее верхние слои) оказывается неоднородной: показатель преломления изменяется, причем размеры этих неоднородностей сравнимы с длиной волны. Эти неоднородности приводят тому, что свет рассеивается. Глядя на голубое небо, мы видим рассеянный свет. Если бы флюктуации числа частиц в атмосфере отсутствовали, то небо было бы черного цвета!

Поэтому, любуясь красками неба, иногда вспоминайте, что они своим появлением обязаны именно флюктуациям числа молекул.

### 5.2.2. Длина свободного пробега

Большую часть времени молекулы газа движутся свободно, только время от времени сталкиваются с другими молекулами. Расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями  $l$ , называется длиной свободного пробега. Мы уже оценивали среднюю длину свободного пробега, но длина свободного пробега является случайной величиной, поэтому для ее полного описания необходимо построить функцию распределения этой величины. Для упрощения будем считать, что движется одна молекула, а остальные неподвижны. Обозначим диаметр молекулы (которую мы считаем твердым шариком) буквой  $d$ . Положение каждой молекулы определяется положением ее центра. Чтобы произошло столкновение, расстояние между центрами молекул должно стать равным  $d$ .

Построим цилиндр диаметром  $d$ , ось которого совпадает с вектором скорости движущейся молекулы (рис. 63). Можно сказать, что движущаяся молекула замечает при своем движении этот цилиндр, то есть если внутри него окажется центр другой молекулы, то произойдет столкновение. Таким образом, чтобы молекула пролетела путь  $l$  без столкновений, необходимо, чтобы внутри построенного цилиндра длиной  $l$

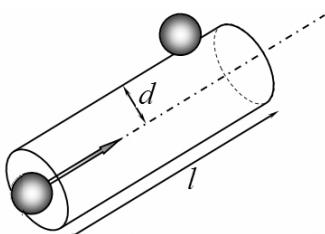


Рис. 63

не находилось ни одной молекулы. Теперь мы уже можем найти вероятность отсутствия молекул. Но сейчас наша задача сложнее – найти вероятность того, что молекула пролетит путь  $l$  без столкновения, а затем столкнется с другой молекулой.

Разобъем цилиндр, заметаемый молекулой, на тонкие слои длиной  $\Delta l$  (рис. 64). Вероятность того, что молекула пролетит один слой без столкновений, равна вероятности того, что в выделенном слое нет других молекул.

Для вычисления этой вероятности воспользуемся формулой (10):

$$p = 1 - \gamma v = 1 - \gamma \pi d^2 \cdot \Delta l. \quad (1)$$

Соответственно, вероятность столкновения в слое толщиной  $\Delta l$  равна

$$(1 - p) = \gamma \pi d^2 \cdot \Delta l. \quad (2)$$

Теперь, чтобы записать искомую вероятность, вспоминаем правила одной из игр в «нашем» игорном доме: игра до первого проигрыша – первый слой проскочил (выиграл), второй проскочил ..., а на слой номер  $j = \frac{l}{\Delta l}$  – столкнулся (проиграл).

Такая схема игры привела нас к геометрическому распределению длины беспроигрышной серии. Следовательно, такому же распределению будет подчиняться и длина свободного пробега молекулы: вероятность того, что молекула пролетит  $j$  слоев, а на следующем испытает столкновение в соответствии с функцией геометрического распре-

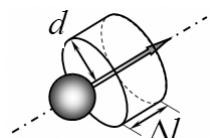


Рис. 64

деления, равна  $P_j = (1 - p) \cdot p^j$ . Нам осталось избавиться от «придуманных» слоев и их номеров. Для этого в формулу для геометрической вероятности подставим значения  $p$  и  $j$ :

$$\begin{aligned} P &= (1 - p) \cdot p^j = \gamma\pi d^2 \cdot \Delta l (1 - \gamma\pi d^2 \cdot \Delta l)^{\frac{l}{\Delta l}} = \\ &= \gamma\pi d^2 \cdot \Delta l \exp\left(-\gamma\pi d^2 \cdot \Delta l \frac{l}{\Delta l}\right) = \\ &= \gamma\pi d^2 \cdot \Delta l \exp(-\gamma\pi d^2 l). \end{aligned} \quad (3)$$

Эта формула описывает вероятность того, что молекула пролетит путь  $l$  без столкновения, а затем на длине  $\Delta l$  обязательно столкнется с другой молекулой.

Из нашего рассмотрения следует, что длина свободного пробега подчиняется геометрическому распределению.

Строго говоря, геометрическое распределение описывает длину свободного пробега частиц в дискретном приближении. При переходе к непрерывному описанию распределение называется экспоненциальным, оно является полным аналогом геометрического распределения. То есть смысл и вид распределении при данном переходе не изменяются.

Для чего может понадобиться построенное распределение? Во-первых, из него следует, что средняя длина (точнее, математическое ожидание) определяется по формуле

$$\bar{l} = \frac{1}{\gamma\pi d^2}. \quad (4)$$

Будем точны – эта формула получена нами в предположении о том, что движется только одна

молекула. Учет движения всех молекул показывает, что средняя длина пробега в  $\sqrt{2}$  раз меньше.

Во-вторых, это распределение описывает многие физические явления. Ограничимся одним примером. В верхних слоях атмосферы под действием космических лучей рождаются потоки элементарных частиц. Чтобы рассчитать, какая доля из них долетит до Земли, следует воспользоваться полученным распределением.

### 5.2.3. Диффузия газов

Длина свободного пробега определяет скорость еще одного широко известного явления – диффузии газов, которое проявляется в распространении запахов в спокойном воздухе. Движение каждой молекулы в газе является хаотическим, но усредненные характеристики движения очень большого числа молекул подчиняются строгим закономерностям.

Попробуем найти эти закономерности в движении отдельной молекулы. Между столкновениями молекула движется с постоянной скоростью, проходя некоторый путь  $l$  (длину свободного пробега) за определенный промежуток времени  $\tau$ . После столкновения направление ее движения меняется случайным образом.

Для строгого описания необходимо учесть:

– длина свободного пробега является случайной величиной и зависит от скорости молекулы;

- время свободного пробега зависит от скорости молекулы;
- при столкновении изменяется и модуль скорости молекулы;
- случайное направление движения молекулы после столкновения зависит от направления движения до столкновения.

Учет всех этих зависимостей делает задачу о точном расчете характеристик случайного движения практически неразрешимой.

Мы рассмотрим упрощенную модель хаотического движения, которая, тем не менее, демонстрирует основные закономерности такого движения. Будем считать, что длина свободного пробега молекулы и его время остаются постоянными, изменяется только направление движения. Причем это направление может быть равновероятно любым.

В рамках этой модели траектория частицы состоит из векторов перемещений  $\vec{l}_k$  постоянной длины  $l$ , хаотически ориентирующихся в пространстве (рис. 65). Вектор перемещения молекулы за  $N$  скачков равен сумме векторов перемещений за каждый свободный скачок

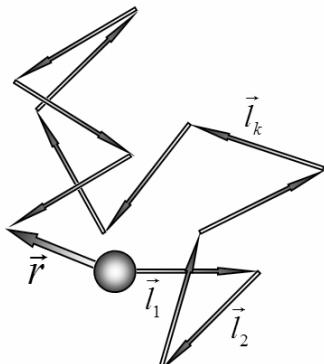


Рис. 65

$$\vec{r} = \sum_{k=1}^N \vec{l}_k. \quad (1)$$

Усреднять это выражение бессмысленно, так как все направления движения равновероятны, среднее перемещение будет равно нулю. Поэтому следует усреднить квадрат перемещения, который можно представить в виде

$$r^2 = \left( \sum_k \vec{l}_k \right)^2 = \sum_k l_k^2 + \sum_k \sum_{j \neq k} \vec{l}_k \cdot \vec{l}_j. \quad (2)$$

Здесь квадрат суммы раскрыт как сумма квадратов и двойная сумма всех перекрестных произведений. Теперь можно провести усреднение этого выражения. Так как все отдельные перемещения независимы, то при усреднении все слагаемые во второй двойной сумме обращаются в нуль, поэтому

$$\overline{r^2} = \overline{\sum_{k=1}^N l_k^2} = \sum_{k=1}^N l_k^2 = Nl^2 = l^2 \frac{t}{\tau}. \quad (3)$$

Это и есть основной результат, характеризующий случайные блуждания: средний квадрат смещения пропорционален количеству скачков, или времени движения.

Еще раз внимательно посмотрите на процедуру усреднения: большинство слагаемых (все в сумме перекрестных произведений) обращаются в нуль, остается только сумма квадратов смещений на отдельных шагах. Аналогичная ситуация возникала и при выводе формулы для дисперсии суммы случайных величин. Впрочем, мы просто повторили тот же вывод, только в других обозначениях.

Аналогичный закон справедлив и для диффузии в других средах: средний квадрат смещения диффундирующих частиц пропорционален време-

ни. Следовательно, среднеквадратичное смещение частиц пропорционально корню квадратному из времени. Такое движение очень медленное, причем по мере протекания процесса скорость его замедляется.

Проиллюстрируем это движение с помощью компьютерного моделирования случайного блуждания на плоскости. Смещение на одном шаге примем равным 1. На каждом шаге будем случайно равновероятно выбирать угол смещения и рассчитывать изменение координат движущейся точки.

На рис. 66 показаны 3 траектории частицы, движущейся по описанному закону. Трудно найти какую-нибудь закономерность в таком движении, тем более что ее и нет.

Найденная закономерность будет проявляться только при усреднении движения большого числа частиц.

На рис. 67 показаны результаты моделирования случайных блужданий 20 частиц, стартующих из начала координат. Последовательно отмечены их положения через 5, 10 и 20 шагов. Окружности на каждом рисунке показывают среднеквадратичное смещение частиц за указанной числом шагов.

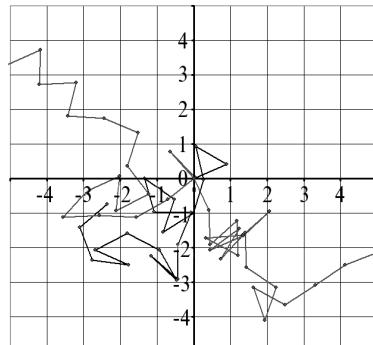


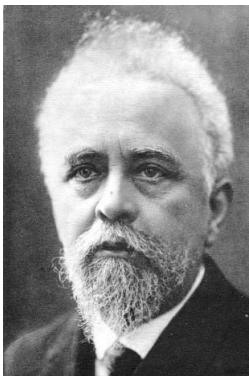
Рис. 66



Рис. 67

Рисунок показывает, как медленно, по сравнению с направленным движением, «расползаются» частицы. Если бы они двигались направленно, то за 20 шагов частицы бы удалились на расстояние, равное 20 единицам, а при случайном блуждании подавляющее их большинство остались в пределах круга радиуса  $\sqrt{20}$ .

#### 5.2.4. Броуновское движение



Броуновское движение было открыто английским ботаником Р. Броуном в 1827 году, когда он проводил исследования пыльцы растений.

Броуновское движение происходит из-за того, что все жидкости и газы состоят из атомов или молекул – мельчайших частиц, которые находятся в постоянном хаотическом тепловом движении и потому непрерывно толкают броуновскую частицу с раз-

ных сторон. Было установлено, что крупные частицы с размерами более 5 мкм в броуновском движении практически не участвуют, более мелкие частицы (менее 3 мкм) двигаются поступательно по весьма сложным траекториям или врашаются. Когда в среду погружено крупное тело, то толчки, происходящие в огромном количестве, усредняются и формируют постоянное давление. Если крупное тело окружено средой со всех сторон, то давление практически уравновешивается, остается только подъемная сила Архимеда и такое тело плавно всплывает или тонет. Если же тело мелкое, как броуновская частица, то становятся заметны флюктуации давления, которые создают заметную случайно изменяющуюся силу, приводящую к колебаниям частицы. Броуновские частицы обычно не тонут и не всплывают, а находятся в среде во взвешенном состоянии.

В 1905 году Альбертом Эйнштейном была создана молекулярно-кинетическая теория для количественного описания броуновского движения. Формула Эйнштейна была подтверждена опытами Жана Перрена и его студентов в 1908–1909 гг. В качестве броуновских частиц они использовали зёрнышки смолы мастикового дерева и гуммигута – густого млечного сока деревьев рода гарциния.

В 1926 г. Ж. Перрен получил Нобелевскую премию по физике. В результате тщательной подготов-

вительной работы<sup>23</sup> и последующих тщательных измерений Ж. Перрену впервые в истории удалось экспериментально измерить постоянную Авогадро. Для ее измерения Ж. Перрен использовал несколько принципиально различных методов, один из них основывался на изучении смещения частиц со временем. Траектории движения отдельных частиц абсолютно хаотичны – направления движения частиц, а также их скорости изменяются случайным образом вследствие ударов молекул о поверхность частицы.

В своих экспериментах Ж. Перрен с помощью микроскопа наблюдал движение отдельных частиц и фиксировал их положение через определенные промежутки времени.

На рис. 68, взятом из книги Ж. Перрена, который приводится во многих учебниках, показаны три примера такого наблюдения: здесь положения

---

<sup>23</sup> Назовем некоторые основные этапы этой подготовительной работы. Вначале Ж. Перрен разработал методику получения эмульсии с шарообразными частицами примерно одинакового размера, для чего использовал метод центрифугирования. В результате нескольких месяцев работы ему удалось из 1 килограмма исходного материала получить несколько дециграммов нужной эмульсии. Затем, используя несколько различных методов, он измерил размеры этих частиц. В одном из методов он определял скорости падения частиц в жидкости (заметим, что эти скорости составляли несколько миллиметров в час). Следующим этапом было определение плотности частиц, ведь не было уверенности в том, что массивный кусок смолы и шарики микронных размеров имеют одинаковую плотность.

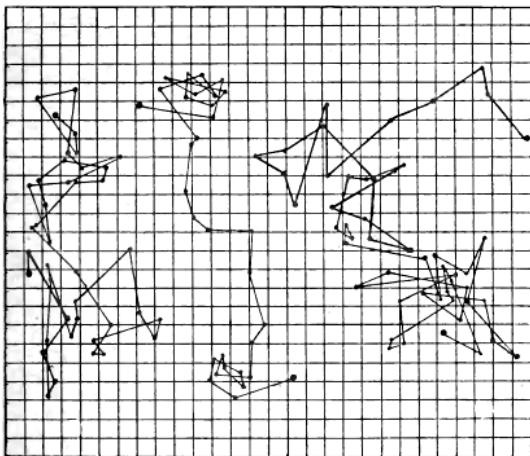


Рис. 68

частиц фиксировались через каждые тридцать секунд и соединялись отрезками прямых линий<sup>24</sup>. В результате измерений траекторий нескольких тысяч частиц Ж. Перрен вычислял средний квадрат смещения частицы за различные промежутки времени. В итоге он экспериментально доказал, что средний квадрат смещения частицы пропорционален времени.

Этот основной результат теоретического описания случайных блужданий мы уже получили в простейшей модели (формула (3) из предыдущего раздела):

$$\overline{r^2} = l^2 \frac{t}{\tau}. \quad (1)$$

---

<sup>24</sup> Заметим, что некоторые авторы называют эти ломаные траектории частицы. Это неверно, на самом деле траектории гораздо запутаннее, каждому отрезку на рисунке соответствует многократно изломанная линия.

Напомним, что она получена в предположении, что в течение некоторого постоянного промежутка времени  $\tau$  частица смещается в произвольном направлении на постоянное расстояние  $l$ . Конечно, движение броуновской частицы гораздо сложнее (ни  $t$ , ни  $l$  не являются постоянными). Поэтому строгая теория броуновского движения сложна, неслучайно одним из ее авторов является самый знаменитый физик XX века А. Эйнштейн.

Мы же приведем упрощенную модель броуновского движения, основанную на формуле (1), в которой нам необходимо вычислить (точнее, оценить параметры  $l$  и  $\tau$ ), а затем провести некоторое усреднение. Для оценки рассмотрим сферическую частицу, которая движется в вязкой среде с некоторой начальной скоростью  $v_0$ . Будем считать, что эту скорость частица приобретает в результате некомпенсированных ударов молекул. На частицу действует сила вязкого трения, которая описывается формулой Стокса (полученной еще в первой половине XIX века):

$$F = -6\pi\eta av, \quad (2)$$

где  $v$  – скорость частицы,  $a$  – ее радиус,  $\eta$  – вязкость жидкости (величина, характеризующая свойства жидкости оказывать сопротивление движению). Под действием этой силы частица тормозит до полной остановки, после этого получает новый импульс со стороны молекул в другом направлении и т.д.

На основании второго закона Ньютона для изменения скорости частицы можно записать уравнение

$$m \frac{\Delta v}{\Delta t} = -6\pi\eta av. \quad (3)$$

С уравнениями такого типа, когда скорость изменения некоторой физической величины (данном случае – скорости) пропорциональна самой величине, мы уже неоднократно встречались. Его решением является плавная кривая, убывающая от начального значения до нуля (рис. 69). Для оценки времени движения применим стандартный прием: будем считать, что скорость убывает до нуля с ускорением, равным ускорению в начальный момент времени. Этому приближению соответствует касательная, проведенная в начальной точке. Тогда оценкой времени движения служит величина

$$\tau = \frac{v_0}{\left( \frac{\Delta v}{\Delta t} \right)_{t=0}} = \frac{m}{6\pi\eta a}. \quad (4)$$

Пройденный частицей путь до остановки можно найти точно, исходя из уравнения (3), которое перепишем в виде

$$m \frac{\Delta v}{\Delta t} = -6\pi\eta a \frac{\Delta x}{\Delta t}. \quad (5)$$

После сокращения на  $\Delta t$  и суммирования по всем малым временным интервалам получим (с учетом того, что  $\Delta v = 0 - v_0 = -v_0$ ,  $\Delta x = l$ ):

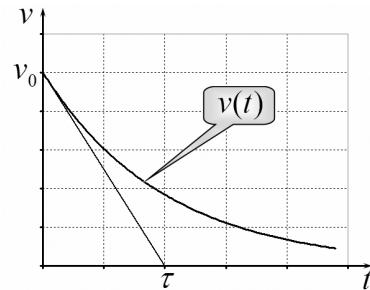


Рис. 69

$$l = \frac{mv_0}{6\pi\eta a} . \quad (6)$$

Подстановка найденных величин в формулу (7) дает зависимость среднего квадрата смещения частицы от времени

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \frac{t}{\tau} = \frac{mv_0^2}{6\pi\eta a} t. \quad (7)$$

Теперь нам необходимо провести усреднение по начальным скоростям частицы, ведь они могут изменяться случайным образом. Наконец, самое важное: учтем, что рассматриваемая броуновская частица находится в состоянии теплового равновесия с окружающей жидкостью, поэтому ее средняя кинетическая энергия совпадает со средней кинетической энергией движения молекул жидкости. Причем на каждую степень свободы приходится энергия, равная  $\frac{1}{2} kT$ , а рассматриваемая частица движется в плоскости (т.е. имеет две степени свободы). Поэтому для средней кинетической энергии частицы можно записать

$$\left\langle \frac{mv_0^2}{2} \right\rangle = 2 \frac{kT}{2} = kT \Rightarrow \langle mv_0^2 \rangle = 2kT. \quad (8)$$

Таким образом, для среднего квадрата смещения частицы получаем<sup>25</sup>

$$\langle r^2 \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta a} t = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t. \quad (9)$$

---

<sup>25</sup> Интересно отметить, что, несмотря на множество сделанных приближений, мы получили правильный результат, следующий из строгой теории А. Эйнштейна.

На последнем шаге постоянная Больцмана выражена через универсальную газовую постоянную  $R$  и число Авогадро  $N_A$ :  $k = \frac{R}{N_A}$ .

Использование полученной формулы (9) при обработке результатов многочисленных и крайне трудоемких экспериментов позволило Ж. Перрену получить значение постоянной Авогадро, за что он заслуженно был награжден Нобелевской премией по физике.

### 5.2.5. Средняя скорость, средний модуль скорости, средний квадрат, средний куб...

Вернемся еще раз к выводу основного уравнения молекулярно-кинетической теории, который был основан на вычислении импульса, передаваемого молекулами газа стенке сосуда (рис. 70). Будем считать сосуд прямоугольным с длиной  $L$  и площадью основания  $S$ .

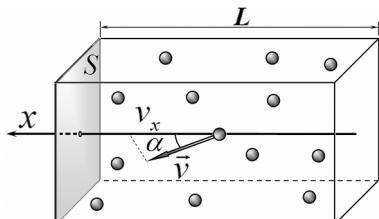


Рис. 70

Видоизменим логику вывода этого уравнения, используя вероятностный подход к описанию поведения молекул газа. Выберем отдельную молекулу. Вероятность того, что она за время  $\Delta t$  долетит до стенки, можно представить как произведение<sup>26</sup>

<sup>26</sup> Эти рассуждения проводятся на основании теоремы о произведении вероятностей (теоремы «И»): и имеет нужную скорость, и находится в нужном месте.

вероятности  $P_1$  того, что ее проекция скорости на ось  $Ox$  лежит в малом интервале  $[v_x, v_x + \Delta v_x]$ , на вероятность  $P_2$  того, что она находится на расстоянии меньшем, чем  $v_x \Delta t$ . Первая из этих вероятностей записывается в виде

$$P_1 = \phi(v_x) \Delta v_x, \quad (1)$$

где  $\phi(v_x)$  – функция распределения проекции скорости молекулы на ось  $Ox$ . Вторая вероятность равна

$$P_2 = \frac{v_x \Delta t}{L}. \quad (2)$$

Вероятность того, что выбранная молекула ударится о стенку, равна

$$p_0 = P_1 \cdot P_2 = \phi(v_x) \Delta v_x \cdot \frac{v_x \Delta t}{L}. \quad (3)$$

На основе этой формулы мы можем вычислить различные характеристики ударов.

Сначала займемся анализом числа ударов, независимо от того, с какой скоростью происходит удар. В этом случае нам необходимо просуммировать по всем возможным проекциям скоростей молекул<sup>27</sup>, следовательно, вероятность того, что выбранная молекула ударится о стенку, равна

$$p_{y\partial a p a} = \sum_{v_x=0}^{\infty} \phi(v_x) \Delta v_x \cdot \frac{v_x \Delta t}{L} = \frac{\Delta t}{L} \sum_{v_x=0}^{\infty} v_x \cdot \phi(v_x) \Delta v_x. \quad (4)$$

Понятно, что суммирование проводится только по тем молекулам, скорость которых направ-

<sup>27</sup> А здесь мы пользуемся теоремой о сложении вероятности (теоремой «ИЛИ»): или скорость одна, или вторая, или третья и т.д.

лена в сторону стенки, то есть ровно по половине молекул. Сумма, стоящая в формуле (4), является выражением для средней скорости этой половины молекул. Она равна половине от среднего модуля проекции скорости

$$\sum_{v_x=0}^{\infty} v_x \cdot \phi(v_x) \Delta v_x = \frac{1}{2} \overline{|v_x|}. \quad (5)$$

Можно показать<sup>28</sup>, что средний модуль проекции скорости выражается через средний модуль скорости:

$$\overline{|v_x|} = \frac{1}{2} \bar{v}. \quad (6)$$

Обратите внимание, проекций скоростей три, а среднее значение каждой из них равно половине среднего модуля скорости!

Таким образом, вероятность того, что выбранная молекула ударится о стенку, пропорциональна *среднему модулю скорости движения молекул*. Перешифтуем выражение для этой вероятности в виде

$$p_{y\delta a pa} = \sum_{v_x=0}^{\infty} \phi(v_x) \Delta v_x \cdot \frac{v_x \Delta t}{L} = \frac{1}{4} \frac{\Delta t}{L} \bar{v} = \frac{1}{4} \frac{1}{V} \bar{v} S \Delta t, \quad (7)$$

где  $S$  – площадь стенки, а  $V$  – объем сосуда. Очевидно, что удары по стенке сосуда распределены примерно равномерно, поэтому формулу (7) можно применять и к числу ударов о малый участок стенки сосуда. Итак, мы вычислили вероятность удара одной, конкретной молекулы. Но ведь каждая из

---

<sup>28</sup> Хотя это и не слишком просто: для этого нужно уметь вычислять интегралы.

молекул в сосуде может либо удариться, либо не удариться о выбранный участок стенки за выбранный промежуток времени. Узнаете: есть два возможных исхода, есть  $N$  молекул?.. Ситуация аналогична той, которую мы рассмотрели при подсчете числа молекул в выбранной части сосуда, поэтому и вывод соответствующий: число ударов является случайной величиной, подчиняющейся биномиальному распределению с параметрами  $p_{удара}$  и  $N$ . Следовательно, среднее число ударов о стенку равно

$$\bar{N}_{ударов} = N \cdot p_{удара} = N \cdot \frac{1}{4} \frac{1}{V} \bar{v} S \Delta t = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot S \Delta t, \quad (8)$$

где  $n = \frac{N}{V}$  – концентрация молекул. Из этой формулы следует, что частота ударов (число ударов в единицу времени о площадку единичной площади) равно

$$v = \frac{N_{ударов}}{S \Delta t} = \frac{1}{4} n \bar{v}. \quad (9)$$

Из нашего вывода о биномиальном распределении числа ударов следует, что относительная флуктуация числа ударов вычисляется по формуле (аналогичной формуле (3) из раздела 5.2.3)

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}_{ударов}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{4} n \bar{v} \cdot S \Delta t}}. \quad (10)$$

Эта формула объясняет, почему для наблюдения броуновского движения необходимо брать маленькие частицы: при больших площадях их поверхности флуктуации числа ударов (а следовательно, и силы) о частицу будут пренебрежимо

малы, поэтому и средняя сила, действующая на частицу со стороны молекул среды, будет пренебрежимо мала.

Вернемся к формуле (3) и применим ее к расчету характеристик давления газа на стенку сосуда. Если молекула имеет проекцию скорости  $v_x$ , то она передаст стенке импульс  $2mv_x$ , поэтому формулу (3) можно рассматривать как вероятность того, что молекула передаст стенке такой импульс. На основании таких вероятностных рассуждений можно найти и функцию распределения давления, и флуктуации давления. Если же просто ограничится вычислением среднего давления, то ход рассуждений упрощается:

- среднее число ударов молекул, имеющих проекцию скорости  $v_x$ , равно:

$$N_{ударов} = Tp_0 = N\varphi(v_x)\Delta v_x \cdot \frac{v_x \Delta t}{L}; \quad (11)$$

- эти молекулы передадут стенке импульс, среднее значение которого равно:

$$\Delta p = 2mv_x N_{ударов} = Tp_0 = 2mv_x N\varphi(v_x)\Delta v_x \cdot \frac{v_x \Delta t}{L}; \quad (12)$$

- наконец, суммируем импульсы, передаваемые молекулами с разными скоростями, и делим на интервал времени и площадь стенки<sup>29</sup>:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \frac{\Delta p}{\Delta t} = 2m \frac{N}{LS} \sum_{v_x} v_x^2 \varphi(v_x) \Delta v_x. \quad (13)$$

Здесь сумма равна половине (потому что только половина молекул движется к стенке) среднего

---

<sup>29</sup> Не путайте: здесь  $P$  уже *pressure* (давление), а не *probability* (вероятность)!

квадрата проекции скорости молекулы, которая, в свою очередь, равна одной трети от среднего квадрата скорости молекул:

$$\sum_{v_x} v_x^2 \phi(v_x) \Delta v_x = \frac{1}{2} \overline{v_x^2} = \frac{1}{6} \overline{v^2}. \quad (14)$$

Естественно, мы приходим к тому же основному уравнению молекулярно-кинетической теории газов, которое уже было выведено нами ранее:

$$P = 2m \frac{N}{LS} \cdot \frac{1}{6} \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{2}{3} n \overline{E}. \quad (15)$$

Но повторный вывод оправдан: во-первых, повторение – мать учения; во-вторых, этот вывод более строгий, без интуитивно ясных (но недоказанных) предположений; в-третьих, данный вывод может иметь более важные последствия (например, он дает возможность рассчитать флуктуации силы давления). Наконец, обратите внимание, что в конечной формуле строго появляется *средний квадрат скорости*, а не средняя скорость в квадрате!

Теперь, используя формулу (3), рассчитаем давление газа на стенку, температура которой  $T_1$  отличается от средней температуры газа  $T_0$ . Будем считать, что отразившиеся от стенки молекулы имеют распределение скоростей, соответствующее температуре стенки. Тогда импульс, передаваемый молекулой за один удар, будет равен

$$\Delta p_1 = 2m(v_{x1} + v_{x0}). \quad (16)$$

Соответственно, в результате суммирования и усреднения мы получим, что давление газа пропорционально сумме

$$\overline{|v_{x0}|} \cdot \overline{|v_{x1}|} + \overline{v_x^2}, \quad (17)$$

где  $\overline{v_x^2}$  – средний квадрат проекции скорости налетающих молекул (при температуре газа), а

$\overline{|v_{x0}|} \cdot \overline{|v_{x1}|}$  – произведение средних модулей скоростей молекул до удара (при температуре газа) и после удара – при температуре стенки. Эти средние пропорциональны корню из температуры, поэтому давление газа на стенку оказывается примерно пропорциональным следующей «конструкции» из температур газа и стенки

$$P \propto \sqrt{T_0} (\sqrt{T_1} + \sqrt{T_0}). \quad (18)$$

Таким образом, оказывается, что давление газа на нагретую стенку больше, чем на стенку холодную!

Этот скрытый эффект иногда приводит к забавным ситуациям. Во многих школах в кабинете физики имеется небольшой приборчик, называемый радиометром Крукса (рис. 71): в запаянной колбе находится небольшая и очень легкая вертушка, состоящая из четырех металлических лепестков, одна из сторон которых блестящая, а вторая зачернена. Если вертушку осветить ярким светом (например, солнечным), то она начинает быстро вращаться. Иногда ошибочно утверждают, что причиной вращения является давление света. Действительно, давление света на зеркальную поверхность примерно в два раза больше, чем на черную, поглощающую. Но весь парадокс этой де-



Рис. 71

монстрации заключается в том, что вертушка вращается не в ту сторону – блестящей стороной вперед!

Парадокс объясняется просто. Зачерненная сторона лепестков поглощает свет и немного нагревается (каждый наблюдал, что черные вещи на солнце нагреваются гораздо сильнее, чем блестящие). В колбе всегда имеется газ (хотя и под низким давлением), а, как мы выяснили, давление газа больше именно на нагретую поверхность, поэтому вертушку заставляет вращаться разность давлений остаточного газа, а не разность давлений света!

Рассмотрим еще одну задачу, в которой появится еще одно среднее! Будем считать, что в стенке сосуда проделано малое отверстие площадью  $s$ , через которое одноатомные молекулы могут покидать сосуд. Понятно, что число молекул, вылетающих через отверстие, может быть подсчитано с помощью формулы (9), однако нас сейчас интересует не просто число этих молекул, а та энергия, которую уносят эти молекулы.

Еще раз обратимся к формуле (3) и подсчитаем энергию, уносимую молекулами, проекция скоростей которых примерно равна  $v_x$ . Каждая из таких молекул уносит энергию

$$E_1 = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (19)$$

Поэтому в среднем с этими молекулами из сосуда улетучится энергия, равная

$$\delta E = E_1 = N \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \varphi(v_x) \Delta v_x \cdot \frac{v_x \Delta t}{L} \cdot \frac{s}{S}. \quad (20)$$

Последний множитель учитывает, какая доля молекул, долетевших до стенки (площадью  $S$ ), попадет в отверстие площадью  $s$ .

Теперь нам необходимо в очередной раз провести ставшее уже традиционным суммирование по всем возможным значениям проекций скоростей молекул:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{N}{SL} \Delta t \cdot s \frac{m}{2} \left( \sum_{v_x > 0} (v_x^3 + v_y^2 v_x + v_z^2 v_x) \varphi(v_x) \Delta v_x \right) = \\ &= n \frac{m}{2} \left( \sum_{v_x > 0} (v_x^3 + v_y^2 v_x + v_z^2 v_x) \varphi(v_x) \Delta v_x \right) \cdot \Delta t \cdot s.\end{aligned}\quad (21)$$

Посмотрите внимательно на получившиеся суммы: в них можно увидеть и *средний куб модуля проекции скорости!* Так как проекции скорости на оси координат, параллельные стенке, могут быть любыми, то можно провести усреднение по этим компонентам скоростей. В итоге мы приходим к выражению

$$\begin{aligned}\Delta E &= n \frac{m}{2} \left( \sum_{v_x > 0} (v_x^3 + v_y^2 v_x + v_z^2 v_x) \varphi(v_x) \Delta v_x \right) \cdot \Delta t \cdot s = \\ &= n \frac{m}{2} \left( \overline{|v_x^3|} + \overline{|v_x|} \left( \overline{|v_y^2|} + \overline{|v_z^2|} \right) \right) \Delta t \cdot s = \\ &= n \frac{m}{2} \left( \overline{|v_x^3|} + kT \overline{|v_x|} \right) \Delta t \cdot s.\end{aligned}\quad (22)$$

Можно легко показать, что средний куб положительных случайных величин больше произведения среднего и среднего квадрата<sup>30</sup>. Поэтому

---

<sup>30</sup> Например, возьмем числа 1 и 2. Их среднее равно  $\frac{1+2}{2} = 1,5$ , средний квадрат  $\frac{1^2+2^2}{2} = 2,5$ , средний куб  $\frac{1^3+2^3}{2} = 4,5$ . Это заметно больше, чем произведение среднего на средний квадрат:  $1,5 \cdot 2,5 = 3,75$ .

средняя энергия, приходящаяся на вылетевшую молекулу, оказывается больше средней энергии молекул в сосуде! Иными словами, газ в сосуде будет понемногу остывать. Этому явлению можно дать простое и наглядное физическое объяснение: чаще вылетают те молекулы, скорость которых больше. Ну а точный расчет этого эффекта, опять же, требует умения вычислять необходимые средние с помощью функций распределения, то есть умения интегрировать.

Подведем основной итог этого раздела: средние бывают разные, надо знать, какое из них следует использовать в конкретной задаче, надо уметь их вычислять!

### **5.2.6. Распределение молекул по скоростям – распределение Дж. Максвелла<sup>31</sup>**

Настала пора познакомиться с теми функциями распределения, на основании которых можно рассчитывать произвольные средние значения скоростей молекул газа. Эти функции впервые были получены великим английским физиком Джеймсом Клерком Максвеллом. Тем самым, который является автором великой системы уравнений, описывающих все свойства электромагнитного поля. Заметим, что Дж. К. Максвелл, как и многие другие выдающиеся физики, был весьма разносторонним:

---

<sup>31</sup> Эти функции «страшны» и громоздки. Не пугайтесь: во-первых, понять их смысл вполне доступно для «избранных», во-вторых, далее мы их использовать не будем.

помимо электромагнетизма, свойств газов, он еще глубоко изучал теорию цветного зрения и внес в нее существенный вклад, но об этом мы поговорим при изучении оптики.

Сначала рассмотрим проекцию скорости молекулы  $v_x$  на произвольно выбранную ось  $Ox$ . Нет никаких оснований утверждать, что какое-то из направлений этой оси обладает каким-то преимуществом перед другим: «правое и левое» направления должны быть симметричны. Поэтому среднее значение проекции скорости с очевидностью равно нулю. Далее, в ходе столкновений проекция скорости молекул постоянно изменяется, получая как положительные, так и отрицательные значения. Поэтому можно считать, что проекция скорости молекулы выражается через сумму большого числа слагаемых, что наводит на мысль, что эта случайная величина должна подчиняться нормальному распределению (неслучайно же мы ранее уделили ему столько внимания!). Запишем функцию нормального распределения с нулевым математическим ожиданием

$$\varphi(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

в которой нам необходимо найти дисперсию  $\sigma^2$ . Но дисперсия равна<sup>32</sup> «среднему квадрату минус квадрат среднего». Если среднее равно нулю, как в

---

<sup>32</sup> Точнее, надо вместо среднего употреблять термин математическое ожидание, но тогда фраза получится слишком длинной!

рассматриваемом случае, то дисперсия просто равна среднему квадрату проекции скорости  $\sigma^2 = \overline{v_x^2}$ , которую мы уже неоднократно вычисляли. Помните: на каждую степень свободы в среднем приходится одна и та же энергия, поэтому

$$\frac{mv_x^2}{2} = \frac{1}{2}kT \Rightarrow \overline{v_x^2} = \sigma^2 = \frac{kT}{m}. \quad (2)$$

Следовательно, функция распределения проекций скоростей молекул имеет вид

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2RT}\right). \quad (3)$$

В некоторых случаях для расчетов удобнее использовать не массу молекул, а молярную массу. Поэтому мы также выразили функцию распределения и через молярную массу  $M$  и универсальную газовую постоянную  $R$ , умножив числитель и знаменатель на постоянную А. Авогадро.

На рис. 72 показаны графики этих функций для молекулы кислорода ( $M = 32 \cdot 10^{-3}$  кг·Моль<sup>-1</sup>) при различных температурах – ничего нового, по сравнению с традиционными гауссовыми колокольчиками.

Конечно, нельзя назвать наш вывод распределения абсолютно строгим. Но есть множество других аргументов, подтверждающих справедливость полученной функции распределения (3).

Например, к выводу этого распределения можно подойти с другой точки зрения. Мы рассматриваем равновесное состояние газа, а в состоянии равновесия эти функции не должны изменяться

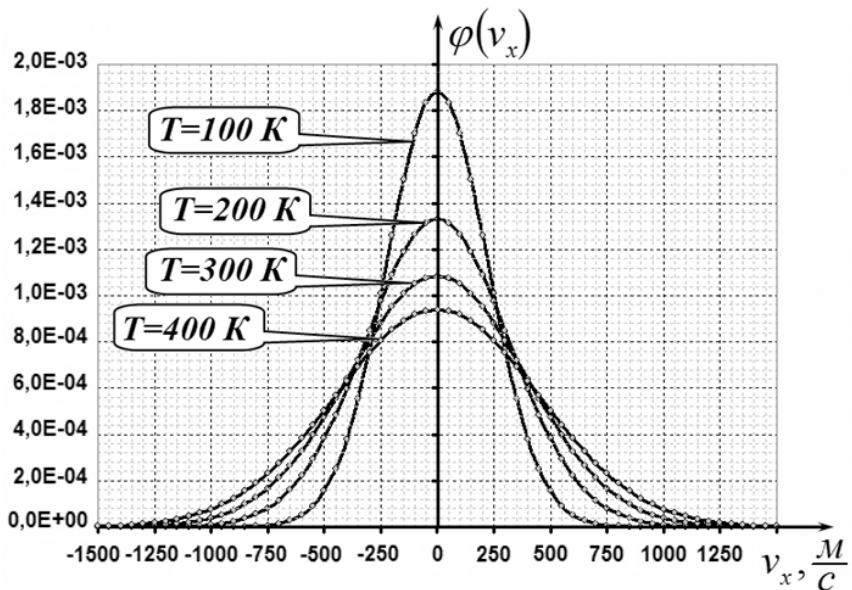


Рис. 72

с течением времени. При столкновениях молекул их скорости изменяются. Допустим, что сталкиваются две молекулы с произвольными скоростями. Несложно на основании законов механики найти скорости молекул после столкновения. Если скорости ударов до удара являются случайными величинами, то и после столкновения скорости также будет случайными. Однако функции распределения скоростей до удара и после удара должны быть одинаковыми. Именно эта идея была положена Л. Больцманом в свой вывод распределения скоростей молекул. И ему удалось показать, что таким свойством обладает только полученная функция (3). Еще с одним значимым аргументом в пользу

полученного распределения мы встретимся при изучении термодинамики.

Наконец, полученные функции подтверждаются и экспериментально, как в результате прямых измерений скоростей молекул, так и многочисленными косвенными, а также и весьма разнообразными экспериментами.

Важно также получить функцию распределения не проекции, а самой скорости частицы (ее модуля) – эта функция также нужна для вычисления других средних.

Вектор скорости частицы имеет три компоненты, причем все они равноправны и независимы, поэтому совместное распределение проекций скоростей равно произведению<sup>33</sup> распределений всех компонент:

$$\begin{aligned}\varphi(v_x, v_y, v_z) &= \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right).\end{aligned}\tag{4}$$

Скорость частицы удобно изображать в «пространстве скоростей», по осям которого отложены три компоненты скорости, тогда скорость частицы изображается точкой в этом пространстве.

---

<sup>33</sup> Опять теорема «И»: и  $v_x$ , и  $v_y$ , и  $v_z$  лежат в заданных интервалах.

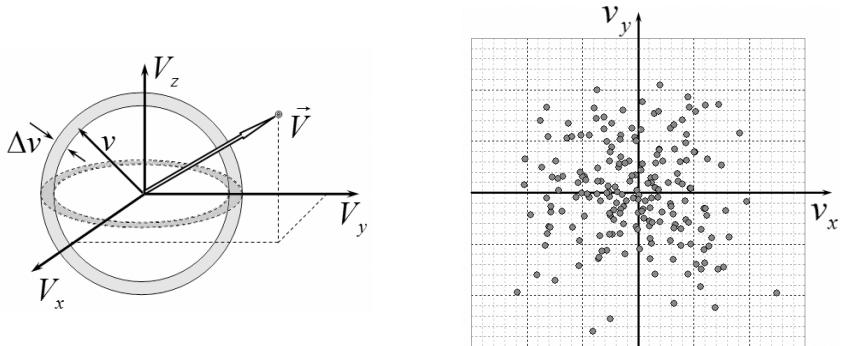


Рис. 73

Вероятность того, что модуль скорости частицы лежит в интервале  $[v, v + \Delta v]$  в пространстве скоростей, равна вероятности того, что конец вектора скорости молекулы попадает в тонкий сферический слой радиуса  $v$  и толщиной  $\Delta v$ . А теперь еще раз взгляните на «страшную» функцию (4): в нее входит только квадрат модуля скорости  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Поэтому эта функция сферически симметрична. Это является следствием равноправности всех направлений в пространстве: почему в каком-то направлении должно лететь большее число молекул? Чтобы проиллюстрировать эту сферическую симметрию, на рис. 73 изображены скорости (в виде точек – концов векторов; если рисовать сами векторы, то они все будут перекрывать друг друга) в проекции на плоскость  $(V_x, V_y)$ . «Облако этих точек» примерно симметрично и явно «тяготеет к центру».

Таким образом, чтобы подсчитать, какая доля точек попадает внутрь выделенного сферического

слоя, достаточно плотность этих точек умножить на «объем<sup>34</sup>» слоя  $4\pi v^2 \Delta v$ . Следовательно, вероятность попадания в этот слой (или вероятность того, что модуль скорости лежит в выбранном интервале) определяется формулой

$$P(v \in [v, v + \Delta v]) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2 \Delta v,$$

а плотность вероятности (т.е. функция распределения) имеет вид

$$\varphi(v) = \frac{P(v \in [v, v + \Delta v])}{\Delta v} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (5)$$

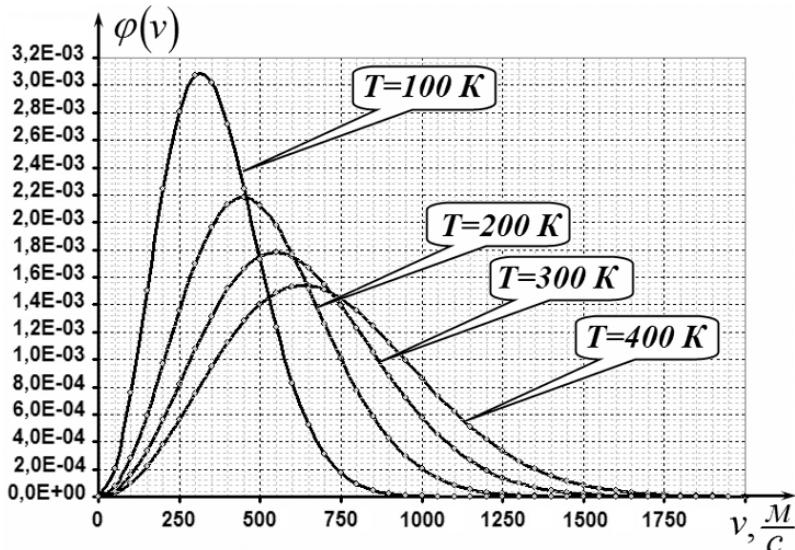


Рис. 74

<sup>34</sup> Объем здесь считается в пространстве скоростей, а само выражение очень просто: произведение площади поверхности слоя на его толщину.

Это и есть знаменитое распределение Дж. Мак-свелла по скоростям молекул газа.

На рис. 74 показаны графики этих функций для молекул кислорода при различных температурах. Как видите, эти кривые уже не симметричны: ветвь, соответствующая большим скоростям, более пологая. Увеличение температуры приводит к тому, что максимум этой функции смещается в сторону больших скоростей, кроме того, увеличивается разброс возможных скоростей.

Именно с помощью этих функций были вычислены различные средние, которые появлялись в предыдущем разделе.

### 5.2.7. Распределение молекул по энергиям – распределение Л. Больцмана<sup>35</sup>

Посмотрим еще раз внимательно на функцию распределения проекции скорости молекул

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{E_x}{kT}\right). \quad (1)$$

В показателе экспоненты стоит кинетическая энергия  $E_x = \frac{mv_x^2}{2kT}$ , приходящаяся на одну степень свободы! Мы уже усвоили, что на каждую степень свободы приходится в среднем одна и та же энергия. Поэтому разумно предположить (это и есть на самом деле!), что и другие виды энергии (напри-

---

<sup>35</sup> А это будет изредка встречаться в дальнейшем изложении.

