

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ

Факультет физики

Пособие

«Термодинамика и молекулярная физика»

Автор курса: Кунцевич А. Ю.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Москва
2022

Содержание

Введение	4
1. Лекция 1: Распределение Гиббса. Среднее по распределению. Примеры дискретных и непрерывных степеней свободы.	6
1.1. Основные термины	6
1.2. Пример: Распределение Больцмана для одной молекулы	8
1.3. Идеальный газ как система независимых подсистем	9
1.4. Вопросы усреднения и эргодические системы	10
1.5. Примеры дискретных систем	10
1.6. Стекло	11
1.7. Задачи для решения на семинаре	12
1.8. Задачи на дом (срок 23:59 12 сентября 2022)	12
2. Лекция 2. Распределение Maxwella и расчет средних величин для идеального газа.	13
2.1. Распределение Maxwella	13
2.2. Число ударов молекул о единичную площадку и давление	15
2.3. Вращательное движение молекул	16
2.4. Колебательное движение молекул	16
2.5. Задачи для решения на семинаре	17
2.6. Задачи на дом	18
3. Лекция 3. Флуктуации.	18
3.1. Примеры	19
3.2. Флуктуация суммы	19
3.3. Центральная предельная теорема	20
3.4. Флуктуации макропараметров, связанные с тепловым движением	21
3.5. Тепловой(найквистовский) шум резистора	21
3.6. Задачи для решения на семинаре	22
3.7. Задачи на дом	23
4. Лекция 4. Диффузия. Броуновское движение.	23
4.1. Дискретная модель диффузии.	24
4.2. Непрерывная модель диффузии	26
4.3. Броуновское движение. Формула Эйнштейна-Смолуховского.	28
4.4. Диффузия и эффузия в газах. Вакуум.	29
4.5. Задачи для решения на семинаре	29
4.6. Задачи на дом	29
5. Лекция 5. Вакуум. Режимы течения газов.	30
5.1. Длина свободного пробега в газе. Сечение рассеяния.	30
5.2. Вязкое течение	31
5.3. Коэффициент диффузии в узких трубках и при глубоком вакууме	32
5.4. Различные случаи течения: баллистическое, диффузационное, гидродинамическое .	33
5.5. Вакуум	33
5.6. Основная формула вакуумной техники	36
5.7. Задачи для решения на семинаре	37

5.8. Задачи на дом	37
6. Лекция 6. Энтропия.	38
6.1. Энтропия	38
6.2. Свободная энергия	39
6.3. Определение температуры через энтропию	40
6.4. Возрастание энтропии при теплообмене.	41
6.5. Энтропия идеального газа	41
6.6. Свойства и вычисление свободной энергии. Статсумма.	42
6.7. Задачи для решения на семинаре	43
6.8. Задачи на дом	44
7. Лекция 7. Основы термодинамики	45
7.1. Первое начало термодинамики	45
7.2. Тепловые процессы	46
7.3. Циклы	47
7.4. Цикл Карно.	48
7.5. Формулировка Кельвина 2 начала термодинамики	48
7.6. Свободная энергия и термодинамические потенциалы.	48
7.7. Интенсивные и экстенсивные переменные.	49
7.8. Заключение по данной главе.	49
7.9. Задачи для решения на семинаре	49
7.10. Задачи на дом.	50
8. Лекция 8. Термодинамические соотношения.	51
8.1. Свойства состояния равновесия	51
8.2. Термодинамические неравенства	52
8.3. Соотношения Максвелла.	53
8.4. Другие термодинамические тождества	54
8.5. Разность теплоемкостей $C_p - C_V$	55
8.6. Процесс Джоуля-Томпсона	55
8.7. Задачи для решения на семинаре	56
8.8. Задачи на дом	57
9. Лекция 9. Фазовые переходы первого рода и газ Ван-дер Ваальса.	58
9.1. Потенциал Гиббса и уравнение Клайперона-Клазиуса	58
9.2. Фазовая диаграмма	58
9.3. Газ Ван дер Ваальса	61
9.4. Критическая точка	62
9.5. Участок фазового расслоения	63
9.6. Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса	64
9.7. Процесс Джоуля-Томпсона газа Ван дер Ваальса	64
9.8. Задачи для решения на семинаре	65
9.9. Задачи на дом	66
10. Лекция 10. Поверхностные явления. Тепловое расширение.	66
10.1. Термодинамика поверхностного натяжения	66
10.2. Физическая причина и допустимые значения σ	67
10.3. Капиллярные явления	68

10.4. Поднятие жидкости в капилляре	69
10.5. Лапласово давление	70
10.6. Тепловое расширение	71
10.7. Задачи для решения на семинаре	71
10.8. Задачи на дом	72
11. Лекция 11. Перенос тепла и распространение звука. Термодинамика упругих процессов.	73
11.1. Уравнение теплопроводности	73
11.2. Коэффициент теплопроводности для газа.	73
11.3. Распространение звука	74
11.4. Скорость звука в газе	76
11.5. Распространение поперечной звуковой волны в струне.	76
11.6. Задачи для решения на семинаре	76
11.7. Задачи на дом	77
12. Лекция 12. Термодинамика магнетиков и фазовые переходы второго рода.	78
12.1. Термодинамика магнетиков	78
12.2. Свободная энергия при фазовом переходе первого рода	78
12.3. Переход Кюри-Вейса как пример фазового перехода второго рода	78
12.4. Теория Ландау	80
12.5. Модель Изинга	81
12.6. Задачи для решения на семинаре	82

Введение

Семестровый курс основ термодинамики и молекулярной физики является стандартным в программе по общей физике физических специальностей ВУЗов. Изначально на факультете физики НИУ ВШЭ (г. Москва) за основу была взята программа курса, традиционно читавшегося в МФТИ. Устаревание классического курса, обратная связь от студентов, особенности преподавания лабораторных работ и оценки предметов в НИУ ВШЭ побудили к существенной переработке курса и смещению его преподавания на осенний семестр второго года обучения, вместо курса по электричеству, который сейчас читается весной на первом курсе. Впервые данный формат был опробован осенью 2020 года, в условиях санитарных ограничений, так что существенная часть лекций и семинаров прошла в онлайн формате. Курс получил положительные отзывы студентов.

Что было не так с классической программой и побудило автора к переработке курса? Можно выделить несколько причин:

- 1) Термодинамика уходит корнями в 18-19 век, когда был введен обширный понятийный аппарат, пригодный для описания идеального и слабонеидеального газа, процессов теплообмена и тепловых машин, сформулированы “начала” термодинамики. Многие из дискуссий того времени, представляя, безусловно, исторический и теоретический интерес, и отраженные в классических курсах (напр. учебник Д.В. Сивухина) никак не упрощают решения задач и не пригождаются в дальнейшем. Примеры: несколько эмпирических газовых законов, много формулировок 2 начала термодинамики, длинная дискуссия вокруг определения температуры.
- 2) Как правило, термодинамика неплохо проходится в школе. Поэтому, если начинать “по старинке” с расчета КПД тепловых машин, то оказывается, что сильные студенты с данным вопросом прекрасно знакомы, и их интерес к предмету падает.
- 3) Термодинамические потенциалы, наоборот, не знакомы студентам и мало им понятны, что тоже отворачивает слушателей от курса.
- 4) Статистическая физика обычно начинается с распределения Максвелла. Такое преподавание формирует укрепленное еще в школе ложное представление, будто курс посвящен идеальному газу. Отучение от данного стереотипа и приучение к тому, что идеальный газ – это лишь одна из простейших точно решаемых моделей, становится неизбежной педагогической задачей. Также студент должен понимать, что распределение Максвелла не является первичным, это лишь частный случай гиббсовского распределения.
- 5) Классический набор задач был давно прорешан в решебниках, а доступ к интернету появился у каждого, что сделало решение домашнего задания по стандартному задачку бессмысленным с точки зрения оценивания. Требовалась новые задачи.

Соответственно, курс был существенно изменен:

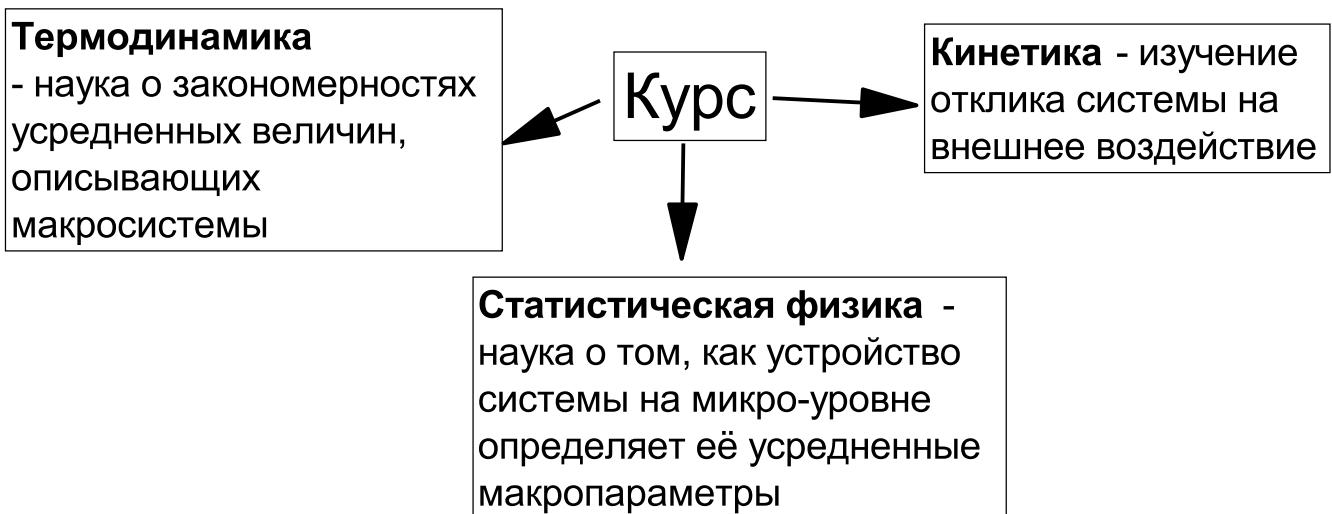
- 1) Статистическая часть была поставлена на первое место в порядке изложения (перед термодинамикой). На самом первом занятии постулируется справедливость распределения Гиббса, которая дает функциональное определение температуры и позволяет с первого семинара начать решать новые для студентов задачи. Еще более важным является то, что распределение Гиббса позволяет “задешево” получить распределение Максвелла и теорему о равнораспределении, не прибегая к длинным искусственным конструкциям.

- 2) Параллельно с газом (системой с непрерывной степенью свободы) рассматриваются простейшие дискретные системы (набор независимых спинов), чтобы студенты с самого начала уяснили, что термодинамика - это "не только про идеальный газ".
- 3) Нововведение 2022 года: начала кинетики, а именно явление диффузии вводится не в самом конце курса, а как только готов понятийный аппарат, то есть сразу после распределения Максвелла. Это способствует болеециальному охвату курса и помогает студенту подойти теоретически подготовленным к лабораторным работам в начале второго модуля.
- 4) В рамках статистики даются определения энтропии и свободной энергии, что подготавливает студентов к усвоению термодинамических потенциалов (учит, что свободная и внутренняя энергия - это не одно и то же). Местами в общем виде, а местами на примерах показывается, что термодинамические определения тепловых величин следуют из статистических. Таким образом, у студента в голове формируются основы данного раздела науки.
- 5) Сразу же после введения термодинамических потенциалов идет тема фазовых переходов (уравнение Клайперона-Клаузиуса), чтобы использовать недавно освоенный аппарат.
- 6) Добавляется теория фазовых переходов второго рода (теория Ландау). Решается модель Изинга в теории среднего поля (микроскопика) и показывается её согласие с теорией Ландау. Данная часть курса вызывает наибольшие трудности у студентов, но мотивирует самых сильных.
- 7) Составлен новый набор задач.

Автор благодарит за многочисленные обсуждения коллектива факультета физики НИУ ВШЭ: В.В. Лебедева, Д.А. Хохлова, Я.В. Фоминова, М.И. Банникова, И. Шарыкина, А.В. Шуплецова, С.И. Попеля. Отдельную благодарность выражаю студенту М.И. Блуменау за набор первой версии конспекта, ставшей основой для данного пособия, а также декану факультета М.Р. Трунину и руководителю академической программы В.Н. Глазкову за безоговорочную поддержку данного педагогического эксперимента.

1. Лекция 1: Распределение Гиббса. Среднее по распределению. Примеры дискретных и непрерывных степеней свободы.

1.1. Основные термины



Курс содержит три части, каждой из которых можно дать краткое определение, как показано на схеме.

Приведем пару примеров:

Пример 1: Газ вблизи перехода в жидкое состояние.

Термодинамика: теплоемкость, фазовая диаграмма $P(T)$.

Стат. Физика: как термодинамические величины следуют из свойств молекул.

Кинетика: вязкость, теплопроводность, скорость зародышеобразования в переохлажденном газе.

Пример 2: Ферромагнетик вблизи точки Кюри.

Термодинамика: описание фазового перехода 2 рода – восприимчивость и теплоемкость.

Стат. Физика: вывод свойств перехода из микроскопических соображений, модели Изинга, Гейзинберга, среднего поля.

Кинетика: спиновые волны, движение доменных стенок, время релаксации спина.

В дальнейшем также понадобятся следующие определения (здесь - упрощённые, полные можно найти, например в "Теоретической физике" Л. Д. Ландау и Е. М. Лившица):

- Микросостояние – все значения полного набора переменных описывающих систему.
(например: идеальный газ – значения координат и скоростей всех молекул; магнетик – значения спина всех частиц.)
- Макросостояние – набор микросостояний системы, характеризующийся средними значениями физических величин (например: давление, объём, средняя энергия запасённая в системе, флуктуация скоростей...).
- Состояние равновесия – макросостояние, в котором все средние значения стабильны во времени.
- Релаксация (термализация) – процесс установления равновесия.

- Время релаксации – время, по прошествии которого можно говорить о равновесии.

Существуют системы, которые никогда не приходят в положение равновесия, например стёкла. Проявляется это в том, что у них термализованы не все степени свободы, в частности нет температуры плавления.

Система, пришедшая в состояние теплового равновесия в своем макросостоянии реализует последовательность микросостояний, пронумерованных индексом i , вероятность найти систему в каждом из которых P_i подчиняется распределению Гиббса:

$$P_i = P_0 e^{-E_i/kT}.$$

Данное распределение можно считать функциональным статистическим определением термина “температура” (точное определение появится позже).

Разберемся со смыслом записанного выше распределения. Пусть наша система - газ (воздух) в комнате. Нужно взять микросостояние, описанное всеми координатами и всеми скоростями молекул газа, и посчитать полную энергию. Вероятность этого состояния пропорциональна

$$e^{-E_i/kT}$$

(P_0 играет роль коэффициента нормировки). Микросостояния будут чередоваться одно за другим. Для газа в комнате окажется, что чем меньше энергия, тем меньшим количеством способов можно реализовать такое микросостояние. И хотя экспонента в состоянии с меньшей энергией будет больше, малое количество способов приведет к тому, что такие состояния (когда все молекулы практически неподвижны) никогда не осуществляются. В термодинамических макросистемах в основном реализуются состояния вблизи наиболее вероятных значений энергии, которые, в свою очередь, зависят от температуры системы. Есть ли вероятность того, что какая-то из молекул приобретёт релятивистскую скорость? Согласно распределению Гиббса у этого события есть какая-то энергия и вероятность. Но практически это событие невозможно. В случае с молекулой с околосветовой скоростью это можно доказать. Если она возникла в комнате, то она должна была родиться ещё откуда-то. Тогда, после «возврата в прошлое» у нас будет 2 молекулы с околосветовыми практически сонаправленными скоростями, которые должны в определенном месте и времени встретиться. Отмотав время ещё сильнее назад, получим 4 молекулы с большими скоростями, которые должны встретиться в определенных точках в ещё более точно определенный момент и так далее. Таким образом, достижение молекулой околосветовой скорости зависит не только от скорости, но и от цепочки предшествующих крайне маловероятных событий. Вероятность возникновения сверхбыстрой молекулы, следовательно будет меньше, чем следует из распределения Гиббса. То есть распределение Гиббса - это не абсолютная догма, а приближение, работающее именно вблизи наиболее вероятной энергии системы.

В жизни мы привыкли к другому, “термодинамическому” функциональному определению температуры. У нас есть термометр, и мы думаем: “Температура - это то, что измеряет термометр”. Если взять два термометра разных производителей, то их показания скорее всего будут отличаться. Значит, должен существовать “первичный” термометр, по которому можно откалибровать вторичный. В качестве такого термометра в широком диапазоне температур выступает давление разреженного газа. Таким образом **работа практического прибора попадает в зависимость от нашей веры в адекватность модели идеального газа** применительно к данному прибору. Измерение очень малых и очень больших температур при помощи газового термометра становится недоступным, приходится брать другие физические явления, и спивать показания термометров на разных диапазонах. Возникает проблема т.н. ”теоретической нагруженности эмпирических утверждений”, впервые сформулированная Эрнстом Махом в начале

20 века, и впоследствии разработанная в философии науки Т. Куном, Н. Хэнсоном и П. Фейербандом, К. Поппером в рамках позитивизма и постпозитивизма в середине XX века. Проблема в том, что для ведения экспериментальных измерений мы должны полагаться на веру в работоспособность теорий. Конечно, данная проблема не ограничивается термодинамикой и относится почти ко всем эмпирически наблюдаемым величинам. Метрология путем рассуждений, опытов и многочисленных сравнений доказывает, что тот или иной прибор действительно измеряет температуру, а также оценивает точность и воспроизводимость.

Постулировав распределение Гиббса, мы уходим от дискуссий XIX века о смысле температуры, и сразу же можем начать считать термодинамические средние по макросостоянию. Средним значением \bar{A} (иногда используют также обозначение $\langle A \rangle$) величины A по распределению называется

$$\bar{A} = \frac{\sum_i A_i P_i}{\sum_i P_i},$$

где сумма берется по всем микросостояниям системы. Измеряемые величины, как правило, являются средними.

Например: средняя энергия, средняя скорость, средняя флуктуация энергии в заданном объеме, среднее значение концентрации частиц в заданном объеме, среднее значение спина, а также производные величины, например теплоемкость.

Когда мы пишем знак суммирования, то неявно подразумевается, что существует дискретная переменная. В физике встречаются как дискретные, так и непрерывные переменные. Примерами вторых могут быть: импульс, координаты. Дискретные величины (т.н. квантованные) встречаются в квантовой механике, примером является значение спина или углового момента (см. далее). Непрерывную величину можно рассматривать, как предельный случай дискретной.

1.2. Пример: Распределение Больцмана для одной молекулы

Найдем распределение молекулы газа по высоте и положение её центра тяжести. Считаем, что температура не зависит от высоты и равна T . Для удобства решения будем считать высоту дискретной величиной, как будто бы молекула может находиться только на ступеньках воображаемой лестницы с высотой ступеньки h .

Энергия молекулы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергий:

$$E = E_k + mgH_i.$$

Вероятность занять высоту H определяется распределением Гиббса:

$$P(H) = P_0 e^{\frac{E_k + mgh}{kT}},$$

где $H = hi$, тогда

$$\bar{H} = \frac{\sum_i hie^{\frac{-mgh_i + E_k}{kT}}}{\sum_i e^{\frac{-mgh_i + E_k}{kT}}}$$

Мы по определению записали среднюю высоту. Поскольку кинетическая энергия от высоты не зависит, числитель и знаменатель можно сократить на сумму членов с ней. Далее заметим, что нижний ряд - геометрическая прогрессия, а верхний ряд получается из нижнего дифференци-

рованием по параметру:

$$\overline{H} = \frac{\sum_i hie^{\frac{-mgh_i}{kT}}}{\sum_i e^{\frac{-mgh_i}{kT}}}, \text{ если ввести обозначения}$$

$$I = \sum_i e^{\frac{-mgh_i}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{\frac{-mgh}{kT}}}, \alpha = \frac{mgh}{kT},$$

$$\text{то для производной имеем } \frac{dI}{d\alpha} = h \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}.$$

$$\text{Соответственно } \overline{H} = \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}}.$$

Можно свести высоту к непрерывной степени свободы, устремив h к нулю, тогда:

$$e^{-\alpha} \approx 1 - \alpha$$

$$\overline{H} = \frac{e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} \approx \frac{h}{\alpha} = \frac{kT}{mg}$$

Тот же результат можно получить, перейдя к интегралу и считая высоту непрерывной величиной. Также, как видно из формулы, чем выше температура, тем выше будет и центр тяжести частицы. Из распределения Гиббса (в данном случае называемым распределением Больцмана) хорошо видно, что чем больше высота, тем разреженней газ. Существует простой опыт с трубкой горящего газа, демонстрируемый на лекции и прямо иллюстрирующий данное явление.

1.3. Идеальный газ как система независимых подсистем

Идеальный газ - система не взаимодействующих друг с другом частиц. Это простое, ёмкое и важное определение.

Обычно указывается ещё и нулевой объём частиц, но поскольку частицы не взаимодействуют, их объем роли не играет. На языке вероятностей (обозначаемых буквами P , от английского probability) отсутствие взаимодействия означает:

$$P(\text{частица 1 в сост. A и частица 2 в сост. B}) = P(\text{частица 1 в сост. A}) \times P(\text{частица 2 в сост. B})$$

Для невзаимодействующих частиц энергия системы равна сумме энергий:

$$E = E_1 + E_2$$

Согласно определению распределения Гиббса для системы из двух частиц вероятность такого микросостояния, где первая частица находится в своем состоянии A , а вторая - в состоянии B равна:

$$P(1A, 2B) \propto e^{-\frac{E_1}{kT}} e^{-\frac{E_2}{kT}} = e^{-\frac{E}{kT}}$$

То есть в идеальном газе каждая частица имеет своё распределение, при этом они “не чувствуют” друг друга. Энергии складываются, вероятности перемножаются.

Идеальный газ является удобной моделью для вычислений различных величин, но физически с ним есть проблема - из-за отсутствия взаимодействия он никогда не должен приходить в состояние равновесия. Предположим, что в идеальном газе оказалась релятивистская частица. Она будет вечно летать,искажать распределение, но никогда не переопределит свою энергию между всеми. Для установления термодинамического равновесия таким образом **необходимо** взаимодействие частиц.

1.4. Вопросы усреднения и эргодические системы

Когда мы выполняем усреднение по вероятностям, у многих мог возникнуть вопрос: а по какой переменной физически берётся среднее? Неявно - по времени, то есть можно считать, что микросостояния в термодинамическом равновесии сменяют друг друга, и если подождать достаточно долго, то система пробежит по достаточному числу микросостояний, так что появится устойчивая средняя величина. Ещё можно взять среднее по ансамблю (реализациям). Как будто бы приготовили одновременно большое количество N одинаковых систем, в каждой одновременно посчитали величину и усреднили по ним.

Например, какова средняя скорость молекул в комнате? Можно взять одну молекулу и следить за ней (по показаниям секундомера/спидометра и определять скорость). А можно взять 1000 молекул, “сфотографировать их”, и поскольку молекулы можно считать независимыми реализациями, то из усреднения по ним можно найти скорость. Когда усреднение по ансамблю и времени даёт один и тот же ответ, мы говорим, что система **эргодическая**.

Теперь приведем простой пример неэргодической системы: Открылось казино. Правила такие: играть можно только на все деньги. Подбрасывается идеальная монета (шанс выпадения орла равен шансу выпадения решки и оба равны 50 процентам). Если выпадает орёл, то у участника сумма увеличивается в 1,5 раза, а если решка - умножается на 0,5.