мер, энергия вращательного движения) распределены по тому же закону.

Далее, если газ находится под воздействием внешних сил (например, силы тяжести), то молекулы обладают не только кинетической, но и потенциальной энергией. Причем в процессе движения эти виды энергии постоянно превращаются друг в друга. Так почему же распределение частиц по энергиям должно отличаться от полученного распределения для кинетической энергии? Эту догадку также подтвердил и обосновал Л. Больцман. Действительно, вероятность того, что молекула обладает потенциальной энергией, лежащей в интервале  $[U, U + \Delta U]$ , определяется формулой

$$P(U \in [U, U + \Delta U]) = G \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \Delta U.$$

То есть соответствующая функция распределения имеет вид

$$\varphi(U) = G \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (2)$$

Это распределение было впервые получено Л. Больцманом и носит его имя. Нормировочный множитель перед экспонентой нужен для того, чтобы площадь под графиком этой функции была равна единице. Кроме того, возможна ситуация, когда различным состояниям молекулы соответствует одна и та же потенциальная энергия (такие состояния часто называют вырожденными). В этом случае нормировочный множитель включает в себя это число состояний, которым соответствует энергия  $U$ . Именно с такой ситуацией мы

встретились при выводе распределения Максвелла по модулю полной скорости частицы. Введенный нами объем в пространстве скоростей  $4\pi v^2 \Delta v$  можно считать пропорциональным числу различных состояний, соответствующих одному и тому же модулю скорости.

Рассмотрим один частный случай, в котором фигурирует распределение Л. Больцмана. Пусть газ находится в полете вблизи Земли. Тогда потенциальная энергия молекулы, находящейся на высоте  $h$ , равна  $U = mgh$ . Следовательно, функция распределения молекул по высоте имеет вид

$$\varphi(h) = G \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (3)$$

Среднее число частиц, находящихся на заданной высоте, а следовательно, и их концентрация пропорциональны вероятности нахождения на заданной высоте. Следовательно, концентрация (а при постоянной температуре – и давление) зависят от высоты по законам

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right).$$

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right). \quad (4)$$

В этих формулах  $P_0$  и  $n_0$  – давление и концентрация молекул на нулевой высоте.

Последняя из этих формул носит название барометрической формулы, она была известна задолго до того, как было получено общее выражение для распределения Л. Больцмана, и может быть выведена из законов идеального газа.

Рассмотрим высокий столб газа, находящегося при постоянной температуре в поле тяжести Земли (рис. 75). Изменение давления с высотой связано с действием силы тяжести. В пределах слоя малой толщины  $\Delta h$  можно считать давление (а также концентрацию и плотность) постоянным. Тогда для изменения  $\Delta P$  давления при подъеме на высоту  $\Delta h$  справедливо выражение (где плотность газа выражена из уравнения состояния):

$$\Delta P = -\rho g \Delta h = -\frac{PM}{RT} g \Delta h. \quad (5)$$

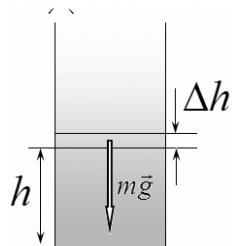


Рис. 75

Например, высота, на которой давление воздуха уменьшается на 1%, может быть рассчитана по формуле (считаем, что газ – воздух, а его температура равна 20°C)

$$(\Delta h)_{1\%} = \frac{\Delta P}{P} \cdot \frac{RT}{Mg} = 0,01 \frac{8,31 \cdot 293}{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} \approx 80 \text{ м.} \quad (6)$$

Разобьем столб воздуха на тонкие одинаковые слои толщиной  $\Delta h$ . Пронумеруем их индексом  $j$ . В пределах каждого слоя давление уменьшается в одно и тоже число раз:

$$P_j = P_{j-1} - \Delta P = P_{j-1} - P_{j-1} \frac{Mg}{RT} \Delta h = \left(1 - \frac{Mg}{RT} \Delta h\right),$$

следовательно, давления в слоях убывают с высотой в геометрической прогрессии

$$P_j = P_0 \left(1 - \frac{Mg}{RT} \Delta h\right)^j. \quad (7)$$

Фактически это уже есть барометрическая формула. Тем не менее выразим номер слоя через высоту, на которой он находится  $j = \frac{h}{\Delta h}$ , тогда

$$P(h) = P_0 \left( 1 - \frac{Mg}{RT} \Delta h \right)^{\frac{h}{\Delta h}}. \quad (8)$$

Если в этой формуле перейти к пределу бесконечно тонких слоев  $\Delta h \rightarrow 0$ , то получим барометрическую формулу (4).

Впрочем, эту же формулу можно получить сразу, как решение дифференциального уравнения (5).

Отметим, что Ж. Перрен также применял полученную барометрическую формулу (для концентраций) в своих опытах по изучению броуновского движения. Только в качестве «молекул» он рассматривал броуновские частицы (шарики гуммигута), которые можно было наблюдать в микроскоп и массы которых ему удалось измерить. На рис. 76 приведена копия из книги Ж. Перрена.

A series of experiments was carried out with the greatest care, using gamboge grains of radius  $\cdot 212\mu$  (using the reduced field of vision method). Cross readings were taken in a cell  $100\mu$  deep on four horizontal equidistant planes across the cell at the levels

$5\mu, 35\mu, 65\mu, 95\mu$ .

The readings gave at these levels, from a count of 13,000 grains, concentrations proportional to the numbers

100, 47, 22·6, 12,

Рис. 76

В одной из серий экспериментов Ж. Перрен использовал водную эмульсию, содержащую частицы радиуса  $R = 0,212$  мкм.

В результате подсчета, в общей сложности<sup>36</sup>, 13000 частиц Ж. Перрен выяснил, что на высотах

5; 35; 65; 95;

микрон концентрации частиц пропорциональны числам

100; 47; 22,6; 12.

Температура, при которой проводились измерения, равнялась  $t^\circ = 20^\circ\text{C}$ .

В результате применения барометрической формулы Ж. Перрен получил следующее значение  $N_A \approx 7 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

*Это значение немногого превышает современное постепенной Авогадро, но это же было первое ее экспериментальное измерение!*

---

<sup>36</sup> Поразитесь объему проделанной работы!

## § 6. Первый закон термодинамики

### Вступление

Хорошо было работать физикам во времена «существования» теплорода. Холодное тело или горячее – зависит от количества теплорода, содержащегося в нем, и от свойств самого тела. Подобно различным сосудам, вмещающим различные объемы жидкости, тела могут вмещать различное количество теплорода (отсюда появился термин **теплоемкость тела**). Два тела привели в контакт – невесомый и неисчезающий теплород перетекает из одного тела в другое (отсюда – *поток теплоты*) до тех пор, пока *градусы*<sup>1</sup> нагретости тел не выравниваются. И здесь прекрасно работает жидкостная аналогия: в соединенных сосудах жидкость будет переливаться из одного сосуда в другой до тех пор, пока уровни жидкости не выравниваются. Этот подход к описанию тепловых явлений дает их описание не только качественно, но и количественно. Вспомните уравнение теплового баланса: оно элементарно истолковывается в терминах переливания жидкости из одного сосуда в другой.

Но эта «идиллия» не могла продолжаться вечно. Во-первых, этот самый теплород никто так и не смог обнаружить. Во-вторых, обыденный опыт опровергает столь «замечательную» теорию. Действительно, если просто привести в контакт два

---

<sup>1</sup> Происходит от латинского *gradus* – шаг, ступень, степень. От этого же слова происходят *градация*, *градуировка*.

тела, то одно из них будет остывать, а второе нагреваться (перетекание теплорода), а если эти же тела после установления теплового равновесия потерять друг о друга, то нагреваться начнут оба! Откуда здесь появляется теплород – рождается из-за трения? Почему же он тогда в некоторых случаях не может исчезать?

Другой пример – любое тело при его освещении солнечным светом нагревается. Означает ли это, что теплород переносится солнечными лучами? А откуда берется теплота при горении и других химических реакциях? Ну, здесь все просто: «есть» другая невесомая и всепроникающая жидкость *флогистон*, которая высвобождается при горении, и, наверное, она может превращаться в теплород. Но с флогистоном справился французский химик Антуан Лавуазье, который во время Великой французской революции попал на гильотину. Правда, с ним справились не за то, что он «расправился» с флогистоном.

Возьмем более поздний пример: при протекании электрического тока также выделяется теплота. Значит, теплород связан с двумя другими невесомыми жидкостями (электрическими, но исчезли они достаточно быстро, так что и специального названия для них не придумали).

Наконец, последний пример – радиоактивность. Кусок вещества, содержащий радиоактивные элементы, постоянно нагревается в течение многих тысяч лет. Сколько же теплорода должно содержаться в нем?

Конечно, можно придумать более «изящные» и сложные теории теплорода (и они были придуманы). Например, теплород может находиться в свободном состоянии (тогда его наличие проявляется в нагретости тела), а может быть и в связанном, скрытом состоянии (отсюда термины *скрытая теплота* плавления, испарения и т.д.). Но нужно ли придумывать лишние сущности? Не лучше ли воспользоваться бритвой Оккама<sup>2</sup> и отсечь все лишнее?

Подойдем к рассматриваемой проблеме еще с одной стороны. Наука в современном понимании зародилась в Древней Греции. Во многом она строилась на формулировке общих принципов. Особенно прославился в формулировке этих принципов Аристотель: «Всякое тело стремится занять свое истинное место» (поэтому легкие тела движутся вверх, а тяжелые вниз); «свободное движение происходит самым естественным образом, то есть равномерно и по окружности (поэтому все небесные тела движутся по окружностям); «природа боится пустоты» (поэтому вода поднимается вслед за поршнем в насосе). Почти две тысячи лет возведенные христианской церковью в ранг непререкаемых догм эти «истины» составляли основу всех (в том числе, естественных) наук. С ними пришлось вести настоящую войну, даже с жертвоприношениями

---

<sup>2</sup> Уильям Оккам (1285–1349) – английский философ. Согласно его принципу «бритвы Оккама», понятия, не сводимые к интуитивному и опытному знанию, должны удаляться из науки.

на кострах инквизиции. Пришло новое время, физика освободилась от аристотелевской схоластики и ... занялась накоплением мелких и разрозненных фактов, принципиально отвергая общие принципы и законы. Возможно, по этой причине так трудно пробивались к признанию общие (сейчас мы называем их фундаментальные) физические законы. Одним из них является действительно *великий закон сохранения энергии*.

Еще в трудах Архимеда было сформулировано «золотое правило механики»: ни один механизм не дает выигрыша в работе – во сколько раз выигрываешь в силе, во столько раз проигрываешь в расстоянии! Принцип невозможности создания «вечного двигателя» стал общепризнанным среди физиков.

Механика конца XVII века прошла под знаком борьбы, что является мерой количества движения: произведение массы на скорость  $mv$  (т.е. импульс по современной терминологии) или произведение массы на квадрат скорости  $mv^2$  (делить на два стали гораздо позже, и тогда эта величина стала кинетической энергией)? Иными словами, идея о некой всеобщей мере движения жила. Причем о мере не только механического движения, но и любого движения.

Наступил XIX век – век великих потрясений, и не только в политике, но и в науке. Слегка преувеличивая, его можно назвать веком великих объединений: десяток газовых законов объединились в одном уравнении состояния; электричество и маг-

нетизм стали единой наукой – электродинамикой; Фарадею, по его же словам, «удалось намагнитить свет, или осветить световую линию», но первым шагом на пути этих объединений стала «механическая теория теплоты».

Кризис теории теплорода и идея всеобщей связи явлений объединились. Но пути развития науки не прямолинейны.

В 1841 английский судовой врач Роберт Майер отправляется в очередное плавание в южные широты. Во время плавания моряки часто болеют, а одним из основным методов лечения в то время было кровопускание. Проводя очередную медицинскую процедуру подобного типа, Роберт Майер обращает внимание на то, что в тропиках венозная кровь почти столь же алая, как и артериальная. И это простое наблюдение наталкивает врача на следующую, не очевидную на первый взгляд, цепочку рассуждений. Алый цвет артериальной крови обусловлен тем, что она, пройдя через легкие, насыщена кислородом. Кислород в организме расходуется в процессах «медленного горения», каковым представлялись тогда механизмы жизнедеятельности. Морякам приходится работать не мало, а кислорода организм затрачивает меньше. Но в тропиках жарко, поэтому человеческий организм не тратит кислород на собственный обогрев. Следовательно, делает вывод Р. Майер, между теплотой и механической работой есть нечто общее, некоторая общая мера.

На современном языке мы называем эту всеобщую меру энергией. Первый закон термодинамики

и является законом сохранения энергии в механических и тепловых процессах.

Важнейший шаг к подтверждению кинетической теории теплоты сделал английский физик Дж. П. Джоуль. В работах 1847–1850 годов Джоуль проводит достаточно точные измерения механического эквивалента теплоты.

Наконец, наиболее полное и обоснованное изложение всеобщего закона сохранения энергии было дано немецким физиком и физиологом Германом Гельмгольцем в 1847 году.

Таким образом, авторами наиболее фундаментального физического закона явились врач, пивовар и физиолог.

## Историческая справка



Юлиус Роберт фон Майер (*Julius Robert von Mayer*; 25 ноября 1814 года – 20 марта 1878 года) – немецкий врач и физик.

Сын аптекаря. Окончил медицинский факультет Тюбингенского университета (1838 г.). В 1839 году работал в парижских клиниках. В 1840–1841 гг. в должности судового врача участвовал в плавании на голландском судне в Батавию (остров Ява). Во время пребывания в тропиках заметил изменение цвета венозной крови у своих пациентов и на основе этих наблюдений сделал вывод о существовании связи между потреблением пищи и образованием тепла в живом организме. В 1841 г. послал издателю журнала «Annalen der

*Physik* И. К. Поггендорфу свою первую статью «О количественном и качественном определении сил», которая содержала положение, близкое по смыслу к закону сохранения энергии (эта статья не была напечатана).

Поггендорф даже не счел нужным ответить Майеру, который просил вернуть рукопись в случае отказа ее напечатать, и она была найдена в бумагах Поггендорфа лишь 36 лет спустя. В статье впервые встречается выражение Майера «разности», что, как видно из контекста, совпадает с современным понятием потенциальной энергии. Это понятие применяется Майером и к другим формам энергии. Особенно важно его утверждение о том, что «разности» не могут исчезать и что те силы, которые ведут к выравниванию их уровней, должны снова воссоздать наличие «разности».

Более совершенное изложение своих воззрений Р. Майер дал в статье «Замечания о силах неживой природы» (опубликована в 1842 г.). В работе «Органическое движение в его связи с обменом веществ» (1845 г.) Р. Майер четко сформулировал закон сохранения энергии и теоретически рассчитал численное значение механического эквивалента теплоты. По представлениям Майера, движение, теплота, электричество и т.п. – качественно различные формы «сил» (так он называл энергию), превращающихся друг в друга в равных количественных соотношениях. Он рассмотрел также применение этого закона к процессам, происходящим в живых организмах, утверждая, что аккумулятором солнечной энергии на Земле являются растения, в других же организмах происходят лишь превращения веществ и «сил», но не их создание. Майер идет еще дальше и ставит проблему об источнике энергии Солнца и высказывает мысль о связи излучения с потерей массы.

Имея печальный опыт обращения в «Анналы» Поггендорфа, Майер издал ее отдельной брошюрой на свои средства в 1845 г.

Идеи Майера не были поняты его современниками; это обстоятельство, а также травля его в связи с оспариванием

приоритета в открытии закона сохранения энергии привели к тому, что весной 1850 г. Р. Майер совершил попытку покончить жизнь самоубийством.

В 1847 году в журнале Парижской академии «Доклады» (*«Comptes rendus»*) был опубликован отчет Джоуля о превращениях энергии, в котором он совершенно не упоминает Майера. Годом позднее появилась работа Гельмгольца «О сохранении силы», тоже без ссылок на Майера. Возник спор о приоритете, который вскоре вышел за рамки чисто научного. Майер нашел в себе силы ответить недругам отдельной брошюрой «Замечания о механическом эквиваленте теплоты», вышедшей в 1851 году. По словам Оствальда, «...это сочинение было написано кровью Майера, исчерпав его последние силы». Осенью у Майера обнаружилось воспаление мозга, после чего его поместили сначала в частную лечебницу, а затем в казенную психиатрическую больницу. Научную деятельность он смог возобновить лишь в 1862 году в Хейльбронне.



Джеймс Прескотт Джоуль (*James Prescott Joule*; 24 декабря 1818 года – 11 октября 1889 года) – английский физик, пивовар.

До 15-ти лет Джеймс Джоуль воспитывался в семье отца, богатого пивовара; затем работал на заводе, изучая в то же время математику, химию и физику под руководством Джона Дальтона. Первые работы Джеймса Джоуля, относящиеся к 1838–1840 годам, касаются исследования законов электромагнетизма.

Изыскивая лучшие способы измерения электрических токов, Джеймс Джоуль в 1841 году открыл названный его именем закон (Закон Джоуля – Ленца). В 1842 году независимо от Д. Джоуля этот закон был открыт русским физиком Э. Х. Ленцем.

Изучая тепловые действия токов, Дж. Джоуль в 1843 году пришел к убеждению в существовании определенной зависимости между работой и количеством произведенного ею тепла и нашел численное соотношение между ними.

Количественное доказательство было дано Джоулем в ряде классических опытов. Он помещал в сосуд с водой соленоид с железным сердечником, врачающийся в поле электромагнита. Джоуль измерял количество теплоты, выделявшееся в результате трения в катушке в случаях замкнутой и разомкнутой обмотки электромагнита. Далее Джоуль усовершенствовал установку, заменив вращение катушки рукой на вращение, производимое падающим грузом. Это позволило связать величину выделяемого тепла с изменением энергии груза.

Эти результаты были изложены на физико-математической секции Британской ассоциации в его работе 1843 года «О тепловом эффекте магнитоэлектричества и механическом значении тепла».

В работах 1847–1850 годов Джоуль даёт ещё более точный механический эквивалент тепла. Им использовался металлический калориметр, установленный на деревянной скамье. Внутри калориметра находилась ось с расположенным на ней лопастями. На боковых стенках калориметра располагались ряды пластинок, препятствовавших движению воды, но не задевавших лопасти. На ось калориметра снаружи наматывалась нить с двумя свисающими концами, к которым были прикреплены грузы. В экспериментах измерялось количество теплоты, выделяемое при вращении оси из-за трения. Это количество теплоты сравнивалось с изменением положения грузов и силой, действующей на них.

Сейчас интересно звучит результат, полученный Джоулем: *количество теплоты, которое в состоянии нагреть 1 фунт воды на 1 градус по Фаренгейту, равно и может быть превращено в механическую силу, которая в состоянии поднять 838 фунтов на вертикальную высоту в 1 фут.*

В 1854 году Джоуль продаёт оставшийся ему от отца завод и всецело посвящает себя науке. Неутомимо работая всё в той же области, Джеймс Джоуль до смерти обнародовал 97 научных работ, из которых около 20 сделаны совместно с Вильямом Томсоном и Лайоном Плэфэрром; большинство из них касаются приложения механической теории тепла к теории газов, молекулярной физике и акустике и принадлежат к классическим работам по физике.

Джеймс Прескотт Джоуль был членом Лондонского королевского общества и доктором права Эдинбургского и Лейденского университетов, награжден 2 медалями Королевского общества; в 1878 году правительством ему была назначена пожизненная пенсия в 215 фунтов.



Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц (*Hermann von Helmholtz*; 31 августа 1821 года – 8 сентября 1894 года) – немецкий физик, врач, физиолог и психолог.

Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц родился 31 августа 1821 года в Потсдаме, близ Берлина, где его отец Фердинанд Гельмгольц служил учителем гимназии; мать его Каролина, урожденная Пенн, происходила из английской семьи, переселившейся в Германию. Герман фон Гельмгольц получил первоначальное образование в Потсдамской гимназии, а затем в 17 лет поступил студентом в королевский медико-хирургический институт, который окончил в 1842 году, защитив докторскую диссертацию.

Обязательной для выпускников королевского медико-хирургического института была восьмилетняя военная служба, которую Гельмгольц проходил с 1843 года в Потсдаме в качестве военного врача. В 1847 году по рекомендации Александра Гумбольдта в 1848 году Гельмгольцу за

научные работы разрешено преждевременно оставить военную службу и возвратиться в Берлин, чтобы занять место в Академии художеств в качестве преподавателя анатомии; одновременно Гельмгольц становится ассистентом при анатомическом музее. Но в 1849 году он был приглашен на должность профессора физиологии и общей анатомии в Кёнигсберг. В 1855 году переезжает в Бонн, где руководит кафедрой анатомии и физиологии, с 1858 года – кафедрой физиологии в Гейдельберге. В 1870 году становится членом Прусской академии наук.

В Гейдельберге Гельмгольц оставался до 1871 года, когда по приглашению Берлинского университета возглавил вакантную, после смерти известного профессора физики Густава Магнуса, кафедру физики. После Магнуса Гельмгольц получил в наследие маленькую и неудобную лабораторию; она была первой в Европе по времени основания, а он вторым по времени её руководителем. Тесно и неуютно было ему в маленькой лаборатории, и вот при содействии правительства он выстроил в 1877 году дворец науки, именуемый ныне Физическим институтом Берлинского университета, которым и управлял до 1888 года, когда германский Рейхstag основал в Шарлоттенбурге большое учреждение – физико-техническое имперское ведомство и назначил Гельмгольца его президентом. С тех пор он покинул физический институт в Берлине.

Таким образом, деятельность Гельгольца как профессора распадается на деятельность профессора физиологии до 1871 года и профессора физики с 1871 до 1894 года. Однако нужно заметить, что к физике он обращался постоянно, даже в пору до 1871 года.

В 1888 году император Германии Фридрих III возвел его в дворянское звание, а в 1891 году уже император Вильгельм II пожаловал ему чин действительного тайного советника, титул Excellenz и орден Черного Орла. В том же 1891 году удостоился высшей награды Франции – Звезды ордена «Почетного легиона». Город Берлин избрал его своим почетным гражданином.

В своих первых научных работах при изучении процессов брожения и теплообразования в живых организмах Гельмгольц приходит к формулировке закона сохранения энергии. В его книге «О сохранении силы» (1847 г.) он формулирует закон сохранения энергии строже и детальнее, чем Роберт Майер в 1842 году, и тем самым вносит существенный вклад в признание этого оспариваемого тогда закона. Позже Гельмгольц формулирует законы сохранения энергии в химических процессах.

С 1842 по 1852 гг. занимается изучением роста нервных волокон. Параллельно Гельмгольц активно изучает физиологию зрения и слуха. Он разрабатывает математическую теорию для объяснения оттенков звука с помощью обертонов.

Гельмгольц способствует признанию теории трехцветового зрения Томаса Юнга, изобретает в 1850 году офтальмоскоп для изучения глазного дна, в 1851 году – офтальмометр для определения радиуса кривизны глазной роговицы.

Установлением законов поведения вихрей для невязких жидкостей Гельмгольц закладывает основы гидродинамики. Математическими исследованиями таких явлений, как атмосферные вихри, грозы и глетчеры, Гельмгольц закладывает основы научной метеорологии.

## 6.1. Внутренняя энергия

Все тела состоят из молекул, которые находятся в состоянии непрерывного движения. Следовательно, молекулы обладают кинетической энергией. Молекулы взаимодействуют между собой, поэтому они обладают и потенциальной энергией взаимодействия. Совокупность кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия молекул называется **внутренней энергией**.

**гией тела.** Если тело находится в поле внешних сил, то энергию взаимодействия тела с внешними полями, как правило, не включают во внутреннюю энергию. Интересен вопрос: «Нужно ли включать во внутреннюю энергию энергию химических связей, энергию взаимодействия электронов с ядрами атомов, энергию связи протонов и нейтронов в ядре?» Ответ на этот вопрос зависит от той проблемы, от той физической ситуации, которую вы рассматриваете.

При изучении других разделов (например, механики и электродинамики) мы убедились, что при описании процессов важна не сама энергия, а ее изменение<sup>3</sup>. Поэтому если в рассматриваемом вами процессе химический состав не изменяется (то есть не проходят химические реакции), то включать энергию химических связей можно, но излишне: она будет оставаться постоянной. Аналогичные рассуждения применимы и к другим видам энергии молекул, атомов, ядер. Поэтому во внимание следует принимать только те виды энергии, которые изменяются в рассматриваемых процессах.

В дальнейшем мы практически всегда в качестве внутренней энергии тел будем рассматривать только кинетическую энергию движения молекул и потенциальную энергию их взаимодействия.

---

<sup>3</sup> Вспомните знаменитый вопрос: «От чего отсчитывать высоту в формуле  $mgh?$ » От чего угодно, потому что важно знать величину  $mg\Delta h$ , которая не зависит от произвольно выбранного начального уровня!

Из данного нами определения следует, что внутренняя энергия является **функцией состояния** системы. Это означает, что, во-первых, она не зависит от того, каким способом система перешла в данное состояние; во-вторых, ее изменение не зависит от того, каким способом система перешла из одного состояния в другое: изменение внутренней энергии однозначно определяется начальным и конечным состоянием.

Эти рассуждения полностью аналогичны рассуждениям о потенциальных силах в механике. Работа потенциальных сил не зависит от формы траектории, а определяется начальным и конечным положением тела. Именно благодаря этому свойству и оказалось возможным ввести такую характеристику, как потенциальная энергия. Вспомните, насколько эта характеристика облегчает всевозможные теоретические построения! Так же и со внутренней энергией. Если не удается рассчитать изменение энергии в каком-то сложном процессе – выберите процесс попроще, лишь бы начальное и конечное состояния совпадали. Можно также сказать: аналогом механической траектории в термодинамике является процесс изменения состояния, его тоже можно изобразить графически!

Итак, наряду с температурой, давлением и др. появляется еще функция состояния системы – внутренняя энергия, которую в дальнейшем будем обозначать символом  $U$ . Обсудим, от чего может зависеть внутренняя энергия системы. Прежде всего, очевидно, что она зависит от того, какую систему мы рассматриваем – большую или маленькую, идеальный газ или реальную жидкость, происходят ли в этой системе химические превращения и

т.д. Безусловно, это важные факторы, и с их влиянием мы будем разбираться в течение всего последующего изложения. Сейчас будем считать, что рассматриваемая система неизменна в том смысле, что число и вид частиц (атомов и молекул), входящих в систему, остаются неизменными в тех процессах, которые мы собираемся изучать. Могут изменяться только ее макроскопические параметры: объем, давление, температура.

Мерой средней кинетической энергии движения, как мы знаем, является температура. Следовательно, внутренняя энергия зависит от температуры. Энергия взаимодействия частиц зависит от расстояния между ними. При изменении объема средние расстояния между частицами также изменяются, следовательно, изменяется потенциальная энергия взаимодействия, и, соответственно, внутренняя энергия также зависит и от объема. Таким образом, в общем случае внутренняя энергия (при оговоренных условиях) является функцией температуры и объема системы  $U(T, V)$ . Оговаривать зависимость внутренней энергии от давления нет смысла, так эти параметры (давление, объем, температура) связаны уравнением состояния – два параметра однозначно определяют третий.

Простейшей молекулярной системой является газ при описании его свойств в рамках модели идеального газа. В этой модели полностью пренебрегают дистанционным взаимодействием молекул, следовательно, пренебрегают потенциальной энергией взаимодействия молекул. Поэтому только в

модели идеального газа<sup>4</sup> внутренняя энергия зависит исключительно от температуры  $U(T)$ .

Вид зависимости внутренней энергии от температуры установить несложно. Мы уже неоднократно использовали теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы, которая утверждает, что в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы приходится одна и та же энергия  $\frac{1}{2}kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Поэтому для вычисления внутренней энергии идеального газа достаточно подсчитать число степеней свободы, которыми обладает рассматриваемый газ.

Если молекулы газа состоят из одного атома, то такие молекулы обладают тремя поступательными степенями свободы (рис. 77), следовательно, средняя энергия одной молекулы равна

$$u = \frac{3}{2}kT. \quad (1)$$

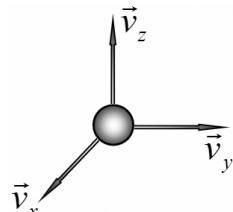


Рис. 77

Тогда внутренняя энергия  $N$  одноатомных молекул равна

<sup>4</sup> И только в рамках этой простейшей системы удается получить разумные и важные следствия, не прибегая к сложным математическим расчетам. Основная цель данного изложения – дать представление об общих принципах, поэтому пока единственная система, на которой будут отрабатываться общие принципы, которая будет служить иллюстрацией их применимости, – именно идеальный газ.

$$U = \frac{3}{2} N k T. \quad (2)$$

Если формула (1) описывает среднюю энергию одной молекулы, то формула (2) должна описывать также только *среднюю* энергию  $N$  молекул. Но, во-первых, молекул слишком много, поэтому средняя энергия большого числа молекул может считаться величиной неслучайной. Во-вторых, в замкнутой системе полная энергия сохраняется, поэтому формула (2) почти точно описывает полную энергию, если рассматриваемые  $N$  молекул образуют замкнутую систему.

Удобно выражать внутреннюю энергию через энергию одного моля. То есть говорить о молярной энергии, а не об энергии единицы массы (удельной энергии). Основная причина удобства такого подхода заключается в том, что молярная энергия определяется только числом степеней свободы отдельной молекулы, а не ее массой.

Так уж устроен наш мир. Видно, при его сотворении еще не знали такого понятия, как масса, но «штуки частиц» уже считать умели!

Итак, энергия одного моля одноатомного газа выражается формулой

$$U_{\mu} = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T. \quad (3)$$

При произвольном числе молей формула усложняется ненамного:

$$U_{\mu} = \frac{3}{2} v R T. \quad (4)$$

Двухатомная молекула имеет три поступательные, две вращательные и одну колебательную степень свободы (рис. 78). Однако при температурах, близких к комнатным, колебания атомов внутри молекулы не возбуждаются, поэтому средняя кинетическая энергия одной двухатомной молекулы оказывается равной

$$u = \frac{5}{2} kT. \quad (5)$$

Соответственно, молярная внутренняя энергия идеального двухатомного газа равна

$$U_{\mu} = \frac{5}{2} N_A kT = \frac{5}{2} RT. \quad (6)$$

Для более сложных молекул подсчет энергии проведем позже, при изучении теплоемкостей газов.

Несмотря на кажущуюся простоту, в наших рассуждениях скрыты многие вопросы, о которых мы скромно умолчали. Говоря о числе степеней свободы одного атома, мы неявно посчитали атом материальной точкой, а двухатомную молекулу – тонким стержнем. Почему мы пренебрегаем вращением атома или вращением молекулы вокруг собственной оси? Наконец, почему при комнатных температурах молекулы газа не колеблются? Вопросы разумные, поэтому придется искать ответы на них, но... чуть позже.

## 6.2. Теплопередача – способ изменения внутренней энергии

Одним из хорошо знакомых способов изменения внутренней энергии является теплопередача.

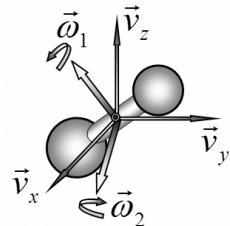


Рис. 78

Если два тела, находящихся при разных температурах, привести в контакт, то холодное начнет нагреваться, а теплое остывать, то есть внутренняя энергия холодного начнет повышаться, а теплого – уменьшаться. Иными словами, между ними будет происходить обмен энергией.

Несложно представить «молекулярно-кинетический» механизм этого процесса. Молекулы более холодного тела движутся в среднем медленнее, поэтому, сталкиваясь с молекулами, движущимися быстрее, они в среднем будут после столкновения иметь большую скорость, то есть их кинетическая (следовательно, и внутренняя) энергия будет возрастать.

Передача энергии без совершения механической работы называется теплопередачей. Количество энергии, переданной одним телом другому, называется **количеством теплоты**.

Понятие количества теплоты мы достаточно подробно обсуждали ранее, поэтому сейчас кратко обсудим некоторые проблемы, которые связывают понятие теплоты и внутренней энергии.

По историческим причинам часто путают понятия внутренняя (устаревшее название – тепловая) энергия и количество теплоты. Внутренняя энергия, как и всякая другая, является характеристикой (функцией) состояния, а количество теплоты является характеристикой процесса. При переходе системы из одного состояния в другое различными способами изменение внутренней энергии не зависит от процесса перехода, а количество пере-

данной теплоты в разных процессах (при одних и тех же начальных и конечных состояния) может быть иным.

Для пояснения этой идеи приведем механический пример. При подъеме тела на некоторую высоту изменение его потенциальной энергии в поле тяжести Земли (т.е.  $mg\Delta h$ ) не зависит от того, каким способом вы поднимаете тело. Работа, совершенная вами при подъеме этого груза, может быть различной (например, вы тянете по наклонной плоскости, преодолевая силу трения, или переносите, держа тело в руках).

В этом смысле количество теплоты действительно похоже на механическую работу, которую можно трактовать как меру перехода энергии из одной формы в другую. Говорить о сохранении теплоты столь же бессмысленно, как говорить о сохранении работы. Не может сохраняться то, что является характеристикой процесса и не является функцией состояния системы. Поэтому нет ничего удивительного в том, что теплота «появляется и исчезает» в некоторых хорошо знакомых вам процессах:

- трение тел приводит к тому, что выделяется теплота – это означает, что часть механической энергии переходит во внутреннюю энергию тел, количество энергии, перешедшей во внутреннюю, и есть количество выделившейся теплоты;

- при протекании электрического тока выделяется теплота – часть энергии электромагнитного поля переходит во внутреннюю, количество этой энергии есть выделившаяся теплота;

- при освещении тела светом выделяется теплота – энергия света переходит во внутреннюю энергию, количество энергии, изменившей свою форму, есть количество выделившейся теплоты;
- при химических реакциях (например, горении) выделяется теплота – часть энергии химических связей переходит во внутреннюю, количество перешедшей энергии и есть количество выделившейся теплоты;
- при ядерных реакциях выделяется громадное количество теплоты – часть энергии ядер переходит во внутреннюю энергию продуктов распада, количество этой превращенной энергии есть количество выделившейся теплоты.

Сложнее (но можно) привести ряд примеров, когда теплота «исчезает»:

- при испарении жидкость остывает – часть кинетической энергии движения молекул затрачивается на увеличение потенциальной энергии из взаимодействия<sup>5</sup>, поэтому говорят, что часть теплоты поглотилась;
- при растворении некоторых веществ (например, гипосульфита в воде) температура может заметно понижаться – внутренняя энергия затрачивается на разрыв связей в растворяемом веществе, опять поглощается теплота;
- в некоторых особых случаях теплота поглощается при протекании тока (так называемый эф-

---

<sup>5</sup> Здесь нет ошибки: в жидкости энергия взаимодействия отрицательна, при переходе в газообразное состояние она увеличивается, практически до нуля!

фект Пельтье), при этом часть внутренней энергии затрачивается на увеличение энергии электронов при переходе из одного вещества в другое – опять можно говорить о поглощении теплоты, подразумевая под количеством теплоты количество энергии, изменившей свою форму;

– некоторые химические реакции идут с поглощением теплоты ...

Согласитесь, что процессов с выделением теплоты больше и реализовать их проще. Для этого не надо ничего особого придумывать – предоставьте систему самой себе, и почти наверняка значительная часть ее энергии перейдет во внутреннюю. Механическую энергию превратить во внутреннюю не проблема, проблема заключается в обратном: как не допустить потерю механической энергии – приходится придумывать подшипники, специальные смазки, рассчитывать наиболее обтекаемые формы тел... А попробуйте превратить внутреннюю энергию в механическую. Вам придется пройти по пути Уатта, Дизеля, Отто и других изобретателей тепловых машин! Почему так происходит? Будем выяснять позже.

В заключение данного раздела оговорим «правила знаков» для количества теплоты: когда теплоту считать положительной, когда – отрицательной. Часто предпочитают считать положительной полученное количество теплоты. Однако этот ответ не является однозначным. При обычном теплообмене одно тело отдает, другое получает теплоту. Поэтому для одного тела теплота может считаться положительной, а для другого эта же теплота отрицательна. Поэтому в каждом конкретном случае

мы будем оговаривать, какую теплоту считаем положительной (рис. 79).

Можно же договориться считать ваши денежные траты в магазине отрицательной зарплатой!

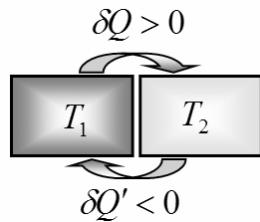


Рис. 79

### 6.3. Законы теплопроводности

Таков уж закон природы: теплота всегда перетекает от более нагретого тела к более холодному. Поэтому потоки теплоты в веществе возможны только в том случае, когда температура тела изменяется от точки к точке. Для количественного описания процесса теплопроводности (т.е. переноса тепла без переноса массы) используется экспериментально установленный закон Фурье.

Для уяснения смысла и содержания этого закона, рассмотрим однородный теплоизолированный стержень длиной  $L$  и площадью поперечного сечения  $S$ . Направим вдоль стержня ось  $Ox$ . Пусть температура стержня зависит от координаты по некоторому закону  $T(x)$  (рис. 80).

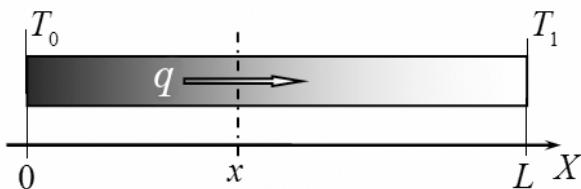


Рис. 80

Закон Фурье утверждает, что плотность потока теплоты пропорциональна градиенту температуры

$$q = -\gamma \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (1)$$

Плотностью потока теплоты  $q$  называется количество теплоты, перетекающее в единицу времени через площадку единичной площади, расположенную перпендикулярно оси  $Ox$ :

$$q = \frac{\delta Q}{S\Delta t}. \quad (2)$$

Градиентом температуры называется изменение температуры стержня на единицу длины.

В некотором смысле, эта величина подобна скорости. Скорость описывает изменение некоторой физической величины при изменении времени, а градиент – изменение этой величины при изменении координаты. Коэффициент пропорциональности в формуле (1) называется теплопроводностью материала и является характеристикой вещества<sup>6</sup> (такой же табличной величиной, как плотность, теплоемкость и т.д.). Знак минус в законе Фурье явно указывает, что поток теплоты направлении от более нагретой к менее нагретой части тела.

Применим закон Фурье для определения температуры вдоль стержня (рис. 81).

Сначала будем считать, что концы стержня поддерживаются при постоянной температуре  $T_1$

<sup>6</sup> В некоторых случаях этот коэффициент может зависеть от температуры, однако такие случаи мы рассматривать не будем.

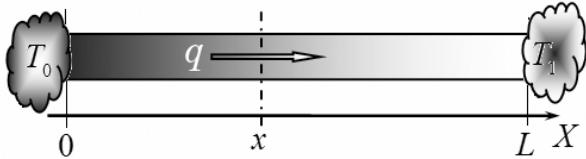


Рис. 81

и  $T_2$ . В установившемся режиме теплопередачи температура стержня в разных точках не будет изменяться с течением времени. В этом случае поток теплоты через любое сечение стержня должен быть постоянным, что выражается уравнением

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} = \text{const.} \quad (3)$$

Это уравнение будет выполняться, если температура зависит от координаты по линейному закону

$$T = ax + b, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  постоянные величины, которые легко найти, используя граничные условия:

$$\text{при } x = 0 \ T = T_0, \text{ при } x = L \ T = T_1. \quad (5)$$

С учетом граничных условий находим зависимость температуры стержня от времени

$$T(x) = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{L} x. \quad (6)$$

Поток теплоты вдоль стержня оказывается равным

$$q = \gamma \frac{T_0 - T_1}{L}. \quad (7)$$

Изменим граничные условия. Будем считать, что один конец стержня подсоединен к нагревате-

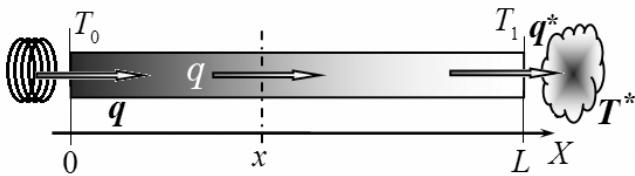


Рис. 82

лю, придающему стержню постоянную мощность теплоты  $\omega = \frac{\delta Q}{\Delta t}$ . Второй конец стержня соединен с некоторым телом (например, с окружающей средой), температура которого постоянна и равна  $T^*$  (рис. 82). Экспериментально установлено<sup>7</sup>, что количество теплоты, перетекающее от одного тела к другому, пропорционально разности их температур. Поэтому можно считать, что количество теплоты, передаваемое от стержня в окружающую среду, на свободном конце стержня равно

$$\delta Q^* = \kappa(T_1 - T^*), \quad (8)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопередачи.

По-прежнему будем рассматривать стационарный поток теплоты (т.е. установившийся режим, когда температура стержня не изменяется). Так как этот поток должен быть постоянен вдоль стержня, то его температура изменяется по линейному закону (4). Только коэффициенты этой зависимости определяются по-другому, причем температуры концов стержня заранее неизвестны.

---

<sup>7</sup> Впрочем, этот закон вполне очевиден, только не известно, чему равен коэффициент пропорциональности.

Поток теплоты вдоль стержня задается мощностью нагревателя  $q = \frac{w}{S}$ , его следует приравнять к потоку теплоты вдоль стержня, который рассчитывается по формуле (7). Этот же поток теплоты должен быть передан от стержня в окружающую среду. Приравнивая эти потоки теплоты, получим уравнения для определения температур концов стержня:

$$q = \frac{w}{S} = \gamma \frac{T_0 - T_1}{L} = \delta Q^* = \kappa(T_1 - T^*). \quad (9)$$

Из этих уравнений несложно найти

$$T_1 = T^* - \frac{w}{\kappa S}, \quad (10)$$

$$T_0 = \frac{wL}{S\gamma} + T_1. \quad (11)$$

Таким образом, мы показали, что распределение температуры во многом определяется условиями теплообмена на границах.

Из формулы (10) следует, что при высоком коэффициенте теплопередачи к разность между температурами стержня и окружающей среды может стать пренебрежимо малой. Такое приближение часто используется в расчетах. Однако не следует забывать, что именно наличие этой разности обеспечивает процесс теплопередачи. Пренебрегая этой разностью, мы пренебрегаем причиной, обусловливающей сам процесс, – в итоге получается парадоксальная ситуация: «рассчитать можно, объяснить нельзя!» Аналогично, если теплопроводность стержня  $\gamma$  очень велика, то температура

стержня стремится к постоянному значению вдоль стержня.

Рассмотренный пример показывает, что расчет распределения температур в стационарном режиме практически полностью совпадает с методикой расчета потенциала электростатического поля. Причина такого совпадения понятна: «одинаковые уравнения имеют одинаковые решения». Действительно, плотность потока теплоты является аналогом напряженности электрического поля<sup>8</sup>, аналогом температуры является потенциал электрического поля. Справедлива и теорема о потоке теплоты: поток теплоты через любую замкнутую поверхность равен суммарной мощности источников, находящихся внутри этой поверхности. Смысл этой теоремы очевиден: это есть уравнение теплового баланса в общем виде.

Продемонстрируем применение этой теоремы на примере следующей задачи.

Внутри шара радиуса  $R$  равномерно распределены источники теплоты, объемная плотность мощности<sup>9</sup> которых равна  $\rho$ . Температура поверхности шара равна  $T_0$ . Теплопроводность материала шара равна  $\gamma$ . Требуется определить распределение температур внутри шара  $T(r)$ .

---

<sup>8</sup> Плотность потока теплоты даже можно считать векторной величиной.

<sup>9</sup> Объемная плотность мощности – количество теплоты, выделяющейся в единицу времени в единице объема

$$\rho = \frac{\delta Q}{\Delta t \cdot \Delta V}; \text{ электростатический аналог – объемная плотность заряда.}$$

Эта задача моделирует в самом простом варианте распределение температур внутри Земли. Объемными источниками теплоты являются радиоактивные элементы, при распаде которых выделяется теплота.

Так как система имеет сферическую симметрию, то температура  $T(r)$  и плотность потока теплоты  $q(r)$  зависят только от расстояния до центра. Выделим внутри шара сферу произвольного радиуса  $r$  (рис. 83). Поток теплоты через эту сферу равен суммарной мощности теплоты, выделяющейся внутри сферы, что выражается уравнением

$$4\pi r^2 q = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho. \quad (12)$$

Из этого уравнения следует, что плотность потока теплоты пропорциональна расстоянию до центра (так же, как и напряженность поля внутри равномерно заряженного шара):

$$q(r) = \frac{\rho r}{3}. \quad (13)$$

Теперь поток теплоты выразим через градиент температуры

$$-\gamma \frac{\Delta T}{\Delta r} = \frac{\rho r}{3}. \quad (14)$$

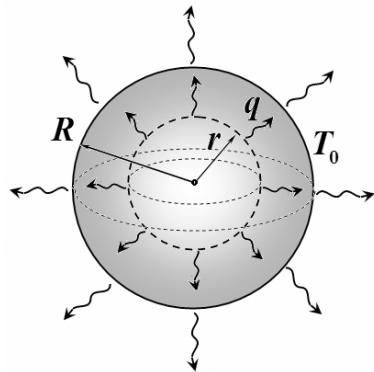


Рис. 83

Преобразуем это уравнение к виду<sup>10</sup>

$$\Delta T = -\frac{\rho}{3\gamma} r \Delta r = -\frac{\rho}{3\gamma} \Delta \left( \frac{r^2}{2} \right). \quad (15)$$

Это выражение можно просуммировать по любому числу тонких слоев, скажем, от некоторого значения  $r$  до радиуса шара  $R$ , в итоге получим:

$$T_0 - T(r) = -\frac{\rho}{6\gamma} (R^2 - r^2) \Rightarrow \\ \Rightarrow T(r) = T_0 + \frac{\rho}{6\gamma} (R^2 - r^2). \quad (16)$$

Как и следовало ожидать, температура растет по мере приближения к центру шара и в его центре достигает максимального значения

$$T_{max} = T_0 + \frac{\rho}{6\gamma} R^2. \quad (17)$$

Как и ранее, увеличение теплопроводности приводит к выравниванию температур внутри шара.