В это казино пришёл ансамбль. У каждого музыканта из ансамбля было ровно 100 рублей. Тогда, после одного раунда примерно половина из них будет иметь по 150 рублей, а вторая половина - по 50. Казалось бы, заведение получило нулевую прибыль (ведь усреднение по ансамблю показывает равенство притока денег от музыкантов и оттока). Но каждый из участников ансамбля делает ещё ходы. Если человек сыграл N раз (пусть N - чётное), то он выйдет из казино в среднем с $1,5^{\frac{N}{2}} 0,5^{\frac{N}{2}} \cdot 100 = (1 + 0,5)^{\frac{N}{2}} (1 - 0,5)^{\frac{N}{2}} \cdot 100 = (1^2 - (0,5)^2)^{\frac{N}{2}} \cdot 100$ рублями, что явно меньше 100. Сыграв достаточное количество раз, с высокой вероятностью игрок разорится.

Как видно, усреднение по времени и по ансамблю дало разный результат, что и является примером неэргодической системы. Неэргодическая система не находится в равновесии. Примером неэргодической системы из физики являются стекло, аморфные системы, в которых пусть очень редко, но происходят переключения.

В основном, конечно, исследуемые в физике системы эргодические.

1.5. Примеры дискретных систем

О простейшей дискретной системе можно думать как о монетке, которая поворачивается “орлом” или “решкой” с вероятностями, определяемыми распределением Гиббса. Природа такой системы, конечно, квантовая, но для статистической физики это не имеет значения: важно, что есть разные состояния с разными энергиями. Примером дискретной системы является электрон в атоме. Как известно, электроны занимают дискретные уровни. Если мы будем смотреть на атом со стороны распределения Гиббса, мы должны сказать, что центр масс атома испытывает непрерывное движение как целое, плюс к энергии добавляется дискретная энергия движения электрона относительно центра масс. Если в атоме 1 электрон, то распределение Гиббса скажет, с какой вероятностью какой уровень будет заполнен. Наибольшая (практически 100%) вероятность будет у электрона на самом нижнем уровне. Это связано с тем, что температура вокруг - комнатная (300 К), а потенциальный барьер, который нужно преодолеть, соответствует примерно 100 000 К. Если температуру поднять (например внутри Солнца около 10^6 К), то электрон, конечно, будет на всех состояниях, но с ещё большей вероятностью оторвётся и покинет атом: ведь количество состояний свободного электрона несизмеримо больше.

Объект типа атома можно реализовать в твердотельных структурах, обычно полупроводниковых. Он называется квантовая точка и представляет собой включение одного полупро-

водника малых размеров в другой. Размеры таких объектов сильно больше, чем у атомов, а энергии - сильно меньше. Электрон на донорной примеси в полупроводнике также будет иметь дискретные энергетические состояния. Характерная величина энергии электрона в обычном атоме (Ридберг, ~ 14000 К) составляет $\sim me^4/(\hbar\varepsilon_0\varepsilon)^2$, где m - масса электрона, \hbar - постоянная Планка, e - заряд электрона, ε - диэлектрическая проницаемость среды, а характерный размер атома (боровский радиус) $(\hbar\varepsilon_0\varepsilon)^2/(me^2)$. Поскольку в полупроводниках ε^2 - на порядок-два больше, чем у вакуума, то у электрона, локализованного вблизи примеси или на квантовой точке размеры гораздо больше атома, а энергии связи - гораздо меньше.

Одной из самых удобных дискретных систем является спин. Спином обладают большинство элементарных частиц. Его рисуют как стрелочку. В квантовой механике можно выбрать базис, в котором состояние спина $1/2$ (наименьшее нетривиальное значение) представляется так: он может смотреть либо вверх, либо вниз. Замечателен для физиков спин тем, что им можно управлять через связанный с ним магнитный момент. То есть, если прикладывать в нему магнитное поле, можно увидеть, что энергия спина, направленного по полю, становится меньше, а направленного против - возрастает. Когда спины приходят в тепловое равновесие, они термализуются по Гиббсу. Другой способ управлять спином - поглощение циркулярно поляризованного фотона. Одиночный спин - вполне реализуемый объект в атомных газах и в полупроводниках. Электрон и протон обладают одинаковыми спинами (то есть механическими моментами), но магнитный момент у **электрона** примерно в 2000 раз больше. Магнитное поле величиной в 1 Т расщепляет два состояния (спин по полю и против поля) у электрона приблизительно на 1К (в случае спина ядра - на 3 порядка меньше).

1.6. Стекло

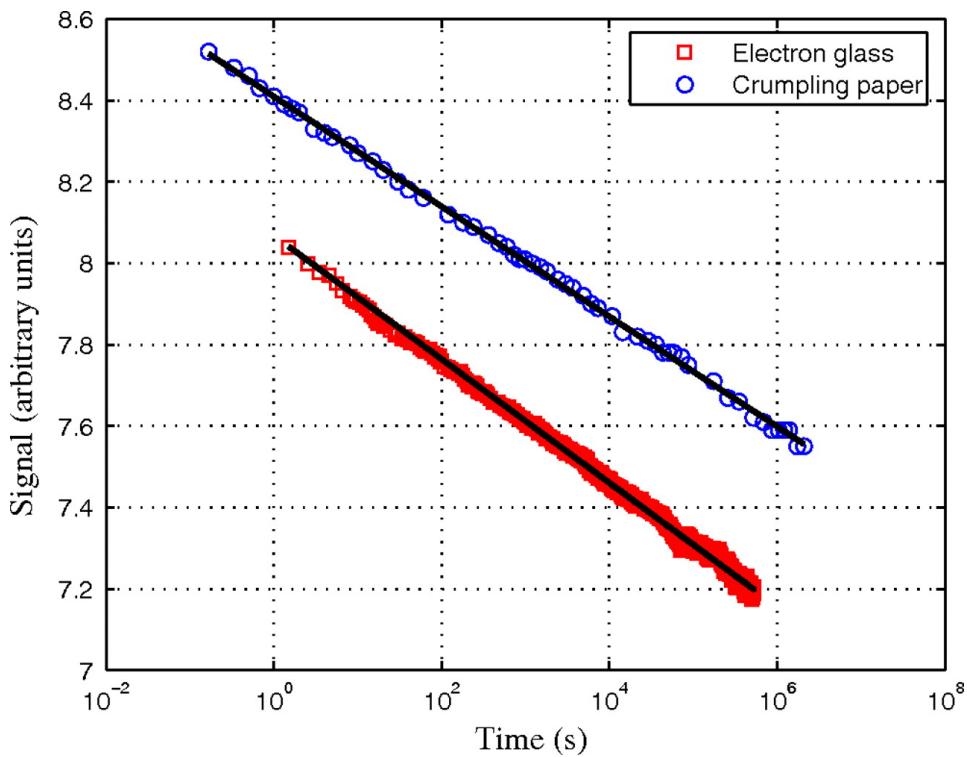
Стёкла, то есть не термализованные аморфные тела, конечно, не ограничиваются привычными нам материалами на основе SiO_2 . Бывают электронные стекла, спиновые стекла, реализующиеся в различных твердых телах. Чтобы понять их аморфный характер, нужно следить за сопротивлением системы, или за нейтронной дифрактограммой, если речь идет о спинах. Также стекольное поведение демонстрируют сильно деформированные полимерные мембранны. Обычная термализуемая система, если её вывести из положения равновесия возвращается в него, как правило по экспоненте

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 e^{-t/\tau},$$

где τ - время релаксации. Стекло "плывет" постоянно. Этот процесс связан с тем, что оно состоит из нанокристалликов, в которых есть близкий порядок. Наиболее энергетически выгодным состоянием, конечно же был бы единый большой монокристалл с дальним порядком. Но у атомов слишком мала кинетическая энергия, чтобы в такой порядок встать. Иногда, в результате флюктуаций отдельный атом на границе нанокристалла приобретает достаточную кинетическую энергию, чтобы поменять свое расположение. Он может встать в такой же порядок так, как в соседнем нанокристалле, а потом в результате подобной флюктуации - встать обратно. Если одно из положений более выгодное, то постепенно именно в него будут перемещаться атомы, согласно распределению Гиббса. Как следствие, для стекол характерна не экспоненциальная релаксация, а логарифмическая

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 \ln(t/\tau)$$

Нетрудно видеть, что хотя такая релаксация и замедляется со временем, в равновесие система не приходит никогда (см. пример релаксации сопротивления пленки оксида индия и толщины скомканной мембранны на рисунке из обзора <https://www.pnas.org/content/109/6/1850>).



1.7. Задачи для решения на семинаре

- 1) Рассмотреть распределение Гиббса для двухуровневой системы (спин в магнитном поле, имеющий два уровня $-\mu B$ и $+\mu B$). Найти вероятности заполнения нижнего уровня и верхнего, посчитать среднюю энергию в нескольких случаях: предел $T = 0$, предел $T \rightarrow \infty$, случай $T < 0$ (инверсия населённостей). Посчитать теплоемкость такой системы как производную энергии по температуре, рассмотрев те же самые предельные случаи.
- 2) Считая атмосферу изотермической, уравнение молекларно-кинетической теории известным из школьного курса, найти массу атмосферы напрямую и через распределение Больцмана.
- 3) Найти среднюю энергии одномерной частицы с законом дисперсии $E = 0.5p^2/m$, (фактически это одномерное распределение Максвелла). Обратить внимание на полученный результат, фактически являющийся теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы.
- 4) Квантовый гармонический осциллятор - дискретная система эквидистантных уровней $E_0(n+1/2)$, в которой частица может занимать любой из уровней. Найти среднюю энергию и отдельно рассмотреть предел высоких температур.

1.8. Задачи на дом (срок 23:59 12 сентября 2022)

- 1) Моль одноатомного газа с молярной массой M находится в однородном поле тяжести с ускорением g при температуре T в сосуде высотой H . Оценить добавку к теплоемкости из-за гравитационных эффектов. Получить приближенный ответ для случаев $mgH \ll k_B T$ и $mgH \gg k_B T$. Нарисовать график добавки к теплоёмкости от температуры $\Delta C(T)$.
- 2) Частица, энергия которой линейно зависит от импульса $E = c|p|$ (p — импульс, c — постоянная скорость) термализуется с температурой T . Движение одномерное. Найти среднее

по распределению значение энергии частицы.

- 3) Термализованная частица со спином 1 в магнитном поле B может находиться в одном из трёх состояний, энергии которых равны $-MB$, 0 , $+MB$. При какой температуре вероятность того, что частица находится в самом низком по энергии состоянии составляет 99 %.
- 4) В квантовой механике значение момента импульса квантуется. Для момента импульса L (целое число от 0 до бесконечности) энергия равна в $\hbar^2 L(L + 1)/(2I)$, где \hbar — постоянная Планка, I — момент инерции (например двухатомной молекулы). Состояние с моментом импульса L может быть реализовано $(2L + 1)$ способом. Написать точное выражение в виде ряда для средней энергии вращательного движения при температуре T (просуммировать по всем L). Чему равна эта энергия в пределе больших температур? А в пределе маленьких?
- 5) Два одинаковых набора одинаковых двухуровневых систем каждый по отдельности были приведены в равновесие. Один набор при температуре T , а другой при температуре $-T$. После этого их полностью изолировали от окружающего мира и привели в тепловый контакт друг с другом. Какая температура установится в получившемся удвоенном наборе?

2. Лекция 2. Распределение Maxwella и расчет средних величин для идеального газа.

2.1. Распределение Maxwella

В данной главе рассматривается идеальный газ термализованных частиц. Как было показано ранее, одинаковые невзаимодействующие частицы будут иметь одно и то же распределение по скоростям. Зависимость энергии от импульса в физике принято называть **законом дисперсии**. Для всех газов с высокой точностью можно считать закон дисперсии квадратичным:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}.$$

Данное предположение может быть несправедливо, если речь идет о частицах в твердом теле (где закон дисперсии может быть практически произвольным) или частицах, движущихся с околосветовыми скоростями ($E = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$ и как частный случай — для частиц без массы $E = pc$). Отметим, что данное распределение изотропно, энергия зависит от модуля, но не от направления импульса.