## 6.4. Работа – способ изменения внутренней энергии

То, что механическая работа есть мера перехода энергии из одной формы в другую, мы уже неоднократно говорили. В данном разделе нам предстоит обсудить процессы, приводящие к взаимным

<sup>10</sup> Такое преобразование мы проводили неоднократно, например, при расчете изменения координаты при равноускоренном движении. Можно также нарисовать график зависимости плотности потока от расстояния, тогда площадь под графиком будет равна изменению температуры... А проще всего сказать, что мы проинтегрировали это выражение.

переходам от механической (в частности, кинетической) энергии во внутреннюю и обратно.

При скольжении одного тела по поверхности другого возникают силы трения, обусловленные, главным образом, межмолекулярными взаимодействиями. Поэтому в ходе взаимодействия некоторые молекулы могут приобретать дополнительную скорость, то есть увеличивать внутреннюю энергию трущихся тел.

Механизм превращения механической энергии при наличии сил вязкого трения несколько иной. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям движущееся в вязкой среде тело частично увлекает за собой молекулы среды, в среде возникает первоначально направленное, упорядоченное движение различных слоев жидкости. По мере удаления от движущегося тела эта упорядоченность движения жидкости все более теряется, и, в итоге, кинетическая энергия движения молекул становится энергией их неупорядоченного движения.

При неупругих деформациях также часть механической энергии превращается во внутреннюю. Модельный механизм такого превращения представить себе несложно. Всякая деформация сопровождается смещением одних частей тела относительно других. В ходе направленного движения молекул некоторые из них могут случайно изменять направление своего направленного движения. Вследствие этого кинетическая энергия теряет свою направленность, то есть становится энергией хаотического теплового движения. Вто-

рым механизмом потерь механической энергии является изменение взаимного расположения молекул. В твердых телах потенциальная энергия взаимодействия молекул играет важную роль. При деформациях может происходить необратимая перестройка взаимного расположения молекул, что и приводит к превращению механической энергии в потенциальную энергию межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим столкновение твердых тел. При упругом ударе в каждом из тел возбуждаются упругие (звуковые) волны. Если затухание этих волн незначительно, то эти волны могут дойти до противоположной стороны тела и возвратиться обратно, что приведет к появлению сил, сообщающих телам скорости в противоположных направлениях. Неслучайно для оценки времени столкновения можно использовать время двойного прохождения звуковой волны в пределах сталкивающегося тела. Если же упругие волны затухают быстрее, то есть их энергия очень быстро переходит во внутреннюю, удар становится неупругим.

Для дальнейшего изложения нам важно рассмотреть процесс превращения энергии при изменении объема газа. Допустим, газ находится в сосуде под поршнем, и этот поршень движется в направлении газа. В этом случае в среднем налетающие на поршень молекулы газа будут отражаться с большей скоростью<sup>11</sup>, поэтому их энергия

---

<sup>11</sup> В идеальном случае скорость молекулы увеличится на две скорости поршня – эта задача общеизвестна.

увеличивается (рис. 84). На сухом языке термодинамики этот очевидный процесс выражается таинственной фразой: поршень совершают работу по сжатию газа, поэтому энергия газа увеличивается.

Если газ, наоборот, расширяется, то молекулы, летающие на поршень, будут отражаться с меньшей скоростью, поэтому их средняя энергия будет уменьшаться: газ совершает работу, поэтому его энергия уменьшается.

Получим выражение для работы, совершаемой газом над внешними телами.

Формула для работы в механике хорошо известна (рис. 85): работа силы равна произведению силы на перемещение и на косинус угла между векторами силы и перемещения:

$$\delta A = \vec{F} \cdot \Delta \vec{r} = F \Delta r \cos \alpha. \quad (1)$$

Эта формула позволяет рассчитывать работу на малом участке траектории  $\Delta \vec{r}$ , когда можно пренебречь изменением модуля и направления силы. Здесь и далее мы будем использовать для работы на малом участке (или вообще малой работы) обозначение  $\delta A$ . Символ  $\Delta$  по-прежнему будет обозначать изменение некоторо-

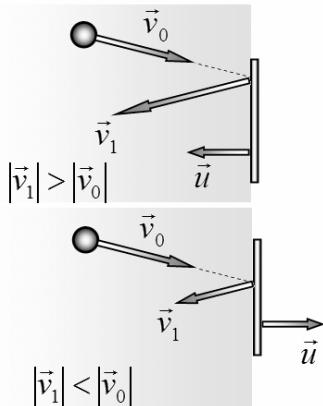


Рис. 84

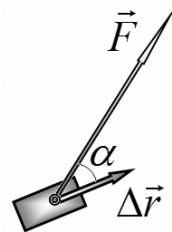


Рис. 85

рой физической величины (конечное значение минус начальное). Работа, как и теплота, является характеристикой процесса – нельзя говорить о работе, «содержавшейся» в системе, поэтому нельзя говорить и об «изменении» работы. Аналогичные рассуждения применимы и к количеству теплоты, поэтому ее малое количество будем обозначать  $\delta Q$ .

Рассмотрим газ, содержащийся в цилиндрическом сосуде под подвижным поршнем. На поршень со стороны газа действует сила, равная

$$F = PS, \quad (2)$$

где  $P$  – давление газа,  $S$  – площадь поршня. Эта сила направлена перпендикулярно поверхности поршня.

Важно отметить, что на поршень также действует некоторая внешняя сила (которую на рисунке 86 условно отображает пружинка). Этой силой может быть, например, сила атмосферного давления. Если эта сила отсутствует, то работа газа пойдет на увеличение кинетической энергии поршня. А если масса поршня пренебрежимо мала (или поршня нет – газ расширяется в пустоту), то газ работы совершать не будет!

Если под действием силы поршень сместится на малое расстояние  $\Delta x$ , то работа, совершенная газом, будет равна

$$\delta A = F\Delta x = PS\Delta x,$$

но произведение  $S\Delta x = \Delta V$  равно изменению объема газа. Поэтому в данном случае работа газа может

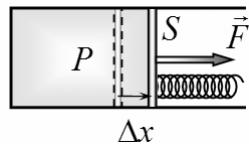


Рис. 86

быть выражена через «традиционные термодинамические» характеристики

$$\delta A = PS\Delta x = P\Delta V. \quad (3)$$

Это выражение для работы легко можно обобщить на произвольный процесс расширения газа. Для этого представим газ в мягкой оболочке произвольной формы (рис. 87). Мысленно разобьем поверхность оболочки на малые участки, площади которых обозначим  $\Delta S_i$ . Пусть в ходе расширения отдельный участок сместился на малое расстояние  $\Delta r_i$ . Тогда работа, совершенная газом над этим участком, окажется равной

$$\delta A_i = P\Delta S_i \Delta r_i = P\Delta V_i, \quad (4)$$

где  $\Delta V_i$  – изменение объема газа, произошедшее из-за смещения выбранного участка. Теперь учтем, что, во-первых, давление газа во всех точках одинаково, во-вторых, сила давления во всех точках оболочки направлена по нормали. Поэтому при суммировании работ, совершенных газом над всеми участками оболочки, давление можно вынести

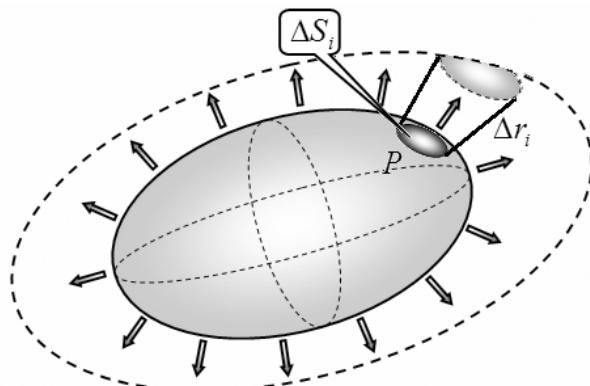


Рис. 87

за знак суммы, а оставшаяся сумма будет равна общему изменению объема газа:

$$\delta A_i = \sum_i P \Delta V_i = P \sum_i \Delta V_i = P \Delta V. \quad (5)$$

Таким образом, полученная формула описывает совершенную газом работу при произвольном расширении газа.

Газ не может притягивать стенки сосуда: нет механизма притяжения! Поэтому работа газа всегда положительна. Однако во многих случаях удобно считать «работу газа» при его сжатии отрицательной (так как в этом случае изменение объема отрицательно  $\Delta V < 0$ ). Конечно, для сжатия газа работу должны совершать внешние тела. Но для сокращения всевозможных формулировок работа газа принимается отрицательной. Такой «произвол» полностью оправдан. Работа – мера изменения энергии, если газ совершает положительную работу, то его энергия уменьшается, если внешние силы совершают положительную работу, то энергия газа увеличивается. К такому же выводу мы придем, если будем считать, что отрицательная работа газа приводит к отрицательному уменьшению его энергии<sup>12</sup>.

**Формула (4) или (5)** для вычисления работы справедлива при любых изменениях объема, если давление газа постоянно (т.е. при изобарном процессе). Если же давление газа изменяется, то сле-

---

<sup>12</sup> В денежном выражении: если считать зарплату отрицательными тратами в магазине, то такие «траты» только увеличивают сумму денег в вашем кошельке!

дует разбить процесс на очень малые участки  $\Delta V_i$ , в пределах которых изменением давления  $P_i$  можно пренебречь, и просуммировать работы на всех участках:

$$A = \sum_i P_i \Delta V_i. \quad (6)$$

Эта традиционная процедура имеет традиционное геометрическое представление (рис. 88). Если построить на диаграмме зависимости давления от объема (диаграмме  $(P, V)$ ) график рассматриваемого процесса, то площадь под графиком в соответствующих пределах изменения объема численно будет равна работе, совершенной газом.

Мы уже неоднократно подчеркивали, что работа газа зависит от процесса, в котором эта работа совершается, даже если начальные и конечные состояния остаются неизменными.

Рис. 89 наглядно иллюстрирует это утверждение. Идеальный газ переводят из состояния  $A$  в состояние  $C$  двумя способами. В первом случае сначала газ расширяется изотермически до конечного объема (участок  $AD$ ),

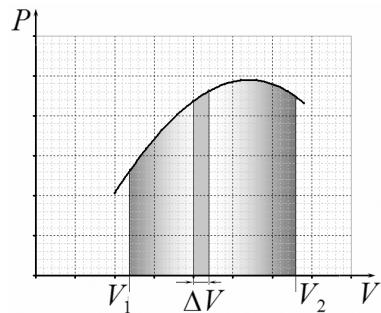


Рис. 88

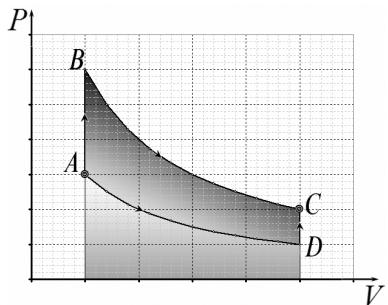


Рис. 89

а потом изохорно нагревается до конечного давления (*DC*). Во втором эти процессы проводят в обратном порядке: сначала изохорное нагревание (*AB*), затем изотермическое расширение (*BC*). В первом случае работа равна площади под кривой *AD*, а во втором – под кривой *BC*. Начальное и конечное состояния те же, процессы те же (только в другом порядке), а работы различаются и очень заметно.

## 6.5. Первый закон термодинамики

Мы рассмотрели два способа изменения внутренней энергии системы: теплопередача и работа внешних сил. Два этих механизма воздействия на молекулярную систему приводят к одинаковому результату. Кроме того, как установил экспериментально Дж. П. Джоуль, между единицей механической работы и единицей теплоты существует однозначная связь. Поэтому эти долгое время казавшиеся принципиально различными явления могут быть объединены (рис. 90). А именно, **изменение внутренней энергии системы равно сумме количества теплоты, полученной системой, и работы, совершенной внешними силами:**

$$\Delta U = \delta Q + \delta A'. \quad (1)$$

Это привычное сейчас и почти очевидное утверждение выражает **первый закон термодинамики**.

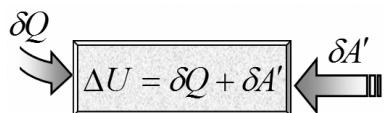


Рис. 90

Смысл этого закона может быть выражен простым примером: чтобы нагреть гвоздь, его надо либо погрузить в горячую воду ( $\delta Q$ ), или постучать по нему молотком ( $\delta A'$ ); если же вы стучите молотком по гвоздю, который находится в горячей воде, то результаты обоих воздействий следует просуммировать.

*Первый закон термодинамики является частным случаем великого всеобщего закона сохранения энергии применительно к механическим и тепловым процессам.* Помимо теплопередачи и механической работы, существуют и другие процессы, приводящие к изменению внутренней энергии. Некоторые из них мы упоминали: излучение, действие электрического тока, воздействие электромагнитного поля. Поэтому данный закон и выраждающее его уравнение (1) могут быть без труда обобщены посредством добавления соответствующих слагаемых. В некоторых случаях эти воздействия проявляются в выделении и поглощении теплоты. Такие примеры были приведены ранее при обсуждении понятия количества теплоты. Кроме того, энергия системы будет изменяться при изменении числа частиц в рассматриваемой системе, поэтому в общем случае в уравнение (1) следует добавлять слагаемые, пропорциональные числам частиц различного вида<sup>13</sup>  $\mu_i \Delta N_i$ .

---

<sup>13</sup> Только для повышения общей эрудиции – коэффициенты пропорциональности в этих выражениях  $\mu_i$ , называются *химическими потенциалами*. Изучение таких процессов выходит далеко за рамки нашей программы, поэтому в дальнейшем эти выражения нам встречаться не будут.

Часто первый закон термодинамики записывают и формулируют несколько в ином виде (рис. 91): **количество теплоты, сообщенное системе, равно сумме изменения энергии системы и работы, совершенной системой над внешними телами:**

$$\delta Q = \Delta U + \delta A. \quad (2)$$

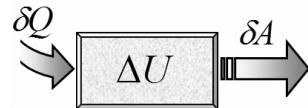


Рис. 91

Смысл этой формулировки может быть проиллюстрирован примером: для работы теплового двигателя необходимо ему сообщить некоторой количеству теплоты (например, сжигать бензин, за который надо заплатить), при этом выделившаяся теплота (т.е. ваши денежки) будет израсходована на совершение работы (что вам необходимо) и на обогрев окружающего пространства (что, кроме как к глобальному потеплению, ни к чему хорошему не приводит).

Две формулировки и два уравнения первого закона термодинамики полностью эквивалентны. Различие заключается в смысле работы, входящей в эти уравнения. В первом уравнении  $\delta A'$  – работа внешних сил над рассматриваемой системой. Она приводит к увеличению энергии системы. Во втором уравнении  $\delta A$  – работа самой системы, на ее совершение затрачивается внутренняя энергия самой системы. Понятно, что эти работы равны по модулю и противоположны по знаку  $\delta A' = -\delta A$ .

Хотя выбор правила знаков произволен, далее условимся считать работу положительной при увеличении объема системы. Если же работу совершают внешние силы, сжимая рассматриваемую си-

стему, то ее будем считать отрицательной. Теплоту будем считать положительной, если ее получает система извне.

Между двумя формулировками различие только профессиональное: первую предпочитают крутые теоретики – им важно рассмотреть изменение самой системы; вторая формулировка ближе прагматикам-инженерам – им важно, на что расходуются их затраты (то ли тепловые, то ли финансовые). В дальнейшем мы будем отдавать предпочтение второй формулировке.

Кажущаяся простота уравнений первого закона термодинамики обманчива – давайте раскроем входящие в него величины (рис. 92).

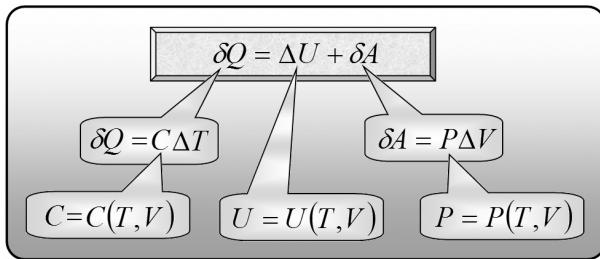


Рис. 92

Внутренняя энергия есть функция состояния, зависящая от температуры и объема системы  $U(T, V)$ . Работа выражается как произведение давления на изменение объема  $\delta A = P\Delta V$ . Давление, в свою очередь, посредством уравнения состояния также является функцией объема и температуры  $P(T, V)$ . Количество переданной теплоты может быть представлено в различных формах. Одна из них с использованием понятия теплоемкости. Те-

плоемкостью, по определению, называется отношение количества теплоты, полученного системой, к соответствующему изменению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}. \quad (3)$$

Поэтому количество полученной теплоты выражается как

$$\delta Q = C \Delta T. \quad (4)$$

Так как количество теплоты зависит не только от рассматриваемой системы, но и от вида процесса, то и теплоемкость также является характеристикой процесса, поэтому в общем случае является функцией температуры и объема<sup>14</sup>  $C(T, V)$ .

Таким образом, уравнение первого закона термодинамики связывает, по меньшей мере, три функции. Поэтому область его применимости, разнообразие задач, для решения которых оно используется, невероятно широки.

Прежде чем рассматривать применение первого закона термодинамики к различным процессам, укажем на еще одну интересную особенность данного уравнения. Работа и теплота являются характеристиками процесса, а их сумма, изменение внутренней энергии от процесса не зависит, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

---

<sup>14</sup> Привыкнув к постоянно используемым таблицам теплоемкостей, трудно сразу принять эту идею. Но далее мы покажем, что теплоемкость одного и того же тела может принимать любые значения от минус до плюс бесконечности, включая и нулевое значение!

## § 7. Применение первого закона термодинамики к описанию процессов идеального газа

В данном параграфе мы рассмотрим с точки зрения термодинамики процессы в газах. Реальные процессы весьма сложны, поэтому при их теоретическом описании необходимо использовать различные модели, условия применимости которых следует тщательно анализировать.

Чтобы уйти от иссушающего формализма голых диаграмм и формул, мысленно<sup>1</sup> сконструируем следующее устройство. Газ находится в цилиндрическом сосуде, закрытом с одной стороны подвижным поршнем (рис. 93). Внутри сосуда находится нагреватель, который по своему усмотрению мы можем включать, выключать, регулировать его мощность и сообщаемое газу количество теплоты  $\delta Q$ . Какое-то количество теплоты  $\delta Q'$  может уходить из сосуда в окружающую среду, а

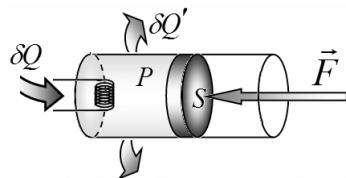


Рис. 93

<sup>1</sup> Полезно представлять себе процесс не только на диаграмме, но и в реальном воплощении, а то может сложиться убеждение, что при изотермическом процессе поршень движется по гиперболе. Поэтому лучше сначала придумать устройство, в котором рассматриваемый процесс может реализоваться, даже если его трудно реализовать «в металле». Попробуйте, например, сделать поршень, который может двигаться вдоль цилиндра без трения и при этом не пропускать газ!

можно стенки и теплоизолировать! На поршень может действовать внешняя сила  $\vec{F}$ , которую также можем регулировать по своему усмотрению. Это устройство позволит нам представить наглядно все рассматриваемые процессы.

Теперь оговорим те приближения, которые будем использовать.

1. Газ в сосуде будем считать идеальным, подчиняющимся уравнению состояния Менделеева-Клапейрона.

2. Массу газа и его состав будем считать неизменными.

3. Действием внешних сил, например, силой тяжести, будем пренебрегать. Это, естественно, не касается сил, действующих на поршень.

4. Все процессы будем считать равновесными, то есть полагать, что в любой момент времени давление и температура во всех точках газа одинаковы.

Последнее допущение фактически накладывает ограничения на скорость движения поршня. Процесс установления равенства давлений – это распространение упругих волн в газе. Звуковая волна – это тоже упругая волна, следовательно, эти волны сжатия и разряжения распространяются со скоростью звука. Поэтому для использования квазистатического приближения необходимо считать, что скорость движения поршня значительно меньше скорости звука в газе.

Скорость звука в газе зависит от его температуры и определяется формулой  $c = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}$ , где  $P$  – давление газа,

$\rho$  – его плотность,  $\gamma$  – показатель адиабаты (с которым мы познакомимся очень скоро). При температуре, близкой к комнатной, эта скорость в воздухе примерно равна 330 м/с. Так что указанное ограничение на скорость оказывается не слишком сильным.

При таком ограничении скорость поршня оказывается значительно меньше средней скорости движения молекул газа, поэтому можно пренебречь влиянием скорости движения поршня на силу давления газа.

Сложнее оценить «скорость» установления теплового равновесия, потому что распространение теплоты происходит неравномерно. Кроме того, в газах существуют различные механизмы теплопередачи (в том числе и трудно описываемая конвекция). Поэтому условие квазистационарности будем считать выполненным без проведения оценок.

Основой описания всех процессов является уравнение первого закона термодинамики и уравнение состояния идеального газа. Нас, прежде всего, будут интересовать вопросы превращения энергии в этих процессах. Также мы попытаемся рассмотреть и динамику процесса, то есть его развитие во времени.

## 7.1. Изохорный процесс – термодинамическое описание

Для осуществления изохорного процесса поршень следует закрепить. Сам изохорный процесс заключается в том, что газ получает или отдает теплоту, при этом изменяется его температура.

Так как при изохорном процессе объем газа остается неизменным, работа, совершенная газом, равна нулю. Следовательно, в этом процессе внутренняя энергия системы (любой, а не только идеального газа) может изменяться только благодаря теплообмену с окружающей средой (рис. 94). Причем изменение внутренней энергии равно количеству теплоты, полученной системой

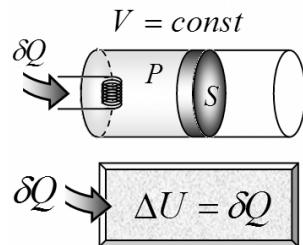


Рис. 94

$$\Delta U = \delta Q. \quad (1)$$

Чтобы газ остыпал, необходимо, чтобы он отдавал теплоту в окружающую среду. В этом случае количество теплоты в уравнении (1) будем считать отрицательным.

Теплоемкость идеального газа при изохорном процессе играет особую роль, что связано с отсутствием работы в этом процессе.

Действительно, теплоемкость<sup>2</sup> в этом процессе определяется формулой

$$C_V = \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (2)$$

Для идеального газа внутренняя энергия пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому

<sup>2</sup> Мы уже утверждали, а сейчас докажем, что теплоемкость является характеристикой процесса, в разных процессах она различна. Поэтому разные теплоемкости будем обозначать символом  $C$  с индексом, указывающим, какая величина остается неизменной. Такие обозначения являются общепринятыми.

эта теплоемкость в ходе процесса остается постоянной<sup>3</sup>. Кроме того, внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, поэтому для идеального газа изменение его внутренней энергии может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta U = C_V \Delta T. \quad (3)$$

Такая форма записи более удобна и универсальна, потому что значение  $C_V$  различно для различных газов. В частности, теплоемкость одного моля (молярная теплоемкость) одноатомного газа определяется формулой:

$$C_V^{(\mu)} = \frac{3}{2}R; \quad (4)$$

двуухатомного газа при комнатной температуре:

$$C_V^{(\mu)} = \frac{5}{2}R. \quad (5)$$

Особо подчеркнем, что формула (4) для изменения внутренней энергии справедлива для любых процессов, так как внутренняя энергия является функцией состояния и ее изменение не зависит от процесса.

Так как в модели идеального газа пренебрегают дистанционным взаимодействием молекул, то любая теплоемкость таких газов является аддитивной физической величиной<sup>4</sup>, то есть теплоемкость

<sup>3</sup> Для двух- и многоатомных молекул теплоемкость  $C_V$  может зависеть от температуры, эту проблему мы затронем позднее.

<sup>4</sup> Если учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул, то аддитивность теплоемкости (так же как и аддитивность внутренней энергии) нарушается. Например, это правило не выполняется для растворов.

смеси газов равна сумме теплоемкостей ее компонент. Также очевидно, что теплоемкость газа пропорциональна количеству вещества. Поэтому в общем случае теплоемкость молей одноатомного газа равна

$$C_V = \frac{3}{2} v R. \quad (6)$$

Формулы (4)–(5) показывают удобство использования именно молярных теплоемкостей, потому что последние зависят только от числа атомов в молекуле. Удельные теплоемкости (то есть теплоемкости единицы массы) различны для различных газов. Для расчета удельной теплоемкости можно воспользоваться формулой

$$(C_V)_{y\partial el.} = \frac{(C_V)_{mol.}}{M}, \quad (7)$$

где  $M$  – молярная масса газа. Как следует из этой формулы, удельная теплоемкость легких газов больше, чем тяжелых.

Суть изохорного процесса – изменение температуры (и давления, которое в данном случае пропорционально температуре) газа. Из уравнения (1) следует, что скорость изменения температуры пропорциональна мощности нагревателя. Действительно, из уравнения (1) следует, что

$$C_V \Delta T = \delta Q, \quad (8)$$

$$\text{или } \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{C_V} \frac{\delta Q}{\Delta t} = \frac{w}{C_V}, \quad (9)$$

где  $w = \frac{\delta Q}{\Delta t}$  – количество теплоты, передаваемое газу в единицу времени, то есть мощность нагревателя.

### Задание для самостоятельной работы

Пусть в описанной установке нагреватель выключен, при этом часть теплоты может передаваться в окружающую среду. Рассмотрите процесс остывания газа в этом случае (рис. 95).

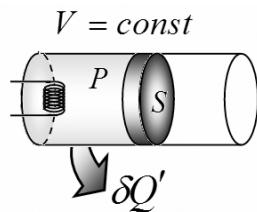


Рис. 95

## 7.2. Изобарный процесс – термодинамическое описание

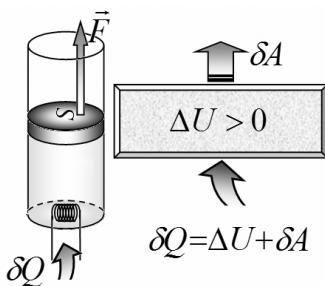


Рис. 96

Для реализации процесса, протекающего при постоянном давлении газа, проще всего расположить сосуд вертикально, тогда атмосферное давление и сила тяжести поршня обеспечат постоянство давления газа (разумеется, в квазистационарном равновесном процессе) (рис. 96).

В действительности процесс будет протекать несколько иначе. Для того чтобы поршень начал приподниматься, сила давления газа должна хотя бы немножко превысить силу тяжести и силу атмосферного давления. Если газу сообщить некоторое количество теплоты, то он начнет нагреваться, поэтому его давление возрастет, возрастет и сила давления на поршень, поэтому поршень начнет под-

ниматься. На основании второго закона Ньютона для поршня можно записать

$$ma = PS - F, \quad (1)$$

где  $F$  – постоянная суммарная внешняя сила, действующая на поршень. В рассматриваемой системе это сумма силы тяжести и силы атмосферного давления. Если считать движение поршня медленным и пренебречь его ускорением, то следует считать, что в любой момент времени давление газа постоянно и сила давления уравновешивает внешнюю силу  $F$ . Именно в этом приближении процесс можно считать изобарным, причем давление газа в нем определяется внешними силами, действующими на поршень

$$P_0 = \frac{F}{S}. \quad (2)$$

Пределы изменения объема газа (обозначим их  $V_1, V_2$ ) также определяются параметрами устройства: либо пределами возможного движения поршня, либо количеством сообщенной теплоты. Наконец, изменение температуры газа может быть найдено из уравнения состояния

$$P_0 V = vRT \Rightarrow T_{1,2} = \frac{P_0 V_{1,2}}{v R}. \quad (3)$$

На рис. 97 изображены графики изобарного процесса ( $1 \rightarrow 2$ ) на диаграммах ( $PV$ ) и ( $TV$ ).

Для наглядности на диаграмме ( $PV$ ) нанесено семейство изотерм (пунктирной стрелкой указано направление возрастания температур). Видно, что при увеличении объема газа его температура так-

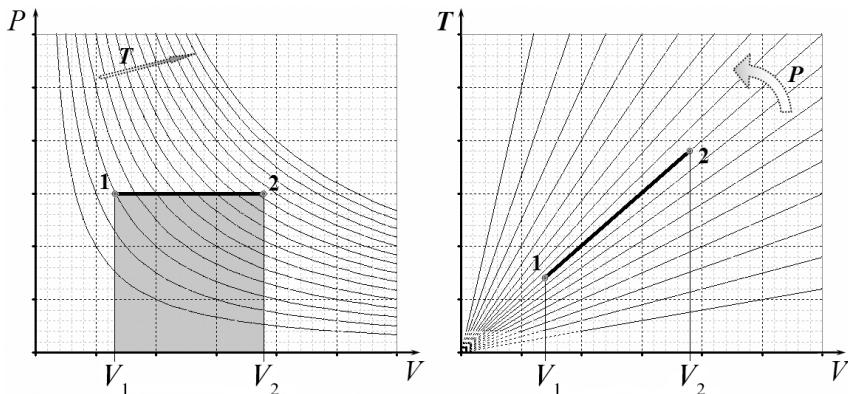


Рис. 97

же возрастает. На диаграмме ( $TV$ ) этот же процесс изображается прямой линией, проходящей через начало координат.

Таким образом, для расширения газа при постоянном давлении необходимо, чтобы его температура возрастила, следовательно, в этом процессе количество полученной теплоты расходуется как на совершение работы, так и на увеличение внутренней энергии.

Применим к этому процессу уравнение первого закона термодинамики

$$\delta Q = \Delta U + \delta A = C_V \Delta T + P_0 \Delta V. \quad (4)$$

В общем случае это уравнение справедливо для малого участка процесса. Но в данном случае его можно переписать и для всего процесса целиком.

Так как давление газа в данном процессе постоянно, то увеличении объема газа от  $V_1$  до  $V_2$  газ совершает работу

$$A = P_0(V_2 - V_1). \quad (5)$$

Эта работа численно равна площади под графиком процесса на диаграмме ( $PV$ ) (на рисунке она заштрихована).

Изменение внутренней энергии газа на этом участке равно

$$\begin{aligned}\Delta U &= C_V T_2 - C_V T_1 = \\ &= C_V \left( \frac{P_0 V_2}{v R} - \frac{P_0 V_1}{v R} \right) = C_V \frac{P_0}{v R} (V_2 - V_1).\end{aligned}\quad (6)$$

В частном случае одноатомного газа ( $C_V \frac{3}{2} v R$ ) эта величина оказывается равной

$$\Delta U = C_V \frac{P_0}{v R} (V_2 - V_1) = \frac{3}{2} P_0 (V_2 - V_1), \quad (7)$$

то есть в полтора раза больше работы, совершенной газом.

Найдем молярную теплоемкость газа при изобарном процессе  $C_p$ . Для этого воспользуемся уравнением (4)

$$C_p = \frac{\delta Q}{\Delta T} = C_V + P_0 \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (8)$$

Из уравнения состояния можно выразить<sup>5</sup>

$$P_0 V = RT \Rightarrow P_0 \Delta V = R \Delta T. \quad (9)$$

---

<sup>5</sup> Два существенных замечания по поводу данного преобразования. Во-первых, оно справедливо при постоянном давлении – при ином процессе необходимо учитывать и изменение давления. Во-вторых, мы положили количество вещества  $v = 1$  моль. Но для того, чтобы в записанном уравнении состояния не было проблем с размерностями физических величин, будем считать, что  $V$  есть объем одного моля газа (молярный объем) и он имеет размерность  $[V] = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ .

Подставляя это выражение в формулу (7), получим

$$C_p^{(\mu)} = C_V^{(\mu)} + R. \quad (10)$$

Полученное соотношение называется формулой Р. Майера. Оно показывает, что теплоемкость идеального газа при изобарном процессе постоянна. Понятно, что при изобарном процессе теплоемкость больше, чем при изохорном. Поэтому при изобарном процессе не только растет внутренняя энергия, но и совершается работа. Из формулы Р. Майера следует, что универсальная газовая постоянная может быть определена как *работа, совершаемая одним молем идеального газа при изобарном процессе при изменении температуры на 1 К.*

В частом случае для одноатомного газа молярная теплоемкость при постоянном давлении равна

$$C_p^{(\mu)} = C_V^{(\mu)} + R = \frac{5}{2}R. \quad (11)$$

А для двухатомного –  $C_p^{(\mu)} = C_V^{(\mu)} + R = \frac{7}{2}R.$

Обратите внимание, что различие между теплоемкостями при изохорном и изобарном процессах существенно, поэтому при использовании таблиц теплоемкостей обязательно обращайте внимание, какие именно теплоемкости ( $C_p$  или  $C_V$ ) приведены.

Так как при изобарном процессе теплоемкость постоянна, его скорость определяется мощностью поступающей теплоты  $w = \frac{\delta Q}{\Delta t}$ . Так, при посто-

янной мощности нагревателя скорость изменения температуры находится из уравнения

$$\delta Q = C_p \Delta T \Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{C_p} \frac{\delta Q}{\Delta t} = \frac{w}{C_p}. \quad (12)$$

Кинематическую скорость движения можно найти из уравнения состояния

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{v R}{P_0 S} \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{v R}{P_0 S C_p} w. \quad (13)$$

В заключение данного раздела отметим, что отношение работы к количеству полученной теплоты (можно назвать КПД изобарного процесса) является величиной постоянной:

$$\eta = \frac{\delta A}{\delta Q} = \frac{\delta Q - \Delta V}{\delta Q} = 1 - \frac{C_v}{C_p}. \quad (14)$$

Для одноатомного идеального газа эта величина равна

$$\eta = 1 - \frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{3}{5} = \frac{2}{5}, \quad (15)$$

для двухатомного –  $\eta = 1 - \frac{C_v}{C_p} = 1 - \frac{5}{7} = \frac{2}{7}$ . То есть при изобарном расширении менее 30% процентов сообщенной газу теплоты идет на совершение механической работы.

### Задание для самостоятельной работы.

Пусть в описанной установке нагреватель выключен, при этом часть теплоты может переда-

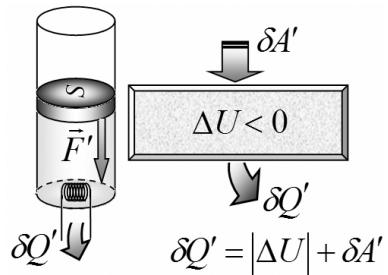


Рис. 98

ваться в окружающую среду. Рассмотрите процесс остывания газа в этом случае (рис. 98).

С изобарным процессом связан один интересный парадокс. Рассчитаем внутреннюю энергию воздуха, находящегося в комнате. Так как воздух, в основном, состоит из двухатомных газов (азот  $N_2$  и кислород  $O_2$ ), то его внутренняя энергия равна

$$U = \frac{5}{2} vRT. \quad (16)$$

Так как изменением объема комнаты при изменении температуры можно пренебречь, то из уравнения состояния следует, что  $vRT = PV$ , поэтому энергия газа в комнате оказывается равной

$$U = \frac{5}{2} PV. \quad (17)$$

т.е. пропорциональна давлению и не зависит от температуры! Разрешение парадокса элементарно: при изменении температуры и давления количество воздуха в комнате изменяется. Поэтому увеличение энергии, связанное с увеличением температуры, компенсируется ее уменьшением, связанным с уменьшением количества газа.

### 7.3. Изотермический процесс – термодинамическое описание

Для реализации процесса, близкого к изотермическому, необходимо газ привести в тепловой контакт с термостатом<sup>6</sup> (рис. 99). В такой ситуации

<sup>6</sup> Под термостатом следует понимать тело, находящееся при некоторой постоянной температуре  $T_0$ , причем это тело настолько велико, что оно может передавать и получать произвольное количество теплоты, не изменяя при этом своей температуры.

обычно полагают, что температура газа постоянная и равна температуре термостата.

Однако в этом предположении скрыто серьезное противоречие, о котором мы говорили при обсуждении процессов теплоизменения. Для того чтобы теплота могла передаваться от термостата к рассматриваемому газу, необходима разность температур термостата  $T_0$  и газа  $T$ . С хорошей точностью можно полагать, что количество теплоты, передаваемое газу в единицу времени, пропорционально разности температур термостата и окружающей среды:

$$w = \frac{\delta Q}{\Delta t} = \kappa(T_0 - T). \quad (1)$$

Из этого уравнения выразим температуру газа:

$$T = T_0 - \frac{w}{\kappa}. \quad (2)$$

Это выражение показывает, что для того, чтобы температуру газа можно было считать постоянной и равной температуре термостата, необходимо обеспечить хороший тепловой контакт между газом и термостатом, т.е. до предела увеличить коэффициент теплопроводности  $\kappa$ . Только в этом случае процесс можно считать изотермическим. Будем считать, что это условие выполнено.

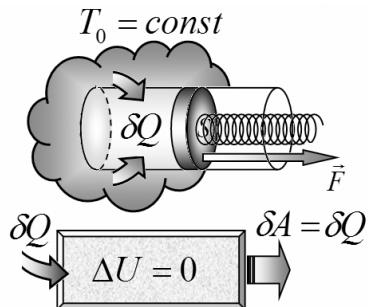


Рис. 99

Для расширения газа сила его давления на поршень должна превышать внешнюю силу, действующую на поршень. В данном случае нам нет необходимости предполагать равномерность движения поршня, так как давление газа может изменяться. Поэтому будем считать, что давление газа полностью определяется его температурой (постоянной!) и занимаемым объемом, а не внешними силами. В принципе, можно даже рассматривать процесс расширения и без внешних сил: в этом случае работа газа полностью пойдет на увеличение кинетической энергии поршня.

Конечно, динамика процесса, т.е. его развитие во времени определяются внешними условиями. Однако его термодинамические характеристики остаются неизменными, к расчету которых мы и переходим. В очередной раз используем уравнение первого закона термодинамики

$$\delta Q = \Delta U + P\Delta V. \quad (3)$$

В общем случае внутренняя энергия вещества зависит от температуры и объема, поэтому в этом процессе энергия газа может изменяться. Но сейчас мы рассматриваем процессы идеального газа. Его же внутренняя энергия зависит только от температуры. Поэтому при изотермическом процессе внутренняя энергия газа не изменяется  $\Delta U = 0$ . Следовательно, в этом процессе вся энергия, поступившая в виде теплоты, идет на совершение механической работы:

$$\delta Q = P\Delta V. \quad (4)$$

Так как мы считаем, что давление газа полностью определяется его параметрами, то эта работа будет одинаковой для любых внешних устройств.

Для расчета работы газа выразим из уравнения состояния зависимость давления газа от его объема

$$P = \frac{vRT}{V} \quad (5)$$

и построим ее график, который представляет давно знакомую гиперболу. Работа, совершенная газом при увеличении объема от  $V_1$  до  $V_2$ , численно равна площади под графиком зависимости  $P(V)$  (рис. 100).

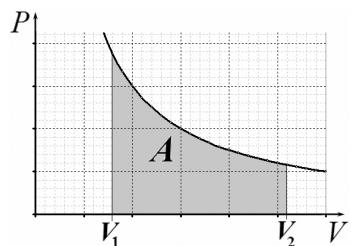


Рис. 100

Вычисление этой площади требует применения простейшего интегрирования и приводит к результату

$$A = vRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6)$$

Очевидно, что чем выше температура газа, тем больше совершенная им работа.

Интересной особенностью изотермического процесса является его теплоемкость. В процессе расширения газ получает теплоту  $\delta Q > 0$ , а его температура остается неизменной  $\Delta T = 0$ . Согласно определению теплоемкости  $C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$ , при изотермическом расширении она равна плюс бесконечности  $C \rightarrow +\infty$ , а при изотермическом сжатии  $\delta Q < 0$ , по-

этому теплоемкость стремится к минус бесконечности  $C \rightarrow -\infty$ .

Динамику процесса изотермического расширения даже идеального газа описать достаточно сложно. Кроме того, она зависит от характера процесса передачи тепла от термостата к газу и внешних действующих сил. Более того, для описания этой динамики необходимо учитывать отличие температуры газа от температуры термостата и ее зависимость от времени и других условий. Согласитесь, рассматривать «изотермический процесс», в котором температура зависит от времени, не слишком логично. Для любопытных несложно выписать уравнения, решение которых дает зависимости объема, давления и температуры от времени:

– первый закон термодинамики

$$\kappa(T_0 - T)\Delta t = P\Delta V + C_V\Delta T;$$

– второй закон Ньютона для поршня  $ma = PS - F_{\text{вн.}}$ ;

– уравнение состояния газа  $PV = \nu RT$ .

Эта система состоит из трех уравнений и содержит три неизвестные величины ( $P, V, T$ ), поэтому может быть решена.

Подводя итог проведенному рассмотрению изотермического процесса, отметим, что этот процесс есть идеализация, трудно реализуемая на практике.

### Задание для самостоятельной работы.

Рассмотрите процесс изотермического сжатия идеального газа. Постарайтесь придумать устройство, в котором он (или близкий к нему) реализуется. Используйте приведенную схему процесса (рис. 101).

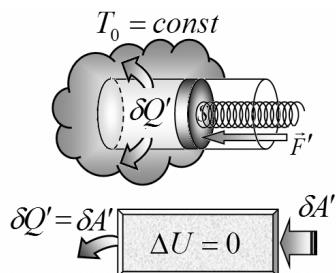


Рис. 101

## 7.4. Адиабатный процесс – термодинамическое описание

В изохорном процессе  $\delta A = 0$ ; в изотермическом процессе  $\Delta U = 0$  – наш перечень процессов будет неполным, если мы не рассмотрим процесс, в котором  $\delta Q = 0$ . Такие процессы действительно возможны и, более того, встречаются в природе<sup>7</sup> и используются в технике достаточно часто.

Это процесс без теплообмена, он также называется *адиабатным процессом*. Такой процесс будет проходить, если рассматриваемая система теплоизолирована. Также процессы можно считать адиабатными, если они протекают достаточно быстро – так, что за время расширения можно было пренебречь теплообменом с окружающей средой. Правда, при этом по-прежнему должны выполняться условия квазистационарности (рис. 102).

Для реализации процесса адиабатного расширения возьмем наш многострадальный сосуд с газом. Теплоизолируем сосуд и дадим возможность газу расширяться. Для расширения газа необходимо, чтобы сила давления газа на поршень превыси-

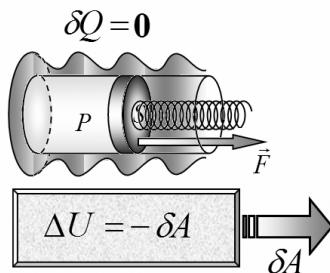


Рис. 102

<sup>7</sup> Таким процессом можно считать подъем теплого воздуха с поверхности Земли, который приводит к образованию облаков.

ла суммарную внешнюю силу. Как и в случае изотермического процесса, нам несущественно, как изменяется внешняя сила, важно только, чтобы силы давления газа было достаточно, чтобы преодолеть внешние силы.

Если газ расширяется, то он совершаеет работу по перемещению поршня, следовательно, его внутренняя энергия уменьшается. Можно сказать, что газ совершает работу за счет своей внутренней энергии. В соответствии с первым законом термодинамики, уменьшение энергии газа равно совершенной работе

$$\Delta U = -\delta A. \quad (1)$$

В этом процессе при увеличении объема температура газа уменьшается (ведь газ совершает работу за счет своей энергии). Давление газа уменьшается по двум причинам: увеличения объема и уменьшения температуры. Переведем эти качественные рассуждения на сухой язык математических формул. Как всегда, основой наших расчетов служит уравнение первого закона термодинамики (1), которое можно переписать в виде

$$C_V \Delta T = P \Delta V. \quad (2)$$

Это уравнение содержит три переменные величины, поэтому его решить невозможно. Нам поможет постоянная «палочка-выручалочка» – уравнение состояния газа

$$PV = vRT, \quad (3)$$

с помощью которого можно избавиться от одной из переменных, проще всего исключить из данной си-

стемы уравнений давление. Тогда в уравнении (2) останутся только две переменные величины

$$C_V \Delta T = -\frac{v R T}{V} \Delta V \Rightarrow \frac{\Delta T}{T} = -\frac{R}{C_V^{(\mu)}} \frac{\Delta V}{V}. \quad (4)$$

Полученное уравнение показывает, что относительное изменение температуры в данном процессе пропорционально (с противоположным знаком) относительному изменению объема.

Не вдаваясь в математические детали, сразу запишем уравнение адиабатного процесса, которое следует из уравнения (4):

$$TV^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}} = \text{const.} \quad (5)$$

С такой записью уравнений процессов мы уже встречались. Здесь, как и ранее, константа определяется начальными условиями.

Для любознательных докажем, что функция (5) удовлетворяет уравнению (4). Для этого дадим небольшое приращение объема  $\Delta V$  и найдем соответствующее изменение температуры, используя общую формулу (5):

$$\begin{aligned} & (T + \Delta T) \cdot (V + \Delta V)^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}} = TV^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}} \Rightarrow \\ & \Rightarrow TV^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}} \left( 1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V}{V} \right)^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}} = TV^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}} \\ & \left( 1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \left( 1 + \frac{R}{C_V^{(\mu)}} \frac{\Delta V}{V} \right) = 1 \Rightarrow 1 + \frac{\Delta T}{T} - \frac{R}{C_V^{(\mu)}} \frac{\Delta V}{V} = 1. \end{aligned}$$

Из последнего равенства следует уравнение (4). При выводе мы полагали относительные изменения очень малыми и воспользовались приближенной формулой  $(1 + \xi) \approx 1 + \alpha \xi$ . На последнем шаге пренебрегли произведением малых величин.

Используя уравнение состояния ( $T = \frac{PV}{vR}$ ), уравнение адиабатного процесса можно записать в переменных ( $P, V$ ):

$$PV^{\frac{R}{C_V^{(\mu)}}+1} = \text{const.} \quad (6)$$

Показатель степени преобразуется к виду (с использованием формулы Р. Майера)

$$\frac{R}{C_V^{(\mu)}} + 1 = \frac{R + C_V^{(\mu)}}{C_V^{(\mu)}} = \frac{C_P^{(\mu)}}{C_V^{(\mu)}} = \gamma. \quad (7)$$

Эта величина, равная отношению теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме, является важной характеристикой газов. Например, именно она входит в формулу для скорости звука<sup>8</sup>. В модели идеального газа она определяется числом степеней свободы молекул. Для одноатомного газа показатель адиабаты ра-

вен  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} \approx 1,7$ , а для двухатомного газа

$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4$ . Эта характеристика несложно

измеряется экспериментально. Так, для воздуха при комнатных условиях экспериментальное значение весьма близко к 1,4.

---

<sup>8</sup> Это и неудивительно: так как процесс распространения звука (сжатий и разряжений воздуха) является очень быстрым, его можно считать адиабатным.

Используя обозначение показателя адиабаты, уравнения адиабатного процесса запишем в традиционном виде

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (8)$$

При адиабатном расширении давление газа падает с увеличением объема быстрее, чем при изотермическом процессе, так как к уменьшению давления приводит и уменьшение температуры газа. Следовательно, графики адиабатного процесса (т.е. адиабаты) идут круче изотерм.

На рис. 103 показано несколько таких кривых для двухатомного газа ( $\gamma = 1,4$ ) при различных начальных условиях. Для сравнения также приведены графики изотермических процессов при тех же начальных условиях.

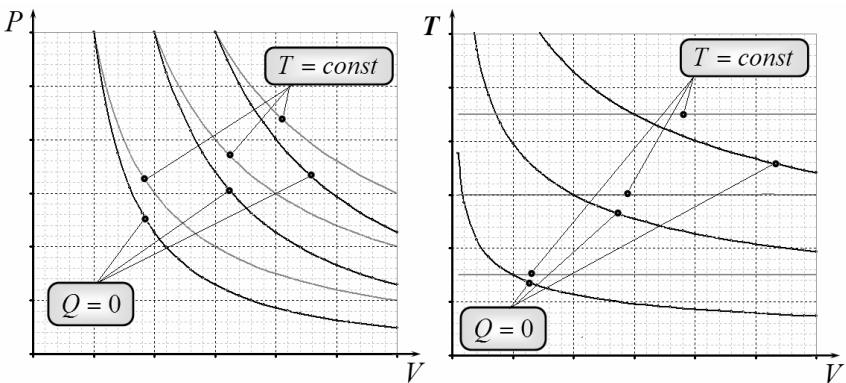


Рис. 103

Рассчитаем работу, совершающую газом при адиабатном расширении (рис. 104). Используя уравнение адиабатного процесса, несложно найти площадь под графиком зависимости  $P(V)$ . В этом

случае она оказывается равной

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \\ = \frac{v R T_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (9)$$

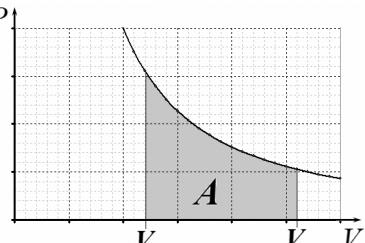


Рис. 104

Но это выражение можно получить, найдя изменение внутренней энергии газа

$$A = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) = \\ = C_V T_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = C_V T_1 \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right). \quad (10)$$

Если выразить молярную теплоемкость при постоянном объеме через показатель адиабаты

$$\gamma = \frac{C_V^{(\mu)} + R}{C_V^{(\mu)}} \Rightarrow C_V^{(\mu)} = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad (11)$$

то формула (10) переходит в формулу (9).

Кстати, и внутренняя энергия идеального газа также может быть выражена через показатель адиабаты

$$U = v C_V^{(\mu)} T = \frac{v R T}{\gamma - 1}. \quad (12)$$

В заключение рассмотрения адиабатного процесса укажем, что его можно определить как процесс с нулевой теплоемкостью. Действительно, в этом процессе  $\delta Q = 0$ , а температура изменяется, поэтому теплоемкость и равна нулю.

## 7.5. Произвольные процессы – термодинамическое описание

Рассмотрим еще один процесс, в котором изменяются все три параметра газа. Пусть в сосуде под поршнем находится один моль одноатомного газа (рис. 105). Поршень соединен пружиной жесткостью  $k$  с дном сосуда. Длина пружины в недеформированном состоянии пренебрежимо мала. Также будем пренебрегать внешними силами, действующими на поршень. Если газу сообщить некоторое количество теплоты, то он начнет расширяться. Наша задача – проанализировать с точки зрения термодинамики процесс расширения в данном случае.

Прежде всего, отметим, что в данном случае уравнение процесса задается самой конструкцией установки, а именно: сила давления газа в любой момент равна силе упругости пружины<sup>9</sup>. Таким образом, можно считать, что давление газа пропорционально его объему, причем коэффициент пропорциональности выражается через жесткость пружины и площадь поперечного сечения сосуда  $S$ :

$$P = \frac{kx}{S} = \frac{k}{S^2} V = \alpha V. \quad (1)$$

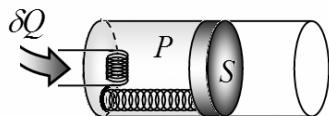


Рис. 105

<sup>9</sup> Строго говоря, должна немного ее превышать, но если процесс расширения идет медленно, то этой небольшой разницей сил можно пренебречь. Аналогично мы поступили при описании изобарного процесса.

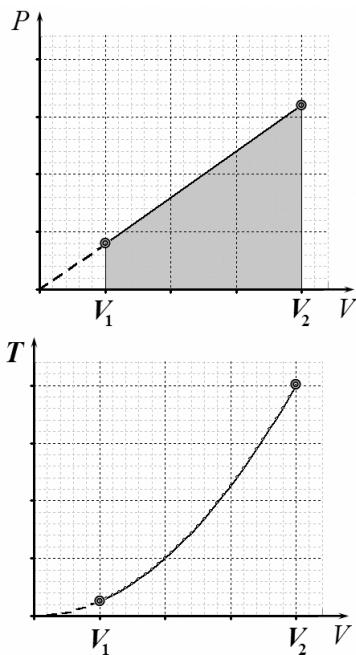


Рис. 106

на графике ( $P, V$ ):

$$A = \frac{\alpha V_1 + \alpha V_2}{2} (V_2 - V_1) = \frac{\alpha V_2^2}{2} - \frac{\alpha V_1^2}{2}. \quad (3)$$

Если в эту формулу подставить значение коэффициента  $\alpha = \frac{k}{S^2}$ , то получим очевидный результат

$$A = \frac{\alpha V_2^2}{2} - \frac{\alpha V_1^2}{2} = \frac{kx_2^2}{2} - \frac{kx_1^2}{2}, \quad (4)$$

---

<sup>10</sup> С таким уравнением мы тоже уже встречались. Напомним, здесь  $V$  – молярный объем.

Используя уравнения состояния<sup>10</sup>  $PV = RT$ , найдем зависимость температуры от объема:

$$T = \frac{PV}{R} = \frac{\alpha}{R} V^2. \quad (2)$$

График этого процесса в координатах ( $P, V$ ) является прямой линией, а в координатах ( $T, V$ ) – параболой (рис. 106).

Так как зависимость давления от объема линейна, то совсем просто подсчитать работу, совершенную газом при увеличении его объема от  $V_1$  до  $V_2$ , как площадь трапеции

т.е. совершенная работа равна изменению потенциальной энергии пружины. Эту же работу можно выразить и через изменение температуры газа (используя формулу (2)):

$$A = \frac{\alpha V_2^2}{2} - \frac{\alpha V_1^2}{2} = \frac{R}{2} (T_2 - T_1). \quad (5)$$

Найдем теперь изменение энергии газа при его расширении:

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (\alpha V_2^2 - \alpha V_1^2). \quad (6)$$

Оказывается, что совершенная работа и изменение энергии пропорциональны друг другу. Поэтому количество теплоты, переданное газу, определяется простой формулой

$$Q = A + \Delta U = 2R(T_2 - T_1). \quad (7)$$

Обратите внимание, что изменение внутренней энергии в 3 раза больше совершенной работы. Если перед вами стоит задача «превратить тепло в работу», то данный процесс очень невыгоден, так как только четверть сообщенной посредством теплопередачи энергии переходит в механическую энергию (энергию пружины). 75% «теплового налога» – немаленькая плата!

Так как количество преданной теплоты пропорционально изменению температуры, то теплоемкость в данном процессе постоянна и равна

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T_2} = 2R. \quad (8)$$

Мы рассмотрели с термодинамической точки зрения уже 5 процессов. Оказалось, что во всех этих процессах теплоемкость газа остается посто-

янной<sup>11</sup>, но для каждого процесса своя. Сейчас попытаемся подойти к этим процессам с единой точки зрения.

Для этого рассмотрим процесс расширения газа на малую величину  $\Delta V$ , при котором давление изменяется также на малую величину  $\Delta P$ . Обозначим начальные значения объема и давления газа  $V_0$ ,  $P_0$ , соответственно. На малом участке зависимости давления от объема можно считать линейной (рис. 107) и выражющейся формулой

$$P = P_0 + \alpha(V - V_0), \quad (9)$$

где коэффициент наклона равен  $\alpha = \frac{\Delta P}{\Delta V}$ .

Найдем теплоемкость газа в этом процессе. Опять для сокращения формул будем считать, что расширяется один моль одноатомного газа. Из уравнения первого закона термодинамики для идеального газа

$$\delta Q = C_V \Delta T + P \Delta V \quad (10)$$

следует общая формула для расчета теплоемкости

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T} = C_V + P \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (11)$$

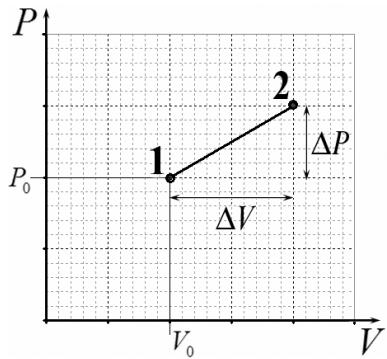


Рис. 107

---

<sup>11</sup> Бесконечную теплоемкость в изотермическом процессе также можно считать постоянной.

Рассчитать теплоемкость «в общем случае» по этой формуле нельзя, так как изменение температуры при заданном изменении объема зависит от протекающего процесса.

Мы опять сталкиваемся с уже привычной проблемой: в уравнении присутствуют три переменные величины (объем, температура, давление), связанные между собой уравнением состояния. Поэтому для вычислений необходимо избавиться от одной из этих величин. В данном случае наиболее простой путь – выразить давление и изменение температуры как функции объема. Для этого необходимо использовать уравнение состояния и уравнение процесса. Проделаем этот путь. Из уравнения состояния

$$PV = RT \quad (12)$$

выражаем изменение температуры газа (при изменении как объема, так и давления)

$$\Delta T = \frac{(P + \Delta P)(V + \Delta V)}{R} - \frac{PV}{R} = \frac{P\Delta V + V\Delta P}{R}, \quad (13)$$

при выводе пренебрегаем произведением малых величин  $\Delta P \cdot \Delta V$ .

Далее находим отношение изменения температуры к изменению объема

$$\frac{\Delta T}{\Delta V} = \frac{1}{R} \left( P + V \frac{\Delta P}{\Delta V} \right). \quad (14)$$

Если уравнение процесса задано в виде зависимости давления от объема, то полученное отношение является функцией только объема. Подставляя его в формулу (11) для теплоемкости, получим

формулу, позволяющую по известному уравнению процесса  $P(V)$  рассчитать молярную теплоемкость газа в данном процессе (в общем случае, как функцию объема):

$$C = C_V + P \frac{\Delta V}{\Delta T} = C_V + R \frac{P}{P + V \frac{\Delta P}{\Delta V}}. \quad (15)$$

Для рассматриваемого нами процесса, описываемого формулой (9), молярная теплоемкость оказывается равной

$$C = C_V + R \frac{P}{P + V \frac{\Delta P}{\Delta V}} = \frac{3}{2} R + R \frac{P_0 + \alpha(V - V_0)}{P_0 + \alpha(V - V_0) + \alpha V}. \quad (16)$$

В точке<sup>12</sup>  $V = V_0$  получаем следующее выражение:

$$C = \frac{3}{2} R + R \frac{P_0}{P_0 + \alpha V_0} = \frac{R}{2} \frac{5P_0 + 3\alpha V_0}{P_0 + \alpha V_0}. \quad (17)$$

Так как полученное значение теплоемкости зависит не только от коэффициента наклона, но и от параметров  $V_0$ ,  $P_0$ , то, в общем случае, в линейном процессе (9) теплоемкость не остается постоянной<sup>13</sup>.

Проанализируем формулу (17) для некоторых частных случаев (рис. 108).

**1. Если коэффициент наклона стремится к бесконечности (отрезок процесса на графике вертикален)**

---

<sup>12</sup> Выражение «теплоемкость в точке» столь же физически бессмысленно, как и «скорость в точке», но к использованию понятия мгновенной скорости уже привыкли!

<sup>13</sup> Не забывайте: мы рассмотрели только очень малый участок этого процесса.

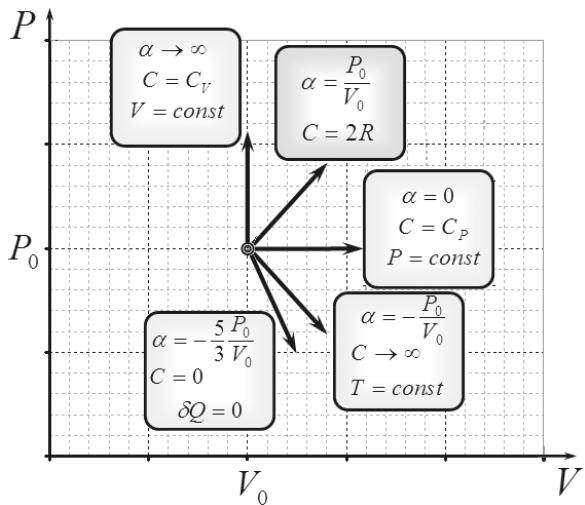


Рис. 108

$\alpha \rightarrow \infty$ , то из формулы следует, что  $C = \frac{3}{2}R = C_V$ , что соответствует изохорному процессу.

2. Для изобарного процесса отрезок следует расположить горизонтально, т.е. положить  $\alpha = 0$ . В этом случае из формулы (17) получаем  $C = \frac{5}{2}R = C_P$ , что и соответствует изобарному процессу.

3. Из формулы (17) следует, что при  $\alpha = -\frac{P_0}{V_0}$  теплоемкость стремится к бесконечности  $C \rightarrow \infty$ . В этом нет ничего удивительного, потому что при этом значении коэффициента наклона рассматриваемый отрезок близок<sup>14</sup> к изотерме, т.е. на рассматриваемом малом участке процесс является изотермическим.

<sup>14</sup> Точнее – является касательным к изотерме.

Доказать данное утверждение несложно. Запишем строгое уравнение изотермического процесса

$$(P_0 + \Delta P)(V_0 + \Delta V) = P_0 V_0, \quad (18)$$

раскроем скобки и, пренебрегая произведением  $\Delta P \cdot \Delta V$ , получим выражение для коэффициента наклона

$$P_0 \Delta V + V_0 \Delta P = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{\Delta P}{\Delta V} = -\frac{P_0}{V_0}, \quad (19)$$

при котором формула (17) дает бесконечное значение теплоемкости.

4. Из формулы (17) следует, что при  $\alpha = -\frac{5}{3} \frac{P_0}{V_0}$  теплоемкость обращается в нуль  $C = 0$ . Нетрудно догадаться, что в этом случае рассматриваемый участок процесса близок к адиабате. Доказательство ненамного сложнее:

– записываем уравнение адиабатного процесса

$$(P_0 + \Delta P)(V_0 + \Delta V)^\gamma = P_0 V_0^\gamma ;$$

– проводим несложные преобразования

$$P_0 V_0^\gamma \left( 1 + \frac{\Delta P}{P_0} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)^\gamma = P_0 V_0^\gamma \Rightarrow \left( 1 + \frac{\Delta P}{P_0} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)^\gamma = 1;$$

– раскрываем скобки с использованием приближенных формул

$$\left( 1 + \frac{\Delta P}{P_0} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)^\gamma = 1 \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} + \gamma \frac{\Delta V}{V_0} = 0;$$

– находим коэффициент наклона адиабаты

$$\alpha = \frac{\Delta P}{\Delta V} = -\gamma \frac{P_0}{V_0} = -\frac{5}{3} \frac{P_0}{V_0},$$

который совпадает с найденным из формулы (17).

5. Наконец, в общей формуле (9) несложно найти и процесс расширения газа (1), с изучения которого мы начали данный раздел. Чтобы давление было пропорционально объему, необходимо положить  $\alpha = \frac{P_0}{V_0}$ . Тогда из формулы (17) следует найденное ранее значение теплоемкости  $C = 2R$ .

Формулу для теплоемкости (17) линейного процесса можно переписать в виде

$$\frac{C}{R} = \frac{1}{2} \frac{5 + 3\alpha \frac{V_0}{P_0}}{1 + \alpha \frac{V_0}{P_0}}. \quad (20)$$

В такой записи видно, что молярную теплоемкость можно измерять в единицах  $R$  и она зависит только от такой комбинации параметров задачи, как  $\alpha \frac{V_0}{P_0}$ . Поэтому представляется интересная возможность построить один-единственный график (включающий все исходные данные задачи),

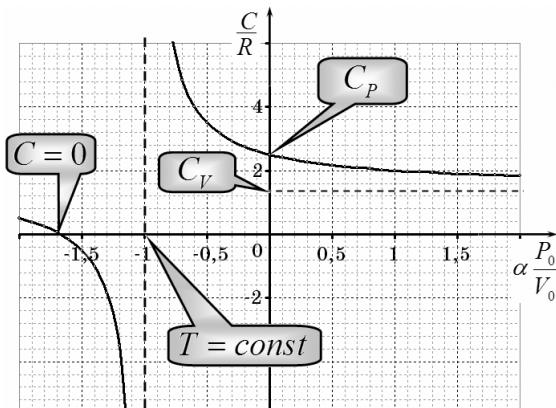


Рис. 109

на котором можно указать все рассмотренные частные случаи (рис. 109).

### **Задание для самостоятельной работы.**

Постройте график, аналогичный рис. 109 для двухатомного газа.

Все рассмотренные нами процессы обладают одной общей чертой: в этих процессах теплоемкость постоянна<sup>15</sup>. Найдем уравнение всех процессов, обладающих этим свойством. Для этого внимательного посмотрим на общую формулу для теплоемкости идеального газа (15) и перепишем ее в удобном виде:

$$C = C_V + P \frac{\Delta V}{\Delta T} = C_V + R \frac{P}{P + V \frac{\Delta P}{\Delta V}} = C_V + \frac{R}{1 + \frac{V}{P} \frac{\Delta P}{\Delta V}}. \quad (21)$$

Из этой записи видно, что теплоемкость не будет зависеть от объема (т.е. будет постоянной в ходе процесса), если выполняется условие

$$\frac{V}{P} \frac{\Delta P}{\Delta V} = \beta = \text{const}. \quad (22)$$

Это уравнение определяет процессы с постоянной теплоемкостью.

### **Задание для самостоятельной работы**

Покажите, что уравнению (22) удовлетворяют процессы, описываемые функцией

$$PV^{-\beta} = \text{const.}$$

Выразите теплоемкость в этом процессе как функцию параметра  $\beta$ .

Чтобы не сложилось впечатления, что все газовые процессы проходят при постоянной теплоемкости, рассмотрим в заключение один простой

---

<sup>15</sup> Такие процессы называют **политропическими**.

пример, когда теплоемкость изменяется в ходе самого процесса.

Мы уже рассматривали процесс, когда давление газа линейно уменьшается при увеличении объема (§ 3). Найдем теплоемкость газа в этом процессе. По-прежнему будем считать, что газ является однодиатомным, а его количество равно одному молю.

Простейшее уравнение, описывающее такой процесс, имеет вид

$$\frac{P}{P_0} + \frac{V}{V_0} = 1. \quad (23)$$

Здесь параметры  $P_0$ ,  $V_0$  имеют смысл длин отрезков, отсекаемых прямой на осях координат<sup>16</sup> (рис. 110). Понятно, что газ не достигает этих значений давления и объема, поэтому их следует рассматривать как удобные, но формальные параметры.

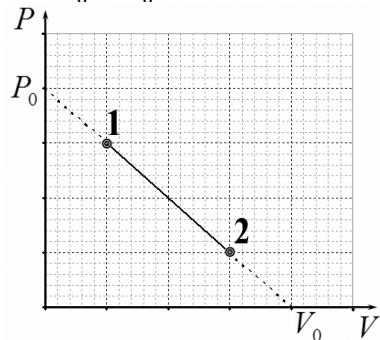


Рис. 110

В явном виде зависимость давления от объема имеет вид

$$P = P_0 \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right). \quad (24)$$

Из этой формулы также следует, что малые изменения давления и объема связаны соотношением

$$\frac{\Delta P}{\Delta V} = -\frac{P_0}{V_0}. \quad (25)$$

---

<sup>16</sup> Поэтому такая запись уравнения прямой называется *уравнением «в отрезках»*.

Для расчета зависимости теплоемкости газа от его объема воспользуемся общей формулой (15). Подстановка уравнения процесса (24) в эту формулу приводит к следующему выражению:

$$C = C_V + R \frac{P}{P + V \frac{\Delta P}{\Delta V}} = \\ = \frac{3}{2} R + R \frac{P_0 \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)}{P_0 \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right) + V \left( -\frac{P_0}{V_0} \right)} = \frac{R}{2} \frac{5 - 8 \frac{V}{V_0}}{1 - 2 \frac{V}{V_0}}. \quad (26)$$

График этой функции показан на рисунке 111.

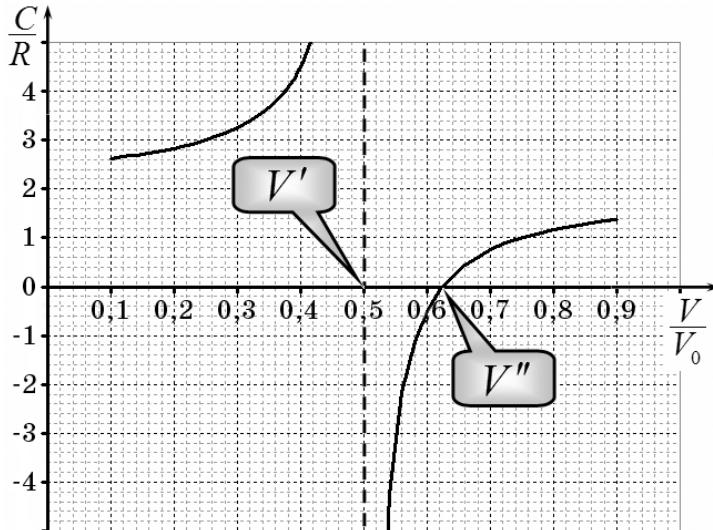


Рис. 111

На нем легко узнать «знакомые точки». При  $V = V' = \frac{1}{2} V_0$  теплоемкость устремляется к бесконеч-

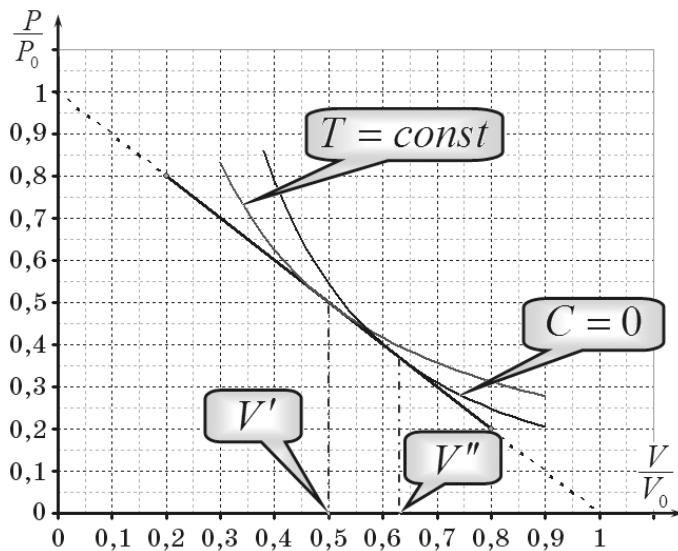


Рис. 112

ности, а при  $V = V'' = \frac{5}{8}V_0$  – становится равной нулю.

Можно догадаться, что в первой из этих точек прямая процесса является касательной к изотерме, а во второй прямая является касательной к адиабате. Рис. 112, где представлены графики процесса, а также изотерма и адиабата, для которых прямая является касательной, подтверждают это предположение.

### Красивое, но необязательное дополнение про собственную систему единиц

Чем дальше мы углубляемся в изучение физики, тем более громоздкими становятся формулы, тем больше в них появляется различных параметров.

тров, тем сложнее их анализировать, тем больше частных случаев приходится рассматривать.

Оказывается, что во многих случаях формулы и их анализ можно существенно сократить.

Полученные нами формулы (20), (23), (26) подсказывают нужный путь такого упрощения: необходимо переходить к относительным безразмерным величинам. Равносильно можно говорить о введении собственных единиц измерения<sup>17</sup>.

Рассмотрим такие преобразования переменных в уравнении состояния идеального газа

$$PV = vRT. \quad (1)$$

Пусть в некотором состоянии (его можно выбрать произвольно, но лучше «привязать» к какой-нибудь характерной точке, например, начальной) параметры газа равны ( $P_0, V_0, T_0$ ). Естественно, из трех параметров для заданного количества газа независимыми являются только два, и они также связаны уравнением состояния

$$P_0V_0 = vRT_0. \quad (2)$$

Выберем в качестве единиц измерения давления, объема и температуры значения ( $P_0, V_0, T_0$ ). Поэтому из введенных единиц две (например, ( $P_0, V_0$ )) являются «основными», а третья (в нашем примере  $T_0$ ) является производной. Можно определить и по-другому, подобно тому, как долгое вре-

<sup>17</sup> Было же время, когда каждый город, каждая деревня, чуть ли не каждый мастер имели свою единицу измерения. Помните – «измерять на свой аршин». А чем лучше всякие футы, фунты, пуды, баррели ..? Важно только потом уметь вернуться к общепринятым единицам!

мя основными единицами в системе СИ являлись метр и секунда, а в 1982 году фактически основной единицей стала скорость света (секунда сохранила статус основной), а метр перешел в разряд производных.

Вернемся к уравнению состояния и введем относительные величины

$$p = \frac{P}{P_0}, v = \frac{V}{V_0}, \tau = \frac{T}{T_0}, \quad (3)$$

показывающие, во сколько раз изменились давление, объем и температура. Равносильно можно эти величины считать давлением, объемом, температурой, измеренными во введенной системе единиц. Выразим из формул (3) давление, объем и температуру, измеренные в обычных единицах ( $P = pP_0$ ,  $V = vV_0$ ,  $T = \tau T_0$ ), и подставим в уравнение состояния

$$(pP_0)(vV_0) = vR(\tau T_0). \quad (4)$$

Теперь разделим это уравнение на соотношение (2), связывающее наши единицы измерения, в результате получим уравнение состояния идеального газа в нашей собственной системе единиц

$$pv = \tau. \quad (5)$$

Это уравнение ничем не хуже уравнения Менделеева–Клапейрона, только намного короче. Соответственно, и уравнения процессов заметно укорачиваются. Например, газ из состояния ( $P_0$ ,  $V_0$ ,  $T_0$ ) совершает изотермический процесс. Тогда во введенной системе единиц уравнение имеет вид

$$pv = 1. \quad (6)$$

При тех же начальных условиях уравнение изохорного процесса восхищает своей простотой

$$p = \tau. \quad (7)$$

Вас удивляет, что давление равно объему? Вы не знаете, сколько в паскале метров кубических? Во-первых, давление тоже измеряют в миллиметрах (ртутного столба). Во-вторых, все наши единицы безразмерные! Уравнение (7) надо прочитать так: «Во сколько раз увеличилась температура, во столько раз увеличилось давление».

Рассмотренный нами процесс (23) описывается уравнением «для второго класса»  $p + v = 1$ . При такой записи нам нет необходимости во всех формулах переписывать бесконечные ( $P_0, V_0, T_0$ ).

А если нам необходимо подсчитать работу, совершенную газом? Единица работы является производной, поэтому в нашей системе единиц она выражается через наши «основные» единицы. Перепишем выражение для работы с использованием относительных величин (3)

$$A = P\Delta V = pP_0V_0\Delta v. \quad (8)$$

Из этого соотношения видно, что единицей работы в нашей системе является величина  $A_0 = P_0V_0$ . Тогда выражение для работы в нашей системе единиц имеет вид

$$a = p\Delta v, \quad (9)$$

где  $a = \frac{A}{P_0V_0}$ .

Перепишем, наконец, уравнение первого закона термодинамики для идеального газа

$$C\Delta T = C_v\Delta T + P\Delta V \quad (10)$$

в нашей системе единиц, определенных формулами (3):

$$vC^{(\mu)}T_0\Delta\tau = \frac{3}{2}vRT_0\Delta\tau + P_0V_0p\Delta v. \quad (11)$$

Здесь теплоемкость выражена через молярную теплоемкость и число молей. Для определенности газ считаем одноатомным (при необходимости можно поставить другой коэффициент в выражении для внутренней энергии). После сокращения на  $P_0V_0$  (с учетом связи (2)), получаем

$$c\Delta\tau = \frac{3}{2}\Delta\tau + p\Delta v, \quad (12)$$

где обозначено  $c = \frac{C^{(\mu)}}{R}$ . Из этих формул видно, что в нашей системе единиц универсальная газовая постоянная  $R$  является единицей измерения молярной теплоемкости (и по размерности подходит!).

Таким образом, мы показали, как можно упростить себе жизнь при проведении математических выкладок.

Отметим, что все графики, приведенные в этом разделе, честно построены в рассмотренных относительных единицах. Только для непосвященных пришлось подписывать оси и указывать характерные точки в традиционных единицах.

## 7.6. Теплоемкость многоатомного газа<sup>18</sup>

Мы неоднократно упоминали, что для многоатомных молекул теплоемкость идеального газа  $C_V$  в изохорном процессе может зависеть от температуры. Настало время немного прояснить эту проблему. В начале XX века это действительно было серьезной проблемой, которая не укладывалась в стройную систему классической физики.

Трудности начались уже с необъяснимым значением молярной теплоемкости двухатомных газов. Казалось, твердо установленная теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы отказывалась «работать» в этом случае. Двухатомная молекула имеет 6 степеней свободы: три поступательные, две вращательные и одну колебательную. На каждую степень свободы в состоянии термодинамического равновесия должна в среднем приходиться энергия  $\frac{1}{2}kT$  – поэтому средняя кинетическая энергия двухатомной молекулы равна  $6 \cdot \frac{1}{2}kT = 3kT$  ( $k$  – постоянная Больцмана). Кроме того, колебания молекулы возможны только при наличии силы взаимодействия между атомами и, следовательно, при наличии потенциальной энергии их взаимодействия.

Покажем, что при колебательном движении средняя потенциальная энергия равна средней

---

<sup>18</sup> Очень сложный, но очень интересный раздел!

кинетической. Представим простейшую колебательную систему – массивный шарик на пружине (рис. 113). Пусть максимальная скорость шарика равна  $v_{\max}$ , тогда при колебаниях его кинетическая энергия изменяется в пределах от  $\frac{mv_{\max}^2}{2}$  до нуля (можно считать, что среднее значение равно  $\frac{mv_{\max}^2}{4}$ ). Максимальная деформация пружины находится из закона сохранения энергии  $\frac{mv_{\max}^2}{2} = \frac{kx_{\max}^2}{2}$ . Потенциальная энергия деформации пружины изменяется от нуля до  $\frac{kx_{\max}^2}{2}$ , поэтому ее среднее значение –  $\frac{kx_{\max}^2}{4}$  – равно среднему значению кинетической энергии.

Таким образом, к кинетической энергии молекулы следует добавить потенциальную энергию  $\frac{1}{2}kT$ . Итого полная энергия двухатомной молекулы оказывается равной  $\langle E \rangle = 3kT + \frac{1}{2}kT = \frac{7}{2}kT$ . Следовательно, внутренняя энергия одного моля такого газа равна  $U = N_A \langle E \rangle = \frac{7}{2}RT$ , а его теплопроводность при изохорном процессе  $C_V = \frac{7}{2}R$ . Экспериментальные же измерения однозначно давали значение  $C_V = \frac{5}{2}R$ .

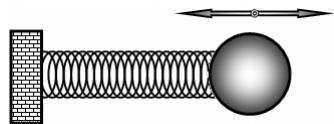


Рис. 113

Еще более сильно различие между экспериментальными и теоретическими значениями для молекул, состоящих из более чем двух атомов.

В качестве примера рассмотрим молекулу углекислого газа (диоксида углерода  $CO_2$ ) (рис. 114). Три атома этой молекулы расположены симметрично вдоль одной прямой. Так как молекула состоит

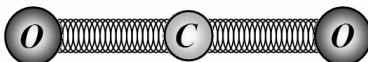


Рис. 114

из трех атомов, то она обладает  $3 \times 3 = 9$  степенями свободы, из них: 3 поступательных, 2 вращательных (т.к. молекула линейная) и 4 колебательных.

Каждой колебательной степени свободы можно указать свой тип колебаний (рис. 115):

а) симметричное колебание, когда центральный атом неподвижен, а два крайних симметрично смещаются;

б) антисимметричное колебание – расстояние между крайними атомами остается неизменным, центральный атом колеблется между ними; так как центр масс молекулы считаем неподвижным, то центральный атом и два крайних колеблются как бы навстречу друг другу;

в) деформационное колебание – молекула изгибается, движение атомов происходит перпен-

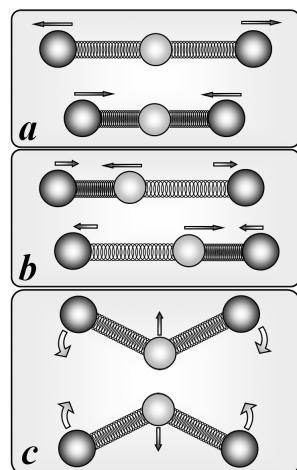


Рис. 115

дикулярно оси молекулы; такие колебания могут происходить в двух взаимно перпендикулярных направлениях, поэтому такие колебания имеют две степени свободы.

Рассчитаем среднюю полную энергию такой молекулы

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle E_{\text{пост.}} \rangle + \langle E_{\text{вращ.}} \rangle + \langle E_{\text{кол.}} \rangle = \\ &= 3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT + 4 \cdot kT = \frac{13}{2} kT,\end{aligned}$$

следовательно, молярная теплоемкость углекислого газа должна быть равна  $C_V = \frac{13}{2} R$ . Но и для этого газа при комнатной температуре экспериментальное значение теплоемкости всего  $C_V = \frac{5}{2} R$ .

Экспериментальные данные по измерению теплоемкости наводят на мысль, что колебания молекул невозможны! Однако эти колебания проявляются в других явлениях, например, в поглощении инфракрасного излучения.

Еще в начале XIX века экспериментаторы обнаружили интересный факт: молярная теплоемкость всех металлов примерно равна<sup>19</sup>  $3R$ . Этот факт до сих пор называется законом Дюлонга-Пти. Он легко объясним с точки зрения теоремы

<sup>19</sup> Удивительный факт: у твердых кристаллических тел молярная теплоемкость выражается через газовую постоянную! Рекомендуем проверить этот закон: возьмите таблицу теплоемкостей металлов, умножьте удельную теплоемкость на молярную массу – и подумайте: нужна ли такая таблица?

о равнораспределении энергии. Один моль металла содержит  $N_A$  атомов, каждый из них обладает 3 степенями свободы (и все они колебательные, так как атомы соединены в кристаллическую решетку), на каждую степень свободы приходится в среднем энергия  $kT$ , итого энергия одного моля  $U = N_A \times 3 \times kT = 3RT$ . Соответственно, теплоемкость оказывается равной  $C = 3R$ , что прекрасно подтверждается результатами измерений. Значит, атомы могут колебаться!

Наконец, зададимся еще одним вопросом: а почему мы считаем атомы материальными точками? Атомы же имеют конкретные размеры, мы их даже оценивали! Поэтому модель «атома-шарика» должна точнее описывать свойства газов. Тогда даже одноатомным молекулам следует приписать еще три вращательные степени свободы. Молекулу углекислого газа мы рассматривали как бесконечно тонкий стержень, исключив возможность его вращения вокруг собственной оси, – на каком основании?

Вот с такими парадоксами столкнулась классическая физика на рубеже XX века. Просвет в этом тупике появился только в 1900 году: пришел новый век, появились принципиально новые идеи. К началу XX века стало привычным рассматривать различные области физики с единой точки зрения. Так, законы термодинамики, в частности, теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы, стали применять и к световому излучению нагретых тел (тепловому излучению). И в этом случае

классическая физика привела к непреодолимому противоречию – «ультрафиолетовой катастрофе»: согласно полученной формуле, все, даже чуть-чуть нагретые тела, практически мгновенно должны отдавать внутреннюю энергию в виде излучения, то есть моментально остывать. В 1900 году появилась работа немецкого физика Макса Планка, в которой он выдвинул идею квантования. Согласно гипотезе М. Планка, энергия излучения не может меняться непрерывно, существует минимальная порция такой энергии (квант<sup>20</sup> энергии). Эта гипотеза позволила правильно описать распределение энергии в спектре теплового излучения. В последующие тридцать лет из этой гипотезы<sup>21</sup> выросла квантовая механика – наука, описывающая свойства и движения микроскопических тел, электронов, атомов, молекул.

Оказалось, что квантование энергии присуще не только электромагнитному излучению, но и любой иной форме энергии. Если некоторая система (например, двухатомная молекула) способна совершать колебательное движение, то энергия гармонических колебаний может принимать только следующие значения:

$$E_n = nh\nu, \quad (1)$$

где  $\nu$  – частота колебаний,  $h$  – постоянная Планка,  $n = 0, 1, 2, \dots$  – целое неотрицательное число, кото-

<sup>20</sup> Происхождение этого термина восходит к латинскому *quantum* – сколько.

<sup>21</sup> Поэтому гипотеза перестала быть гипотезой, а превратилась в твердо установленный научный факт.

рое также называется квантовым вращательным числом. Иными словами, энергия гармонического осциллятора может изменяться только на величину  $\hbar\nu$ . Возможные значения энергии системы принято изображать на энергетической диаграмме, которая для гармонического осциллятора имеет вид равноотстоящих ступенек (рис. 116).

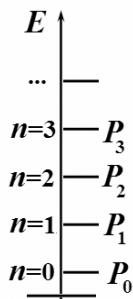


Рис. 116

Ситуация действительно напоминает лестницу – вы можете находиться на какой-то ступеньке, но не между ними, поэтому высота, на которой вы находитесь, а следовательно, и ваша потенциальная энергия также квантуются  $U_n = mgh \cdot n$ , только здесь  $h$  – высота ступеньки, а не постоянная Планка.

Формула (1) была введена М. Планком. Однако строгие расчеты, основанные на основном уравнении квантовой механики (уравнении Шредингера), приводят к несколько отличающейся формуле для возможных значений энергии колебательного движения

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\nu.$$

Слагаемое  $\frac{1}{2} \hbar\nu$  определяет энергию так называемых «нулевых колебаний», которая играет принципиальную роль в квантовой электродинамике и физике элементарных частиц. В нашем же случае эта постоянная энергия может не приниматься во внимание, так как нам важна не сама энергия, а только ее изменение. Поэтому без всяких приближений мы можем в данном случае пользоваться формулой (1).

Постоянная Планка мала –  $\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с, поэтому квантование незаметно в мире макроскоп-

пических тел. Глядя на кучу песка, мы можем не замечать отдельных песчинок. В микромире, где энергии малы и сравнимы с отдельными квантами, наличие порций энергии играет основополагающую роль.

Оценим типичные значения квантов колебательной энергии молекул. Типичные значения частот колебаний молекул лежат в диапазоне  $\nu \approx 10^{13} \div 10^{14}$  Гц, соответствующая им энергия кванта колебательной энергии попадает в диапазон  $\Delta E \approx 10^{-20} \div 10^{-19}$  Дж. Эту энергию нужно сравнивать со средней энергией теплового движения  $\langle E \rangle = kT$ , которая при комнатной температуре  $T \approx 300$  К примерно равна  $4 \cdot 10^{-21}$  Дж, что на 1-2 порядка меньше кванта энергии колебательного движения. Таким образом, энергии теплового движения молекул попросту не хватает для того, чтобы возбудить их колебания. Поэтому колебательные степени свободы и не проявляются в теплоемкости газов. Часто говорят, колебательные степени свободы «заморожены»: нет механизма, приводящего к возбуждению колебаний<sup>22</sup>.

Каким же образом, в рамках идеи квантования, решается рассматриваемая нами задача о зависимости теплоемкости газов от температуры? Если энергия молекулы может принимать значения  $E_n$ , то можно ввести вероятность  $P_n$  того, что молекула находится в состоянии с такой энергией. Причем

---

<sup>22</sup> Если вам не хватает энергии, чтобы взобраться на первую ступеньку лестницы, вы так и будете находиться на земле.

эта вероятность должна описываться распределением Больцмана

$$P_n = C \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = C \exp\left(-n \frac{\hbar\nu}{kT}\right). \quad (2)$$

В данном случае это распределение является геометрическим; если обозначить

$$\xi = \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right), \quad (3)$$

то формула (2) теряет свой пугающий вид, а превращается в очень знакомую геометрическую прогрессию

$$P_n = C\xi^n. \quad (4)$$

Для полного задания функции распределения необходимо найти значение нормировочного множителя  $C$ . Он находится из условия нормировки функции распределения  $\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$ . Используя формулу для суммы убывающей геометрической прогрессии, находим:

$$\sum_{n=0}^{\infty} C\xi^n = \frac{C}{1-\xi} = 1 \Rightarrow C = 1 - \xi. \quad (5)$$

Полученная функция является быстро убывающей. На рис. 117 представлены диаграммы распределения энергии<sup>23</sup> при различных значениях параметра  $\xi$ . Обратите внимание на различие в диапазонах шкалы вероятностей.

---

<sup>23</sup> Ранее по горизонтали мы откладывали возможные значения случайной величины, теперь мы эти диаграммы повернули, чтобы показать их соответствие диаграмме уровней энергии.

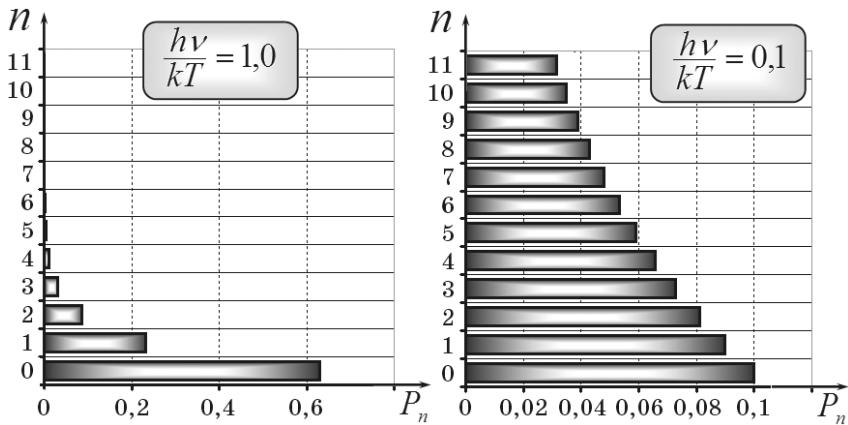


Рис. 117

Даже в том случае, когда средняя энергия теплового движения равна энергии кванта колебаний, более 60% молекул находятся на уровне с нулевой колебательной энергией. При возрастании температуры распределение энергии выравнивается – все большее число молекул обладают заметной колебательной энергией. Если же энергия кванта значительно меньше энергии теплового движения, то квантование энергии перестает проявляться.