Частица будет распределена по состояниям согласно распределению Гиббса $P = P_0 e^{-\frac{E}{kT}}$.

Наиболее существенным является то, что заполнение импульсного (фазового) пространства происходит однородно. Данное свойство будет точно доказано в квантовой механике, и следует из того, что координата и импульс — сопряженные величины.

Рассматриваем случаи разной размерности. В одномерном случае вероятность найти частицу с импульсом, лежащем в промежутке $p_{1x} < p < p_{x2}$ равна:

$$P(p_{1x} < p < p_{x2}) = \frac{\int_{p_{x1}}^{p_{x2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp}$$

Нижний интеграл называется Гауссовым:

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

В одномерном случае существуют два направления импульса (вперед и назад), обладающие одинаковой энергией. Чтобы записать вероятность частице иметь энергию в определенном интервале, мы должны сделать замену $p = \sqrt{2mE}$ и умножить интеграл на 2, для учета положительного и отрицательного направлений:

$$P(E_1 < E < E_2) = \frac{\int_{p_{x1}}^{p_{x2}} e^{\frac{-p^2}{2mkT}} dp}{\sqrt{2\pi mkT}} = 2 \frac{\int_{E_1}^{E_2} e^{\frac{-E}{kT}} d\sqrt{E}}{\sqrt{\pi kT}}$$

Рассмотрим 2D случай. Мы говорим о вероятности найти частицу в области фазового пространства S_p , всё фазовое пространство обозначим S :

$$P(S) = \frac{\int_{S_p} e^{\frac{-p_x^2 - p_y^2}{2mkT}} dp_x dp_y}{\int_S e^{\frac{-p_x^2 - p_y^2}{2mkT}} dp_x dp_y} = \frac{\int_{S_p} e^{\frac{-p_x^2 - p_y^2}{2mkT}} dp_x dp_y}{2\pi mkT}$$

Т. к. нижний интеграл берётся по двум независящим друг от друга величинам, он равен произведению уже известных нам (см. предыдущий пункт про 1D). Зачастую верхний интеграл нужно брать по энергии, которая зависит от модуля скорости. Это позволяет упростить интегрирование, перейдя к полярным координатам. В случае круговой симметрии мы можем также выполнить замену:

$$p_x^2 + p_y^2 = p^2 = 2mE.$$

Тогда интеграл по фазовому пространству легко переписывается через энергию.

$$P(S) = \frac{\int 2\pi p e^{\frac{-E}{kT}} dp}{2\pi mkT} = \int e^{-\xi} d\xi,$$

где $\xi = \frac{E}{kT}$. Множитель $2\pi p dp = \pi d(2mE)$ по смыслу означает полоску состояний с примерно одинаковой энергией, а математически - проинтегрированный по углу якобиан преобразования к от декартовых к полярным координатам.

По аналогии с двумерным можно рассмотреть и трехмерный случай. Разница заключается в том, что в качестве элемента полоски с примерно одинаковой энергией выступает сфера толщиной dp и объемом, соответственно $4\pi r^2 dp$:

$$P(S) = \frac{\int_{S_p} e^{\frac{-p_x^2 - p_y^2 - p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{\int 4\pi r^2 e^{\frac{-p^2}{2mkT}} dp}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{\int 2\pi E^{1/2} e^{\frac{-E}{kT}} dE}{(\pi kT)^{3/2}}$$

Полученное выражение называют распределением Максвелла. Сам по себе подсчет вероятности несет мало физического смысла, так как поставить эксперимент по прямой проверке данного соотношения не просто. Гораздо важнее то, что зная распределение Максвелла, можно посчитать измеряемые величины, которые являются средними. Рассмотрим среднюю по модулю скорость (то есть отношение p/m) молекул трёхмерного случая :

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{p}{m} 4\pi p^2 e^{\frac{-p^2}{2mkT}} dp = \left| \xi = \frac{p^2}{2mkT} \right| = \frac{4kT}{(2\pi mkT)^{1/2}} \int_0^\infty \xi e^{-\xi} = \\ &= \frac{4kT}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m}} \end{aligned}$$

Вычислим теперь среднеквадратичную скорость, то есть корень из среднего квадрата скорости, и убедимся, что она отличается от средней. Для начала, вычислим просто средний квадрат скорости:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{p^2}{m^2} 4\pi p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp$$

Воспользуемся фактами:

$$\begin{aligned} \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx &= \int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \frac{d^n}{d\alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ \overline{v^2} &= \frac{4\pi}{m^2 (2\pi mkT)^{3/2}} \frac{3\sqrt{\pi} (2mkT)^{5/2}}{8} = \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$

Тогда:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \frac{(3kT)^{1/2}}{m^{1/2}}$$

График распределения вероятности некой функции по Максвеллу принимает вид "колокольчика". Взяв производную от подынтегральной функции можно получить наиболее вероятную скорость, равную: $v_{mp} = \frac{(2kT)^{1/2}}{m^{1/2}}$. Рассмотрим более простой способ получения среднего квадрата скорости:

$$\overline{v^2} = \frac{\int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m^2}\right)}{(2\pi mkT)^{3/2}}$$

Поскольку все направления равноправны, можно взять лишь один интеграл в числителе и умножить его на три. Тогда:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

2.2. Число ударов молекул о единичную площадку и давление

Теперь решим две задачи: есть идеальный газ и площадка площадью S . Сначала посчитаем число молекул, ударяющихся о ней. Пусть время наблюдения равно τ . Если площадка достаточно большая, нам важно лишь перпендикулярное движение частиц. Частица, летящая к стенке, имеет скорость v_x и импульс p_x . За время наблюдения в стенку врежутся частицы, находящиеся на расстоянии не больше $l_x = \frac{p_x}{m}\tau$. Объем равен $V = l_x S$. Понятно, что число частиц содержит все частицы, нас же интересует только та часть, которая имеет подходящий по направлению импульс: $dN = nV \frac{dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{1/2}}$, где n - концентрация, а $\frac{e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{1/2}}$ - вероятность. Подставим все величины в dN и подсчитаем полное число частиц:

$$N = \int_0^\infty \frac{\tau p_x S dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{1/2} m} = \frac{\tau n S (kT)^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}} = mnS\tau \frac{\overline{v}}{4}$$

Теперь посчитаем давление, как суммарный импульс (равный двойному импульсу p_x для упругого отскока от стенки) переданный молекулами площадке площадью S за время τ :

$$p = P\tau S = nkTS \int_0^\infty \frac{\tau 2p_x^2 dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Данный интеграл очевидно берется и получается знакомый ответ:

$$P = nkT$$

2.3. Вращательное движение молекул

Вращательное движение молекул, в отличие от поступательного, является ограниченным. Поэтому, если момент импульса при вращении вокруг соответствующей оси мал, для описания вращательного движения необходимо применять язык квантовой механики, а само вращательное движение будет квантоваться.

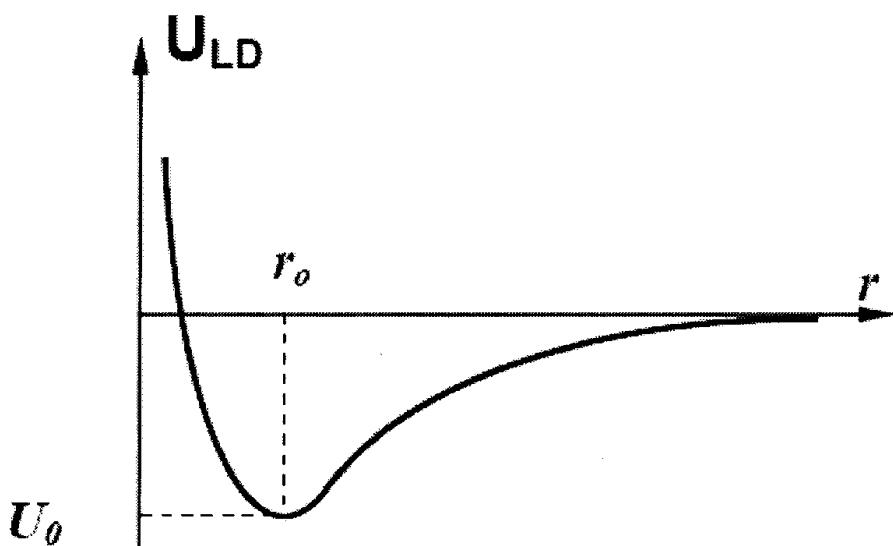
Классическое описание можно применять при достаточно высоких температурах, больших чем расстояния между вращательными уровнями (которые как правило составляют Кельвины - десятки Кельвин), в частности при комнатной температуре. Когда речь идет о молекуле, например двухатомной молекуле водорода, в отличии от макроскопических тел, при вращении молекулы вокруг своей оси она переходит между физически неразличимыми состояниями, а значит данной степени свободы у неё нет. Поэтому когда считается её энергия, нужно разделить энергию на энергию движения центра масс и вращательную

$$E = \frac{p_{cm}^2}{2m} + \frac{L^2}{2I}.$$

Поскольку вращательная степень свободы описывается двумя углами, связанная с ней кинетическая энергия, является квадратичной формой двух скоростей. Эту форму можно диагонализовать и выделить две угловых переменных (степени свободы). На каждую из этих степеней свободы приходится средняя энергия $kT/2$, следовательно полная энергия будет $5/2kT$. Трёх (и более) атомная молекула, как и твердое тело задается тремя угловыми переменными (если её атомы не лежат на одной прямой), из-за чего $E = 3kT$.

2.4. Колебательное движение молекул

Связи между атомами в молекуле устанавливаются так, что система приходит в положение, близкое к минимуму энергии. Принято моделировать зависимость энергии от расстояния между молекулами потенциалом Леннарда-Джонса (см. рисунок). Данный потенциал очень важен для качественного понимания многочисленных физических явлений и объектов: теплового расширения, газа Ван-дер Ваальса, теплоемкости, диффузии атомов в твердых телах и т.д. Не обсуждая сейчас конкретную функциональную форму потенциала, отметим несколько основных его свойств:



- а) при значительном сближении атомы расталкиваются, что связано с сильным непосредственным перекрытием электронных облаков
- б) на больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия асимптотически стремится к нулю
- в) есть область минимума энергии, вблизи которой потенциал приближенно можно считать квадратичным, как в гармоническом осцилляторе, но более точное рассмотрение, конечно, выявляет ангармонизм.

Как рассматривалось в домашней задаче, если зависимость энергии от координат и импульсов имеет вид

$$E = p^2/2m + \kappa x^2/2,$$

то предельные случаи будут качественно различны:

а) температура много меньше $\hbar\sqrt{\kappa/m}$ - квантовый случай, осциллятор не возбужден, энергия, связанная с его возбуждением даже на самый низкий уровень будет экспоненциально мала $\hbar\sqrt{\kappa/m} \cdot e^{-\hbar\sqrt{\kappa/m}/kT}$ и не внесет вклад в теплоемкость

б) температура много больше $\hbar\sqrt{\kappa/m}$ - классический случай. По теореме о равнораспределении и кинетическая, и потенциальная энергии дадут по $kT/2$ в среднюю энергию молекулы (итого kT), а соответственно добавят k в теплоемкость.

На практике оказывается, что энергии $\hbar\sqrt{\kappa/m}$ в газах составляют до 1000 К. Соответственно, теплоемкость C_V газов из двух (или более) атомов не стабилизируется на значениях $5/2k$ (или $3k$, соответственно) на молекулу, а постепенно увеличивается с температурой.