В качестве примера для количественных оценок возьмем молекулу углекислого газа  $CO_2$ . Самая малая частота колебаний этой молекулы примерно равна  $v = 3 \cdot 10^{13}$  Гц. При комнатной температуре отношение энергий примерно равно  $\frac{h\nu}{kT} \approx 5$ . В этом случае только 0,7% молекул обладают колебательной энергией, отличной от нулевой. Для того чтобы  $\frac{h\nu}{kT} \approx 1$ , температуру газа следует повысить

до 1500 К, только в этом случае в теплоемкости молекул начнет проявляться энергия этих колебаний.

Вычислим теперь среднюю энергию колебательного движения (при условии, что эта энергия квантуется). Для этого воспользуемся формулой для расчета среднего значения случайной величины<sup>24</sup>:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_{n=0}^{\infty} P_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\nu(1-\xi)\xi^n = \hbar\nu(1-\xi) \sum_{n=0}^{\infty} n\xi^n = \\ &= \hbar\nu(1-\xi) \frac{\xi}{(1-\xi)^2} = \hbar\nu \frac{\xi}{1-\xi}.\end{aligned}\quad (6)$$

При выводе этой формулы пришлось вычислять сумму  $\sum_{n=0}^{\infty} n\xi^n$ . Для этого использовался следующий математический прием. Известную формулу для суммы геометрической прогрессии  $\sum_{n=0}^{\infty} \xi^n = \frac{1}{1-\xi}$  можно рассматривать как равенство двух функций. Если равны функции, то равны и их производные! Поэтому, вычисляя производные от обеих частей, получим:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n\xi^{n-1} = \frac{1}{(1-\xi)^2} \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n\xi^n = \frac{\xi}{(1-\xi)^2}.$$

Подставляя значения параметра  $\xi$ , получим формулу зависимости средней энергии колебательного движения от температуры:

---

<sup>24</sup> Здесь под случайной величиной подразумевается энергия колебаний отдельной молекулы, которая может принимать дискретный ряд значений  $E_n$  с вероятностями  $P_n$ .

$$\bar{E} = h\nu \frac{\xi}{1-\xi} = h\nu \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1}. \quad (7)$$

Для анализа этого выражения его удобно представить в виде

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} = kT \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} = kT \frac{\tau^{-1}}{\exp(\tau^{-1})-1}, \quad (8)$$

где обозначено<sup>25</sup>  $\frac{kT}{h\nu} = \tau$ . Такая замена позволяет

построить универсальный график полученной зависимости – обратите внимание на величины, для которых построена данная зависимость. Пунктиром

построен график классической зависимости  $\bar{E} = kT$  (рис. 118). Хорошо

заметно, что при  $\frac{kT}{h\nu} > 1$

обе зависимости становятся практически параллельными. Это означает,

что при этом условии энергия возрастает одинаково как в классическом, так и в квантовом приближениях. Это утверждение можно подтвердить и

<sup>25</sup> Фактически этот параметр есть температура, измеренная в единицах кванта энергии колебательного движения.

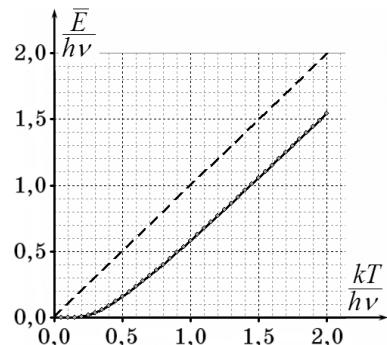


Рис. 118

аналитически, если воспользоваться приближенной формулой  $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$ , справедливой при  $kT \gg h\nu$ . В этом случае средняя энергия описывается выражением

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \approx \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} \approx kT,$$

которое получается в рамках классических представлений.

Из формулы для средней энергии колебательного движения одной молекулы следует формула для добавки (связанной с колебаниями молекул) к внутренней энергии одного моля молекул

$$U = N_A \bar{E} = RT \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (9)$$

Из этой формулы можно получить выражение для дополнительной теплоемкости, опять же связанной с колебаниями молекул. Для этого необходимо вычислить отношение изменения энергии к изменению температуры  $C = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ . Эти вычисления несложно проделать<sup>26</sup>, но получающаяся формула довольно громоздкая, поэтому ограничимся графиком полученной зависимости. График наглядно отражает проведенные каче-

---

<sup>26</sup> Рекомендуем для упражнения проделать эти вычисления.

ственные рассуждения (рис. 119). Колебательная энергия начинает проявляться в теплоемкости, когда средняя энергия теплового движения становится примерно равной энергии кванта колебательной энергии. В этой области температуры теплоемкость испытывает плавный скачок: молярная теплоемкость возрастает на газовую постоянную  $R$ . Если у молекулы могут возникать несколько типов колебаний, то таких скачков будет несколько – по числу частот колебаний молекулы.

Отметим, что изучение зависимости теплоемкости газа от температуры позволяет экспериментально оценивать частоты собственных колебаний молекул.

Проведенный анализ позволяет объяснить и упомянутый закон Дюлонга-Пти. Частоты колебаний атомов в кристаллической решетке достаточно малы, при комнатных температурах выполняется условие  $\frac{kT}{h\nu} > 1$ , поэтому все колебания легко возбуждаются, и оказывается применимым классическое описание теплоемкости.

Аналогично, только с точки зрения квантовых представлений, можно правильно описывать энер-

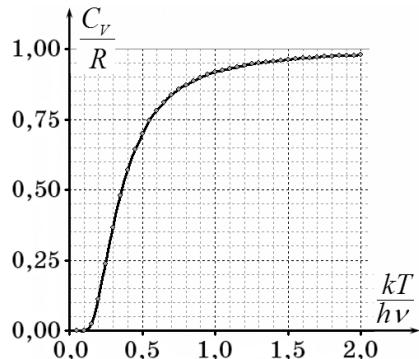


Рис. 119

гию вращательного движения молекул. Эта энергия также квантуется, только правила квантования оказываются более сложными.

Энергия вращательного движения может принимать только следующие значения:

$$E_j = Bj(j + 1), \quad (10)$$

где  $j = 0, 1, 2, \dots$  – вращательное квантовое число,  $B$  – постоянная, определяющая свойства молекул. Важно указать, что она обратно пропорциональна моменту инерции молекулы. Уровни возможных значений энергии вращательного движения не являются равноотстоящими (рис. 120), поэтому расчеты среднего значения энергии и соответствующего значения теплоемкости затруднены.

Однако в целом ситуация аналогична описанию колебательного движения. При комнатных температурах для большинства молекул, входящих в состав воздуха, квант вращательного движения мал, по сравнению со средней энергией теплового движения. Поэтому в этой области температур вращательное движение описывается в рамках классической физики: на каждую вращательную степень свободы приходится в среднем энергия, равная  $\frac{1}{2} kT$ . При заметном понижении температуры не-

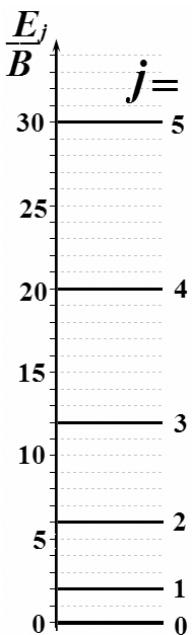


Рис. 120

которые вращательные степени свободы могут «замораживаться». Это проявляется в появлении «ступенек» на графике зависимости теплоемкости от температуры.

Наконец, теперь мы в состоянии ответить и на последний вопрос: «Почему линейную молекулу  $CO_2$  можно рассматривать как бесконечно тонкий стержень?» Момент инерции при вращении молекулы вокруг ее длинной оси мал, поэтому постоянная  $B$  в формуле квантования (10) оказывается большой. Поэтому энергия кванта вращательного движения оказывается значительно больше средней энергии теплового движения, из-за этого такое вращение невозможно. Аналогичная ситуация и с собственным вращением одноатомных молекул.

Кроме того, попробуйте придумать механизм, который бы приводил атом или линейную молекулу в такое вращение.

## § 8. Циклические процессы и тепловые машины

### Введение

Несмотря на то что изобретателем паровой машины считается английский инженер Джеймс Уатт<sup>1</sup>, трудно назвать человека, который впервые задумался о возможности использование силы пара. Истории известенalexандрийский ученый Герон<sup>2</sup>, живший в 1 веке нашей эры, который сконструировал шар (*эолипил*), вращаемый силой струй пара, – прообраз современных паровых турбин (рис. 121).

Возможно, гораздо раньше какого-нибудь первобытный человек, наблюдая за подпрыгивающей крышкой чайника, задумывался о прямом переходе из каменного века в век пара<sup>3</sup>.

Удивительно, но первые тепловые двигатели были сконструированы еще до того, как было осознано, что такое теплота, тепловая энергия и прочие понятия термодинамики, да и науки такой еще не было.



Рис. 121

<sup>1</sup> В его честь даже названа единица мощности – ватт.

<sup>2</sup> Автор известной формулы Герона для площади треугольника по известным длинам его сторон.

<sup>3</sup> Правда, неизвестно, где он добыл чайник с крышкой, да и сам чай.

Нам, живущим в XXI веке, нет необходимости повторять многовековой путь познания (хотя это очень интересно!) при изучении термодинамики. Впрочем, и конструкционные особенности многочисленных типов тепловых двигателей нас не слишком интересуют (хотя и это интересно) – мы займемся изучением предельно общих принципов работы таких механизмов, так как именно эти принципы приводят к предельно глубоким физическим обобщениям, ведущим к одному из самых фундаментальных законов – второму началу термодинамики. Иными словами, нас будут интересовать не секретные разработки конструкторов двигателей «Формулы-1», а почему подпрыгивает крышка кипящего чайника и что из этого следует.

## 8.1. Принцип работы тепловой машины

Изложение этой части мы начнем с идеей французского инженера начала XIX века Сади Карно. Итак, паровые машины более столетия движут технический прогресс, но почему-то для их работы требуются многие тонны дров, угля или иного топлива.

С. Карно поставил вопрос об этом в предельно общем виде – в духе вопроса Р. Бойля о работе пневматического насоса. Помните: почему работать с насосом О. Герике так тяжело? Конструкция насоса плоха или таковы свойства воздуха и других газов?

Аналогично С. Карно задумался, почему «превратить тепло в работу<sup>4</sup>» так сложно. Может быть, сами свойства тепловой энергии мешают этому?

Действительно, задумайтесь: все виды энергии самоизвестно переходят во внутреннюю – движущееся тело останавливается из-за трения, при этом его кинетическая энергия превращается во внутреннюю; при протекании электрического тока энергия электромагнитного поля частично переходит во внутреннюю; солнечный свет, несущий энергию термоядерных реакций из недр Солнца, поглощается с выделением теплоты и т.д.

Простейший пример – тяжелый свинцовый шар падает с некоторой высоты, ударяется, останавливается и при этом немного нагревается. Почему невозможен обратный процесс: спокойно лежащий шар слегка остывает и... подпрыгивает вверх! При этом закон сохранения энергии не нарушается, но шар самопроизвольно не подпрыгивает!

Итак, займемся конструированием модели теплового двигателя, предназначение которого совершать механическую работу, превращая внутреннюю (тепловую) энергию в энергию механическую. Прежде всего, необходимо найти физическое явление, в котором данный процесс происходит. Хорошо известно<sup>5</sup>, что большинство веществ

---

<sup>4</sup> Именно так ставилась цель всех изобретателей тепловых машин. С точки зрения современной терминологии, фраза крайне неудачна: мы уже разобрались, что теплота и работа – это формы передачи энергии, поэтому лучше сказать: «превратить внутреннюю энергию в механическую».

<sup>5</sup> Для подтверждения можно сослаться на известного советского сатирика Аркадия Райкина, который утверждал: «Партия учит нас, что газы при нагревании расширяются!»

при нагревании (т.е. при передачи им теплоты) расширяются, при этом они могут совершать механическую работу. Поэтому в качестве первого составного элемента возьмем «*рабочее тело*» (на рис. 122 обозначено *PT*). Чтобы оно расширялось, его необходимо нагревать, для этого необходим «*нагреватель*». Обозначим количество теплоты, которое поступает от нагревателя к рабочему телу,  $Q_1$ . Расширяясь, рабочее совершает некоторую работу, которую мы обозначим  $A_1$ . Совсем необязательно, чтобы

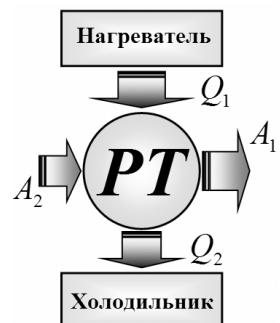


Рис. 122

эта работа была равна количеству полученной теплоты. В процессе расширения может изменяться внутренняя энергия тела, поэтому работа может быть как меньше полученной теплоты, так и больше ее. Основной цели мы добились: механическая работа совершается за счет поступающей теплоты. Усложним задачу – заставим двигатель работать непрерывно, в обычном смысле совершать работу не один раз, а столько, сколько понадобится. Иными словами, наложим еще одно обязательное требование: процесс работы двигателя должен быть **циклическим**. Для этого необходимо вернуть рабочее тело в исходной состояния. Если мы проведем строго обратный процесс, то польза от нашего двигателя нулевая, потому что в обратном процессе необходимо будет совершить (внешним силам) такую же работу, какую совершило рабочее тело

при расширении. Естественно, что при этом рабочее тело отдаст такое же количество теплоты<sup>6</sup>. Необходимо обеспечить такие условия, чтобы работа внешних сил по сжатию была меньше, чем работа рабочего тела. Этого можно добиться, предварительно уменьшив температуру рабочего тела, при этом давление внутри него уменьшится. Следовательно, рабочее тело в процессе его сжатия необходимо охлаждать, т.е. забирать у него некоторое количество теплоты, а для этого необходимо в нашу схему включить «**холодильник**» – некоторое тело, температура которого меньше, чем температура рабочего тела. В этом случае рабочее тело передаст холодильнику некоторое количество теплоты  $Q'_2$ , и работа внешних сил при сжатии рабочего тела  $A'_2$  станет меньше. Тем самым наш двигатель станет «полезным»: он будет совершать большую работу над внешними телами, чем внешние силы над рабочим телом. Таким образом, тепловой двигатель должен обязательно иметь три основных элемента: рабочее тело, нагреватель, холодильник.

### Существенное замечание

Договоримся в дальнейшем все теплоты, полученные или отданные газом, обозначать символами  $Q$  (без штрихов). Если теплота перетекает к рабочему телу, эти величины считаем положительными (такой величиной является  $Q_1$ ). Если

<sup>6</sup> Пока мы неявно предполагаем, что все процессы являются обратимыми. В реальности все процессы необратимы, поэтому оказывается, что при сжатии придется совершить большую работу, чем совершил двигатель при расширении!

теплота перетекает от рабочего тела, то ее будем считать отрицательной (в данном случае отрицательным является количество теплоты, «полученное» рабочим телом при контакте с холодильником  $Q_2 = -Q'_2$ ). Символами  $Q'$  «со штрихами» будем обозначать теплоты, передаваемые рабочим телом другим телам, например, холодильнику. Понятно, что в любом процессе эти величины имеют противоположные знаки<sup>7</sup>:  $Q' = -Q$ .

Аналогично, работу, совершенную рабочим телом, будем обозначать символами  $A$  (без штрихов), а работу, совершенную внешними телами над рабочим телом, будем «штриховать»  $A'$ . Эти величины также имеют противоположные знаки<sup>8</sup>:  $A' = -A$ .

## 8.2. Термодинамический расчет характеристик тепловой машины

Для того чтобы лучше понять смысл этих достаточно абстрактных рассуждений, «сконструируем» устройство, более похожее на реальный двигатель (рис. 123).

Возьмем вертикальный цилиндрический соусд, закрепим внутри его два упора на расстоянии

---

<sup>7</sup> Почти как в третьем законе Ньютона в механике, только вместо сил используем понятие теплоты: сколько одно тело отдало, столько другое получило, или два тела при теплообмене обмениваются количествами теплоты, равными по величине, но противоположными по знаку.

<sup>8</sup> Здесь ссылка на третий закон Ньютона полностью уместна.

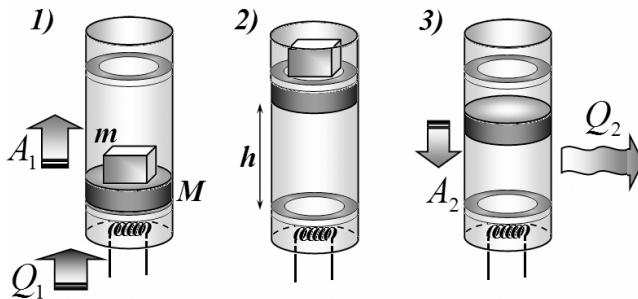


Рис. 123

$h$  друг от друга. Между упорами поместим подвижный, плотно пригнанный поршень. Будем считать, что поршень может двигаться внутри цилиндра без трения, но газ под поршнем все время остается запертым в нижней части сосуда. В нижней части сосуда установим нагреватель, например, электрическую спираль, которую можно также заменить и топкой с дровами.

Рассмотрим «инструкцию по использованию» и принцип действия этого двигателя. Для наглядности процессы, происходящие с газом в нижней части сосуда будем изображать на диаграмме ( $P$ ,  $V$ ) (рис. 124). Все процессы, происходящие с этим газом, будем считать **квазистатическими и равновесными**.

Пусть в начальный момент (рис. 123.1) поршень находится на нижнем упоре, на поршень

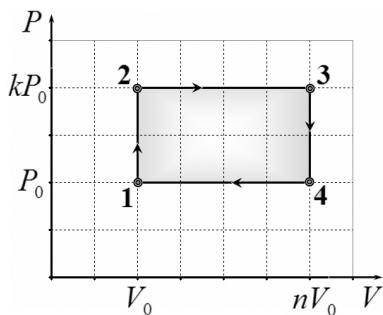


Рис. 124

устанавливаем дополнительный груз и включаем нагреватель. Этому состоянию газа соответствует точка 1 на диаграмме. Поршень будет оставаться неподвижным до тех пор, пока сила давления газа не превысит силу тяжести, действующую на поршень с грузом (точка 2). Продолжим нагревание газа, при этом поршень начнет подниматься, причем давление газа будет оставаться постоянным. Когда поршень поднимется до верхнего упора (рис. 123.2), выключим нагреватель и снимем дополнительный груз (точка 3). Газ начнет остывать, отдавая теплоту в окружающую среду<sup>9</sup> (рис. 123.3). Когда температура газа опустится до значения, при котором сила его давления на поршень станет равной силе тяжести поршня без груза (точка 4), поршень начнет опускаться, возвращаясь в исходное состояние. На этом участке процесса газ также должен отдавать теплоту в окружающую среду. Несложно найти все основные элементы идеальной схемы в рассмотренном механизме: нагреватель, холодильник, рабочее тело.

Оценим эффективность данной машины, для чего нам необходимо ввести понятие коэффициен-

---

<sup>9</sup> Можно, конечно, усовершенствовать нашу конструкцию: сделать нагреватель в виде трубки, по которой при нагревании пропускать горячую воду, а при охлаждении – холодную. В таком устройстве, помимо совершения работы, мы будем получать и подогретую воду. Такого типа усовершенствования используются на ТЭЦ, но в данном разделе нас больше интересует данное устройство как тепловая машина, причем с точки зрения ее теоретического описания.

та полезного действия (КПД). Цель работы машины – совершение полезной работы. В рассмотренном устройстве полезной работой является подъем груза. Массивный поршень нам необходим, чтобы вернуть газ в исходное состояние, поэтому работу над газом в процессе сжатия считать полезной неразумно. Несложно заметить, что полезная работа равна разности работы, совершенной газом при подъеме поршня с грузом (участок 2-3 на диаграмме), и работы, совершенной внешними силами (в данном случае – силой тяжести поршня) при его опускании (участок 4-1). Таким образом, полезной работой следует считать разность  $A_{\text{пол.}} = A_1 - A'_2$ , или, что полностью равносильно, полную работу газа за цикл  $A_{\text{пол.}} = A = A_1 + A_2$ . Следует отметить (и далее использовать), что эта **работа газа численно равна площади цикла на диаграмме (PV)**. Наши «затраты» – это количество теплоты, переданное рабочему телу. Та теплота, которая передана окружающей среде в процессе остывания газа, относится к безвозвратным «потерям». Поэтому разумно определить<sup>10</sup> коэффи-

---

<sup>10</sup> Именно дать такое определение – возможны и другие определения. Например: в «затраты» включать всю теплоту, отданную нагревателем (ее часть может быть потеряна в процессе нагрева рабочего тела); в качестве полезной работы учитывать только работу над некоторым рабочим устройством. В рассмотренном подъемнике часть работы газа совершается по преодолению силы трения (которой мы пренебрегли). С некоторыми из таких других определений мы встретимся в ходе дальнейшего изложения.

циент полезного действия  $\eta$  как отношение работы, совершенной рабочим телом за цикл (за весь цикл!) к количеству теплоты, полученной рабочим телом от нагревателя (т.е. учитывать только те участки цикла, где  $Q$  положительно):

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (1)$$

Таким образом, коэффициентом полезного действия (КПД) теплового двигателя называется отношение работы, совершенной двигателем за весь цикл, к количеству теплоты, полученной от нагревателя.

Рассчитаем КПД сконструированного двигателя. Для формализации подобных расчетов удобно представлять их промежуточные результаты в двух таблицах. В Таблицу 1 будем заносить значения параметров газа в узловых (или, если хотите, угловых) точках.

Так как КПД – величина относительная, то для его расчета удобно указывать, во сколько раз изменяются объемы, давления, температуры и т.д. Обозначим объем газа в этом состоянии  $V_0$ , а давление  $P_0$ . Тогда, в соответствии с уравнением состояния идеального газа, температура в этом состоянии равна  $T_0 = \frac{P_0 V_0}{\nu R}$ . После перехода в состояние 2 объем газа не изменился, а его давление увеличилось в некоторое число раз (поэтому мы обозначим его  $kP_0$ ). Конечно, увеличение давления определяется устройством машины: в нашем случае – дополнительным давлением, обусловленным грузом,

помещенным на поршень. Так как в состоянии 2 давление газа увеличилось в  $k$  раз, то его температура возросла во столько же раз, т.е. достигла значения  $T_2 = \frac{kP_0 \cdot V_0}{vR} = kT_0$ . Далее будем считать, что в процессе расширения объем газа увеличился в  $n$  раз. Очевидно, что и этот параметр полностью определяется устройством машины. В очередной раз, используя уравнения состояния, определим температуру в состоянии 3:  $T_3 = \frac{kP_0 \cdot nV_0}{vR} = knT_0$ .

Не составляет труда определить параметры рабочего газа в состоянии 4: здесь давление уменьшилось до исходного значения  $P_0$ , а объем остался равным  $nV_0$ , следовательно, температура в этом состоянии равна  $T_4 = \frac{P_0 \cdot nV_0}{vR} = nT_0$ . Тем самым, все ячейки таблицы состояний оказываются заполненными.

**Таблица 1. Характеристики состояний.**

Состояние	$V$	$P$	$T$
1	$V_0$	$P_0$	$T_0 = \frac{P_0 V_0}{vR}$
2	$V_0$	$kP_0$	$\frac{kP_0 \cdot V_0}{vR} = kT_0$
3	$nV_0$	$kP_0$	$\frac{kP_0 \cdot nV_0}{vR} = knT_0$
4	$nV_0$	$P_0$	$\frac{P_0 \cdot nV_0}{vR} = nT_0$

Теперь с помощью Таблицы 1 рассчитаем характеристики процессов переходов из одного состояния в другое (данные будем заносить в Таблицу 2). Для каждого перехода следует рассчитать:

– изменение внутренней энергии  $\Delta U$ ; для определенности будем считать рабочий газ двухатомным, поэтому для каждого перехода изменение внутренней энергии рассчитывается по формуле

$$\Delta U = \frac{5}{2} v R \Delta T, \quad (2)$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры в рассматриваемом процессе (напомним, что изменение внутренней энергии не зависит от характера процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием);

– работу, совершенную газом  $A$ ; для ее расчета необходимо вычислить площадь трапеции под графиком зависимости  $P(V)$  на рассматриваемом участке; заметим, что для любого участка цикла мы рассчитываем работу самого газа, поэтому она положительна при увеличении объема и отрицательна при его уменьшении (в этом случае положительную работу совершают внешние силы);

– наконец, количество теплоты  $Q$ , полученное газом; заметим, что количество теплоты мы считаем положительным, если теплота перетекает к газу, и отрицательным, если газ отдает теплоту.

В рассматриваемом случае расчет всех этих характеристик не представляет труда и может быть проведен «в уме», его результаты представлены в Таблице 2.

**Таблица 2. Характеристики процессов.**

Процесс	$\Delta U$	$A$	$Q$
1-2	$\frac{5}{2}(k - 1)P_0V_0$	0	$\frac{5}{2}(k - 1)P_0V_0$
2-3	$\frac{5}{2}k(n - 1)P_0V$	$k(n - 1)P_0V_0$	$\frac{7}{2}k(n - 1)P_0V$
3-4	$-\frac{5}{2}n(k - 1)P_0V_0$	0	$-\frac{5}{2}n(k - 1)P_0V_0$
4-1	$-\frac{5}{2}(n - 1)P_0V_0$	$-(n - 1)P_0V_0$	$-\frac{7}{2}(n - 1)P_0V$
$\Sigma$	0	$(k - 1)(n - 1)P_0V_0$	$(k - 1)(n - 1)P_0V_0$

Теперь для проверки правильности расчетов проведем суммирование элементов каждого столбца, иными словами, просуммируем указанные величины по всему циклу; результаты запишем в отдельной нижней строке (отмеченной символом  $\Sigma$ ).

В итоге должны выполняться следующие условия:

1) сумма изменений внутренней энергии равна нулю – иначе быть не должно, так как газ возвращается в исходное состояние;

2) на одних участках работа положительна (газ совершают работу), а на других отрицательна (внешние силы совершают работу по возвращению газа в исходное состояние). Для расчета КПД нам необходима именно суммарная работа (с учетом знаков), в данном случае она равна  $A = (k - 1)(n - 1)P_0V_0$ , именно она фигурирует в

формуле (1). Если суммарная работа оказалась равной нулю (или еще хуже – отрицательной), то ваша машина работает бесполезно;

3) сумма всех теплот (с учетом знаков) оказывается численно равной работе двигателя за цикл – иначе и быть не может, так как машина совершает работу только за счет теплоты, полученной от нагревателя (при этом ее часть «бесполезно» передается холодильнику).

Если не выполняются указанные условия, то это означает, что вы в ходе расчетов допустили ошибку.

Вернемся к расчету КПД. Работа, совершенная за цикл, подсчитана в последней строке таблицы, а для расчета количества теплоты, *полученной газом от нагревателя* (той, которая фигурирует в формуле (1) для расчета КПД), необходимо просуммировать только положительные (!) значения в последней колонке Таблицы 2, то есть

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} = \frac{5}{2}(k-1)P_0V_0 + \frac{7}{2}k(n-1)P_0V_0 = \\ = (5k - 5 + 7kn - 7n). \quad (3)$$

Таким образом, КПД рассматриваемой машины-подъемника оказывается равным

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{2(k-1)(n-1)}{5(k-1)+7k(n-1)}. \quad (4)$$

Пусть объем и давление возрастают в два раза, т.е.  $n = k = 2$ . В этом случае коэффициент полезного действия, рассчитанный по формуле (4), оказывается равным  $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{2}{19} \approx 11\%$  – совсем немного.

Проанализируем полученное выражение для коэффициента полезного действия – подумаем, чем принципиально ограничен КПД рассмотренной машины. Степень увеличения объема (т.е. величина  $n$ ) может быть сколь угодно большой – надо только взять трубу подлиннее! Но сможет ли газ поднимать поршень на сколь угодно большую высоту? Конечно, нет! Увеличение объема может происходить только при увеличении температуры, а она не может превысить температуру нагревателя. Поэтому максимально возможный КПД определяется максимальной температурой, до которой можно нагреть рабочее тело!

Допустим, что температура газа может быть увеличена только в  $\beta = nk$  раз. Иными словами, рассмотрим «прямоугольные» циклы, расположенные между двумя изотермами (рис. 125).

При заданном значении параметра  $\beta$ , КПД полностью определяется степенью расширения  $n$ , так как максимальное увеличение давления можно определить по формуле  $k = \frac{\beta}{n}$ . Отметим также, что коэффициент полезного действия зависит только от степени увеличения объема (и не зависит от начального объема). Поэтому по формуле (4) с подстановкой значения  $k$ :

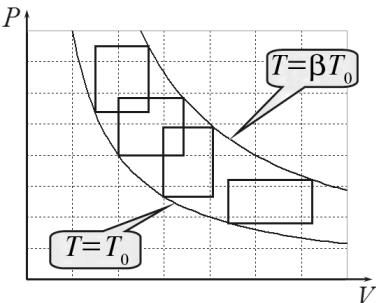


Рис. 125

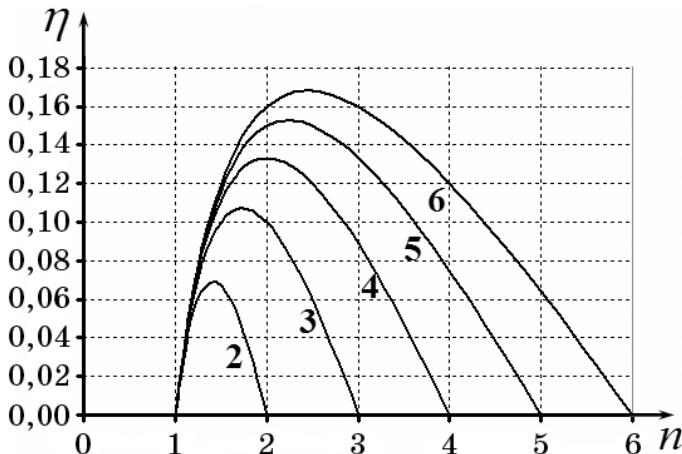


Рис. 126

$$\eta = \frac{2\left(\frac{\beta}{n} - 1\right)(n-1)}{5\left(\frac{\beta}{n} - 1\right) + 7\frac{\beta}{n}(n-1)}. \quad (5)$$

На рис. 126 показаны графики зависимости КПД двигателя  $\eta$  от степени расширения  $n$  при разных значениях параметра  $\beta$  (числа у графиков указывают значение этого параметра). Очевидно, что степень увеличения изменяется в пределах  $1 < n < \beta$ , причем в крайних точках  $\eta \rightarrow 0$  (либо газ не расширяется, либо давление не растет). Графики однозначно показывают, что именно пределы изменения абсолютной температуры определяют максимально возможное значение КПД.

Обратите внимание, что даже в том случае, когда абсолютная температура возрастает в 6 раз (от комнатной до 2000К), КПД не превышает 20% .

## Предельное дополнение

Рассмотренный цикл слишком прост, чтобы для его расчета использовать целых две таблицы. Можно воспользоваться непосредственно определением КПД. Работа, совершенная машиной за цикл, равна площади цикла<sup>11</sup> на диаграмме ( $P$ ,  $V$ ). В данном случае цикл изображается прямоугольником со сторонами  $\Delta P = kP_0 - P_0$  и  $\Delta V = nV_0 - V_0$ , их произведение и дает полученный ранее результат. Понятно, что теплоту газ получает на участках изохорного нагревания и изобарного расширения, поэтому количество полученной теплоты можно рассчитать по формуле

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} = C_V(T_2 - T_1) + C_p(T_3 - T_2), \quad (5)$$

где  $C_V$ ,  $C_p$  – теплоемкости газа при изохорном и изобарном процессах, соответственно.

Воспользуемся этой идеей и еще раз рассчитаем КПД цикла для произвольного (необязательно двухатомного газа), причем будем считать, что температура в пределах цикла изменяется в  $\beta$  раз. В этом случае для расчета параметров газа в узловых точках можно воспользоваться данными Таблицы состояний, в которых следует положить  $k = \frac{\beta}{n}$ . Тогда работа, совершенная за цикл, оказывается равной

---

<sup>11</sup> В очередной раз подчеркнем, что термин «площадь» следует понимать в обобщенном смысле, а не в геометрическом. В данном случае единицей измерения этой площади является джоуль, а не метр квадратный, и не акр.

$$A = \left( \frac{\beta}{n} - 1 \right) (n - 1) P_0 V_0. \quad (6)$$

Количество полученной теплоты рассчитаем с помощью формулы (5):

$$\begin{aligned} Q_1 &= C_V(T_2 - T_1) + C_P(T_3 - T_2) = \\ &= C_V \left( \frac{\beta}{n} - 1 \right) T_0 + C_V \left( \beta - \frac{\beta}{n} \right) T_0, \end{aligned} \quad (7)$$

Теплоемкости газов удобно выразить через показатель адиабаты  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ . Учитывая, что для молярных теплоемкостей справедливо уравнение Майера  $c_p - c_v = R$ , получим следующие формулы для молярных теплоемкостей

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}. \quad (8)$$

Полные теплоемкости газа в  $v$  (число молей) раз больше. С учетом этих выражений, коэффициент полезного действия определяется по формуле

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{A}{Q_1} = \frac{\left( \frac{\beta}{n} - 1 \right) (n - 1) P_0 V_0}{C_V \left( \frac{\beta}{n} - 1 \right) T_0 + C_V \left( \beta - \frac{\beta}{n} \right) T_0} = \\ &= \frac{\left( \frac{\beta}{n} - 1 \right) (n - 1) P_0 V_0}{\frac{1}{\gamma - 1} v R \left( \frac{\beta}{n} - 1 \right) T_0 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} v R \left( \beta - \frac{\beta}{n} \right) T_0} = \\ &= (\gamma - 1) \frac{(\beta - n)(n - 1)}{(\beta - n) + \gamma \beta (n - 1)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь также учтено уравнение состояния газа  $P_0 V_0 = \nu R T_0$ . Можете убедиться самостоятельно, что для двухатомного газа эта формула переходит в полученную ранее формулу (4). Из формулы (9) непосредственно следует, что коэффициент полезного действия обращается в нуль при  $n = 1$  и  $n = \beta$ .

Ранее мы показали, что при заданном увеличении температуры  $\beta = \frac{T_{\max}}{T_{\min}}$  коэффициент полезного действия зависит от степени расширения  $n$ . Сейчас поставим более широкую «конструкторскую» задачу: определить зависимость максимально возможного значения КПД от отношения температур. Последовательность расчета должна быть следующей: при заданном значении  $\beta$  найти такое значение степени расширения  $n^*$ , при котором КПД максимален, затем найти это максимальное значение КПД.

Вместо того чтобы искать максимум громоздкой функции (9), можно найти минимум более простой обратной функции:

$$\eta^{-1} = \frac{1}{(\gamma - 1)} \left( \frac{1}{(n-1)} + \frac{\gamma \beta}{(\beta - n)} \right).$$

Вычисляя производную по  $n$  от выражения, стоящего в скобках, и полагая ее равной нулю, получим уравнение для определения значения  $n^*$ :

$$\left( \frac{1}{(n-1)} + \frac{\gamma \beta}{(\beta - n)} \right)' = \frac{1}{(n-1)^2} - \frac{\gamma \beta}{(\beta - n)^2} = 0.$$

Решение этого уравнения находится легко:

$$\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{\gamma\beta}{(\beta-n)^2} = 0 \Rightarrow \frac{(\beta-n)^2}{(n-1)^2} = \gamma\beta \Rightarrow \\ \Rightarrow n^* = \frac{\beta + \sqrt{\gamma\beta}}{1 + \sqrt{\gamma\beta}}. \quad (10)$$

Подстановка<sup>12</sup> этого выражение в формулу (9) для КПД дает максимальное значение КПД

при заданном отношении температур  $\beta = \frac{T_{\max}}{T_{\min}}$ .

На рис. 127 приведены графики зависимостей степени расширения  $n^*$  максимального КПД от отношения температур  $\beta = \frac{T_{\max}}{T_{\min}}$  для одно- (на рис. 127 отмечены цифрой 1) и двухатомного (отмечены цифрой 2) газов. Может также представлять интерес и зависимость КПД от обратного отношения  $\beta^{-1} = \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$  (а вдруг у нас появится возможность изменять минимальную температуру в цикле!). Поэтому на рисунке представлена и эта зависимость.

Эти графики показывают, что для повышения КПД необходимо увеличивать диапазон температур в пределах цикла. Отметим также, что КПД цикла зависит от вида газа, используемого в качестве рабочего тела.

<sup>12</sup> Мы не приводим этого конечного выражения именно потому, что оно слишком громоздкое. Однако не составляет труда с помощью компьютера последовательно подсчитать сначала  $n^*$  по формуле (10), затем  $\eta$  по формуле (9), а потом и построить график. Признаемся: все графики в данной книге строятся именно так! Проверьте!

Наконец, найдем предельно возможные значения КПД, полагая, что максимальная температура стремится к бесконечности (либо минимальная температура стремится к нулю), т.е. при  $\beta \rightarrow \infty$ . Так как при больших  $\beta$  выполняется неравенство  $1 \ll \sqrt{\beta} \ll \beta$ , то из формулы (10) следует зависимость

$$n^* = \frac{\beta + \sqrt{\gamma\beta}}{1 + \sqrt{\gamma\beta}} \approx \frac{\beta}{\sqrt{\gamma\beta}} = \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}. \quad (11)$$

Таким образом,  $n^*$  имеет порядок  $\sqrt{\beta}$ . Поэтому в формуле для КПД следует оставлять только слагаемые вида  $\beta n$  (все остальные имеют меньший порядок). Поэтому предельное значение КПД определяется формулой

$$\eta = (\gamma - 1) = \frac{(\beta - n)(n - 1)}{(\beta - n) + \gamma\beta(n - 1)} \approx \\ \approx (\gamma - 1) \frac{\beta n}{\gamma\beta n} = 1 - \frac{1}{\gamma}. \quad (12)$$

Важно подчеркнуть, что ни при каком увеличении температуры КПД рассмотренного «прямо-

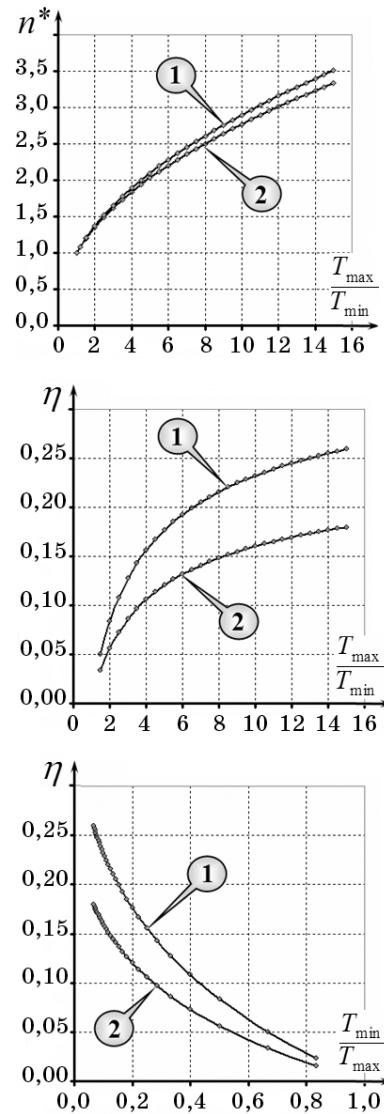


Рис. 127

угольного цикла» не достигает 100%. Для одноатомного газа, имеющего максимальное значение  $\gamma = \frac{5}{3}$ , предельное значение КПД равно 40%.

### 8.3. Термический двигатель — «простейший цикл»<sup>13</sup>

В некоторых случаях расчет КПД удобно проводить по несколько иной схеме. Сначала определить те участки цикла, где рабочее тело получает теплоту (и рассчитать ее  $Q_1$ ), и те участки, где газ отдает теплоту (и рассчитать ее:  $Q'_2 = -Q_2$ ). Так, суммарное изменение внутренней рабочего тела за цикл равно нулю, и разность между полученной и отданной теплотой равно работе, совершенной рабочим телом за цикл. Поэтому формулу для расчета КПД цикла можно представить в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (1)$$

Часто эту формулу записывают в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}, \quad (2)$$

чтобы не путаться с «правилами» знаков для полученной и отданной теплоты.

Так, в рассмотренном ранее цикле можно было рассчитать теплоту  $Q_1$ , полученную на участке изо-

---

<sup>13</sup> Описание этого «простейшего цикла» не так уж просто, поэтому при первом чтении этот раздел можно пропустить.

хорного нагревания 1-2 и изобарного расширения 2-3, и аналогичным способом вычислить теплоту  $Q_2$ , отданную на участках изохорного охлаждения 3-4 и изобарного сжатия 4-1.

К сожалению, иногда не очевидно, на каких участках рабочее тело получает, а на каких – отдает теплоту. В таких случаях расчет параметров рабочего тела в узловых точках недостаточен, требуется более подробное рассмотрение.

Пример такого анализа мы предлагаем вашему вниманию.

Рассмотрим тепловой двигатель, рабочим телом которого является одноатомный идеальный газ. Цикл этого двигателя состоит из двух участков: 0-1 – давление газа линейно убывает с возрастанием объема; 1-0 – адиабатическое сжатие (рис. 128). По-прежнему процессы считаем **равновесными**. Нас будет интересовать КПД этого двигателя. Пусть в начальном состоянии объем газа равен  $V_0$ , а его давление  $P_0$ . Пусть в пределах цикла объема газа возрастает в  $n$  раз, т.е. в конечном состоянии давление газа определяется уравнением адиабатического процесса (1-0):

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma , \quad (3)$$

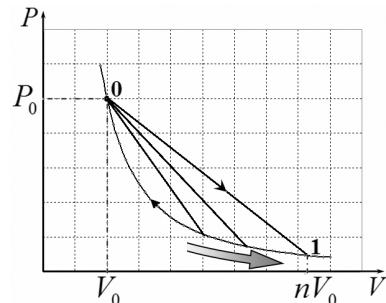


Рис. 128

поэтому равно  $P_1 = P_0 n^{-\gamma}$ . Исследуем зависимость КПД этого цикла<sup>14</sup> от степени расширения  $n$ .

### Задание для самостоятельной работы

Предложите конструкцию двигателя, работающего по такому циклу.

Для упрощения расчетов (и не теряя общности) будем использовать собственную систему единиц измерения, рассмотренную в разделе 7.5. То есть параметры начального состояния примем за единицы измерения, поэтому «безразмерные давление, объем и температуру» газа определим как

$$p = \frac{P}{P_0}, \quad v = \frac{V}{V_0}, \quad \tau = \frac{T}{T_0} = \frac{PV}{P_0 V_0}. \quad (4)$$

В этой системе уравнение состояния имеет вид

$$pv = \tau, \quad (5)$$

а уравнение адиабатного процесса

$$pv^\gamma = 1. \quad (6)$$

Следовательно, давление в состоянии 1 равно  $p_1 = n^{-\gamma}$ . Также нам понадобится уравнение прямолинейного участка цикла. В общем случае уравнение прямой, проходящей через две заданные точки, имеет вид

$$P(V) = P_0 + \frac{P_1 - P_0}{V_1 - V_0}(V - V_0). \quad (7)$$

Использование безразмерных параметров упрощает это уравнение:

---

<sup>14</sup> Конечно, лучше говорить «КПД двигателя, работающего по этому циклу», но можно использовать и этот устоявшийся, но несколько некорректный термин.

$$p = 1 - \frac{1-n^{-\gamma}}{n-1} (v-1). \quad (8)$$

Для сокращения записи дальнейших выкладок обозначим  $b = \frac{1-n^{-\gamma}}{n-1}$ , тогда уравнение этого процесса будет иметь вид

$$p = 1 - b(v-1). \quad (9)$$

Таким образом, в использованной системе единиц диаграмму процесса можно оцифровать. Для примера на рис. 129 показана диаграмма этого процесса для  $n = 3$ .

Построим также диаграмму этого цикла в координатах (рис. 130) «температура – объем», в наших единицах ( $\tau, v$ ). Для этого запишем уравнение адиабатного процесса (нижняя ветвь), которое элементарно получается, если уравнение состояния (5) разделить на уравнение процесса (6):

$$\tau = v^{1-\gamma}. \quad (10)$$

Уравнение верхней ветви имеет вид

$$\tau = p v = (1 - b(v-1))v. \quad (11)$$

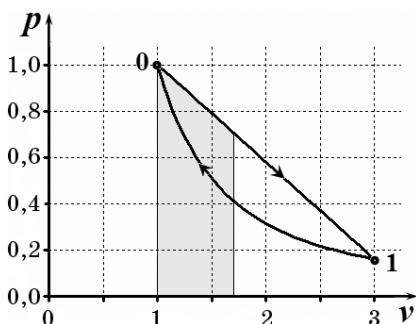


Рис. 129

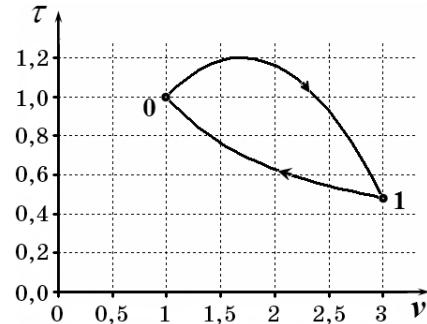


Рис. 130

График этого участка является параболой (что, впрочем, мы уже рассматривали в п. 7.5)

Приступим теперь к термодинамическому описанию данного цикла. Прежде всего, подчеркнем, что на адиабатном участке теплообмен отсутствует (газ не получает и не отдает теплоту). Поэтому теплообмен осуществляется только на «прямолинейном» участке, причем сначала рабочий газ получает теплоту, а затем ее отдает. Мы уже рассматривали такой процесс и определили точку, в которой знак получаемой теплоты меняется с «плюса» на «минус». Но в данном случае мы поступим несколько иначе<sup>15</sup>. Рассчитаем термодинамические характеристики (изменение внутренней энергии  $\Delta u$ , совершенной работы  $a$  и полученной теплоты  $q$ ) процесса расширения 0 – 1 в зависимости от объема.

**Внимание!** Совершенная работа и количество полученной теплоты не являются функциями состояния, поэтому графики зависимостей  $a(v)$  и  $q(v)$  не отражают состояния газа, они описывают процесс расширения, начиная с начальной нулевой точки. Иными словами,  $a(v)$  – работа, совершенная газом при его расширении от  $v = 1$  до некоторого переменного значения  $v$ ;  $q(v)$  – количество теплоты, полученное газом при расширении в указанных пределах.

---

<sup>15</sup> Для определения этой точки нам пришлось вычислять производные, а для расчета теплоты необходимо интегрировать, поэтому вполне разумна идея: а нельзя ли избежать этих противоположных операций?

Изменение внутренней энергии газа рассчитывается по формуле

$$\Delta u = \frac{3}{2} \Delta \tau = \frac{3}{2} (pv - 1) = \frac{3}{2} ((1 - b(v - 1))v - 1). \quad (12)$$

Преобразуем это выражение к более удобному виду.

### Математическое отступление

Идея этого преобразования взята из математических свойств квадратичной функции. Квадратный трехчлен может быть представлен в виде  $F(x) = ax^2 + bx + c = a(x - x_1)(x - x_2)$ , где  $x_1, x_2$  – корни трехчлена. В такой записи явно видны точки, в которых полином обращается в нуль, да и точку экстремума найти очень просто: она находится посередине между корнями! Поэтому абсцисса точки экстремума равна  $x^* = \frac{x_1 + x_2}{2}$ . Экстремальное значение рассматриваемой функции  $F_{\text{extr}} = F(x^*) = a \left( \frac{x_1 + x_2}{2} - x_1 \right) \left( \frac{x_1 + x_2}{2} - x_2 \right) =$

$$= -\frac{a}{4} (x_1 - x_2)^2.$$

В рассматриваемом случае один из корней точно известен, при  $v = 1$  (начальное состояние)  $\Delta u = 0$ , поэтому функцию (10) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta u &= \frac{3}{2} ((1 - b(v - 1))v - 1) = \\ &= \frac{3}{2} ((1 - b(v - 1))(v - 1) + (1 - b(v - 1)) - 1) = \\ &= \frac{3}{2} ((1 - b(v - 1))(v - 1) - b(v - 1)) = \\ &= \frac{3}{2} (v - 1)(1 - bv) = -\frac{3}{2} b(v - 1) \left( v - \frac{1}{b} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

График этой функции показан на рис. 131. Для нашего рассмотрения адиабатный процесс не существует, но для полноты картины на рисунке он тоже показан. При необходимости уравнение этого участка можете получить самостоятельно. Фактически рисунок повторяет диаграмму процесса на диаграмме  $(\tau, v)$ .

Работу, совершенную газом при его расширении от  $v = 1$  до произвольного значения  $v$ , легко вычислить как площадь трапеции под графиком на диаграмме  $(p, v)$  (см. рис. 129), поэтому

$$a = \frac{1+p}{2}(v-1) = \frac{2-b(v-1)}{2}(v-1). \quad (14)$$

Обратите внимание, что и эта функция квадратичная, причем обращается в нуль при  $v = 1$ . График этой функции показан на рис. 132.

Опять же, для полноты картины, добавлена ветвь адиабатного сжатия. Работа на этом участке отрицательна, поэтому она вычитается из максимальной работы, совершенной при расширении. Этот рисунок наглядно показы-

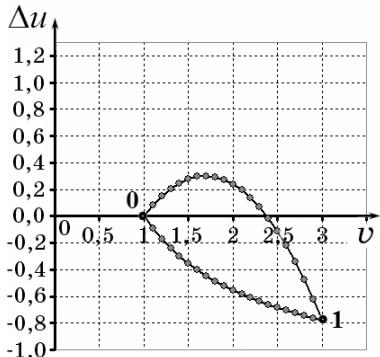


Рис. 131

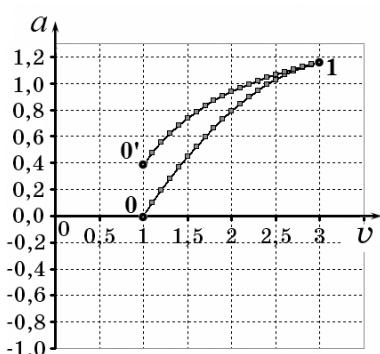


Рис. 132

вает, что работа не является функцией состояния: по завершении процесса график этой функции не возвращается в исходное состояние!

Наконец, нам осталось просуммировать изменение внутренней энергии и совершенную работу, чтобы получить формулу для количества теплоты, получаемой газом:

$$q = \Delta u + a = \frac{3}{2}(v - 1)(1 - bv) + \\ + \frac{2 - b(v - 1)}{2}(v - 1) = -2b(v - 1) \left( v - \frac{5 + b}{4b} \right). \quad (15)$$

График этой функции показан на рис. 133. В этом случае дополнить его участком адиабатного процесса можно элементарно: достаточно провести горизонтальную прямую от конечной точки к начальному объему. И здесь наглядная демонстрация, того, что теплота не есть функция состояния: график циклического процесса «не зациклился»! Если продолжить этот график, то каждый следующий цикл будет располагаться выше (рис. 134).

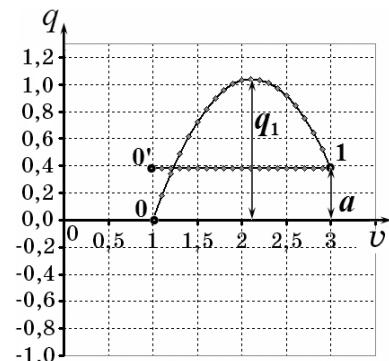


Рис. 133

Именно ради графика зависимости  $q(v)$  для одного цикла и велся столь долгий разговор. Осмыслим полученный результат: на участке, где функ-

ция  $q(v)$  возрастает, газ получает теплоту, там же, где эта функция убывает, газ отдает теплоту. Следовательно, максимальное значение этой функции есть количество теплоты, полученной от нагревателя. Используя формулу из «математического отступления», найдем эту теплоту:

$$q_1 = q_{\max}(v) = \frac{b}{2} \left( \frac{5+b}{4b} - 1 \right)^2 = \frac{(5-3b)^2}{32b}. \quad (16)$$

Разность между полученной и отданной теплотами есть работа, совершенная за цикл, поэтому работа за цикл равна значению функции  $g(n)$  при максимальном расширении газа  $v = n$ :

$$a_{\text{сум.}} = q(n) = 2b(n-1) \left( \frac{5+b}{4b} - n \right). \quad (17)$$

Заметьте, что эту работу нельзя подсчитать с помощью функции (14), потому что она учитывает только работу, совершенную при расширении, а полученный результат есть разность между работами, совершенными газом (площадь под прямой) и внешними силами при сжатии газа (площадь под адиабатой).

Не странно ли: рассматривали только «прямолинейный участок», а вычислили площадь цикла? Ничего странного, потому что конечная точка рассмотренного участка лежит на адиабате, поэтому

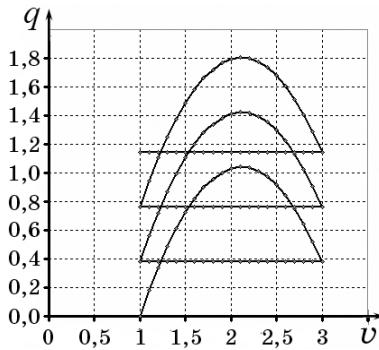


Рис. 134

уравнение адиабаты в выражении (17) неявно присутствует.

По определению находим КПД данного цикла:

$$\eta = \frac{a_{\text{сум.}}}{q_1} = \frac{2b(n-1)\left(\frac{5+b}{4b} - n\right)}{\frac{(5-3b)^2}{32b}} = \frac{16b(n-1)(5+b-4bn)}{(5-3b)^2}. \quad (18)$$

Довольно громоздко, кроме того, не забудьте в эту формулу подставить выражение для  $b$ .

Мы же приведем графики зависимостей полученной теплоты  $q_1$  (16) и совершенной работы  $a_{\text{сум.}}$  (17) от степени расширения (рис. 135). Понятно, что с ростом степени расширения эти величины возрастают. А их отношение, т.е. КПД? Оказывается, тоже возрастает (см. рис. 136). Но даже при семикратном расширении КПД достигает лишь 50%.

Понятно, что при увеличении степени расширения конечная температура газа понижается. Поэтому можно говорить о том, что коэффициент

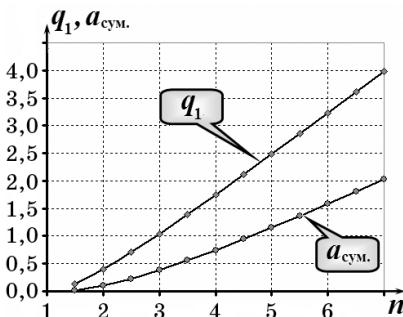


Рис. 135

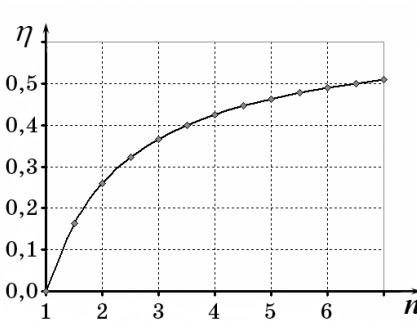


Рис. 136

полезного действия и этой тепловой машины определяется пределами изменения температуры рабочего тела в пределах цикла. Кратко рассмотрим и эту зависимость. В нашем рассмотрении начальная температура равна 1. Минимальная температура газа в цикле соответствует максимальной степени расширения и может быть рассчитана по уравнению адиабатного процесса (10)

$$T_{\min} = n^{1-\gamma}. \quad (19)$$

Как мы показали, максимальная температура достигается в некоторой промежуточной точке прямолинейного участка. Значение этой температуры можно найти из уравнения (11) и формулы для максимума квадратичной функции:

$$T_{\max} = \frac{b}{4} \left( \frac{b+1}{b} \right)^2 = \frac{(b+1)^2}{4b}. \quad (20)$$

Теперь можно построить зависимость КПД от отношения температур  $\frac{T_{\min}}{T_{\max}}$ . Для этого можно поступить следующим образом<sup>16</sup>: последовательно задавая значения  $n$ , вычислить значение параметра  $b$ , затем КПД (значение функции), далее с помощью формул (19) и (20) найти значения отношения температур. Таким

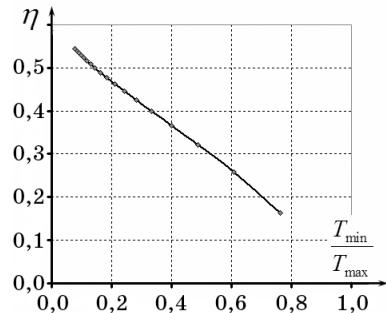


Рис. 137

<sup>16</sup> Напомним, что такой способ задания кривой называется параметрическим.

образом, мы получим значения функции и аргумента в зависимости от одного параметра. Результат такого построения показан на рис. 137.

В очередной раз мы убеждаемся, что при увеличении диапазона температур коэффициент полезного действия возрастает. В нашем случае мы анализируем зависимость КПД от отношения минимальной температуры к максимальной. В этом случае коэффициент полезного действия возрастает при понижении минимальной температуры<sup>17</sup>. Но построенная зависимость показывает, что даже при стремлении этой температуры к абсолютному нулю КПД рассматриваемой машины не стремится к единице!

Кстати, это предельное значение можно вычислить аналитически точно. Для этого заметим, что при  $n \gg 1$  параметр  $b = \frac{1-n^{-\gamma}}{n-1} \approx n^{-1}$ , поэтому коэффициент полезного действия стремиться к предельному значению

$$\eta = \frac{16b(n-1)(5+b-4bn)}{(5-3b)^2} \approx \frac{16 \frac{1}{n}(n-1) \left( 5 + b - 4 \frac{1}{n} n \right)}{(5-3b)^2} \rightarrow \frac{16}{25} = 0,64. \quad (21)$$

---

<sup>17</sup> Часто говорят, что для повышения КПД нам не хватает теплоты (в обыденном понимании, точнее, конечно, высокой температуры); наш анализ показывает, что КПД можно повысить противоположным способом – уменьшая минимальную температуру. Но в этом случае нам не будет хватать холода!

### Задание для самостоятельной работы

Убедитесь, что коэффициент полезного действия данной машины зависит от показателя адиабаты. Найдите КПД цикла для произвольного значения этой адиабаты. Найдите предельное значение КПД для произвольного идеального газа.

### **8.4. Историческое отступление – пароатмосферная машина Ньюкомена**

Еще не родился изобретатель парового двигателя Джеймс Уатт, а на шахтах Англии уже широко использовались для откачки воды паровые машины Ньюкомена. Старая гравюра (рис. 138) показывает примерные размеры этих устройств.

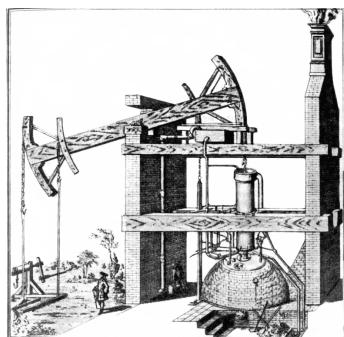


Рис. 138

Основными деталями машины являются (рис. 139) рабочий цилиндр  $B$  с подвижным поршнем  $D$ ; котел  $A$  с кипящей водой, пар из которого подается в цилиндр через патрубок с краном  $C$ ; подвижное качающееся коромысло  $FH$ , соединенное цепями с поршнем рабочего цилиндра с одной стороны и поршнем насоса  $I$  – с другой. Для уравновешивания коромысла используется дополнительный груз  $K$ .

Цикл машины состоит из следующих этапов (рис. 140):

а) кран котла  $K_1$  открыт ( $K_2$  закрыт), кран насоса  $K_3$  закрыт, открыт кран  $K_4$ . Поршень цилиндра находится внизу, пар поступает в рабочий цилиндр, поршень начинает подниматься; вода из цилиндра насосом выливается.

б) после того как поршень поднялся в верхнее положение, в цилиндр впрыскивают холодную воду через кран  $K_2$ , пар в цилиндре конденсируется (кран  $K_1$  закрыт);

в) под действием атмосферного давления поршень опускается (краны  $K_1$ ,  $K_2$  закрыты), при этом поднимается поршень водяного насоса, поднимая воду из шахты (кран  $K_3$  открыт, кран  $K_4$  закрыт);

г) сконденсированную в рабочем цилиндре воду сливают, после чего цикл повторяется.

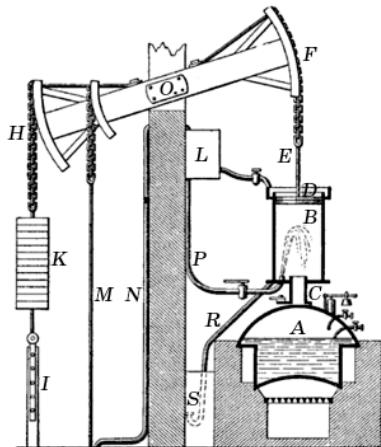


Рис. 139

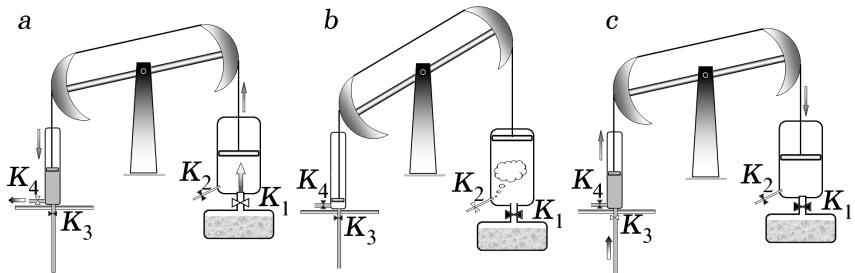


Рис. 140

Для количественного описания работы машины зададим ее примерные параметры:

- высота рабочего цилиндра  $h_1 = 1,0$  м, диаметр цилиндра  $d_1 = 60$  см;
- высота цилиндра насоса  $h_2 = 1,0$  м, его диаметр  $d_2 = 20$  см;
- глубина, с которой откачивают воду, равна  $H = 6,0$  м;
- масса противовеса подобрана таким образом, что в нерабочем состоянии (при открытом котле и пустом цилиндре насоса) коромысло уравновешено.

Прежде всего построим рабочий цикл данной машины, то есть зависимость давления пара в рабочем цилиндре от его объема.

Обозначим давление пара в рабочем цилиндре  $P_1$ , а давление воды на поршень цилиндра насоса  $P_2$ . Так как поршни движутся равномерно, то сумма сил, действующих на них, равна нулю (рис. 141). Кроме того, так как коромысло уравновешено, силы на тяжений тросов, прикрепленных к поршням, равны. Если поршень рабочего цилиндра находится на высоте  $x$ , то поршень насоса находится на высоте  $h - x$ . Выразим эти условия в уравнениях:

$$\begin{cases} F = (P_0 - P_2)S_2 \\ F = (P_0 - P_1)S_1 \end{cases} \Rightarrow P_1 = P_0 - (P_0 - P_2) \frac{S_2}{S_1}. \quad (1)$$

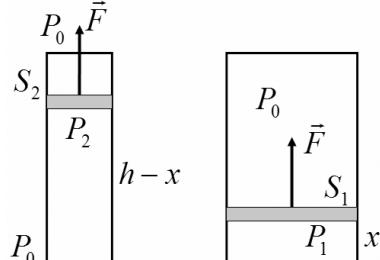


Рис. 141

Очевидно, что

$$P_0 - P_2 = \rho g (h - x) \quad (2)$$

при опускании поршня насоса и

$$P_0 - P_2 = \rho g (H + h - x) \quad (3)$$

при его подъеме.

Таким образом, зависимости давления от положения поршня рабочего насоса имеют вид:

– при подъеме поршня рабочего цилиндра

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 - \rho g (h - x) \frac{S_2}{S_1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{P_1}{P_0} = 1 - \frac{\rho g h}{P_0} \frac{S_2}{S_1} \left( 1 - \frac{x}{h} \right); \end{aligned} \quad (4)$$

– при его опускании

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 - \rho g (H + h - x) \frac{S_2}{S_1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{P_1}{P_0} = 1 - \frac{\rho g h}{P_0} \frac{S_2}{S_1} \left( 1 + \frac{H}{h} - \frac{x}{h} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Обозначим параметр системы (и вычислим его численное значение):

$$b = \frac{\rho g h}{P_0} \frac{S_2}{S_1} = \frac{1,0 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 1}{1,0 \cdot 10^5} \left( \frac{20}{60} \right)^2 = 1,1 \cdot 10^{-2}. \quad (6)$$

Таким образом, в «безразмерных параметрах» зависимости давления пара от высоты подъема имеют вид (рис. 142):

$$\begin{cases} \frac{P_1}{P_0} = (1 - b) + b \frac{x}{h}; \\ \frac{P_1}{P_0} = \left( 1 - b \left( 1 + \frac{H}{h} \right) \right) + b \frac{x}{h}. \end{cases} \quad (7)$$

Теперь не представляет труда построить диаграмму циклического процесса.

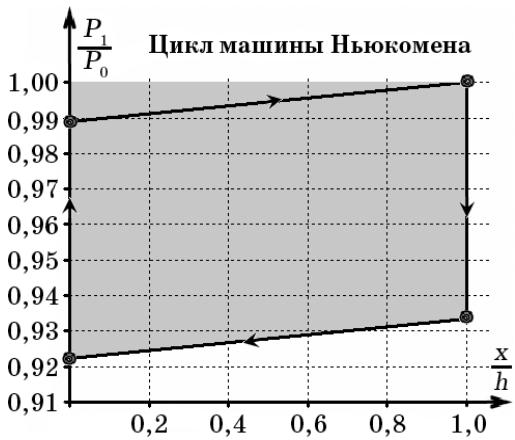


Рис. 142

Так как максимальное давление пара в рабочем цилиндре равно атмосферному, максимальная температура пара в цикле равна  $t_{\max} = 100^{\circ}\text{C}$ . Минимальная температура равна температуре кипения при минимальном давлении в цикле, т.е. при

$$P_{\min} = P_0 \left( 1 - b \left( 1 + \frac{H}{h} \right) \right) \approx 0,92 \cdot 10^5 \text{ Па.} \quad (8)$$

Для определения соответствующей температуры можно воспользоваться табличными данными по зависимости температуры кипения от давления<sup>18</sup>. Температура кипения воды при атмосферном давлении  $P_0 = 1,0 \cdot 10^5$  Па равна  $100^{\circ}\text{C}$ , при увеличении давления до  $P_0 = 1,4 \cdot 10^5$  температура кипения возрастает до  $110^{\circ}\text{C}$ . В данном диапазоне зависимость температуры кипения от давления можно считать линейной.

<sup>18</sup> В дальнейшем мы покажем, что эту зависимость можно рассчитать.

Следовательно, изменение температуры при единичном изменении давления равно

$$\frac{\Delta t}{\Delta P} = \frac{110 - 100}{(1,4 - 1,0) \cdot 10^5} = 25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{К}}{\text{Па}} \quad (9)$$

Следовательно, искомая температура будет равна

$$t_{\min} = t_0 - \left( \frac{\Delta t}{\Delta P} \right) (P_0 - P_{\min}) = \\ = 100^\circ\text{C} - 25 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08 \cdot 10^5 = 98^\circ\text{C}. \quad (10)$$

Теперь задумаемся: за счет чего совершается полезная работа по подъему воды? Фактически эту работу совершают атмосферное давление! Все детали этой машины призваны обеспечить понижение давления в рабочем цилиндре до давления ниже атмосферного. Можно сказать, что это тепловой двигатель «вывернут наизнанку»: рабочее вещество находится не в рабочем цилиндре, а снаружи!

Работа, совершенная за цикл, отмечена на диаграмме заливкой. Численное значение этой работы

$$A = P_0 (1 - 0,93) \pi \frac{d_1^2}{4} h = 2,0 \cdot 10^3 \text{ Дж}. \quad (11)$$

Теплота от нагревателя поступает на испарение воды (практически при атмосферном давлении) для заполнения котла. Максимальная масса пара в рабочем цилиндре находится из уравнения состояния

$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \\ \Rightarrow m = \frac{MPV}{RT} = \frac{18 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 \cdot p \cdot 0,3^2 \cdot 1}{8,31 \cdot 373} \approx 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ кг}. \quad (12)$$

Количество теплоты, требуемое на испарение, –  
$$Q = Lm = 3,7 \cdot 10^5 \text{ Дж.} \quad (13)$$

Теперь можно рассчитать КПД машины:

$$\eta = \frac{A}{Q} \approx 5 \cdot 10^{-3} \approx 0,5\%. \quad (14)$$

Итак, только половина процента энергии, выделившейся при сгорании топлива, пошла на совершение полезной работы. При этом мы не учли еще множество других факторов: нагревание рабочего цилиндра, потери теплоты в окружающую среду, силы трения и т.д. Понятно, что все эти причины еще больше снижают коэффициент полезного действия этой машины. Вот с каких значений КПД начинали свою историю реальные тепловые двигатели!

## 8.5. Идеальный цикл – цикл Карно

При изучении тепловых машин, работающих по различным циклам, мы убедились, что КПД этих машин определяется, главным образом, максимальной и минимальной температурами в пределах цикла.

В данном разделе мы попытаемся построить такой цикл, чтобы, при заданных предельных температурах  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$ , он имел максимально возможный КПД. Прежде всего, для этого все процессы должны быть **равновесными<sup>19</sup>** и **обратимыми**. Для

<sup>19</sup> В дальнейшем мы покажем, что любая «неравновесность» приводит к дополнительным потерям, поэтому уменьшает КПД.

того чтобы подкрепить наши рассуждения количественными расчетами, будем считать, что рабочим телом тепловой машины является идеальный газ. Кроме того, в данном случае нас пока не будет интересовать конкретное устройство двигателя, мы попытаемся построить только рабочий цикл такой машины, а уж ее реализацией «в металле» пусть занимаются инженеры.

Итак, из множества возможных состояний газа мы оставляем для рассмотрения только узкую полоску состояний, ограниченную двумя изотермами (рис. 143). Для того чтобы КПД был максимальен, необходимо стремиться к тому, чтобы:

- работа газа при расширении была максимальной;
- работа внешних сил по сжатию газа (возвращению его в исходное состояние) была минимальна;
- количество теплоты, сообщаемое газу нагревателем, также было минимально.

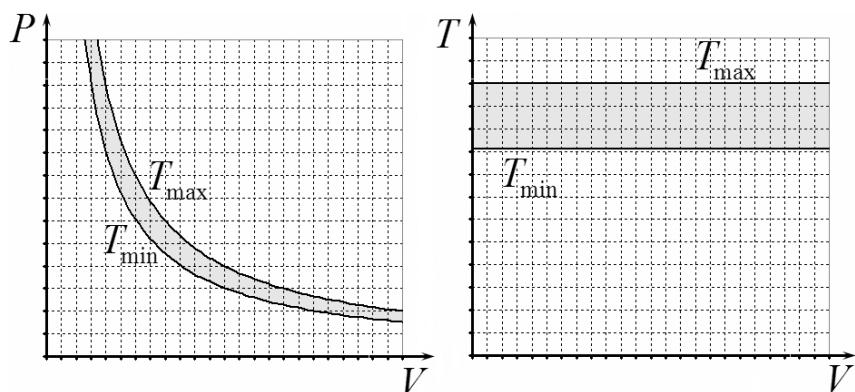


Рис. 143

Попытаемся удовлетворить этим требованиям.

Работа газа (рис. 144) при расширении максимальна, если расширение происходит при максимальном давлении. Давление, в свою очередь, максимально при максимальной температуре. Следовательно, выгоднее производить расширение при максимальной температуре, то есть изотермически (участок 1-2 на диаграмме). Аналогичные рассуждения приводят к мысли, что сжатие должно происходить при минимальной температуре, ведь в этом случае давление газа, а следовательно, и «вредная» работа внешних сил по возвращению в исходное состояние будет минимальна. Таким образом, мы приходим к выводу, что наш идеальный цикл должен включать и изотерму с минимальной температурой (участок 3-1).

Так как изотермы не пересекаются, то необходимо придумать процесс, посредством которого будет происходить переход с одной изотермы на другую. Если охлаждение газа от максимальной

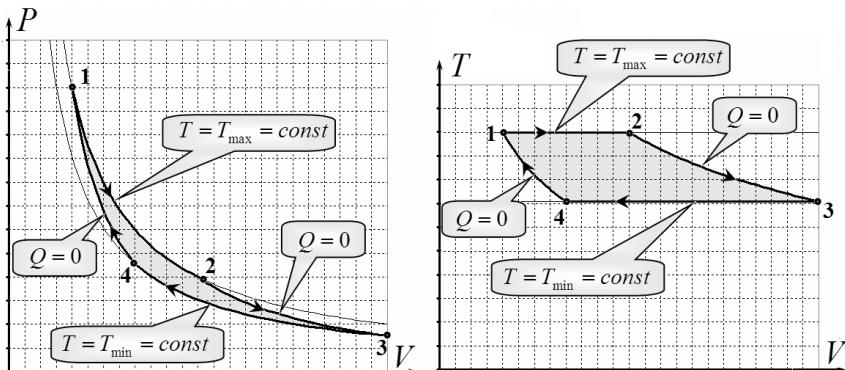


Рис. 144

температуры до минимальной производить при постоянном объеме (вертикально на диаграмме  $PV$ ), то мы просто будем терять при этом некоторое количество теплоты, ничего не получая взамен, при изобарном сжатии, помимо потерь теплоты, придется еще и совершать «вредную» работу. Поэтому разумно предположить, что оптимальным процессом должен быть адиабатный: и теплопотерь нет, и полезная работа продолжает совершаться! Поэтому переход от верхней изотермы к нижней следует осуществлять по адиабате (участок 3-4). Остался последний участок – осуществить нагрев газа от минимальной до максимальной температуры. И здесь хорошим «кандидатом» является процесс адиабатического сжатия: он происходит без передачи газу теплоты (правда, при этом совершается «вредная» работа). Еще одним аргументом в пользу адиабаты является симметрия: цикл состоит из двух изотерм и двух адиабат. Такой цикл впервые был построен французским инженером и физиком Сади Карно и носит его имя.

Рассчитаем коэффициент полезного действия теплового двигателя, работающего по этому циклу. В данном случае удобно пойти путем расчета теплот –  $Q_1$ , полученной от нагревателя, и  $Q_2$ , отданной холодильнику. Так как на участках адиабат теплообмен отсутствует, то рабочий газ получает теплоту при изотермическом нагревании и отдает теплоту при адиабатическом сжатии. Эти количества теплоты рассчитать несложно: при изотермическом процессе внутренняя энергия

идеального газа не изменяется, поэтому количество полученной (или отданной) теплоты равно работе, совершенной газом (или внешними силами над газом). Ранее, при термодинамическом рассмотрении изотермического процесса, уже получили формулу для работы<sup>20</sup> и равного ей количества теплоты. Воспользуемся этой формулой для изотермических процессов (обозначим максимальную температуру, т.е. температуру нагревателя  $T_1$ ):

– расширение:

$$A_1 = Q_1 = vRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1)$$

– сжатие (здесь считаем работу внешних сил и равное ей количество отданной газом теплоты, здесь  $T_2$  – минимальная температура газа, равная температуре холодильника):

$$A' = Q'_2 = vRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad (2)$$

где  $V_2$ ,  $V_1$  и  $V_3$ ,  $V_4$  – пределы изменения объема газа. Для дальнейшего расчета нам необходимо вычислить отношение объемов газа. Используем условие замкнутости цикла и запишем уравнения всех процессов, входящих в цикл:

– изотермическое расширение 1-2:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2; \quad (3)$$

– адиабатическое расширение 2-3:

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma; \quad (4)$$

---

<sup>20</sup> Напомним, ее мы подсчитали как площадь под графиком процесса на диаграмме  $PV$ .

– изотермическое сжатие 3-4:

$$P_3 V_3 = P_4 V_4; \quad (5)$$

– адиабатическое сжатие 4-1:

$$P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma. \quad (6)$$

Теперь просто перемножим 4 последних уравнения:

$$P_1 V_1 \cdot P_2 V_2^\gamma \cdot P_3 V_3 \cdot P_4 V_4^\gamma = P_2 V_2 \cdot P_3 V_3^\gamma \cdot P_4 V_4 \cdot P_1 V_1^\gamma.$$

После сокращений получим искомое отношение

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_4}{V_3}. \quad (7)$$

Используя это соотношение, без проблем находим КПД цикла Карно:

$$\eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{\nu R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (8)$$

Полученная формула слишком красива и проста, поэтому заслуживает отдельной записи и «персонального рисунка».

Эта формула в явном виде подтверждает уже неоднократно сформулированную идею: для повышения эффективности тепловой машины необходимо увеличивать диапазон температур в пределах рабочего цикла. Обратите внимание: при стремлении максимальной температуры к бесконечности КПД стремится к 100%. Впрочем, такая же тенденция и при стремлении минимальной температуры к абсолютному нулю. Поэтому вопрос о том, чего нам не хватает – теплоты или холода, – остается в силе (рис. 145).

Что еще удивляет и поражает в данной формуле? Оказывается, что КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, полностью определяется максимальной и минимальной температурами: он не зависит от степени расширения газа, он не зависит вида газа (например, от показателя адиабаты). Можно предположить, что эта формула определяет КПД цикла Карно, независимо от рода рабочего вещества. И это действительно так! В этом заключается смысл одного из фундаментальных законов природы – второго закона термодинамики, о котором мы будем говорить позднее.

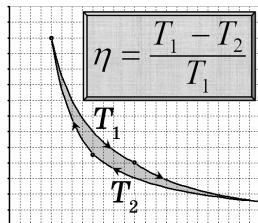


Рис. 145

### Лирическое отступление

Не так уж много в физике простых, красивых, наполненным глубоким содержанием формул. Если не слишком сведущие в естествознании оформители хотят показать, что где-то рядом обитают физики, то они нарисуют планетарную модель атома Резерфорда, не имеющую почти никакого отношения к реальным атомам. Более продвинутые нарисуют несколько формул, чаще всего  $F = ma$  (иногда даже в векторной форме), либо знаменитую формулу Эйнштейна<sup>21</sup>  $E = mc^2$ , не понимая их содержания.

---

<sup>21</sup> Один из физиков по поводу этой формулы высказал следующую мысль: «Когда я вижу эту формулу, мне становится стыдно за свое многословие!»

Формула Карно, может, не столь популярна, но не менее значима именно для физики. Инженеры и конструкторы всевозможных двигателей могут таить обиду на Сади Карно: он указал теоретический предел – что бы вы ни делали, какие бы нано- и пикотехнологии ни применяли, превысить указный предел вам не удастся! Причем это сделано даже с некоторой долей легкой иронии – ведь Карно не построил нового двигателя, он даже не предложил его конструкции!

Удивительно, что эта формула была получена так рано, еще в начале XIX века. В то время учёные даже еще не представляли, что такое теплота, и даже слова энергия тогда еще не было. Изначально даже С.Карно основывался на теории теплорода. Эта жидкость падает с «высоты»  $h_1$ , совершает механическую работу и опускается до уровня  $h_2$  – какая доля потенциальной энергии пойдет на совершение работы? Замените высоты абсолютными температурами и получите формулу Карно!

Наконец, простота этой формулы является одним из косвенных подтверждений<sup>22</sup> ее правильности!

### Историческая справка

Николá Леонáр Садí Карнó (Nicolas Léonard Sadi Carnot; 1 июня 1796 – 24 августа 1832).

---

<sup>22</sup> И еще одна известная цитата: «Всякая формула длиной более 2 дюймов, скорее всего, не верна!»



Сын известного политического деятеля и математика Лазара Карно. Сади Карно получил хорошее домашнее образование. В 1812 году блестяще закончил лицей Карла Великого и поступил в Политехническую школу – лучшее на тот момент учебное заведение Франции. В 1814 году он её закончил и поступил добровольцем в инженерные войска под командование

Наполеона Бонапарта, где и нес службу военного инженера вплоть до падения Наполеона в 1819 г. После этого Сади Карно оставил военную службу и занялся изучением наук, экономики и искусств. В 1819 году выиграл конкурс на замещение вакансии в Главном штабе корпуса в Париже и перебрался туда. В Париже Карно продолжил обучение. Посещал лекции в Сорбонне, Коллеж де Франс, Консерватории Искусств и Ремёсел. В 1824 году вышла первая и единственная работа Сади Карно – «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*). Эта работа считается основополагающей в термодинамике. В ней был произведен анализ существовавших в то время паровых машин и были выведены условия, при которых КПД достигает максимального значения (в паровых машинах того времени КПД не превышал 2%). Помимо этого, там же были введены основные понятия термодинамики: идеальная тепловая машина, идеальный цикл, обратимость и необратимость термодинамических процессов.

В своих рассуждениях Карно придерживался теории теплорода, однако в дальнейшем, как явствует из его записок, изданных посмертно, он от неё отказался. Карно сделал следующее примечание к своей работе: «Основные положения, на которые опирается теория тепла, требуют внимательного исследования. Некоторые данные опыта

представляются необъяснимыми при современном состоянии теории». В своем дневнике, выдержки из которого были опубликованы его братом после смерти Карно, он также писал: «Тепло не что иное, как движущая сила или, вернее, движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Обратно, всегда при исчезновении тепла возникает движущая сила. Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве; она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает». Если заменить слова «движущая сила» словом «энергия», то мы получим законченную формулировку закона сохранения энергии. Карно также приблизительно определил механический эквивалент теплоты.

Работа Карно была оценена лишь в 1834 году, когда Б. Клапейрон, повторив рассуждения Карно, ввел графический метод описания процессов. Теорема Карно вошла в термодинамику в качестве фундаментального принципа, а сама работа Карно, изложенная Клапейроном и напечатанная в 1843 г. на немецком языке в «Анналах» Поггендорфа, послужила исходным пунктом для исследований У. Томсона и Р. Клаузиуса, приведших к открытию второго начала термодинамики.

В 1828 году Карно оставил военную службу. Он много работал, притом что в 1830 году произошла очередная французская революция. Умер Карно в 1832 году от холеры. По правилам все его имущество, в том числе и бумаги, было сожжено. Таким образом, его научное наследие было утрачено, за исключением единственной записной книжки.

## Заметки об одном известном уравнении

Во многих учебниках физики изучение свойств газов начинается (и часто заканчивается) уравнением состояния идеального газа, уравнением Менделеева–Клапейрона

$$PV = \nu RT. \quad (1)$$

Затем авторы, видимо оправдываясь, оговариваются, что это уравнение является обобщением экспериментальных газовых законов Бойля–Мариотта, Шарля, Гей–Люссака, часто забывая, что это же уравнение неявно включает и другие законы – Паскаля, Авогадро, Дальтона. Более двухсот лет прошло открытия первого газового закона до окончательной формулировки этого «школьного» уравнения.

В наше бешено мчащееся время такое предельно концентрированное усвоение знаний, возможно, и оправдано. Но будем справедливы и почтительны к нашим предшественникам, ученым,



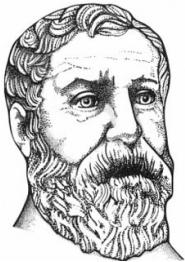
благодаря трудам которых оказались возможными такие крупные обобщения, такой общий взгляд на явления окружающего мира. В противном случае нам бы пришлось отдельно изучать свойства каждого известного газа: кислорода, водорода, водяного пара и т.д. А сколько различных смесей можно приготовить из этих газов (например, воздух)?

Не пожалеем времени, чтобы вспомнить длительную историю изучения свойств газов, вспомним ученых, внесших свой вклад в формулировку уравнения состояния, тем более что каждый из них был яркой личностью, проявившей себя во многих областях человеческой деятельности. История все-таки тоже чему-то учит!

Историю развития учения о газах можно было бы начать с философов Древней Греции. Ведь считал же Фалес первопричиной и первоэлементом огонь – пламя также является газом. Затем появилось учение о четырех основных элементах: земля, вода, воздух, огонь. Обратите внимание – половина из них газы! Можно вспомнить знаменитого изобретателя, математика, инженера эпохи эллинизма Герона Александрийского, многие устройства которого использовали силу нагретого пара и сжатого воздуха.

---

Герон Александрийский (ок. 10-75 н. э.) – древнегреческий математик и механик из Александрии. Впервые применил работу пара и сжатого воздуха в механизмах. В своем труде «Пневматика» он описал ряд «волшебных фокусов», основанных на принципах использования теплоты, перепада давлений. Сконструировал шар (*эолипил*), вращаемый



силой струй пара, – прообраз современных паровых турбин. Его изобретения применялись для развлечений в театре, а также во время проведения религиозных церемоний. Люди удивлялись чудесам: двери храма сами открывались, когда над жертвенником зажигался огонь. Также он придумал автомат для продажи «святой» воды. Избрёл ещё ряд приборов, автоматов и военных машин.

Герон впервые исследовал пять типов простейших машин: **рычаг, ворот, клин, винт и блок**. Он установил «золотое правило механики», согласно которому, выигрыш в силе при использовании этих механизмов сопровождается потерей во времени. Впоследствии (через 1800 лет) из этого правила вырос закон сохранения энергии.

Герон описал прибор **диоптр**, который с полным основанием можно назвать прародителем современного теодолита.

Кроме того, Герон активно занимался математикой, например, его имя носит известная **формула для определения площади треугольника по заданным длинам его сторон**.



---

Но мы начнем эти заметки с начала XVII века – эпохи смутного времени на Руси и эпохи зарождения современной физики, которая начиналась в стране Возрождения – Италии.

Уже построены Колизей и акведуки, собор Святого Петра, написаны «Сикстинская мадонна» Рафаэля и «Мона Лиза» Леонардо, уже написан «Дон Кихот» Сервантеса, а настоящей науки о природе еще нет – ответы на все вопросы дает Священное

Писание и древние авторы, наиболее авторитетным из которых является Аристотель. Но уже начинают пробиваться первые ростки нового взгляда на изучение природы, появляются первые попытки «задавать вопросы» природе, а не подгонять факты под догматические схемы.

Абсолютно заслуженно основателем современных естественных наук признан великий итальянец Галилео Галилей.

---

### Галилео Галилей

Галилей (итал. *Galileo Galilei*) родился в 1564 году в итальянском городе Пиза, в семье родовитого, но обедневшего дворянина, учителя музыки.

Широко известны открытия Галилея в области астрономии и механики. В 1609 году Галилей самостоятельно построил свой первый телескоп с выпуклым объективом и вогнутым окуляром; созданием телескопов Г. Галилей занимался долгие годы, постоянно совершенствуя их конструкцию.

Наблюдения в телескоп показали, что Луна покрыта горами и изрыта кратерами, звёзды потеряли свои кажущиеся размеры, и впервые была постигнута их колоссальная удалённость, у Юпитера обнаружились собственные луны – четыре спутника, Млечный путь распался на отдельные звёзды, стало видно громадное количество новых звёзд. Галилей открывает фазы Венеры, солнечные пятна и собственное вращение Солнца.

Галилей изучал инерцию и свободное падение тел. Сформулировал первый закон механики: при отсутствии



внешних сил тело либо покоится, либо равномерно движется. Галилей является одним из основоположников принципа относительности в классической механике, который был позже назван в его честь.

Менее известна его работа по теории вероятности «Рассуждении об игре в кости», где проведён первый наиболее полный анализ этой задачи об исходах при бросании игральных костей.

Он был самым знаменитым профессором в Падуе. Студенты толпами стремились на его лекции, венецианское правительство непрестанно поручало Галилею разработку разного рода технических устройств.

Галилей изобрёл пропорциональный циркуль, используемый в чертёжном деле; первый термометр, ещё без шкалы; микроскоп, правда, плохого качества.

Занимался также теорией звука, цвета, магнетизма, гидростатикой. Через всю жизнь он пронёс любовь к музыке и рисованию, которыми владел в совершенстве. В зрелые годы лучшие художники Флоренции советовались с ним в вопросах перспективы и композиции.

Галилео Галилей умер 8 января 1642 года, в возрасте 78 лет, в своей постели. Похоронили его в Арчетри без почестей, запретив ставить памятник. Только в 1737 году его прах был перенесён в собор Санта Кроче во Флоренции, где 17 марта он был торжественно погребён рядом с Микеланджело.

Одним из учеников Галилея был Э. Торричелли, остававшийся с ним до конца.

---

---

### **«И всё-таки она вертится!»**

Озлоблённая успехами Реформации, католическая церковь решает закрепить свою духовную монополию, распространив её на науку и, в частности, запретив коперниканство. В 1616 году Рим официально определяет гелиоцентризм как опасную ересь: «Утверждать, что Солнце стоит

*неподвижно в центре мира – мнение нелепое, ложное с философской точки зрения и формально еретическое, так как оно прямо противоречит Св. Писанию. Утверждать, что Земля не находится в центре мира, что она не остаётся неподвижной и обладает даже суточным вращением, есть мнение столь же нелепое, ложное с философской и греховное с религиозной точки зрения».*

Книга Коперника была включена в Индекс запрещённых книг «до её исправления».

Разумеется, церковный запрет гелиоцентризма был неприемлем для Галилея. Он решил издать книгу, содержащую нейтральное обсуждение разных точек зрения. Он писал эту книгу 16 лет, собирая материалы, оттачивая аргументы и выжиная благоприятного момента.

В 1632 году книга «Диалог о двух главнейших системах мира – птолемеевой и коперниковой» вышла в свет. Книга написана в форме диалога между двумя сторонниками Коперника и Симпличио, приверженцем Аристотеля и Птолемея.

Большинство биографов сходится во мнении, что в пристаке Симпличио римский Папа узнал самого себя и пришёл в ярость. Уже через несколько месяцев продажа книги была запрещена и она была изъята из продажи, а Галилея вызвали на суд Инквизиции. Следствие тянулось с 21 апреля по 21 июня 1633 года.

В итоге учёный был поставлен перед выбором: либо он покается и отречётся от своих «заблуждений», либо его постигнет участь Джордано Бруно.

22 июня Галилею пришлось произнести предложенный ему текст отречения. Затем объявили приговор: Галилей виновен в распространении «ложного, еретического,



противного Св. Писанию учения» о движении Земли. Он осуждается к тюремному заключению на срок, который установит Папа.

Распространена легенда, по которой после суда Галилей сказал «И всё-таки она вертится!» Однако доказательств тому нет. Считается, что данный миф был создан и запущен в обращение в 1757 году журналистом Джузеппе Баретти.

С 1979 по 1981 годы по инициативе Римского Папы Иоанна-Павла II работала комиссия по реабилитации Галилея, и 31 октября 1992 года Папа Иоанн-Павел II официально признал, что инквизиция в 1633 году совершила ошибку, силой вынудив учёного отречься от теории Коперника.