При решении задач по общей физике, содержащих условия, близкие к нормальным, принято пренебречь колебательной степенью свободы. Теплоемкость является плавной функцией температуры и несет лишь косвенную информацию о вращательных и колебательных степенях свободы. Более прямую информацию можно получить при помощи различных методов спектроскопии. Например спектроскопия комбинационного рассеяния, когда энергия кванта света частично тратится на возбуждение кванта вращения или колебания прямо дает значения энергий. Другой вариант — возбуждение электронов в молекулах на высокие энергетические уровни с последующей эмиссией фотона и релаксацией молекулы в возбужденные состояния. При этом в спектре возникает сдвиг линий эмиссии (реплики).

Когда ковалентные (или какие-нибудь другие) связи объединяют атомы в твердое тело (кристалл), то оказывается, что существует много разных вариантов коллективного колебательного движения атомов в решетке (звуковых волн или фононов), каждый из которых может иметь свою энергию. Подсчетом энергии и теплоемкости фононной системы занимаются на курсе физики конденсированного состояния (3 курс).

2.5. Задачи для решения на семинаре

- 1) Оценить долю частиц в водороде при комнатной температуре, которая имеет скорость больше первой космической.
- 2) В сосуде с газом имеется малое отверстие в вакуум. Посчитать среднюю энергию частиц, вылетающих из этого отверстия. Используя полученное решение, найти зависимость температуры от давления в газе, пренебрегая теплоемкостью сосуда.
- 3) Если между двумя сосудами одинакового объема, заполненных разными газами (водород и азот) при одинаковом давлении и температуре проделать малое отверстие, как будет меняться давление в сосудах со временем? Дать качественное объяснение явлению.
- 4) Получить уравнение состояния трёхмерного релятивистского газа.

2.6. Задачи на дом

- 1) Для частиц с линейным законом дисперсии $E = cp$ (это соответствует газу ультрарелятивистских частиц) в трёхмерном пространстве, термализованных при температуре T , найти:
 - а) значение импульса с наибольшей плотностью вероятности;
 - б) значение среднего по модулю импульса;
 - в) среднеквадратичное значение импульса.
- 2) Найти вероятность того, что скорость молекулы в термализованном газе по абсолютной величине меньше 0.1 от средней по модулю скорости.
- 3) Найти давление двумерного газа концентрацией n при температуре T с распределением Максвелла для двух типов закона дисперсии:
 - а) $E = cp$
 - б) $E = p^2/(2m)$

Примечание: в двумерной системе давление - это сила, действующая на единицу длины края, соответственно размерность не такая как в трёхмерной.
- 4) В тонкостенном сосуде, помещённом в вакуум, имеется очень малое отверстие, на которое извне направляется параллельный пучок двухатомных молекул массой m , летящих с одной и той же скоростью v_0 , перпендикулярной плоскости отверстия. Концентрация молекул в пучке равна n_0 . Найти среднюю скорость \bar{v} , концентрацию молекул n и температуру T газа в сосуде в установившемся равновесном состоянии. Вращательной энергией молекул во влетающем в отверстие извне пучке пренебречь.
- 5) Для того, чтобы осуществить напыление золота на поверхность кремниевой пластины в вакуумной установке, золотой шарик диаметром $d = 2$ мм нагревают до температуры $T = 1700$ °С. Пластина холодная, находится на расстоянии $D = 10$ см от центра золотого шарика и расположена нормально падающему потоку. Сколько нанометров золота покроет пластину за одну минуту, если давление его насыщенных паров при данной температуре равно $P_0 = 1$ мм.рт.ст.? За какое время шарик золота испарится целиком? Примечание: можно считать, что в напылённой на пластину плёнке атомы золота располагаются с той же плотностью числа частиц n , что и в шарике. Также поперечные размеры пластины много меньше расстояния до шарика, так что слой напылённого вещества можно считать однородным.

3. Лекция 3. Флуктуации.

Когда мы говорили о макросостоянии системы, мы считали что оно описывается средними термодинамическими величинами. В то же время микросостояния имеют отклоняющееся значение макропараметров (например энергии, импульса, числа ударов за определенный промежуток времени). Это означает, что происходят флуктуации средних величин.

Когда события нескоррелированы, их вероятности перемножаются:

$$\overline{A_i B_k} = \overline{AB}$$

$$\overline{A_i + B_k} = \overline{A} + \overline{B}$$

Введем понятийный аппарат, связанный с флюктуирующими величинами. Среднеквадратическое отклонение или флюктуация δA случайной величины A определяется так:

$$\delta A^2 = \overline{(A - \bar{A})^2}$$

По определению, флюктуацию можно посчитать, зная статистику (Гиббсову) системы:

$$\delta A^2 = \frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2 p_i}{\sum_i p_i}$$

Преобразуя данное выражение(раскрывая скобки), получим:

$$\delta A^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2$$

3.1. Примеры

Рассмотрим пример со спином (в нулевом магнитном поле) $\pm 1/2$, который изучался на первом семинаре в качестве примера двухуровневой системы. Вероятность каждого из состояний равна $1/2$, значит средний спин равен нулю. В то же время квадрат спина одинаков для обеих ориентаций и равен $1/4$. Значит для среднеквадратичного отклонения имеем:

$$\overline{S^2} - \bar{S}^2 = \frac{1}{4} - 0 = \frac{1}{4}$$

Посчитаем теперь среднеквадратичное отклонение для непрерывно распределенной величины, - энергии распределённой по Максвеллу **одной** частицы. Задача сводится к вычислению её средней энергии и квадрата средней энергии. Для средней энергии результат известен.

$$\bar{E} = \frac{3kT}{2}$$

Для нахождения квадрата можно продифференцировать максвелловский интеграл по параметру $1/2mkT$:

$$\overline{E^2} = \frac{1}{2m \cdot (2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} (p^2)^2 dp = \frac{1}{2m \cdot (2\pi mkT)^{3/2}} \times \frac{3}{2} \pi^{3/2} \times [(2mkT)^{5/2}]' = \frac{15(kT)^2}{4}$$

Среднеквадратическое отклонение:

$$\sqrt{\overline{E^2} - \bar{E}^2} = kT \sqrt{\frac{15}{4} - \frac{9}{4}} = \sqrt{\frac{3}{2}} kT$$

3.2. Флюктуация суммы

Следующим усложнением является идеальный газ, то есть суперпозиция независимых частиц(или спинов). В этом случае, интересующая нас флюктуирующая величина является суммой элементарных составляющих $B = A_1 + A_2 + \dots + A_N$. Нужно найти среднеквадратическое отклонение этой величины. В простейшем случае одинаковых частиц средние величины и флюктуации величин A одинаковы. Тогда:

$$\begin{aligned} \bar{B} &= N\bar{A} \\ \overline{B^2} &= \overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \dots + \overline{A_N^2} + \overline{A_1 A_2} + \dots + \overline{A_1 A_N} + \overline{A_2 A_1} + \dots + \overline{A_N A_1} + \dots = \\ &= \overline{A_1^2} + \overline{A_2^2} + \dots + \overline{A_N^2} + N(N-1)\bar{A}^2 = N\overline{A^2} + N(N-1)\bar{A}^2 \\ \sqrt{\overline{B^2} - \bar{B}^2} &= \sqrt{N\overline{A^2} + N(N-1)\bar{A}^2 - N^2\bar{A}^2} = \sqrt{N(\overline{A^2} - \bar{A}^2)} \end{aligned}$$

То есть если случайная величина, связанная с одной частицей имела среднеквадратическое отклонение, а мы взяли N одинаковых частиц, для которых интересуемся суммарной величиной, то необходимо просто умножить ответ для одной частицы на \sqrt{N} . Если нас интересует не абсолютное значение флуктуации, а её относительная величина $\delta A/\bar{A}$, то для величины B имеем

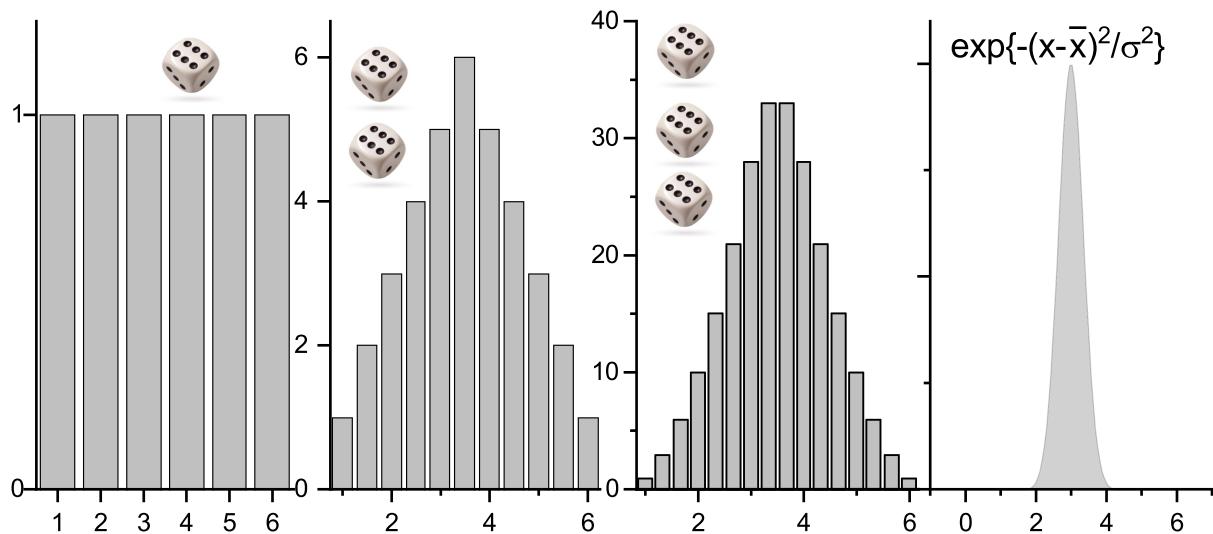
$$\delta B/\bar{B} = \sqrt{N}\delta A/(N\bar{A}) = 1/\sqrt{N} \cdot \delta A/\bar{A}$$

Таким образом, в большом ансамбле труднее возникнуть аномалиям.

Теперь посчитаем среднеквадратическую флуктуацию числа частиц в идеальном газе. Пусть у нас есть большой объём, скажем комната. Выберем в нём маленький объёмчик V . Вероятность найти каждую частицу в нём равна $p = \frac{V}{V_{all}}$. Среднее количество частиц очевидно и равно $\bar{N} = N_{all}p$. Средний квадрат одной частицы: $\bar{n^2} = p \cdot 1^2 + (1 - p) \cdot 0^2$; $\bar{n^2} - \bar{n}^2 = p - p^2$. Тогда по только что выведенной формуле: $\bar{N^2} - \bar{N}^2 = N(p - p^2)$. Но поскольку взятый объем был очень маленьким, можно пренебречь p^2 . Тогда среднеквадратическое отклонение равно $\sqrt{\bar{N}p}$, то есть корню из среднего числа частиц в объеме.

3.3. Центральная предельная теорема

Методы теории вероятностей позволяют сделать математически более сильное утверждение, чем то, что среднеквадратичное отклонение пропорционально корню из числа частиц. Речь идет о распределении величины, являющейся суммой большого количества независимых одинаково распределенных случайных величин подобно рассмотренным выше примерам, т.н. центральная предельная теорема.



Разберем на примере игрального кубика (см. рисунок выше). Бросим кубик один раз. Имеется шесть возможных равновероятных исходов (левая картинка) - от 1 до 6. Среднее значение будет, очевидно 3.5. Среднеквадратичное отклонение по определению $\sqrt{2(0.5^2 + 1.5^2 + 2.5^2)/6}$, что составляет $\sqrt{35/12} \approx 1.71$. Теперь бросим кубик два раза и посмотрим на распределение суммы (на второй картинке сумма по оси абсцисс уже поделена на число бросаний, то есть 2). Есть события (выпадение двух единичек или двух шестерок, средними суммами 1 и 6, соответственно), которые реализуются единственным способом. Чем ближе сумма на кубиках к 7, тем больше способов. Наиболее вероятный вариант реализуется 6 способами

$(1 + 6, 2 + 5, 3 + 4, 4 + 3, 5 + 2, 6 + 1)$. Нетрудно проверить, что среднее значение не изменилось, а среднеквадратичное отклонение уменьшилось в $\sqrt{2}$ раз.

Лучше обужает распределение вокруг среднего значения.

В пределе многих бросаний кубика, как утверждает центральная предельная теорема, распределение устремится к Гауссову. При этом среднее значение равно среднему значению за одно бросание, а дисперсия равна среднеквадратичному отклонению, деленному на \sqrt{N} .

Важно, что центральная предельная теорема не зависит от деталей распределения. Например, если на той грани кубика, где была одна точка, мы нарисуем вторую, изменяется среднее значение и дисперсия, но предельное поведение сохранится.

3.4. Флуктуации макровеличин, связанные с тепловым движением

Помимо флуктуаций, обусловленных числом частиц и рассмотренных выше существуют флуктуации макровеличин достаточно малых объектов, обусловленные тепловым движением напрямую. Например, может тепловым образом дрожать нанопроволока, маленькая пружинка или струна баллистического гальванометра. Для оценки амплитуд таких колебаний нужно пользоваться теоремой распределения по степеням свободы: $\overline{E} = \dots \alpha \overline{x^2} \dots$, где $\overline{\alpha x^2} = \frac{kT}{2}$.

Благодаря тепловому шуму невозможно сделать сверхчувствительные механические приборы, так как маленькое дребезжание стрелки не позволяет измерять малые величины.

3.5. Тепловой(найквистовский) шум резистора

Примером теплового шума является шум напряжения в резисторе в силу случайного блуждания в нем электронов. Конденсаторы и индуктивности (бездиссипативные приборы) не шумят. Чтобы посчитать этот шум нужно вспомнить длинные линии и повторить рассуждения Найквиста.

По длинной линии может распространяться электромагнитный сигнал со скоростью света. Существует понятие волнового сопротивления, размерность которого $\sqrt{\frac{L}{C}}$. То есть можно представить себе длинную линию как множество соединённых конденсаторов и катушек. Волна по линии идет бесконечно, подчиняясь волновому уравнению с учетом граничных условий на краях. Если на конце сопротивление, равное волновому, то волна уйдет в него без отражения.

Шум резистора можно представить эквивалентной схемой, как шумовую ЭДС, включенную последовательно с нешумящим резистором. Этот шум зависит только от величины сопротивления. Мысленно подключим к резистору длинную линию, волновое сопротивление которой согласовано с резистором. Тогда весь шумовой сигнал без отражения будет уходить в длинную линию. Если бы линия была бесконечно длинной и идеальной, она бы высасывала из резистора энергию и он бы стал остывать. Но если линия конечной длины, то от противоположного конца начнется отражение, и тепловая энергия вернется в резистор, частично потратившись на возбуждение электромагнитных колебаний в длинной линии. Теперь "заткнем" длинную линию с другого конца точно таким же согласованным резистором при той же температуре. Получается полное согласование. Сигнал идет с одного источника, приходит на резистор с другой стороны и рассеивается там в виде тепла. Навстречу идет такой же шумовой сигнал, который рассеивается в первом источнике. В соответствии с правилами Кирхгофа, половина шумового ЭДС падает на первом резисторе, половина на втором.

Количество энергии, которое приходит в единицу времени в длинную линию от первого резистора в равно $\frac{V_{noise}^2}{4R}$, такое же - от второго, где V_{noise} - ЭДС шума. Одновременно в длинной линии оказывается локализовано $\frac{V_{noise}^2}{2R} \times l/c$ энергии в виде двух встречных бегущих шумовых волн. Здесь l - длина линии, c - скорость света, она же скорость сигнала, соответственно l/c -



время пролета сигнала по линии. При этом все элементы, и резисторы и линия находятся в равновесии при температуре T . Теперь мгновенно отсодиним одинаковые резисторы от идеальной длинной линии. В линии осталась запасенной электромагнитная энергия.

Электромагнитное поле внутри линии может быть разложено на волны, бегущие с разными частотами. Но поскольку линия стала замкнутой, она, подобно гитарной струне для звука, становится резонатором для этих волн. Граничные условия на оборванных концах зануляют ток (создают узлы тока и магнитного поля), а для напряжения, наоборот - создают пучности. Запасённая энергия разложится по волнам: $U = U_i \cos(\pi x/l + \omega_i t)$. Электромагнитная энергия, как известно, пропорциональна квадрату поля. А значит на каждую собственную волну в среднем приходится по теореме о равнораспределении kT - по $kT/2$ на электрическую и магнитную энергию. Условие резонанса с целым числом полуволн $\omega_i = \frac{\pi c}{l}$. Расстояние по частоте между собственными волнами $\pi c/l$.

Приравняем шум в полосе частот $\Delta\omega$, приходящийся на одну моду резонатора и kT . То есть чем больше полоса частот, тем больше шумового сигнала в нее войдет:

$$\frac{lV_{noise}^2 \pi c/l}{2Rc \Delta\omega} = kT.$$

Удивительным образом все свойства резонатора, а именно скорость света и длина, сокращаются. $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$ - по определению. Переходим от ω к f потому что последняя величина является экспериментально измеряемой. В итоге получаем:

$$V_{noise}^2 = 4kTR\Delta f$$

3.6. Задачи для решения на семинаре

- 1) Подсчёт флуктуации потока вылетающих частиц из отверстия (в физтеховском задачнике есть задачи про 2 концентрических отверстия)

9.18 Атомный пучок Не вылетает в высокий вакуум из камеры с давлением $P = 10^{-4}$ Тор и $T = 300K$ через систему из двух коаксиальных круглых отверстий с $d = 0.2$ мм разделенных расстоянием $l = 1$ см. Оценить интенсивность пучка j (число частиц, прошедших через второе отверстие в секунду). Какова будет относительная флуктуация числа частиц в импульсах с продолжительностью $\tau = 10^{-3}$ с?

- 2) Подсчет флуктуации заряда (в физтеховском задачнике задача про фотоэлемент).

9.26 Вакуумный фотоэлемент имеет в режиме насыщения чувствительность к свету $K = 0.12$ А/Вт. Какова относительная флуктуация числа электронов выбиваемых при падении на фотоэлемент светового потока мощностью $\Phi = 1.3 \cdot 10^{-11}$ Вт? Время регистрации $\tau = 10^{-3}$ с.

- 3) Температура в комнате 300 К. Оценить флуктуации температуры в объеме одного кубического микрона.
- 4) В баночку со ртутью окунули капилляр -манометр для измерения вакуума диаметром 10 мкм. Оценить тепловую флуктуацию высоты подъема ртути.
- 5) *Подсчёт флуктуации радиуса фуллерена (задачи из физтеховского задачника)*
9.42 Упругие свойства молекулы C_{60} описываются моделью, в которой она представляет собой тонкостенную сферу из вещества с модулем Юнга алмаза $E = 10^{12}$ Па. Определить относительную среднеквадратичную флуктуацию радиуса Фуллерена, если ее равновесное значение $r = 0.36$ нм, а толщина стенки $\Delta = 0.1$ нм. Температура $T = 300$ К, форма фуллерена при флуктуациях не меняется.
- 6) Какой шум от резистора r в полосе частот Δf будет измерять вольтметр с входным сопротивлением R , соответствующим его шумовому сопротивлению.

3.7. Задачи на дом

- 1) Спин $1/2$ локализованного электрона в магнитном поле B аналогичен двухуровневой системе, где энергии состояний равны $+\mu_B B$ и $-\mu_B B$, а соответствующие им проекции спина на направление магнитного поля равны $-\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$, соответственно. Найти зависимость среднеквадратичной флуктуации проекции спина на направление магнитного поля от магнитного поля. Температура равна T . Рассмотреть предельные случаи больших полей и высоких температур.
- 2) В чистой комнате лаборатории содержится 3000 микрочастиц на один кубометр. Датчик частиц фирмы Dylos (США) <http://www.dylosproducts.com/ornodcproair.html> при помощи лазера сканирует пространство объемом 0.01 кубический фут, периодически обновляя воздух в нем при помощи вентилятора. Какова относительная флуктуация числа частиц пыли, показываемая датчиком, если они распределены по комнате равномерно?
- 3) Иголка массой 0.02 г может плавать на поверхности воды. Её магнитную восприимчивость для оценки можно принять равной 50, а плотность равной плотности железа. Из-за наличия у Земли магнитного поля горизонтальной составляющей 0.5 Гаусс иголка в спокойной воде разворачивается по полю и представляет собой компас. Иголка намагничивается вдоль своего направления. Найти среднеквадратичную тепловую флуктуацию угла ориентации иголки.
- 4) Найти относительную флуктуацию количества молекул воздуха в объеме комнаты (50 м^3), которые имеют скорость больше $5\sqrt{2kT/m}$ при нормальных условиях ($P = 1$ атм, $T = 300$ К).
- 5) Наноамперметр имеет входное сопротивление 100 Ом и находится при комнатной температуре, к нему подключен резистор сопротивлением 50 Ом, находящийся при температуре жидкого азота (77 К). Каков будет среднеквадратический шум тока, измеряемый данным прибором, если полоса частот составляет 10 Гц?

4. Лекция 4. Диффузия. Броуновское движение.

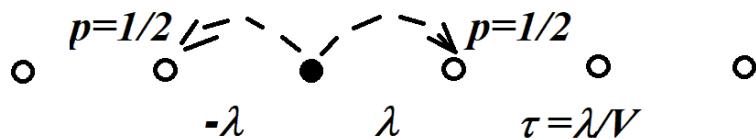
Помимо флуктуаций различных явлений физических величин, примером случайного и носящего статистический характер явления служит движение частиц в средах на микроуровне.

Движение из области с большей концентрацией в область с меньшей, происходящее вследствие статистического движения частиц принято называть диффузией. Таким образом диффузия отличается, например, от вязкого течения, происходящего вследствие разности давлений.

4.1. Дискретная модель диффузии.

Многие свойства диффузии на микро и макроуровне можно понять при помощи данной простой модели. Начнем с одиночной частицы. Будем считать, что частица находится на одномерной линии эквидистантных узлов, расстояние между соседними равно т.н. длине свободного пробега l , то есть пространство дискретно. Время тоже дискретно и каждый ход имеет продолжительность τ , которое назовем временем свободного пробега. На сетке пусть находится одна частица, которая на каждый ход делает смещение на узел влево (с вероятностью 50%) или на узел вправо (с вероятностью 50%). Таким образом частица все время движется со скоростью $v = l/\tau$.

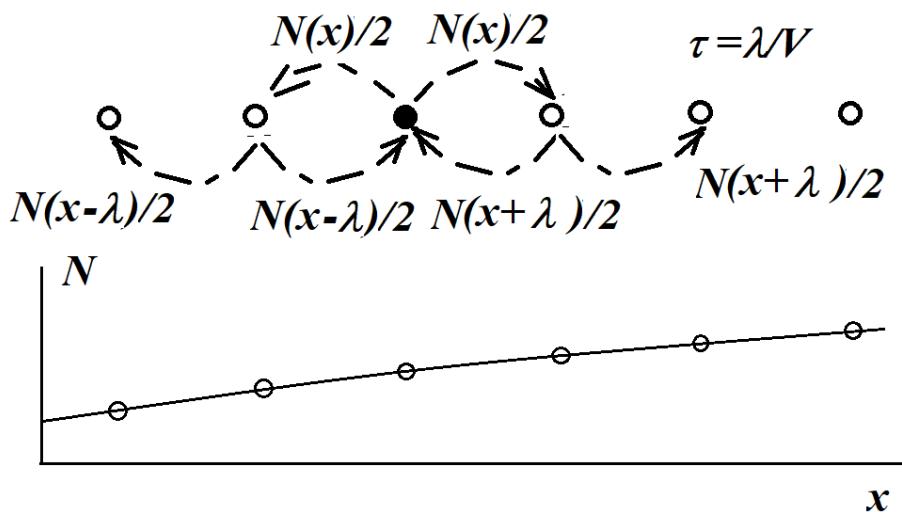
Решим задачу о том, как далеко от начального положения уйдет частица за время $t \gg \tau$. Очевидно, что за это время будет сделано $N = t/\tau$ шагов. Перемещение за один шаг обозначим a_i . Очевидно \bar{a}_i равно нулю, поскольку движение частицы с вероятностью 50% будет вперед, а с вероятностью 50% - назад, значит и за N шагов частица в среднем никуда не сместится.