---

---



### Эвангелиста Торричелли

Эвангелиста Торричелли (итал. *Torricelli, Evangelista*). Итальянский физик и математик. Родился 15 октября 1608 в Фаэнце. В 1627 приехал в Рим, где изучал математику под руководством Б. Кастелли, друга и ученика Галилео Галилея. Под впечатлением трудов Галилея о движении написал собственное сочинение на ту же тему под названием «Трактат о движении» (1640). В 1641 переехал в Арчетри, где стал учеником и секретарем Галилея, а позже его преемником на кафедре математики и философии Флорентийского университета.

Развивая исследования Галилея, Торричелли в 1643 показал, что воздух имеет вес и что насос не может вытянуть воду на высоту более 10 м. Торричелли вместе с В. Вивиани поставил известный опыт по доказательству существования атмосферного давления. Высота ртутного столба менялась в зависимости от погодных условий, и Торричелли заключил, что этой высотой измеряется давление воздуха (**атмосфер-**

**ное давление).** В своём сочинении «Opera geometrica» (Флоренция, 1644) Торричелли излагает также свои открытия и изобретения, среди которых самое важное место занимает изобретение **ртутного барометра**. Простые **микроскопы**, которые изготавлял Торричелли, были весьма совершенны; он умел также изготавливать большие чечевицеобразные стёкла для телескопов.

В 1641 Торричелли сформулировал **закон вытекания жидкости** из отверстий в стенке открытого сосуда и вывел формулу для определения скорости вытекания (формула Торричелли).

Умер Торричелли во Флоренции 25 сентября 1647.

В его честь названа единица давления торр, равная 1 миллиметру ртутного столба, и открытая им «торричеллиева пустота».

---

Именно Галилей поручил Торричелли провести знаменитые опыты по доказательству существования атмосферного давления. Результаты этих опытов и их интерпретация Торричелли и Галилеем произвели невероятный шум и вызвали многочисленные споры.

### Что открыл Эванжелиста Торричелли?

В течении двух тысячелетий господствовал один из самых известных постулатов физики Аристотеля: «Природа не терпит пустоты!» Да и в наше время его используют как аналог «Свято место пусто не бывает!»

Справедливости ради отметим, что в учении самого Аристотеля этот тезис не был догматом, дан-



ным свыше. Основываясь на здравом смысле, вытекающем из постоянных наблюдений, Аристотель утверждал, что каждое тело имеет «свое место»: тяжелые стремятся вниз, а легкие вверх; естественным движением планет (очевидно, вокруг Земли) является равномерное движение по кругу; для движения с постоянной скоростью тело необходимо постоянно подталкивать; всякая среда препятствует «естественному» движению – поэтому если среда отсутствует, то тела должны приобретать сколь угодно большую скорость, что невозможно (почти по Эйнштейну), поэтому пустого пространства быть не может. Как видите, рассуждения Аристотеля не лишены логики, но обладают одним недостатком: они неверны.

В первой половине XVII века немногие задумывались над обоснованием «известных истин», достаточным и последним аргументом было «*Magister dixit!*» (в переводе с латыни – «так сказал учитель»).

Поэтому, когда в трубке Торричелли возникла пустота, это было потрясением основ: неужели Аристотель может быть не прав? Неважно, что воздух имеет вес (и немалый: 1 кубический метр весит более 1 килограмма); неважно, что атмосфера давит на каждого человека с силой 1 килограмм на каждый квадратный сантиметр; неважно, что изобретенный барометр может предсказывать погоду – неужели *Magister* ошибся! И самое важное: человек не предписывает законы природе, а только их изучает и открывает! И использует в своих интересах.

Как достойный ученик Г. Галилея, Э. Торричелли разрушил еще один догмат, жаль только, что в его опытах пустоты было маловато. Этот «пробел» восполнил магдебургский бургомистр Отто фон Герике, поставивший себе цель «получать торричеллеву пустоту в достаточных количествах» и ... сконструировал воздушный насос!

Классический пример «боязни пустоты» демонстрирует вода, поднимающаяся вслед за поршнем, не давая образоваться пустому пространству. И вдруг с этим примером

произошел казус. При сооружении фонтанов во Флоренции обнаружилось, что вода «не желает» подниматься выше 34 футов (примерно 10,3 м). Недоумевающие строители обратились за помощью к престарелому Г.Галилею, который сострил, что, вероятно, природа перестает бояться пустоты на высоте, превышающей 34 фута, но все же поручил своим ученикам Торричелли и Вивиани разобраться в этом странном явлении.

---

Из солнечной Италии, где власть Папы абсолютна, перенесемся во Францию абсолютной монархии, где правит Людовик XIV, прославившийся своим основным законом «Государство – это я». В это время творят Пьер Ферма и Рене Декарт (которому, правда, пришлось переехать в республикансскую Голландию), создают новую математику. А в физике, точнее, натуральной философии, появляется очередная умозрительная схема – картезианство (по латинизированной фамилии де Карта – Картезий), «постигающая» строение Вселенной, не глядя на саму Вселенную. Однако и здесь начинают ставить настоящие физические эксперименты. Будем справедливы: его имя сохранилось не только в декартовой системе координат, известная игрушка «кардезианский водолаз» также названа в его честь.

Для нашего повествования большую роль играет еще один великий француз – Блез Паскаль.

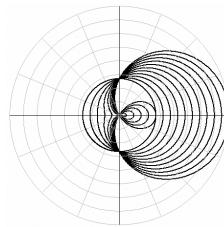
---

Известная алгебраическая кривая «улитка Паскаля» открыта и исследована не прославленным физиком, математиком, философом и героем нашего повествования Бле-

зом Паскалем, а его отцом – Этьеном, который и сам неплохо разбирался в математике. Кстати, именно отец Блеза самостоятельно занимался самообразованием своего сына и привил ему любовь и страсть к науке.

На рисунке справа показано семейство этих кривых для различных значений ее параметра  $a$ . Уравнение этой кривой несложно:

$$(x^2 + y^2 - ax)^2 = x^2 + y^2.$$



Вдохновленный исследованиями Э. Торричелли, молодой Блез Паскаль повторяет его эксперименты, развивает их, показывает изменение атмосферного давления с высотой, сначала поднимая свой барометр на гору, а затем всего на балкон собора. Он постоянно совершенствует свои приборы и неопровергимо доказывает правоту Торричелли и Галилея. Продолжая заниматься экспериментированием, наконец формулирует закон, носящий его имя.



### Блез Паскаль

Блез Паскаль (фр. *Blaise Pascal*) родился 19 июня 1623 года в городе Клермон-Ферран (Франция) в семье председателя налогового управления. В 1631 году, после смерти матери, семья переехала в Париж.

Ранние работы Блеза относились к естественным и прикладным наукам. Отец Блеза был сборщиком налогов, и, наблюдая за его бесконечными утомительными расчетами, Паскаль задумал создать

вычислительное устройство, которое могло бы помочь этой работе. В 1634 (в 11 лет) где-то за обеденным столом кто-то зацепил ножом фаянсовое блюдо. Оно зазвучало. Но стоило прикоснуться к блюду пальцем, как звук исчез. Чтобы найти этому объяснение, Паскаль проводит опыты, результаты которых ложатся в основу его «Трактата о звуках».

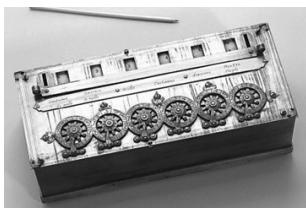
В 1639 году, в 16 лет, он написал замечательный трактат о предмете проективной геометрии. В это же время он доказал **теорему Паскаля**: если вершины шестиугольника лежат на некотором коническом сечении, то три точки пересечения прямых, содержащих противоположные стороны, лежат на одной прямой. Этот результат и 400 следствий из него Паскаль изложил в виде трактата (не сохранился).

В 1642 году (в 19 лет) Паскаль начал создание своей **суммирующей машины** «паскалины» и до 1652 года построил около 50 вариантов своей машины. Изобретённый Паскалем принцип связанных колёс почти на три столетия стал основой создания большинства вычислительных устройств.

В 1648, несмотря на болезнь ног, Паскаль завершил «опыты, кающихся в пустоте» и доказал, что в природе нет так называемого «страха пустоты». Он изучал равновесие жидкости под действием атмосферного давления. В историю физики Паскаль вошел, установив **основной закон гидростатики** и подтвердив предположение Торричелли о существовании атмосферного давления. Исходя из своих открытий, Паскаль изобрел **гидравлический пресс**, на века опередивший технологию того времени.

В 1654 году, в переписке с Пьером де Ферма, закладываются основы **теории вероятностей**. В комбинаторике исследованы свойства «треугольника Паскаля» и его применение к подсчёту числа сочетаний.

19 августа 1662 после мучительной продолжительной болезни Блез Паскаль умер.



В честь Паскаля названы кратер на Луне; единица измерения давления системы СИ; язык программирования Pascal.

---

Задумайтесь над таким рассуждением: давление есть сила, действующая на единицу площади; но сила – величина векторная, поэтому если вектор разделить на скаляр, то должна получаться векторная величина. А давление до сих пор остается скалярным! Разрешение этого парадокса дает закон Паскаля «давление передается во все стороны одинаково», как следствие – величина силы давления на площадку не зависит от ее ориентации, а направлена эта сила перпендикулярно площадке. Поэтому и оказывается возможным ввести такую характеристику состояния жидкости или газа, как давление. Конечно, работы Паскаля посвящены гидростатике, но без закона Паскаля говорить о давлении газа тоже нелогично! Поэтому основатель гидростатики заслуженно оказался в нашей истории о газах.

Итак, благодаря трудам Паскаля в 1644 году в уравнении (1) появилась первая буква:  $P$  – давление газа. Исторически, конечно, она появилась второй, ведь площади и объемы ( $V$  в уравнении) умели измерять не только в Древней Греции, но и в Египте, Вавилоне, Халдее.

---

### К чему приводят занятия наукой

К 1651 году все эти занятия, опыты, вычисления в какой-то момент опротивели уже прославившемуся учено-му Блезу Паскалю. Ему вдруг захотелось вырваться из хра-



ма науки, чтобы вкусить «прелестей» жизни. Свет встретил его с распостертыми объятиями. Знакомства с властью имущими, свободный вход в аристократические салоны, потакание всем своим прихотям и слабостям – вот что занимало Паскаля на протяжении нескольких лет. Все это время его младшая сестра Жаклин ревностно молилась за спасение души своего распутного брата.

И вдруг 24 ноября 1654 года, в половине одиннадцатого ночи, Паскаль пережил мистическое озарение. Придя в себя, он тут же записал откровение на кусочек пергамента, который был зашифрован в подкладку своего платья: «Бог Авраама, Бог Исаака, Бог Иакова, но не Бог философов и ученых...» С этой реликвией Паскаль не расставался до самой смерти, после чего друзья и обнаружили ее. Это стало началом новой жизни Паскаля. Отныне его перо направлено на защиту «вечных ценностей».

Паскаль прекращает занятия наукой. Единственным исключением стало фундаментальное исследование циклоиды. Он становится апологетом – защитником христианства. Паскаль публикует «Письма к провинциальному» – ряд художественных эссе, сочиненных в виде переписки. В них он обличал политику иезуитов, стремившихся поймать в свои сети как можно больше прихожан любыми средствами. Но не только обличение фарисейства было задачей Блеза. Главной целью своей Паскаль теперь считал служение Создателю.

Одним из самых отрадных занятий в последний год жизни Паскаля было паломничество по Парижским церквям. Он обошел их все.

С 1658 года здоровье Паскаля быстро ухудшается. Появились ужасные головные боли. Из-за этого врачи запрещали любые умственные нагрузки. Но больной умудрялся записывать всё, что приходило ему в голову, буквально на любом подручном материале, будь то кусок ткани или сал-

фетка. После смерти Блеза друзья нашли целые пачки таких вот записок, перевязанных бечевкой, которые позже были расшифрованы и изданы книгой под названием «Мысли». В основном, они посвящены взаимоотношению Бога и человека, а также апологетике христианства. В этой же рукописи содержалось описание доказательства разумности веры на основе теории игр.

---

Новые радикальные идеи, новые теории, даже верные, не сразу «овладевают массами»: нужно время, нужны новые люди, пропагандирующие их и, главное, умеющие их использовать в практических целях. Сейчас нам необходимо бросить взор на прагматичную, протестантскую Германию, разоренную тридцатилетней войной. Именно здесь появился человек, выполнивший эти задачи, после экспериментов которого не осталось сомнения в существовании атмосферного давления и весомости воздуха, человека, доказавшего, что на каждого из нас постоянно давит, очень сильно давит ... легкий и жизненно нам необходимый воздух. Это бургомистр Магдебурга Отто фон Герике. Кстати, он и доказал, что воздух необходим для жизни, — простим ему негуманное обращение с подопытными животными.

---

### Отто фон Герике

Отто фон Герике (нем. *Guericke, Otto von*) родился 20 ноября 1602 в Магдебурге. В 1617–1623 изучал право в Лейпцигском, Хельмштадском, Йенском университетах, в 1623 – механику и математику в Лейденском университете. По возвращении на родину был избран членом городского совета, занимался строительством фортификационных соо-

ружений. В 1631 в ходе Тридцатилетней войны Магдебург был разрушен, и Герике пришлось покинуть город. В течение 10 лет он работал инженером в Эрфурте, затем в Саксонии. Занимался дипломатической деятельностью, которая во многом способствовала возрождению его родного города. За заслуги перед Марбургом в 1646 был избран его бургомистром, занимал этот пост в течение 30 лет. В 1666 получил дворянский титул. В 1681 переехал в Гамбург, где умер 11 мая 1686.

Несмотря на занятость государственными делами, Герике на протяжении всей жизни интересовался естественными науками. Еще со студенческих лет его волновала проблема «пустого пространства». Размышляя над ней, он решил на опыте проверить возможность создания пустоты (вакуума), что привело его к изобретению **воздушного насоса** (1650). В 1654 он продемонстрировал с его помощью существование давления воздуха (знаменитый опыт с «магдебургскими полушариями»), определил его плотность, показал, что звук не распространяется в пустоте, что животные в безвоздушном пространстве гибнут и т.д. В 1660 создал одну из **первых электростатических машин**. Это был шар из серы размером с мяч средней величины, насаженный на железную ось, при касании которого ладонями во время его вращения возникала **электризация**. С помощью этого прибора Герике обнаружил **электростатическое отталкивание**, **электрическое свечение** (наэлектризованный серный шар светился в темноте). Герике построил **первый водяной барометр** и использовал его для метеорологических наблюдений, изобрел гигрометр, сконструировал воздушный термометр, манометр. Будучи очень занятым человеком, он не мог сам описывать свои опыты. Это сделал за него профессор Вюрцбургской академии К. Шотт в нескольких книгах, вышедших в



1657–1664. Именно работы Герике побудили Бойля поставить опыты по исследованию свойств газов. Результаты своих исследований Герике опубликовал только в 1672 в сочинении *«Новые, так называемые магдебургские, опыты о пустом пространстве»*.

---

### Просветитель или популист-шоумен?

В заголовке этой заметки не случайно столкнулись два термина, олицетворяющие XVII-XVIII и XX-XXI века. В своей просветительской деятельности Отто фон Герике всегда использовал элементы шоу (или наглядности).

Скажите, зачем на стене его дома были расположены громадные метеорологические приборы? Можно было вместо громоздкого, более чем десятиметрового водяного барометра установить более компактный «традиционный» ртутный. Может, бургомистр заботился об экологии? Почему же тогда указателем давления служила вытянутая рука игрушечной фигурки? Может, она символизировала указующий перст самого градоначальника?



Поначалу эти приборы вызывали только снисходительные улыбки горожан, которые относились к этой стороне деятельности фон Герике как к простительному чудачеству. Правда, это отношение резко изменилось, когда среди ясного дня рука-стрелка указала на бурю, которая действительно разразилась спустя несколько часов. Возможно, этот факт сыграл существенную роль в выборе Герике для демонстрации силы давления воздуха и изобретённого им воздушного насоса.

Аналогичные вопросы возникают и в связи с опытами (или шоу) со знаменитыми магдебургскими полушариями для демонстрации силы давления воздуха и изобретённого им воздушного насоса. В эксперименте использовались «два

медных полушария около 14 дюймов (35,5 см) в диаметре, полые внутри и прижатые друг к другу». Из собранной сферы выкачивался воздух, и полушария удерживались давлением внешней атмосферы.

В 1654 в Регенсбурге фон Герике продемонстрировал эксперимент рейхстагу в присутствии императора Фердинанда III. После выкачивания из сферы воздуха 16 лошадей (по 8 с каждой стороны) не смогли разорвать полушария.

Зачем нужны две восьмерки лошадей? С физической точки зрения, одну из них могла заменить прочная стенка: эффект был бы тот же! Но все-таки 16 лошадей в два раза больше, чем 8, нагляднее! Неужели император (или другое первое лицо) являлся наивысшим судьей в науке?

В 1656 Герике повторял эксперимент в Магдебурге, а 1663 в Берлине с 24 лошадьми.

Итого «номер с полушариями» фон Герике занимал первые строчки хит-парадов более 10 лет. Или его изобретатель сомневался в наличии атмосферы в Берлине?

Да и название единственной книги чудака-бургомистра «Новые опыты о пустом ...» сохранило свою популярность до настоящего времени – разве вам не приходилось слушать речи и читать статьи на эту тему?

---

Оценим, какую силу необходимо приложить, чтобы разорвать знаменитые полушария. Площадь поперечного сечения полушарий найти легко:

$$S = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 0,355^2}{4} \approx 0,1 \text{ м}^2.$$

Пусть воздух полностью откачен или, точнее, давление воздуха между полушариями значительно меньше атмосферного. Если атмосферное давление  $p \approx 1 \cdot 10^5$  Па, то искомая сила равна  $F = pS \approx \approx 10^4$  Н – не так уж много, около одной тонны. Не-

ужели двенадцати «лошадиных сил<sup>1</sup>» не хватило, чтобы разорвать полуширия? То ли лошади были измучены войной, то ли хитрый губернатор применил склеивающую смазку!

Оставим в стороне эти тонкости, тем более что в то время никто так не рассчитывал. Не тянут лошади – виновато атмосферное давление!

Что не вызывало сомнения – откачивать воздух невероятно тяжело, ведь при каждом ходе поршня насоса необходимо преодолевать то самое атмосферное давление, силу которого стремились продемонстрировать. А может, конструкция насоса несовершенна, и некто более гениальный изобретет если не «вечный двигатель», то «вечный насос», который будет откачивать воздух благодаря откачиванию воды?

Для ответа на этот вопрос продолжим путешествие по Европе и отправимся на туманный Альбион, в Англию. Здесь также неспокойно: только завершилась буржуазная революция, на плахе слетела голова одного из Стюартов, но уже прошла реставрация, и на троне очередной Стюарт. В тихий университетский Кембридж дошли сведения о прогремевших на всю Европу опытах фон Герике, которые крайне заинтересовали уже известного ученого Роберта Бойля.



<sup>1</sup> Это шутка: лошадиная сила – единица мощности, а не силы!



### Роберт Бойль

Роберт Бойль (англ. *Boyle, Robert*), английский химик и физик, родился 25 января 1627 года в замке Лисмор (графство Уотерфорд, Ирландия). В 1635 году в возрасте 8 лет поступил в Итон. В 1638 году вместе с наставником отправился в путешествие по странам Европы, учился во Флоренции и Женеве. В 1644 году вернулся в Англию и поселился в своем имении Стелбридж. Занимался исследованиями в области естественных наук, уделяя вместе с тем много времени религиозным и философским вопросам. В 1654 году переехал в Оксфорд, где оборудовал лабораторию и с помощью специально приглашенных ассистентов проводил опыты по физике и химии. Участвовал в основании Общества наук, которое потом в 1668 году переместилось в Лондон, а впоследствии под названием Лондонского Королевского общества получило большую известность.

В 1660 Бойль усовершенствовал воздушный насос Герике и поставил с его помощью ряд опытов: продемонстрировал упругость воздуха, определил его удельный вес и т.д. В 1662 году открыл закон изменения объема воздуха с изменением давления, который независимо от него установил в 1676 году Э. Мариотт (закон Бойля – Мариотта). В 1668 году Бойль получил степень почетного доктора физики Оксфордского университета; в том же году переехал в Лондон. В 1673 году опубликовал результаты опытов по обжигу металлов в запаянных сосудах. Среди других работ Бойля – исследование упругости твердых тел, поведения воды при затвердевании, гидростатических эффектов. В 1663 году он открыл цветные кольца в тонких слоях, названные впоследствии ньютоновскими.

В 1661 году Бойль формулирует понятие о «первичных корпускулах» как элементах и «вторичных корпускулах»

как сложных телах. Он также впервые дает объяснение различиям в агрегатном состоянии тел.

В 1660 году Бойль получил ацетон, перегоняя ацетат калия, в 1663 году обнаружил и применил в исследований кислотно-основный индикатор лакмус в лакмусовом лишайнике, произрастающем в горах Шотландии. В 1680 году он разработал новый способ получения фосфора из костей.

Умер Бойль в Лондоне 30 декабря 1691 года, погребён в Лондоне, в Вестминстерском аббатстве.

---

Известность Бойлю принесли его работы в области химии.

---

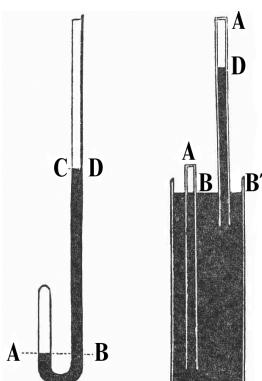
Бойль занимался получением настоев из цветов, целебных трав, лишайников, древесной коры и корней растений. Самым интересным оказался фиолетовый настой, полученный из лакмусового лишайника. Кислоты изменяли его цвет на красный, а щелочи – на синий. Бойль распорядился пропитать этим настоем бумагу и затем высушить ее. Клочок такой бумаги, погруженный в испытуемый раствор, изменил свой цвет и показывал, кислый раствор или щелочной. Это было одно из первых веществ, которые уже тогда Бойль назвал индикаторами. Узнаете знаменитую лакмусовую бумагу?

---

Некоторые даже утверждают, что именно Бойль сделал химию отдельной наукой, хотя до сих пор трудно разделить, где заканчивается физика и начинается химия, или наоборот. Такое разделение четко удалось провести в советское время в подмосковном академическом городке Черноголовка, где два научно-исследовательских института физической химии и химической физики разделены достаточно широкой улицей.

Однако вернемся в Англию 1660 года. Роберт Бойль формулирует проблему, навеянную опытами фон Герике, как настоящий ученый-физик: исследовать упругость воздуха (термин «упругость» тогда фактически выступал синонимом термина «давление»). Заметим, что четкая постановка проблемы чуть ли не самое важное в науке: в данном случае Бойль обращает внимание на основное: свойства воздуха, свойства газов, а уж затем на пути совершенствования насоса<sup>2</sup>.

Вместе со своими ассистентами Р. Бойль проводит серию оригинальных, но очень простых экспериментов по изучению зависимости давления воздуха от степени его сжатия или разряжения. Воздух, запертый в трубках подвижной ртутью, по-



слушно сжимался и расширялся: измерять его объем не составляло труда, а давление рассчитывалось по высоте уровня ртути в тех же трубках. В результате этих экспериментов был сделан вывод: давление воздуха обратно пропорционально его объему – утверждение, ставшее впоследствии законом Бойля – Мариотта.

<sup>2</sup> Джозеф Райт, «Опыт с воздушным насосом» (1768). На своей самой известной картине Джозеф Райт воспроизвел вполне узнаваемую обстановку общества естествоиспытателей, которые тогда появлялись во многих странах. Фигура же экспериментатора – как и сама идея опыта с птичкой, задыхающейся под колпаком, из-под которого воздушным насосом откачен воздух, – заставляет подумать о Роберте Бойле.

---

## **Кто открыл закон Бойля-Мариотта?**

Одним из ассистентов Р. Бойля был молодой физик Роберт Гук. Они посвятили свои исследования, в основном, газам и развитию корпускулярной теории. Узнав из научных публикаций о работах немецкого физика Отто Герике, Бойль решил повторить его эксперименты и для этой цели изобрел оригинальную конструкцию воздушного насоса. Первый образец этой машины был построен с помощью Гука.

В 1660 году в своем поместье Бойль завершил свою первую большую научную работу – «Новые физико-механические эксперименты относительно веса воздуха и его проявления».

Новым ассистентом у него в лаборатории Оксфорда становится молодой физик Ричард Таунли. Вместе с ним Бойль открыл один из фундаментальных физических законов, установив, что изменение объема газа обратно пропорционально изменению давления. Бойль впервые описал его в 1662 году («В защиту учения относительно эластичности и веса воздуха») и скромно назвал гипотезой.

Интересно, что выводы из исследований сделал не Бойль, а Таунли. Бойль указывает, что Ричард Таунли, читая первое издание его сочинения, высказал гипотезу, что «давления и протяжения обратно пропорциональны друг другу».

Пятнадцать лет спустя после опубликования этих исследований Бойлем, т. е. в 1679 году, во Франции появилась «Речь о природе воздуха» аббата Эдма Мариотта, в которой, наряду с другими вопросами, описывались аналогичные экспериментам Бойля опыты по изучению зависимости между давлением воздуха и занимаемым объемом. Мариотт ни словом не упоминает о своем предшественнике, словно ему совершенно неизвестны работы Бойля по пневматике. Между тем, работы Бойля были широко известны: они публиковались на латинском и английском языке. Впрочем, Мариотт не впервые забыл упомянуть своего предшественника, ведь точно так же в 1673 году в труде о

соударениях он ни слова не сказал о работе Гюйгенса, позаимствовав у последнего не только методику эксперимента, но и основы теории.

Работа Мариотта значительно уступает работе Бойля в отношении тщательности эксперимента. Бойль измеряет высоты ртутного столба с точностью до шестнадцатых дюйма, сопоставляет реально наблюдаемые значения с вычислениями и указывает на неизбежную погрешность в измерениях. Мариотт измеряет высоты ртутного столба в целых дюймах и ограничивается сообщением, что опытные данные строго согласуются с расчетными. Осторожный и критически настроенный, Бойль называет открытый им закон только «гипотезой», требующей экспериментального подтверждения. Мариотт провозглашает его законом, или правилом природы. Так что по справедливости «закон Бойля–Мариотта» должен именоваться «законом Бойля–Таунли» или «Бойля–Таунли–Гука».

В настоящее время англичане этот закон называют законом Бойля, французы придерживаются противоположной точки зрения – это закон Мариотта. А в тех странах, где не знают ни английского, ни французского языков, этот закон называют законом Бойля–Мариотта.

---

Не будем воинствующими атеистами: несколько скептическое отношение к Эдму Мариотту вызвано не тем, что он аббат. Бойль также не был атеистом.

Яркой стороной жизни Бойля была религиозная и миссионерская деятельность. В юности пылкое воображение увлекало его в сторону крайних идей. Находясь под влиянием сильных впечатлений, он выражался следующим образом о своем настроении: «Демон воспользовался моей меланхолией, наполнил душу ужасом и внушил сомнение

ния в основных истинах религии». В таком состоянии он додумался до самоубийства, от которого его удержала только мысль, что душа его попадет в ад. Он решился рассеять свои сомнения чтением Библии в подлиннике и потому занялся изучением еврейского и греческого языков.

По завещанию (1661 г.) Бойль оставил капитал для финансирования ежегодных чтений о Боге и религии, знаменитых «Лекций Бойля», первая из которых состоялась в 1692 г. Целью лекций Бойль определил защиту христианской религии от «печально известных неверных, а именно атеистов, действов, язычников, иудеев и мусульман».

Сам Бойль написал о согласовании разума с религией, о натуралисте-христианине и т. п.

«Лекции Бойля» продолжались регулярно вплоть до 1905 г. С 2004 г. их возобновили в Лондоне, в церкви St. Mary Le Bow. Они проходят ежегодно, в феврале.

Воздадим должное и французскому монаху: у него также есть неоспоримые заслуги (хотя бы в том, что он познакомил с законом Бойля французов).

---

Эдм Мариотт (фр. *Edme Mariotte*) – аббат, французский физик XVII века, родился в Бургундии в 1620 году.



Проживал вблизи Дижона и был приором в городке St. Martin sous Beaune. Мариотт был одним из основателей (1666 г.) и первых членов Академии наук, основанной в Париже. Умер в Париже в 1684 году.

Важнейшие работы Мариотта собраны в его «*Essais de Physique*» (4 выпуска, 1676–

1681 гг.); из них наиболее известен второй выпуск – «De la rature de l'aire» (1679 г.), содержащий изложение известной зависимости между упругостью газа и его объемом; тот же закон найден был на 17 лет раньше Бойлем и называется обыкновенно «законом Бойля-Мариотта».

Другие «Essais» касаются вопросов природы и движения жидкостей, падения тел и т. д.; четвертый представляет любопытную монографию о цветах и красках с физической и физиологической стороны вопроса; среди множества интересных наблюдений Мариотта следует отметить открытие им слепого пятна в глазу.

---

У каждого есть слепое пятно, может, именно оно мешает иногда видеть библейское «бревно в своем глазу» и не мешает «увидеть соринку в чужом глазу».

---

Слепое пятно.



**Слепое пятно** (оптический диск) – имеющаяся в каждом глазу здорового человека область на сетчатке, которая не чувствительна к свету. В этой области из глаза выходит зрительный нерв. Слепые пятна в двух глазах находятся в разных местах (симметрично), поэтому при нормальном использовании обоих глаз они незаметны.

Чтобы наблюдать у себя слепое пятно, закройте правый глаз и левым глазом посмотрите на правый крестик, который обведен кружочком. Держите лицо и страницу горизонтально. Не сводя взгляда с правого крестика, приближайте (или отдаляйте) лицо от книги и одновременно следите за левым крестиком (не переводя на него взгляд). В определенный момент он исчезнет.

Слепое пятно открыл Эдм Мариотт в 1668 году. Говорят, король Франции Людовик XIV развлекался со слепым пят-

ном, наблюдая своих подданных, как будто у них не было голов.

Если вам удался этот эксперимент, то задумайтесь, все ли вы видите вокруг себя. Если вам этот эксперимент не удался, то задумайтесь, если у вас зрительный нерв, и то с чем он соединен.

---

Подведем предварительный итог: в 1662 году окончательно появилась левая часть уравнения (1) – произведение давления на объем есть величина постоянная

$$PV = \text{const.} \quad (2)$$

Но чему равна эта константа или хотя бы от чего она зависит? Сейчас ответить на этот вопрос легко – от температуры, массы газа и его состава.

---

### Критиковать легко...

С позиций современной науки легко критиковать ученых прошлых веков. Досталось и английскому ученому Роберту Бойлю. Возможно, авторов до сих пор обижает название одной из его книг «Химик – скептик» (1662 г.), в которой автор Бойль камня на камне не оставил от учения Аристотеля о четырех элементах, существовавшего без малого две тысячи лет, декартова «эфира» и трех алхимических начал. Естественно, этот труд вызвал резкие нападки со стороны последователей Аристотеля и картезианцев. Однако Бойль опирался в нем на опыт, и потому доказательства его были неоспоримы. Большая часть ученых – последователи корпускулярной теории – с востор-



гом восприняли идеи Бойля. Многие из его идейных противников тоже вынуждены были признать открытия ученого.

А что же современные критики? Несколько примеров на заданную тему.

...В изучении природы он был последователем Бэкона, противником схоластической философии и давал предпочтение опыту перед умозрением; иногда это направление мешало ему делать обобщения смысла замеченных им явлений.

...Весьма важный физический закон сжатия газов, который носит теперь его имя, остался бы, может быть, незамеченным Бойлем, если б не первоначальное указание его ученика Ричарда Таунли на правильность сжатия газов с увеличением давления ...

...Бойль показал, что тёплая вода закипает при разрежении окружающего её воздуха, но не обобщил значения этого важного опыта, то есть не показал, что температура кипения воды вообще зависит от давления воздуха и паров воды на её поверхности.

...После появления сочинения Герике, в котором описаны его опыты над электричеством и магнетизмом, Бойль занялся воспроизведением этих опытов и внёс в них, как всегда, нечто новое; однако он иногда ошибался, как, например, в том случае, когда полагал, что железо отпадает от магнита под колоколом воздушного насоса вследствие разрежения воздуха.

...Бойль принимает, подобно своим предшественникам, существование в природе абсолютно пустого пространства, в котором находятся материальные частицы определённой величины и формы; атомы жидкостей находятся в постоянном движении, а твёрдых тел – в покое, промежутки же между частицами наполнены некоторым очень тонким веществом. Для объяснения сцепления твёрдых тел он ошибочно принимает давление на них воздуха – общепространённое тогда мнение.

...Хотя он и показал, что воздух изменяется от горения в нём тел, и что некоторые металлы увеличиваются в весе при

накаливании, и что действием уксуса на мел или соляной кислотой на железо получаются газы, но *не извлёк из своих работ никаких теоретических заключений*.

---

Понадобилось более ста лет, чтобы «появился» следующий газовый закон. В Европе гремели войны; Русь стала Российской империей, вышла к Балтийскому, а затем и к Черному морям, несмотря на многочисленные дворцовые перевороты; провозглашена независимость Соединенных Штатов Америки; описаны путешествия Лемюэля Гулливера, и мир потешается то ли над неудачливым врачом, то ли над могучей Англией.

А что же физики – исследователи свойств газов? Ученый мир пытается осмыслить понятия теплоты и температуры, пусть даже в рамках «традиционных» представлений: теплота – количество теплорода в теле, а температура – высота уровня этого теплорода. Главное же – пытаются научиться измерять температуру. Заметим, что первый прибор для наблюдения степени нагретости сконструировал и изготовил еще Г. Галилей. Назывался этот прибор «термоскоп». Чем он отличался от термометра? Тем же, чем всякий «-скоп» отличается от своего «-метра». Например, электроскоп от электрометра, спектроскоп от спектрометра, микроскоп от микрометра (кажется, этот пример не слишком удачен, лучше телескоп от ... тоже неудача): первые позволяют только наблюдать, а вторые – измерять.

Не следует также думать, что никто не видел влияния степени нагретости на упругость воздуха.

Сам Бойль описывал свои наблюдения (но не измерения): «Когда воздух был сжат настолько, что он был сгущен в объеме, составлявшем одну четверть первоначального, мы попробовали, насколько холод от льняной ткани, смоченной водой, сгустит воздух. И порой казалось, что воздух несколько сжимается, однако не настолько, чтобы на этом можно было строить какие-то заключения. Затем мы также попробовали, будет ли жар... расширять воздух; при приближении пламени свечи к той части, где был заключен воздух, обнаружилось, что теплота оказывает более заметное действие, нежели ранее действовавший холод».

А пока практически весь XVIII век, век Просвещения, ученые пытаются просветить себя в термометрии. Первая успешная попытка осуществлена немецким (или голландским) изобретателем, стеклодувом и ученым Даниэлем Фаренгейтом.



**Фаренгейт, Даниэль Габриэль** (нем. *Fahrenheit, Daniel Gabriel*), немецкий физик. Родился 24 мая 1686 года в Данциге (ныне Гданьск, Польша). Изучал физику в Германии, Голландии и Англии. Почти всю жизнь прожил в Голландии, где занимался изготовлением точных метеорологических приборов. В 1709 году изготовил спиртовой, в 1714 году – ртутный термометр, использовав новый способ очистки ртути. Для ртутного термометра Фаренгейт построил шкалу, имеющую три реперные точки:  $0^\circ$  соответствовал температуре смеси воды – лед – нашатырный спирт,  $96^\circ$  – температуре тела здорового человека, а в качестве контрольной температуры было

принято значение  $32^{\circ}$  для точки таяния льда. Температура кипения чистой воды по шкале Фаренгейта составила  $212^{\circ}$ . Шкала Фаренгейта применяется во многих англоязычных странах, хотя постепенно уступает место шкале Цельсия. Помимо изготовления термометров, Фаренгейт занимался усовершенствованием барометров и гигрометров. Исследовал также зависимость изменения температуры кипения жидкости от атмосферного давления и содержания в ней солей, обнаружил явление переохлаждения воды, составил таблицы удельных весов тел. Умер Фаренгейт в Гааге 16 сентября 1736 года.

---

Непривычная для нас шкала, но ею до сих пор пользуются, например, в США.

---

### О роли простудных заболеваний...

Нам, считающим «очевидной» шкалу Цельсия, кажется странным выбор Фаренгейта. Действительно, почему лед плавится при температуре  $32^{\circ}$ , а вода кипит при температуре  $212^{\circ}$ ? Для тех, кто с детства привык к шкале Фаренгейта, температура человеческого тела в  $36,6^{\circ}$  кажется нормальной только в морге.

Существует несколько легенд о выборе реперных точек температурной шкалы Фаренгейта. Так, диапазон в  $180^{\circ}$  между температурами плавления льда и кипения воды напоминает о величине развернутого угла (в угловых градусах, конечно, а не в радианах). Бытует расхожее мнение, что Фаренгейт изначально выбрал температуру в  $100^{\circ}$  как нормальную температуру человеческого тела, но ему попался человек, которого слегка лихорадило. Так сочетание равенства температурного и углового градуса и неудача с выбором «эталонного» человека привело к шкале Фаренгейта.

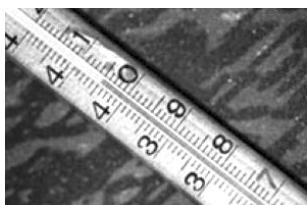
Однако в действительности эти истории далеки от правды. Выбор Фаренгейта был логичным и строго обоснованным. В результате тщательных измерений теплового рас-

ширения хорошо очищенной ртути Фаренгейт установил, что в диапазоне температур от плавления льда до кипения воды ртуть расширяется на 180 миллионных своего объема. Поэтому выбор числа 180 для величины этого диапазона более обоснован, чем число пальцев на двадцати руках. Так может, и углы стоит измерять в градусах Цельсия?

В качестве нуля Фаренгейтом была выбрана температура смеси вода – лед – нашатырный спирт также далеко не случайно: это была минимальная температура, которую удавалось устойчиво воспроизводить в лаборатории, «абсолютный нуль» начала XVIII века.

---

Не всем понравилась шкала Фаренгейта, стали появляться и другие температурные шкалы. Возможно, сыграло свою роль и чувство национальной гордости: почему в Германии есть своя шкала, а у нас нет! Если каждое государство чеканит свою монету, то почему нельзя использовать свои градусы? Вот и появились: во Франции – шкала Реомюра, в России – шкала Делиля (ей пользовался Ломоносов)... Но все-таки на первое место вышли шведы: наиболее популярной до настоящего времени остается шкала Цельсия.



---

Андерс Цельсий (швед. *Anders Celsius*) – шведский астроном, геолог и метеоролог (в те времена геология и метеорология считались частью астрономии). Профессор астрономии Упсальского университета (1730–1744 гг.). Предложил шкалу Цельсия, в которой температура тройной точки воды (эта температура практически совпадает с температурой плавления льда при нормальном давлении)



принималась за 100, а температура кипения воды – за 0. Как видно, Цельсий предложил измерять «градусы холода».

После смерти Цельсия шкала была перевернута (за 0 стали принимать температуру плавления льда, а за 100 – кипения воды) и в таком виде используется до нашего времени. Возможно, в этом участвовал Карл Линней (он преподавал медицину и естествознание в том же Упсальском университете, где Цельсий – астрономию).

Вместе с французским астрономом Пьером Луи Моро де Мопертюи участвовал в экспедиции с целью измерения отрезка меридиана в 1 градус в Лапландии (тогда – часть Швеции). Аналогичная экспедиция была организована на экватор, на территорию нынешнего Эквадора. Сравнение результатов подтвердило предположение Ньютона, что Земля представляет собой эллипсоид, сплюснутый у полюсов.

Наблюдал Северное сияние и описал более 300 своих и чужих наблюдений. Обнаружил, что отклонения стрелки компаса коррелируют с интенсивностью сияния. На этом основании сделал правильное заключение, что природа Северного сияния связана с магнетизмом.

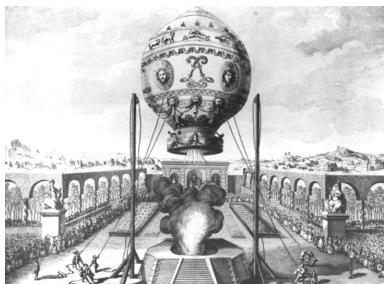
Весьма точно измерил яркость 300 звёзд, используя систему одинаковых стеклянных пластин, поглощавших свет.

Отец Андерса Цельсия, Нильс, и оба деда, Магнус Цельсий и Андерс Споул, тоже были профессорами. Учёными были и многие другие родственники Андерса Цельсия.

Умер в 1744 году от туберкулеза.

---

К концу века Просвещения температура стала знакомой, привычной и легко измеряемой физической величиной. Накануне Великой французской революции в небо взмывают воздушные шары-



монгольфьеры, они становятся популярными, почти все наши следующие герои покоряют воздушный океан, о чём мы будем обязаны рассказать далее. Но одним из пионеров воздухоплавания стал Жак

Шарль, чье имя украсило следующий по времени открытия газовый закон.

---

**Жак Александ́р Сеза́р Шарль**  
(*Jacques Alexandre César Charles*), французский физик, химик, инженер и воздухоплаватель, родился в Божанси (Beaugency) в 1746 году. В молодости служил чиновником в Министерстве финансов в Париже. Заинтересовавшись воздухоплаванием, разработал монгольфьеры современной конструкции, подъемная сила которых обусловлена расширением нагретого горелкой воздуха внутри шара. Он же одним из первых стал наполнять воздушные шары водородом (который во много раз легче воздуха и обеспечивает значительно большую подъемную силу, нежели горячий воздух), установив благодаря этому рекорды высоты подъема (более 3 000 м) и дальности полета (43 км). Один из пионеров воздухоплавания, Жак Александр Сезар Шарль пришел в науку в результате своего увлечения строительством монгольфьеров – больших воздушных шаров, заполненных разогретым воздухом, – которые тогда только-только появились. Конструкция современных воздушных шаров с использованием открытой газовой горелки, разработанная Шарлем более двух столетий назад, не



претерпела принципиальных изменений и используется до наших дней. Нет ничего удивительного в том, что научные интересы Шарля лежали в области исследования свойств газов. Закон, носящий его имя, Шарль сформулировал в 1787 году после ряда опытов с кислородом, азотом, водородом и углекислым газом.

Умер в 1823 году.

---

### Монгольфье или шарльер?

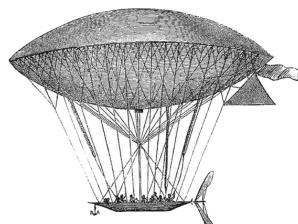
Полет воздушного шара братьев Монгольфье вызвал большой интерес в Париже. Академия наук пригласила их повторить свой опыт в столице. В то же время молодому французскому физику, профессору Жаку Шарлю, было



Аэростат Бланшара



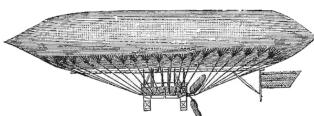
Аэростат Шарля



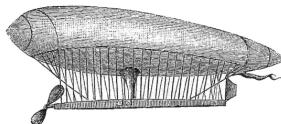
Аэростат Дюпюи де Лом



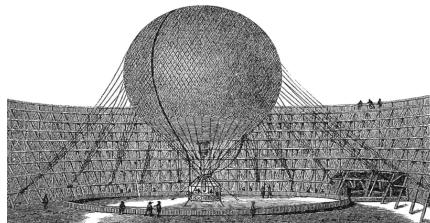
Аэростат Монгольфье



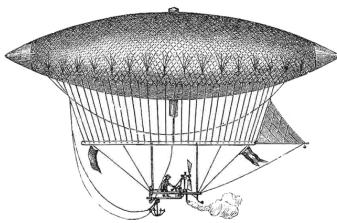
Аэростат Генлейна



Аэростат Ренара и Кребса



Аэростат Жиффара



Аэростат (свободный) Жиффара

предписано подготовить и провести демонстрацию своего летательного аппарата. Шарль был уверен, что Монгольфьеров газ, как называли тогда дымный воздух, – это не лучшее средство для создания аэростатической подъемной силы. Он был хорошо знаком с последними открытиями в области химии и считал, что гораздо большие выгоды сулит использование водорода, так как он легче воздуха. Но, избрав водород для наполнения оболочки летательного аппарата, Шарль оказался перед рядом технических проблем. В первую очередь, из чего изготовить легкую оболочку, способную длительное время держать летучий газ? Справиться с этой проблемой ему помогли механики – братья Робер. Они изготовили материал необходимых качеств, используя легкую шелковую ткань, покрытую раствором каучука в скрипиде.

27 августа 1783 года на Марсовом поле в Париже стартовал летательный аппарат Шарля. На глазах 300 тысяч зрителей он устремился ввысь и вскоре стал невидимым. Когда кто-то из присутствовавших воскликнул: «Какой же во всем этом смысл?!» – известный американский ученый и государственный деятель Бенджамин Франклайн, находившийся среди зрителей, заметил: «А какой смысл в появлении на свет новорожденного?» Замечание оказалось пророческим. На свет появился «новорожденный», которому было предопределено великое будущее.