Посчитаем средний квадрат отклонения от начального положения за t/τ шагов:

$$\langle r^2 \rangle = \langle (\sum a_i)^2 \rangle = \langle \sum a_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle a_i a_j \rangle = tv/\lambda \langle a_i^2 \rangle = tv\lambda$$

Теперь поместим в систему много частиц, так что их концентрация (число на узле) распределено по некоторому закону $N = N(x)$, где x принимает дискретные значения, соответствующие узлам сетки. Про данный закон будем предполагать, что он достаточно плавный, то есть относительное изменение N и dN/dx от узла к узлу мало (см. рисунок).



За каждый дискрет времени τ с узла с координатой x_i улетает $N(x_i)/2$ частиц вправо и столько же влево. В то же самое время, справа прилетает $N(x_i + \lambda)/2$, а слева $N(x_i - \lambda)/2$. Таким образом:

$$\Delta N(x_i) = dN(x_i)/dt \cdot \tau = N(x_i + \lambda)/2 + N(x_i - \lambda)/2 - N(x_i)$$

Распишем концентрацию, воспользовавшись плавностью зависимости $N(x)$:

$$N(x_i \pm \lambda) = N(x_i) \pm \lambda \frac{\partial N(x_i)}{\partial x} + \frac{\lambda^2}{2} \frac{\partial^2 N(x_i)}{\partial x^2}$$

Таким образом имеем:

$$\frac{\partial N(x_i)}{\partial t} = \frac{\lambda^2}{2\tau} \frac{\partial^2 N(x_i)}{\partial x^2}$$

Данное уравнение в частных производных называется **уравнением диффузии**. Его решение требует постановки задачи Коши (начальные и граничные условия) и затруднено до овладения аппаратом мат. физики. Тем не менее, часто оказывается, что достаточно решить квазистационарное уравнение, то есть такую задачу, в которой производная по времени считается пренебрежимо малой.

В такого рода задачах обычно устанавливается достаточно простое распределение концентрации и ставится вопрос о нахождении потока числа частиц \mathbf{j} (то есть количества частиц направленно протекающих вследствие диффузии через единичную площадку в единицу времени, в одномерном случае - через все сечение). Получить уравнение для стационарного случая можно из решеточной модели, просто рассмотрев сечение справа от узла x_i . Направо за время τ пройдет $N(x_i)/2$ частиц, а налево $N(x_i + \lambda)/2$. Таким образом:

$$j = (N(x_i) - N(x_i + l))/2\tau$$

. Достаточно разложить $N(x_i + \lambda) = N(x_i) + \lambda \partial N(x_i)/\partial x$ до первого порядка и перейти от чисел заполнения на узле N к концентрации N/λ . Получаем выражение для потока, еще называемое законом Фика:

$$j = -\frac{\lambda^2}{2\tau} \frac{\partial n}{\partial x}$$

Другой способ вывести данный закон уравнение состоит в том, чтобы воспользоваться уравнением непрерывности:

$$\partial n / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

В одномерном случае вектор j - это фактически полный ток через сечение. Подставляя $\partial N / \partial t$ из уравнения диффузии, получаем закон Фика:

$$j = -\frac{\lambda^2}{2\tau} \frac{\partial n}{\partial x}$$

Входящее в зависимость среднеквадратичного отклонения, уравнение диффузии и закон Фика число

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} = \frac{\lambda v}{2} = \frac{v^2 \tau}{2}$$

Называют коэффициентом диффузии. В данном случае выражение записано для одномерного случая.

Рассмотрим, как преобразуется выражение для коэффициента диффузии через время и длину свободного пробега в трехмерном случае (двумерный будет аналогичен). По определению, коэффициент диффузии - это коэффициент пропорциональности в законе Фика и уравнении диффузии, то есть закон Фика и уравнение диффузии в большем количестве измерений будут выглядеть как и в одномерном случае:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n; \mathbf{j} = -D \nabla n.$$

Будем считать, что все частицы летают на той же решеточной модели в трех направлениях с равными по модулю проекциями скорости $|v_x| = |v_y| = |v_z| = v/\sqrt{3}$, а градиент концентрации присутствует только вдоль направления x . Время свободного пробега τ также выполняет роль дискрета времени. Тогда длина свободного пробега $\lambda = v\tau$ будет в $\sqrt{3}$ раз больше длины свободного пробега в x - направлении: $\lambda_x = \lambda/\sqrt{3}$. Соответственно, для уравнения диффузии и закона Фика, в которых градиент концентрации направлен вдоль x , мы просто должны заменить λ на λ_x . То есть

$$D_{3D} = \frac{\lambda_x^2}{2\tau} = \frac{\lambda^2}{3 \cdot 2\tau} = \frac{v\lambda}{6}$$

Для среднеквадратичного смещения частицы при диффузионном движении в трехмерном пространстве имеем:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle = 3tv_x\lambda_x = tv\lambda = 6Dt.$$

Для понимания рассмотрим простейшую задачу диффузии.

Пусть есть два сосуда с растворами соли при одинаковой температуре, соединенные тоненькой длинной трубкой длины L (многое больше, чем линейные размеры сосудов a) и малой постоянной площади сечения S . Каков будет поток частиц между ними, если коэффициент диффузии ионов равен D ?

Решение: То, что капилляр длинный и тонкий означает, что полный поток будет маленький. Характерное время диффузии частицы через капилляр $\sim L^2/D$, а характерное время диффузии в сосуде $\sim a^2/D$. Соответственно, можно считать, что внутри сосуда быстро устанавливается равновесная концентрация. Значит правомерно описывать каждый из сосудов значением концентрации (n_1 и n_2 , соответственно), пренебрегая ввиду малости их потока изменением со временем.

Таким образом, достаточно рассмотреть закон Фика:

$$j = -Ddn/dx$$

Стационарность означает, что не происходит непрерывного накопления ионов, значит поток одинаковый по всему сечению, $j = -Ddn/dx = const = D(n_1 - n_2)/L$. Для полного тока имеем таким образом:

$$I = \frac{(n_1 - n_2)SD}{L}.$$

4.2. Непрерывная модель диффузии

Ранее в рамках решеточной модели было выведено соотношение между длиной свободного пробега и коэффициентом диффузии ($D_{1D} = v\lambda/6$; $D_{3D} = v\lambda/6$). Существенным является то,

что в решеточной модели, при перемещении на λ полностью менялась (забывалась частицей) скорость.

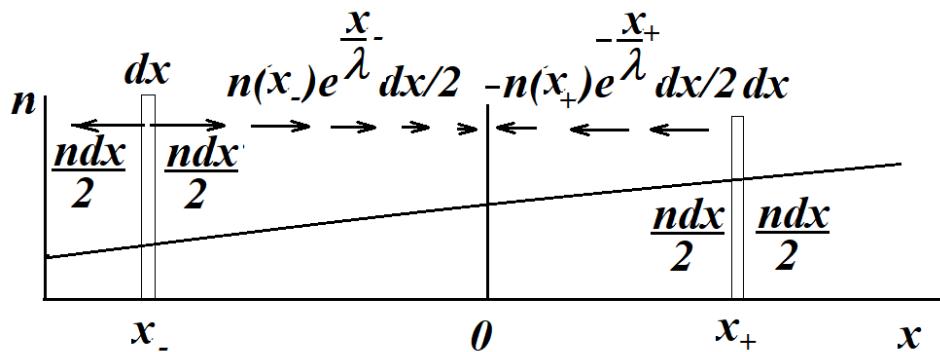
В действительности рассеяние - процесс вероятностный - может произойти, а может и не произойти. Пролетая каждый новый элемент dl , частица уменьшает свою вероятность сохранить скорость в некоторое количество раз $(1 - dl/\lambda^*)$. Соответственно, по мере пролета частицей расстояния L полная вероятность сохранить импульс меняется как:

$$P = (1 - dl/\lambda^*)^{L/dl} == \exp(-L/\lambda^*),$$

где λ^* называется длиной свободного пробега.

В одномерном случае такое определение длины свободного пробега позволяет посчитать коэффициент диффузии.

Как и в дискретной задаче, предположим, что все скорости равны (но могут быть направлены вперед или назад). Пусть имеется медленно и по линейному закону концентрация $n = n_0 + x\partial n/\partial x$. Посчитаем поток частиц в точке $x = 0$ (выведем закон Фика) в непрерывной модели. Для определенности положим $\partial n/\partial x > 0$. Из области $x_- < 0$ до точки $x = 0$ будут лететь частицы с положительными скоростями, из области $x_+ > 0$ - с отрицательными (см. рисунок). Соответственно, полный поток частиц, летящих вперед слева направо через сечение



$x = 0$ равен:

$$I_+ = - \int_{-\infty}^0 0.5Vn(x_-) \exp(x_-/\lambda) dx_-$$

Поток частиц, летящих влево (со знаком минус, соответственно) равен:

$$I_- = \int_0^\infty 0.5Vn(x_+) \exp(-x_+/\lambda) dx_+$$

Для диффузии разумно предположить, что изменение концентрации плавное по сравнению с длиной свободного пробега, тогда достаточно ограничиться линейным разложением концентрации по x , т.к. интегралы с экспонентами быстро сойдутся в окрестности точки $x = 0$.

Тогда имеем для полного потока:

$$I = I_- + I_+ = - \int_0^\infty Vx \frac{\partial n}{\partial x} n e^{-x/\lambda} dx = - \lambda V \frac{\partial n}{\partial x}.$$

Таким образом, в рамках одномерной непрерывной модели коэффициент диффузии равен $D* = V\lambda$, что в два раза больше результата для решеточной модели. В трехмерном случае будет, соответственно:

$$D_{3D} = \frac{V\lambda}{3}.$$

На качественном уровне разница в 2 раза понятна. В дискретной модели λ - это длина, на которой импульс полностью забылся. В непрерывной на длине λ импульс падает в e раз. Соответственно, если подставить в непрерывную модель длину, на которой импульс забудется практически полностью, то эту длину надо искусственно уменьшить в несколько (2-4) раз.

4.3. Броуновское движение. Формула Эйнштейна-Смолуховского.

У любой частицы, даже достаточно большой по сравнению с молекулами жидкости/газа, помещенной в жидкость или газ, будет длина свободного пробега. Скорость частицы в газе оценивается из теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы и равна $\sqrt{3kT/m}$. Это мгновенная скорость, направленная случайным образом и постоянно меняющаяся из-за столкновений. Таким образом, движение каждой частицы представляет собой диффузию, как обсуждалось на предыдущей лекции. Если на частицу действует какая-то внешняя сила F (например сила тяжести или сила со стороны электрического поля в случае ненулевого заряда), то частица не будет двигаться равноускоренно, поскольку будет часто сталкиваться с другими. В результате можно говорить о средней скорости, которую наберет частица. Эта средняя скорость возникнет на фоне броуновского диффузионного движения, для которого средняя скорость равна нулю. Коэффициент пропорциональности между средней скоростью и силой называется подвижностью: $\langle v \rangle = BF$.