Успешный полет аэростата Шарля не остановил братьев Монгольфье в их намерении воспользоваться предложением Академии наук и продемонстрировать в Париже аэростат собственной конструкции. Стремясь произвести наибольшее впечатление, Этьенн использовал весь свой талант, недаром он считался также отличным архитектором. Построенный им воздушный шар был в определенном смысле произведением искусства. Его оболочка высотой более 20 метров имела необычную бочкообразную форму и была разукрашена снаружи вензелями и красочными орнаментами. Продемонстрированный официальным представителям

Академии наук воздушный шар вызвал у них такое восхищение, что было решено повторить показ в присутствии королевского двора.

Демонстрация состоялась в Версале (под Парижем) 19 сентября 1783 года. Правда, воздушный шар, вызвавший восхищение французских академиков, не дожил до этого дня: его оболочку размыло дождем, и он пришел в негодность. Однако это не остановило братьев Монгольфье. Работая день и ночь, они построили к намеченному сроку шар, который по своей красоте не уступал предыдущему. Чтобы произвести еще больший эффект, братья прицепили к воздушному шару клетку, куда посадили барабана, утку и петуха. Это были первые пассажиры в истории воздухоплавания.

Воздушный шар оторвался от помоста и устремился ввысь, а через восемь минут, проделав путь в четыре километра, благополучно опустился на землю. Братья Монгольфье сделались героями дня, были удостоены наград, а все воздушные шары, в которых для создания подъемной силы использовался дымный воздух, стали с того дня именоваться монгольфьерами.

Каждый полет воздушных шаров братьев Монгольфье приближал их к заветной цели – полёту человека. Построенный ими новый шар был крупнее: высота 22,7 метра, диаметр 15 метров. В нижней его части крепилась кольцевая галерея, рассчитанная на двух человек. В середине галереи был подвешен очаг для сжигания крошеной соломы. Находясь под отверстием в оболочке, он излучал тепло, подогревавшее воздух внутри оболочки во время полета. Это позволяло сделать полет более длительным и, в какой-то мере, управляемым.

Король Франции Луи XVI запретил авторам проекта принимать личное участие в полете. Столь рискованную для жизни задачу, по его мнению, следовало поручить двум преступникам, приговоренным к смертной казни. Но это вызвало бурные протесты Пилатра де Розье, активного участника постройки монгольфьера. Он не мог смириться с мыслью о

том, что в историю воздухоплавания войдут имена каких-то преступников, и настаивал на личном участии в полете. Разрешение было получено. Другим «пилотом» стал поклонник воздухоплавания маркиз д'Ар-ланд. И вот 21 ноября 1783 года человек наконец-то смог оторваться от земли и совершить воздушный полет. Монгольфье придержался в воздухе 25 минут, пролетев около девяти километров.

Стремясь доказать, что будущее воздухоплавания принадлежит шарльерам (так называли аэростаты с оболочками, наполненными водородом), а не монгольфьерам, профессор Шарль понимал, что для этого нужно осуществить полет людей на шарльере, причем более эффектный, чем полет братьев Монгольфье. Построенный им шарльер имел сетку, обтягивавшую верхнюю полусферу оболочки аэростата, и стропы, с помощью которых к этой сетке подвешивалась гондола для людей. В оболочке была сделана специальная отдушина для выхода водорода при падении наружного давления. Для управления высотой полета использовались специальный клапан в оболочке и балласт, хранящийся в гондоле. Был предусмотрен и якорь для облегчения посадки на землю.

1 декабря 1783 года шарльер диаметром более девяти метров взял старт в парке Тюильри. На нем отправились профессор Шарль и один из братьев Робер, принимавших активное участие в работах по постройке шарльеров. Пролетев 40 километров, они благополучно опустились возле небольшой деревеньки. Затем Шарль в одиночку продолжил путешествие. Шарльер пролетел пять километров, заливвшись на небывалую для того времени высоту – 2750 метров. Пробыв в заоблачной вышине около получаса, исследователь благополучно приземлился, завершив, таким образом, первый в истории воздухоплавания полет на аэростате с оболочкой, наполненной водородом.

---

Наступает новый, XIX, век. Очередная Великая революция, на этот раз французская, завер-

шается, уничтожив французский абсолютизм. По традиции, казнены, уже цивилизованно, с помощью новейшего изобретения – гильотины: король, королева, тысячи аристократов, выдающийся химик Лавуазье, изобретатель Гильотен (который в прямом смысле испытал свое изобретение на собственной шее). В конце концов, революция, как Сатурн, пожирает и собственных детей во главе с «неподкупным» Робеспьером. К власти приходит генерал Бонапарте, ставший вскорости... нет, не королем, а просто императором.

Но наука, подобно библейскому блудному сыну (уже изображеному Рембрандтом), с триумфом возвращается во Францию, чему в немалой степени способствует сам император, покровительствуя ученым. В друзьях у Наполеона – знаменитый Александро Вольта и не менее знаменитый Пьер Лаплас. Последний преподносит императору свою трехтомную «Небесную механику» и на вопрос «Где в вашей теории место бога?» скромно отвечает: «Я не нуждался в этой гипотезе!» Лучше всего отношение Наполеона к ученым характеризует его знаменитая команда времен египетского похода, когда он был еще Первым консулом: «Ослов и математиков в середину колонны!» Что может быть важнее для армии, чем транспорт и наука!

Появляется метрическая система мер, Французская академия наук по праву именуется академией Великих. Среди них достойное место занимает автор очередного газового закона Жозеф Луи Гей–Люссак.



## Жозеф Луи Гей-Люссак

Французский физик и химик

Жозеф Луи Гей-Люссак (фр. *Joseph Louis Gay-Lussac*) родился в Сен-Леонар-де-Нобла (департамент Верхняя Вьенна). Получив в детстве строгое католическое воспитание, в 15 лет он переехал в Париж; там, в пансионе, юноша продемонстрировал незаурядные математические способности. В 1797–1800 гг. Гей-Люссак

учился в Политехнической школе в Париже, где химию преподавал Клод Луи Бертолле. После окончания школы Гей-Люссак был ассистентом Бертолле. В 1809 г. он почти одновременно стал профессором химии в Политехнической школе и профессором физики в Сорbonne, а с 1832 г. – ещё и профессором химии Парижского ботанического сада.

Научные работы Гей-Люссака относятся к самым разным областям химии. В 1802 г., независимо от Джона Дальтона, Гей-Люссак открыл один из газовых законов – закон теплового расширения газов, позже названный его именем. В 1804 г. он совершил два полёта на воздушном шаре (поднявшись на высоту 4 и 7 км), во время которых выполнил ряд научных исследований, в частности, измерил температуру и влажность воздуха, а также характеристики магнитного поля Земли. В 1805 г. совместно с Гумбольдтом установил состав воды. В 1808 г. Гей-Люссак открыл закон объёмных отношений: «При взаимодействии газов их объёмы и объёмы газообразных продуктов соотносятся как простые числа». В 1809 г. он провел серию опытов с хлором, подтвердивших, что хлор – это элемент, а не кислородсодержащее соединение, а в 1810 г. установил элементарный характер калия и натрия, затем фосфора и серы.

Гей-Люссак выдвинул и обосновал концепцию водородных кислот, опровергающую чисто кислородную теорию Лавуазье.

Гей-Люссак работал во многих государственных комиссиях и составлял по поручению правительства доклады с рекомендациями по внедрению научных достижений в промышленность. В 1831–1839 гг. был членом палаты депутатов, где выступал только по научным и техническим вопросам. Прикладное значение имели и многие его исследования. Так, его метод определения содержания этилового спирта был положен в основу практических способов определения крепости алкогольных напитков. Гей-Люссак разработал в 1828 г. методику определения кислот и щелочей, а 1830 г. – объёмный способ определения серебра в сплавах, применяющийся и в настоящее время. Созданная им конструкция башни нашла применение в производстве серной кислоты. В 1825 г. Гей-Люссак получил патент на производство стеариновых свечей.

В 1806 г. Гей-Люссак был избран членом Французской академии наук и её президентом в 1822 и 1834 гг. Иностранный почётный член Петербургской АН (1826).

В 1839 г. он получил титул пэра Франции.

Умер 9 мая 1850 года в Париже.

---

Гей-Люссак в своей лаборатории проводит множество экспериментов с различными газами, тщательно исследует влияние температуры на их характеристики (давление и объем), переоткрывает закон Шарля и открывает закон Гей-Люссака (опередив буквально на несколько месяцев англичанина Дальтона, который в отместку долго критиковал француза за его закон кратных объемных отношений). Неслучайно зависимости давления и объема от температуры часто называют первым и вторым законом Гей-Люссака (такого названия законов придерживается, например, «Физическая энциклопедия»). Эти работы требуют полной само-

отдачи, вплоть до потери глаза, что не мешает продолжать исследования.

---

### Глаз-алмаз

Гей-Люссак во время одного из своих опытов лишился глаза. Епископ Сиэзский недоумевал по этому поводу:

– Не понимаю, как можно быть ученым, имея всего один глаз? Что можно увидеть одним глазом?

– Да побольше вашего, – ухмыльнулся Гей-Люссак. – Вот, например, я вижу у вас два глаза, а вы у меня – только один.

---

Что же открыл пэр Франции и депутат Жозеф Луи Гей-Люссак? Почти очевидные закономерности: как давление (при постоянном объеме), так и объем (при постоянном давлении) газа линейно возрастают с ростом температуры. В современных обозначениях эти зависимости записываются в виде

$$\begin{aligned} p &= p_0(1 + \alpha t); \\ V &= V_0(1 + \alpha t). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $p_0$  и  $V_0$  – давление и объем газа при температуре  $t = 0^\circ$ .

Что в этом удивительного? Так же ведут себя и жидкости (это свойство жидкостей проверено и использовано Фаренгейтом, Реомюром ... при создании термометров), и твердые тела. Удивительно и поразительно другое: коэффициенты  $\alpha$  (называемые термический коэффициент давления в первом случае и термический коэффициент объемного расширения – во втором) одинаковы, более того, они одинаковы для всех исследованных газов! Газы различаются по составу, атомной массе,

цвету, запаху ... но эти коэффициенты одинаковы! Если бы так же вели себя и жидкости, то не возникло бы спора между Фаренгейтом и Реомюром. Теперь появилась возможность создать шкалу, не зависящую от рода термометрического вещества, только бы оно находилось в газообразном состоянии. Кстати, такая температурная шкала была разработана и получила название газовой. До сих пор газовые термометры одни из самых точных и чувствительных.

От законов Гей-Люссака совсем не далеко до абсолютной температурной шкалы. Действительно, измеренное значение коэффициента  $\alpha = \frac{1}{273,2^\circ\text{C}}$ . Поэтому можно преобразовать, например, для объема:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,2}t\right) = V_0 \frac{t + 273,2}{273,2}.$$

Теперь достаточно сместить нуль температуры, тем самым ввести новую температурную шкалу, связанную со шкалой Цельсия соотношением  $T = t + 273,2$ , и получить не просто линейную зависимость, а еще более простую прямо пропорциональную зависимость между давлением, объемом и температурой. Эта новая шкала появилась, но только через 46 лет и получила название абсолютная температурная шкала, или шкала Кельвина, но об этом речь еще впереди. В законах Гей-Люссака неявно присутствует и абсолютный нуль температуры (настоящий), так как при температурах, меньших  $-273,2^\circ\text{C}$ , не только давление (с чем еще

можно смириться), но и объем (чего даже представить невозможно) становятся отрицательными.

Постоянство указанных коэффициентов позволяет очевидным образом объединить три газовых закона:

$$pV = A(1 + \alpha t). \quad (4)$$

Это было сделано всего через 30 лет Клапейроном (об этом тоже впереди) – странно, что этого не сделал Гей-Люссак, но не появилось еще обобщающей идеи уравнения состояния.

Таким образом, к 1802 году уравнение (1) обрело еще один множитель, но самого уравнения еще не было: история сделала «зигзаг» и обратилась к поиску неизвестного коэффициента  $A$  в уравнении (4).

Первое десятилетие XIX века оказалось богатым на новые газовые законы, открытые не только во Франции. Видно, влияние Наполеона было сильным и в Италии, покоренной им, и в Англии, которая в конце концов победила его.

Бросим же беглый взгляд на эти страны. В Англии развивал атомистическое учение Джон Дальтон, обиженный Гей-Люссаком и вынужденный открывать свой собственный закон (без соавторов).



### Джон Дальтон

Джон Дальтон (англ. *John Dalton*), английский химик и физик, родился 6 сентября 1766 года в семье ткача. В школе проявил незаурядные способности к математике и физике. Так как семья бедствовала, продолжить учебу не удалось. Тогда двенадцатилетнему Джону предложили заменить уехавшего

го учителя, он согласился. По заданию одного популярного издания начал с 1787 года вести дневник метеонаблюдений. Изучение погоды стало его основным занятием, причем от простых наблюдений он перешел к анализу состава и свойств атмосферы. В 1793 году был приглашен в Манчестер преподавателем физики и математики в колледже.

В 1794 году сделал доклад о частичной световой слепоте, дефекте зрения, который в последствии был назван «daltonизмом».

Исследуя свойства газовых смесей, в 1801 году открыл закон парциальных давлений (закон Дальтона), а в 1802 году – газовый закон, устанавливающий зависимость объема газа от его температуры (чуть ранее этот же закон был открыт Гей-Люссаком и сейчас носит его имя). В 1803 году открыл закон зависимости растворимости газов от их парциального давления (позже этот закон в более общей форме был сформулирован Генри, поэтому носит его имя).

Занимаясь химическими исследованиями, Дальтон ввел понятие атомного веса, определил атомные веса для целого ряда химических элементов. Большое значение в этой области имел открытый Дальтоном в 1804 году закон кратных отношений в химических реакциях. Так, в 1804 году в целом была сформулирована химическая атомистика. В 1808 году была опубликована книга «Новая система химической философии», содержащая основные положения атомистики. Дальтон внёс существенный вклад в развитие химической символики. Ученый стал известен, в 1817 году он стал председателем Манчестерского литературно-философского общества. В 1822 году стал членом Лондонского королевского общества.

Умер Дальтон 27 июля 1844 года.

Его именем названа атомная единица массы (обозначение а. е. м.), она же дальтон, – внесистемная единица массы, применяемая для масс молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц.

---

Осознание того, что погода есть состояние атмосферы, а атмосфера есть смесь газов, привело Дальтона к открытию закона парциальных давлений. Поэтому законы Гей-Люссака справедливы и для любых смесей газов. Действительно, запишите уравнения (3) для каждой из компонент смеси и просуммируйте их. При выполнении этой операции не забудьте, что в смеси температуры всех ее компонент одинаковы. Кроме того, если в десятилитровом баллоне находится смесь газов, то каждый из них занимает объем в 10 литров. Идеальное мирное существование: никто никому не мешает! Вот смысл закона Дальтона. Итак, газ – тело, собственной фигуры не имеющее, как поручик Киже.

А еще Дальтон прославил (или наоборот, ослабил) свое имя названием дефекта зрения – учитесь собственные недостатки превращать в достоинства.

---

Джон Дальтон сам был дальтоником (но не знал этого термина), не различал красный цвет; он узнал о своей цветовой слепоте только в 26 лет. У него были три брата и сестра, и двое из братьев страдали цветослепотой на красный цвет. Дальтон подробно описал свой семейный дефект зрения в небольшой книге. Благодаря его публикации и появилось слово «дальтонизм», которое на долгие годы стало синонимом не только описанной им аномалии зрения в красной области спектра, но и любого нарушения цветового зрения.

---

Переместимся с туманного острова на солнечный Аппенинский полуостров и познакомимся с еще одним химиком, опередившим свое время, гипотеза которого стала законом уже после его смерти.



### Авогадро, Амедео

Амедео Авогадро (граф итал. *Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto*) – итальянский физик и химик, родился 9 августа 1776 года в Турине.

Изучив право в Турине, он в 1796 получил учёную степень и был назначен секретарём префектуры департамента Эридано. Познакомившись самостоятельно с естественными науками, Авогадро решил посвятить себя им и в 1806 году поступил репетитором в *Collegio delle provincie* в Турине, а в 1809 году перешёл учителем физики в гимназию.

В 1820 году Авогадро был назначен профессором математической физики в Туинском университете. Спустя некоторое время эта кафедра была упразднена, и он поступил обратно в магистратуру на место советника счётной палаты, но был возвращён на кафедру и пробыл в университете до 1850 г.

Авогадро впервые высказал гипотезу о том, что «одинаковые объёмы различных газов, при одинаковых температурах и давлениях, содержат одинаковое число молекул». Первая работа, в которой он изложил эту гипотезу, была напечатана Авогадро в 1811 г.

Гипотеза эта при своём появлении вызвала возражения и, не получив надлежащей оценки, вскоре была почти забыта. Лишь много лет спустя, особенно благодаря тем следствиям, которые вытекали из гипотезы Авогадро, она стала законом Авогадро, который, вместе с положениями термодинамики, лёг в основу теоретической химии.

---

Умер Авогадро 9 июля 1856.

---

Какое же значение имеет закон Авогадро для обсуждаемой нами темы? Вдумайтесь, ведь этот

закон утверждает, что неизвестная постоянная в уравнении (4) просто пропорциональна числу частиц (молекул) в рассматриваемой порции газа – неважно, каковы эти молекулы: большие или маленькие, только надо уметь их сосчитать. К этому времени химики научились подсчитывать количество вещества (в молях), но не знали, сколько частиц хотя бы в одном моле. Поэтому пришлось ввести неизвестную постоянную – постоянную Авогадро.

---

Одна из фундаментальных физических констант – постоянная Авогадро – была введена в науку в 1811 году на основе одноименного закона: «Один моль любого вещества содержит одинаковое число молекул». Однако понадобилось почти 100 лет, чтобы экспериментально определить численное значение этой постоянной. Эта задача впервые была решена французским физиком Ж. Перреном в начале XX века при кропотливом исследовании броуновского движения. Величина постоянной Авогадро оказалась громадной –  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>, рекорд в таблице фундаментальных констант!

К настоящему времени существует более 20 способов измерения постоянной Авогадро. Наиболее точное ее значение получено по экспериментальному измерению постоянной Фарадея. Как должно быть известно каждому старшекласснику, постоянная Фарадея равна произведению постоянной Авогадро на заряд электрона. Постоянную Фарадея в настоящее время измеряют при выполнении лабораторной работы в средней школе, а значение заряда электрона легко найти в ... таблице фундаментальных физических констант.

---

Великая армия Наполеона еще не вторглась в Россию, но уже появились первые части «Фау-

ста», а среди ученых еще не появилось человека, способного продать часть своей души Мефистофелю и понять смысл всех газовых законов, и объединить их в одном уравнении, и присвоить ему свое имя, а себе славу предшественников. Ведь к 1811 году вся подготовительная работа проведена, все необходимые законы открыты. Но не настало еще время великих обобщений: ученые говорят о сохранении «силы» и движения, но нет закона сохранения энергии; развит химический атомизм, но нет молекулярно-кинетической теории; гремят паровые машины, превращая «теплоту в работу», но нет второго начала термодинамики; известны почти все законы электромагнетизма, но нет еще уравнений Максвелла. Продолжается эпоха кропотливого собирания фактов, но ждать остается недолго – до середины века. И вот она приближается, и появляется уравнение состояния идеального газа, уравнение Клапейрона.



Беноá Поль Эмиль Клапейрон (*Clapeyron*) – французский физик и инженер, член Парижской АН (с 1858 г.). Родился в Париже 26 января 1799 г. В 1818 г. окончил Политехническую школу. В 1820–1830 гг. работал в Петербурге в Институте инженеров путей сообщения. После возвращения во Францию был профессором (с 1844 г.) Школы мостов и дорог в Париже. Осуществлял надзор над строительством первой французской железнодорожной линии от Парижа до Версаля и Сен-Жермена.

Физические исследования Клапейрона посвящены теплоте, пластичности и равновесию твердых тел. Он придал в 1834 г. математическую форму идеям С. Карно, первым оценив большое научное значение его труда «Размышления о движущей силе огня», содержащего фактически формулировку второго начала термодинамики. Исходя из этих идей, впервые ввёл в термодинамику графический метод – индикаторные диаграммы.

В 1834 г. вывел уравнение состояния идеального газа, объединяющее закон Бойля–Мариотта, законы Гей–Люссака и закон Авогадро, обобщённое в 1874 г. Д. И. Менделеевым (уравнение Менделеева – Клапейрона). Вывел уравнение, устанавливающее связь между температурой плавления и кипения вещества и давлением, которое было термодинамически обосновано в 1851 г. Р. Клаузиусом (уравнение Клапейрона–Клаузиуса ).

---

Умер 28 января 1864 года.

---

На первый взгляд, заслуга Клапейрона в получении уравнения состояния невелика: подумашь, объединил то ли 3, то ли 6 давно известных законов! Но не будем зазнаваться: он первый, кто ввел само понятие уравнения состояния, осознал, что параметры любого тела, не только газообразного, но и жидкого, и твердого мы не в состоянии изменять произвольно: изменяешь один параметр – неизбежно будут изменяться другие, и нет необходимости формулировать множество законов: зависимость давления от объема, зависимости давления и объема от температуры; странно, что не появилось законов типа зависимости давления от массы газа (а ведь зависит!) и т.д. Достаточно записать одно уравнение состояния, из которого можно

вывести все эти законы, как это и делают сейчас в том же школьном курсе физики!

Сейчас часто уравнение Клапейрона записывают в красивой форме

$$\frac{pV}{T} = \text{const}, \quad (5)$$

но Клапейрон не мог записать его в такой форме: еще не появилась абсолютная температура, не построена шкала Кельвина, да и сам лорд Кельвин еще Уильям Томсон, и ему всего 10 лет.



**Уильям Томсон, лорд Кельвин** (англ. *William Thomson, 1st Baron Kelvin*) – один из величайших физиков родился 26 июня 1824 в Белфасте. Уильям Томсон вместе со старшим братом, Джемсом, учился в колледже в Глазго, а затем в Кембридже, в котором Томсон закончил курс наук в 1845 г.

В 1846 г. двадцатидвухлетний Томсон занял кафедру теоретической физики в университете в Глазго.

Ещё студентом Томсон опубликовал ряд работ по приложению рядов Фурье к вопросам физики и провёл важные аналогии между явлениями распространения тепла и электрического тока и показал, как решение вопросов из одной из этих областей применить к вопросам другой области. В другом исследовании Томсон развел принципы, которые затем плодотворно приложил ко многим вопросам динамической геологии, например, к вопросу об охлаждении земли.

В 1845 г. Томсон излагает свой метод электрических изображений, давший возможность просто решить многие труднейшие задачи электростатики.

С 1849 г. начинаются работы Томсона по термодинамике. Опираясь на исследования Джоуля, он указывает, как

следует изменить принцип Карно для того, чтобы принцип согласовался с современными данными; эта знаменитая работа содержит первую формулировку второго начала термодинамики. В 1852 г. Томсон даёт другую его формулировку, а именно: учение о рассеянии энергии. В ходе этих работ Томсон вводит абсолютную шкалу температур (шкала Кельвина, градус Кельвина). Томсон совместно с Джоулем производит известное исследование над охлаждением газов при расширении без совершения работы, которое послужило переходной ступенью от теории газов идеальных к теории реальных газов.

В пятидесятых годах Томсон заинтересовывается вопросом о трансатлантической телеграфии; побуждаемый неудачами первых пионеров-практиков, Томсон теоретически исследует вопрос о распространении электрических импульсов вдоль кабелей и приходит к заключениям величайшей практической важности, давшим возможность осуществить телеграфирование через океан. Попутно Томсон выводит условия существования колебательного электрического разряда, вновь найденные позже Кирхгоффом и легшие в основание всего учения об электрических колебаниях.

В 1866 г. Томсон возведён в дворянское звание, в 1892 году королева Виктория пожаловала ему пэрство с титулом «барон Кельвин».

---

Умер лорд Кельвин 17 декабря 1907 года.

---

Велики заслуги ирландца Томсона, ставшего лордом Кельвином.

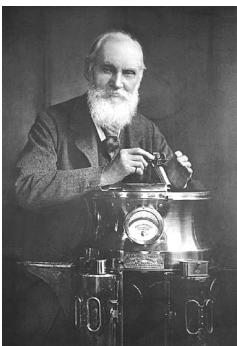
---

### **Оцените...**

Дадим перечень (далеко не полный) основных научных достижений лорда Кельвина.

Термодинамика:

- формулировка второго начала термодинамики;
- установление абсолютной шкалы температур (шкала Кельвина, градус Кельвина);



– охлаждение газов при дросселировании (эффект Томсона);

#### Электродинамика:

– открытие теплового эффекта при прохождении электрического тока по неоднородно нагретому проводнику (эффект Джоуля–Томсона);

– исследования электрических колебаний (в частности, в колебательном контуре – формула Томсона для периода колебаний);

– исследования прохождения импульсов по кабелям;

– разработка метода изображений в электростатике.

Кроме того, работы по гидродинамике и теории волн, динамической геологии, математической теории шаровых функций.

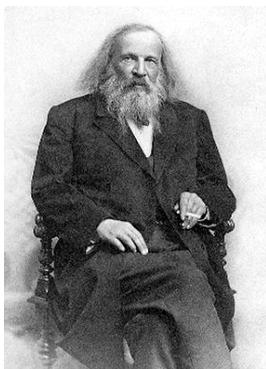
Не менее замечательна деятельность Томсона в практической физике и технике; ему принадлежит изобретение или улучшение многих инструментов: зеркального гальванометра, сифон-рекордера, квадрантного и абсолютного электрометров, нормального элемента компаса, лота и множества технических измерительных электрических приборов, между которыми «ампер-весы», на основании которых создан современный эталон единицы силы тока; между множеством патентов, взятых Томсоном, встречаются таковые и на чисто практические приспособления, как, например, на водопроводные краны.

---

Но получил он и всеобщее признание: только два человека удостоились того, что их именем названа основная единица Международной системы единиц: Кельвин – единица температуры и Ампер – единица силы тока. Другие достижения Кельвина в теории газов выходят за рамки нашего затянувшегося рассказа, потихоньку переходящего в роман. Огра-

ничимся одним указанием: он один из первых, кто показал, что обсуждаемое уравнение (1) является приближенным, обнаружил эффекты, противоречащие ему. Но абсолютной шкале Кельвина ничего не грозит: она же абсолютная!

Вот и подошли мы к последней главе. Покидаем западную Европу и направляемся в Санкт-Петербург, в Россию времен Александра II, царя, отменившего крепостное право. В условиях разумного либерализма бурно развивается российская промышленность, литература, искусство, наука. Всемирную славу получает выдающийся химик Д.И. Менделеев.



### Дмитрий Иванович Менделеев

Великий русский химик Д. И. Менделеев родился 8 февраля 1834 года в провинциальном Тобольске, он был семнадцатым ребенком в семье.

В 1850 году Д. И. Менделеев поступил в Петербургский педагогический институт на физико-математический факультет, который окончил в 1855 году с золотой медалью.

После окончания, по совету врачей, работал на юге, в Симферополе и Одессе. После успешной защиты магистерской диссертации в 1857 году утвержден в должности приват-доцента в Петербургском университете. В течении двух лет работал за границей, принимал участие в работе Первого международного съезда химиков в Карlsruhe.

В 1861 году издал первый русский учебник по органической химии.

В 1863 году Д. И. Менделеев получил место профессора Петербургского технологического института, не имея еще

докторской степени. Докторскую диссертацию защитил в 1865 году.

В 1869 году появились знаменитые «Основы химии», где вслед за предисловием поместил таблицу «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве» – знаменитую периодическую систему элементов, главное научное достижение Д. И. Менделеева. На основе открытого периодического закона предсказал существование и указал ряд неизвестных химических элементов, которые были открыты впоследствии.

Литературное наследие Д. И. Менделеева огромно, оно содержит 431 печатную работу по проблемам химии, физики, геофизики, техники и промышленности, экономическим и общественным проблемам. Ученый принял активное участие в издании «Энциклопедического словаря» Брокгауза и Эфрона, редактируя химико-технический и промышленный отделы и выступая как автор ряда статей.

В 1898 году был назначен хранителем Главной палаты мер и весов.

Умер Д. И. Менделеев 2 февраля 1907 года.

Именем Менделеева названы подводный хребет в Ледовитом океане, вулкан на о. Кунашир, кратер на Луне, минерал менделеевит, 101-й химический элемент менделевий и др.

---

Грандиозный успех открытого Д. И. Менделеевым периодического закона, периодической таблицы, предсказание новых химических элементов и их свойств затмили другие его достижения. Многие ученые пытались нашупать закономерность в свойствах известных тогда 64 химических элементов, выдвигая различные исходные идеи, но увы...

---

### О всеобщей связи явлений

Английский химик Ньюлендс человек, который, вероятно, верил, что те соотношения, которые существуют

между химическими элементами, похожи на соотношения между музыкальным тоном и его октавой. Ньюлендс построил-таки свою систему, искусственно впихивая в нее элементы, подстругивая их под те размеры, которые сам же и уготовил. Система была, но системы элементов не было. Ньюлендсу пришлось пережить пренеприятные минуты, когда председатель британского съезда естествоиспытателей спросил его, не пряча иронии: «Не пробовал ли уважаемый джентльмен расположить элементы по алфавиту и не усмотрел ли он при этом каких-либо закономерностей?»

---

Менделеев смотрел в самую суть явлений и не пытался искать какую-то внешнюю связь, объединяющую все элементы в фундаменте мироздания. Он пытался понять, что их связывает и что определяет их свойства. Менделеев расположил элементы по возрастанию их атомного веса и стал нащупывать закономерность между атомным весом и другими химическими свойствами элементов. Он пытался понять способность элементов присоединять к себе атомы сородичей или отдавать свои. Он вооружился ворохом визитных карточек и написал на одной стороне название элемента, а на другой – его атомный вес и формулы его некоторых важнейших соединений. Он снова и снова перекладывал эти карточки, укладывая их по свойствам элементов. И в его сознании всплывали какие-то новые закономерности, и он со знакомым волнением, предшествующим открытию, осторожно продвигался дальше и дальше. Часами он сидел, склонившись над своим столом, снова и снова вглядываясь в записи, и ощущал, как начинала кружиться от напряжения голова и как глаза застилала дрожащая пелена... Говорят, что во

сне к нему пришло озарение и что ночью ему привиделось, как, в каком порядке надо разложить эти карточки, чтобы все легло по своим местам по закону природы. Может быть. Мозг человека всегда бодрствует. Но шел-то Менделеев к этому прозрению годами! Он продвигался осмысленно, заранее намечая и рассчитывая каждый свой очередной шаг. Может, и было это озарением, но его нельзя назвать случайным. Менделеев нашел связь даже между самыми непохожими элементами. Он обнаружил, что свойства элементов, если их разместить в порядке возрастания атомных весов, через правильные промежутки повторяются. Менделеев понимал: случайностью это быть не могло. Тогда он сделал последний – решающий шаг: расположил все элементы еще и по группам, объединив в отдельные семьи ближайших родственников. Он настолько ясно видел стройность созданной им системы, что, заметив отсутствие элемента между алюминием и титаном, оставил ему свободное место.

В некотором смысле работа над периодической системой была личным делом ученого, которым он занимался в свободное «от работы» время.

В наибольшей степени Д. И. Менделеев выступал как химик-технолог, многие его работы посвящены проблемам производства, например, очень важного для России спирто-водочного.

---

### О выборе темы...

Название докторской диссертации Д. И. Менделеева – «О соединении спирта с водой». Д. И. Менделеев обнаружил, что раствор спирта в воде обладает «необычайными

физико-химическими свойствами», в «Истории водки» к ним добавляются также свойства «биохимические и физиологические». Тем самым русский ученый «научно доказал, что составление водки, то есть соединение хлебного спирта с водой, должно точным отвешиванием определенной части спирта». В «Кулинарном словаре» к этому добавляются новые подробности: «...только при таком смешении сивушные масла, остающиеся после ректификации, оказываются во взвешенном состоянии и могут быть убраны фильтром...»

Нет данных и о том, что Менделеев изучал биохимические свойства спиртоводных растворов различных концентраций, а также их физиологическое действие.

---

### **Легенда об изобретении водки**

Дмитрий Менделеев в 1865 году защитил докторскую диссертацию на тему «Рассуждение о соединении спирта с водою», николько с водкой не связанную. Менделеев, вопреки сложившейся легенде, водку не изобретал; она существовала задолго до него.

На этикетке «Русского стандарта» написано, что данная водка «соответствует стандарту русской водки высшего качества, утверждённому царской правительственный комиссией во главе с Д. И. Менделеевым в 1894 году». С именем Менделеева связывают выбор для водки крепости в 40°. Согласно информации «Музея Водки» в Санкт-Петербурге, Менделеев считал идеальной крепостью водки 38°, но это число было округлено до 40 для упрощения расчёта налога на алкоголь.

Однако в трудах Менделеева отыскать обоснование этого выбора не удаётся. Диссертация Менделеева, посвящённая свойствам смесей спирта и воды, никак не выделяет 40° или 38°. «Царская правительственная комиссия» никак не могла установить данный стандарт водки уже хотя бы потому, что эта организация – Комиссия для изыскания способов к упорядочению производства и торгового обращения напитков, содержащих в себе алкоголь, – была образована

по предложению С. Ю. Витте только в 1895 году. Причём Менделеев выступал на её заседаниях в самом конце года и только по вопросу об акцизах.

Откуда же взялся 1894-й год? По-видимому, из статьи историка Вильяма Похлёбкина, который написал, что «спустя 30 лет после написания диссертации... соглашается войти в комиссию». Изготовители «Русского стандарта» прибавили метафорические 30 к 1864 году и получили искомую величину.

Директор музея Д. И. Менделеева, Игорь Дмитриев, по поводу 40-градусной водки сказал следующее: «Ее изобрело русское правительство в то время, когда Менделееву было 9 лет от роду. В те времена акцизы брали с градуса, его надо было измерять, а шкала измерений была неточной. Кроме того, оказывалось, что на пути от производителя к потребителям (розничная торговля) водка имела свойство снижать градусы. Тогда правительство издало указ, по которому водка должна была поступать к потребителю исключительно 40-градусной, минимум – 38-градусной. В противном случае участникам процесса грозила уголовная ответственность».

---

Множество работ Д.И. Менделеева посвящено другим отраслям промышленности.

Мы уже упоминали о введении сначала во Франции, затем и в других европейских странах метрической системы мер. Провести ту работу в России предстояло Д.И. Менделееву, который, как настоящий ученый-естественноиспытатель, понимал важность проблемы установления единой системы мер и их эталонов. Впрочем, эта проблема важна не только для науки: без «правильно» обточенных гирь не может работать даже обычный рынок. К сожалению торговцев, в настоящее время широкое распространение получили электронные весы, «выверять» которые стало значительно труднее.

---

### **Самый эффективный метод развития науки**

Д. И. Менделеев служил ученым хранителем Депо образцовых мер и весов, провел огромную работу по введению единой метрической системы, самолично определяет массу эталона фунта в граммах с очень большой точностью – до шестого знака после нуля, да еще воюет с бюрократами, выбивая деньги на реконструкцию и расширение здания. Потом, видно, махнув рукой, замыслил хитрость: организовал посещение Палаты мер и весов его императорским высочеством и накануне его приезда велел вытащить из подвалов всякие ненужные приборы, ящики и разместить все прямо в коридорах, на дороге, чтобы создать тесноту. Руководил этой работой усердно: «Под ноги, под ноги! Чтобы переступить надо было! Ведь не поймут, что тесно, надо, чтобы спотыкались, тогда поймут!»

**И ведь блестяще добился, чего хотел! Деньги-то дали!**

---

Нельзя не упомянуть и об еще одной стороне деятельности этого ученого, не потерявшей актуальности и в наши дни.

---

### **Что изменилось?**

На Россию надвигалось заморское диво-спиритизм и сонм неведомых доселе медиумов. Положение оказалось столь серьезным, что в мае 1875 года Д. И. Менделеев предложил создать комиссию для рассмотрения медиумических явлений. Удалось пригласить на заседание Комиссии лучших европейских медиумов. Казалось бы, все было предусмотрено для объективного исследования и скорейшего завершения работы исследовательской группы. Но опыты с разными медиумами продолжались несколько месяцев! В итоге, надо думать, после горячих споров 21 марта 1876 года комиссия вынесла решение: «Сpirитические явления происходят от бессознательных движений или от сознательного обмана, а спиритическое учение есть суеверие!»

---

На фоне столь многогранной и плодотворной деятельности работа Менделеева по установлению окончательной формы записи уравнения состояния идеального газа выглядит незначительной, но даже такая «мелочь» не ускользнула от внимания ученого. Используя уравнение в форме Клапейрона (5), он записывает, что фигурирующая в нем константа пропорциональна числу частиц. Но так как это число невероятно велико (к тому же, и неизвестно в то время), удобнее представить ее пропорциональной числу молей (напомним, число молей, умноженное на число Авогадро, есть число молекул):

$$\frac{PV}{T} = vR,$$

тогда оставшийся неизвестный множитель является некоторой постоянной, не зависящей ни от состава газа, ни от его количества, поэтому универсальной; так его и назвали – универсальная газовая постоянная.

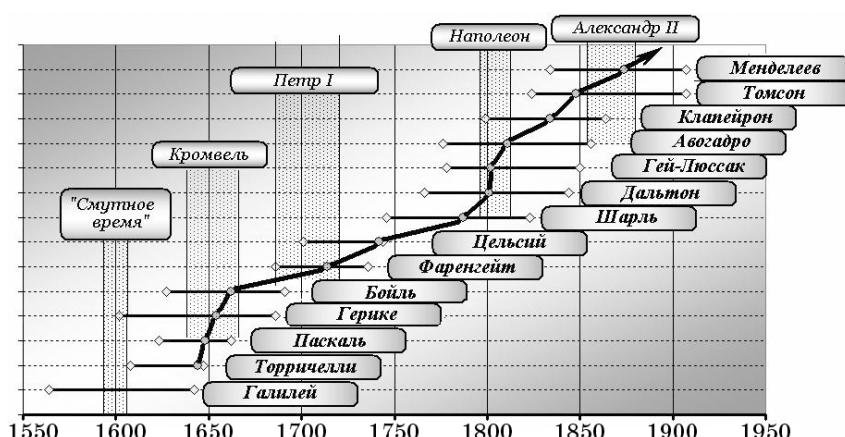
Так в 1874 году, через 226 лет после открытия первого закона (закона Паскаля), завершилась наша история.

Не следует думать, что мы полностью рассмотрели историю развития теории газов. Ведь мы совсем не затронули важнейший для физики вопрос теоретического обоснования этого многострадального уравнения. Конечно, оно обосновано и выведено в рамках молекулярно-кинетической теории. В создании этой теории принимало участие также немало выдающихся ученых, таких, как, например, создатель современной теории электромагнитно-

го поля шотландец Джеймс Клерк Максвелл, выдающийся австрийский физик Людвиг Больцман, американский физик Джозайя Уиллард Гибbs и многие другие. Выбор именно этих примеров основан не только на вкладе этих ученых в создание теории, но и на географическом принципе. Но это уже другая история ...

P.S. Во время редактирования данной статьи показалось, что в ней маловато формул и графиков, а эта статья предназначена «исключительно» для физиков (впрочем, она не является запрещенной и для других). Поэтому представим ее содержание в графической форме. По горизонтали отложена ось времени, по вертикали номер ученого, упомянутого в рассмотренной работе (в хронологическом порядке).

Жирными горизонтальными отрезками указаны годы их жизни, круглый маркер указывает год открытия, имеющего отношение к рассматриваемой теме.



Не правда ли, наглядно – может, и не стоило все описывать вербально?

Ну, если уж получился график, то почему бы не провести его математическую обработку. Если полученную зависимость аппроксимировать линейной (на графике не приведена, чтобы не загромождать его), то полученное по методу наименьших квадратов уравнение этой прямой имеет вид

$$Y = 0,046 \cdot X - 72,96,$$

здесь  $Y$  – номер открытия,  $X$  – год этого открытия.

Смысл параметров этой зависимости очевиден:

– коэффициент наклона  $0,046 \text{ лет}^{-1}$  – среднее число открытий в год, обратная ему величина

$\frac{1}{0,046} \approx 21,7$  лет – средний временной интервал

между открытиями;

– величина сдвига  $-72,96 \approx -73$  – число открытий, сделанных к нулевому году (т.е. году рождения Христа).

Мы рассмотрели  $Y_{\max} = 14$  открытий. Используя полученную зависимость, можно рассчитать год следующего, 15-го, открытия:

$$X_{15} = \frac{15 + 72,96}{0,046} \approx 1910,$$

что соответствует экспериментальным историческим данным: в 1910 году была присуждена Нобелевская премия нидерландскому физику Яну Вандер-Ваальсу за открытие уравнения состояния неидеальных газов.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>§ 1. Температура и теплота – интуитивные представления .....</b>	<b>5</b>
1.1. Температура.....	5
1.2. Теплота, количество теплоты.....	10
1.3. Уравнение теплового баланса.....	14
1.4. Скрытая теплота.....	17
<b>§ 2. Методы описания молекулярных систем .....</b>	<b>19</b>
2.1. Динамический подход к описанию свойств веществ .....	20
2.2. Термодинамический (макроскопический) подход.....	24
2.2.1. Качественное описание веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях.....	26
2.2.2. Состояние термодинамического равновесия.....	30
2.2.3. Макроскопические параметры молекулярных систем .....	33
2.3. Микроскопическое (статистическое) описание молекулярных систем .....	41
<b>§ 3. Экспериментальные газовые законы .....</b>	<b>44</b>
3.1. Состояния равновесия и равновесные процессы в газах .....	44
3.2. Закон Бойля-Мариотта. Изотермический процесс.....	49
3.3. Законы Шарля и Гей-Люссака. Изохорный и изобарный процессы.....	58
3.4. Уравнение состояния газа – уравнение Клапейрона.....	67

3.5. Закон Дальтона .....	70
3.6. Закон объемных отношений Гей–Люсака. Закон Авогадро.....	74
3.7. Количество вещества. Моль .....	75
3.8. Уравнение состояния газа – уравнение Менделеева–Клапейрона.....	77
<b>§ 4. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа .....</b>	<b>89</b>
4.1. Модель идеального газа .....	89
4.2. Физическая природа давления газа .....	96
4.3. Расчет средней силы.....	97
4.4. Расчет давления газа. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа .....	108
4.5. Молекулярно-кинетический смысл абсолютной температуры .....	118
<b>§ 5. Статистическое описание молекулярных систем .....</b>	<b>127</b>
5.1. Основные понятия теории вероятностей и математической статистики.....	128
5.1.1. Понятие о вероятности .....	128
5.1.2. Теоремы сложения и умножения вероятностей .....	131
5.1.3. Характеристики случайной величины .....	135
5.2. Вероятностное описание физических явлений.....	176
5.2.1. Флуктуации числа молекул газа.....	176
5.2.2. Длина свободного пробега .....	183
5.2.3. Диффузия газов.....	186
5.2.4. Броуновское движение .....	190

5.2.5. Средняя скорость, средний модуль скорости, средний квадрат, средний куб.....	197
5.2.6. Распределение молекул по скоро- стям – распределение Дж. Максвелла ....	206
5.2.7. Распределение молекул по энери- ям – распределение Л. Больцмана .....	213
<b>§ 6. Первый закон термодинамики .....</b>	<b>219</b>
Вступление .....	219
6.1. Внутренняя энергия .....	230
6.2. Теплопередача – способ изменения внутренней энергии.....	236
6.3. Законы теплопроводности .....	241
6.4. Работа – способ изменения внутрен- ней энергии.....	248
6.5. Первый закон термодинамики .....	256
<b>§ 7. Применение первого закона термодинами- ки к описанию процессов идеального газа ....</b>	<b>261</b>
7.1. Изохорный процесс – термодинами- ческое описание .....	263
7.2. Изобарный процесс – термодинами- ческое описание .....	267
7.3. Изотермический процесс – термоди- намическое описание .....	273
7.4. Адиабатный процесс – термодинами- ческое описание .....	278
7.5. Произвольные процессы – термодина- мическое описание .....	284
7.6. Теплоемкость многоатомного газа ....	301
<b>§ 8. Циклические процессы и тепловые машины .....</b>	<b>317</b>

Введение.....	317
8.1. Принцип работы тепловой машины ...	318
8.2. Термодинамический расчет характеристик тепловой машины.....	322
8.3. Тепловой двигатель – «простейший цикл» .....	338
8.4. Историческое отступление – пароатмосферная машина Ньюкомена.....	350
8.5. Идеальный цикл – цикл Карно .....	356
<b>Заметки об одном известном уравнении .....</b>	<b>366</b>

---

Учебное издание

Слободянюк Анатолий Иванович

**ФИЗИКА ДЛЯ ЛЮБОЗНАТЕЛЬНЫХ**  
**Молекулярная физика и термодинамика**

*Пособие для учащихся учреждений  
общего среднего образования с русским языком обучения*

Ответственный за выпуск Г. В. Нехай

Редактор М. Л. Рудковская

Технический редактор В. Н. Кравцова

Компьютерная верстка М. Л. Рудковская

Дизайн обложки В. И. Рынкевич

Корректор А. С. Коляго

Подписано в печать 11.06.2018. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 25,11. Уч.-изд. л. 14,73.

Тираж 8300 экз. Заказ 1556.

Общественное объединение «Белорусская ассоциация «Конкурс».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя печатных изданий № 1/288 от 14.04.2014.

Ул. Беды, 24–100А, 220040, г. Минск.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательство «Белорусский Дом печати».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя печатных изданий № 2/102 от 01.04.2014.

Пр-т Независимости, 79, 220013, г. Минск.