В поле (например тяжести), где на броуновские частицы действует постоянная сила F направленная противоположно оси x , потенциальная энергия броуновских частиц равна Fx , а значит частицы должны распределяться по Больцману

$$n(x) = n_0 \exp(-Fx/kT).$$

Это распределение установится ввиду того, что диффузия мешает частицам упасть на дно. Другими словами, в каждой точке пространства, конечно, есть поток со средней скоростью, равный $n(x) \langle v \rangle$ в сторону действия силы. В то же время происходит диффузия в сторону меньшей концентрации, дающая поток $-Ddn(x)/dx$. Для равновесного Больцмановского распределения эти два потока уравновешивают друг друга:

$$Ddn(x)/dx + n(v)FB = 0,$$

откуда подстановкой распределения Больцмана имеем

$$D = kTB.$$

Данное соотношение носит достаточно общий характер и называется формулой Эйнштейна-Смолуховского.

Подвижность частицы радиуса R достаточно больших размеров можно оценить по формуле Стокса:

$$B = 1/(6\pi\eta R).$$

Для частицы малых(атомных) размеров, имеющую скорость порядка $\sqrt{3kT/m}$, время свободного пробега составляет

$$\tau = \lambda\sqrt{m}/\sqrt{3kT}.$$

За это время внешняя сила успевает изменить скорость частицы в заданном направлении на величину $F\tau/m$. Соответственно, для подвижности, равной с точностью до коэффициента порядка единицы отношению скорости к силе имеем:

$$B = \lambda/\sqrt{m3kT}.$$

Тот же результат с чуть другим коэффициентом получим из коэффициента диффузии газа и формулы Эйнштейна-Смолуховского.

4.4. Диффузия и эффузия в газах. Вакуум.

% Чем определяется длина свободного пробега? В газах есть

4.5. Задачи для решения на семинаре

- 1) От потолка, высотой 3 метра, изготовленного из минерального волокна в кабинете 813 ФФ ВШЭ отрывается наночастица SiO_2 диаметром 10 нм. Пользуясь вязкостью воздуха ($2 \cdot 10^{-5}$ Па*с) оценить, за какое время она достигнет пола, и как далеко отдрейфует от начального положения в горизонтальном направлении, если в комнате полностью отсутствуют сквозняки. Как изменится ответы, если пространство комнаты откачать до вакуума б) 1 мм.рт. ст. в) 10^{-11} мм.рт.ст.

4.6. Задачи на дом

- 1) В узел $n = 0$ бесконечной одномерной решётки помещена частица, которая один раз в секунду может совершить одно из следующих четырёх действий:
 - а) остаться на текущем узле с вероятностью $p_0 = 3/8$;
 - б) перепрыгнуть на один узел влево с вероятностью $p_1 = 2/8$;
 - в) перепрыгнуть на один узел вправо с вероятностью $p_1 = 2/8$;
 - г) перепрыгнуть на два узла влево с вероятностью $p_2 = 1/8$;

Чему будет равно среднее смещение \bar{n} и относительная флуктуация смещения спустя 30 секунд?

- 2) В центр сферы радиуса $b = 4$ мм, внутренняя поверхность которой покрыта влагопоглощающим материалом, помещён кончик иглы шприца (см. рис. а). Для того, чтобы компенсировать испарение капельки, поршень шприца площадью $S = 5$ мм² медленно вдвигают внутрь с постоянной скоростью $v_0 = 0.33$ мм/мин таким образом, что радиус капельки воды на острие сферы остаётся постоянным и равным $a = 2$ мм. Температура в системе поддерживается равной $T = 300$ К, а давление насыщенных паров воды при данной температуре составляет $P_s = 27$ мм. рт. ст. Найти
 - а) расстояние от центра сферы r_x , на котором относительная влажность будет составлять 50%.
 - б) коэффициент диффузии D молекул водяного пара в воздухе, окружающем капельку;
 - в) длину свободного пробега молекул водяного пара в воздухе.

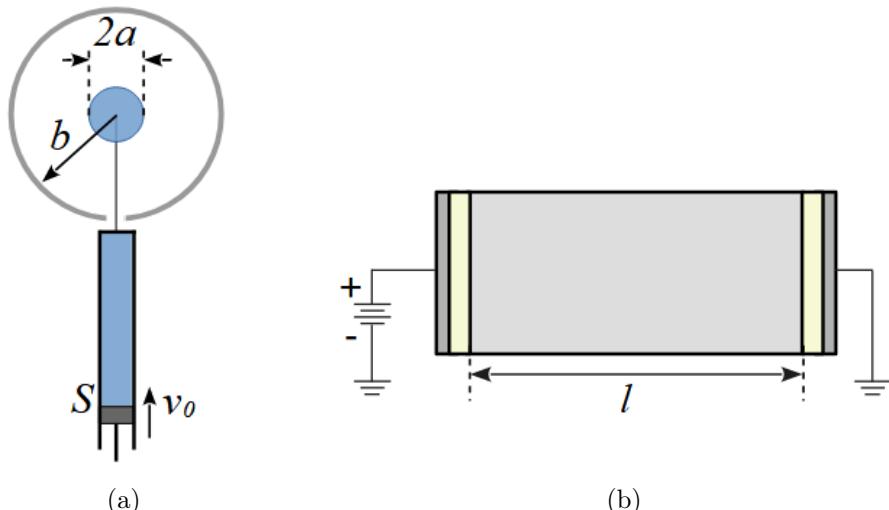
Указание: относительную влажность на поверхности капельки можно считать равной 100%, а на внутренней поверхности сферы — равной 0.

- 3) Из слаболегированного кремния n -типа с концентрацией свободных электронов $n_0 = 10^{15}$ см⁻³ вырезана пластинка в форме прямоугольного параллелепипеда длиной $l = 1$ см. Поперечные размеры пластинки много меньше l . На обоих торцах пластинки напылён тонкий слой изолятора, поверх которого напылены металлические электроды (см. рис. б). Один из электродов заземлён, а ко второму подводится небольшое положительное напряжение $V_0 = 1$ мВ относительно заземлённого электрода. На каком расстоянии от положительного электрода потенциал (отсчитываемый относительно заземлённого электрода)

будет равен $V_0/2$? Температура системы поддерживается равной 300 К. Диэлектрическая проницаемость кремния составляет $\kappa = 10$.

Указания: движение электронов в полупроводнике под действием электрического поля можно рассматривать как диффузию под действием внешней силы. Роль тонких слоёв изолятора состоит в том, чтобы ток в электрической цепи был равен нулю. Падением напряжения в этих слоях изолятора можно пренебречь.

- 4) Оценить время, за которое угол поворота броуновской частицы с моментом инерции I вокруг одной из осей составит 360° . Температура среды T , а также масса m и коэффициент диффузии D броуновской частицы считать известными.
- 5) Средняя длина свободного пробега некоторой частицы в воздухе равна $\bar{\lambda}$. Найти среднее число соударений которое испытает частица, пройдя путь длиной L , а также среднеквадратичную флуктуацию числа столкновений.



5. Лекция 5. Вакуум. Режимы течения газов.

5.1. Длина свободного пробега в газе. Сечение рассеяния.

На прошлой лекции была выведена формула $D = v\lambda/3$ для коэффициента диффузии в газе в рамках непрерывной модели. Оценка скороости частиц может быть получена из распределения Максвелла. Как оценить длину свободного пробега?

Рассмотрим диффузию частиц в слабонеидеальном газе. Будем считать, что движение молекул в нем не скоррелировано. В этом смысле, в каждый момент времени каждой молекуле для того, чтобы столкнуться с другой молекулой, совершенно не существенна скорость этой молекулы или её предыстория. Рассмотрим движение одной молекулы среди случайно статистически расположенных других.

Будем считать молекулы шариками радиуса r . Столкновение произойдет тогда, когда между центрами молекул будет расстояние меньше, чем $2r$. Математически данное условие можно представить следующим образом: координаты центров масс молекул случайно распределены в пространстве (случайным образом летают или стоят на месте), а интересующая нас молекула, окруженная лучом сечением $\sigma = \pi(2r)^2$ распространяется прямолинейно в этом пространстве.

σ называется сечением рассеяния. Вероятность этой трубке встретить один из центров масс молекул при распространении вперед на расстояние dl равна $\sigma dl n$, где n - концентрация частиц. Значит, повторяя предыдущую лекцию, вероятность частице пролететь расстояние L и при этом не испытать соударение равна

$$P = (1 - \sigma dl n)^{L/dl} = \exp(-L\sigma n) = \exp(-L/\lambda)$$

, где длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}.$$

Если в системе есть, скажем, два типа молекул (большее количество типов рассматривается аналогично) и мы рассматриваем длину свободного пробега молекул первого типа, то очевидно она определяется рассеянием на молекулах первого типа и рассеянием на молекулах второго типа:

$$\lambda = 1/(n_1\sigma_{11} + 1/(n_2\sigma_{12}))$$

В таком случае говорят о том, что складываются каналы рассеяния (т.н. правило Матиссена). При этом очевидно, в простой модели шаров сечение рассеяния равно:

$$\sigma_{ij} = \pi(r_i + r_j)^2$$

Приближение упругих шаров может претендовать лишь на качественное описание процессов рассеяния. Во-первых угол разлета частиц не зависит однозначно от скоростей и прицельного параметра. Это связано с тем, что молекулы - квантовые частицы, а следовательно рассеяние носит вероятностный характер. Во-вторых потенциал взаимодействия имеет дальнодействующие компоненты, а следовательно сечение рассеяния зависит от энергий частиц. Действительно, частицы с большими скоростями проходят друг друга быстро, не успевая эффективно взаимодействовать (закон Бете). Поэтому полное описание столкновительных процессов (будет изучаться в курсе физической кинетики) требует введения функции распределения частиц по энергиям и вероятности рассеяния (т.н. интеграла столкновений), которая также зависит от энергий.

Таким образом, для коэффициента диффузии имеем $D = v/(3n\sigma)$. Отметим, что коэффициент диффузии пропорционален \sqrt{T} (через скорость), и возрастает с понижением давления, поскольку $\lambda \propto 1/n$.

5.2. Вязкое течение

По определению вязкость характеризует обмен касательным импульсом между слоями. То есть в отличие от диффузии, слои газа обладают поступательной средней скоростью как целое (пусть в направлении x) и эта скорость имеет градиент в перпендикулярном (направлении z): $v = v_0 + z\partial v/\partial z$. Também надо считать, что поступательная скорость много меньше тепловой.

Аналогично случаю непрерывной диффузии рассмотрим поток направленного импульса через площадку площадью S , находящуюся в плоскости Oxy при $z = 0$. Этот поток состоит из двух потоков: сверху и снизу. Поток импульса сверху из элемента dz равен, аналогично диффузионному потоку:

$$dP_- = -S n v_z m dz v(z) e^{-z/\lambda_z} / 2.$$

Для потока импульса снизу имеем:

$$dP_+ = S n v_z m dz v(z) e^{z/\lambda_z} / 2.$$

Здесь m - масса молекулы газа.

Аналогично вычислению коэффициента диффузии надо взять интеграл по z и получить для полного потока импульса:

$$P = -v_z \lambda_z \rho n m S \frac{\partial v}{\partial z}$$

Воспользовавшись тем, что $v_z \lambda_z = v \lambda / 3$, а также тем, что $n m = \rho$, где ρ - плотность газа, а также определением вязкости, получим для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{\rho \lambda v}{3}$$

Получается, что при заданной температуре коэффициент трения не зависит от давления, так как плотность прямо пропорциональна концентрации, а длина свободного пробега - обратно пропорциональна концентрации.

Напомним, что в курсе механики решалась задача о Пуайзелевском течении вязкой среды по трубе. Это стационарная и аксиально симметрическая задача, поэтому силы, действующие на любую из трубок тока имеют нулевую равнодействующую. Внутренние трубы движутся быстрее, а самая наружная имеет нулевую скорость. Другими словами $d(2\pi r L \eta \partial v / \partial r) = 2\pi r dr \Delta p$. Решение, удовлетворяющее граничным условиям задает поле скоростей $v_0(1 - (r/r_0)^2)$, где $v_0 = \Delta p R^2 / (2L\eta)$. Полный поток может быть получен интегрированием произведения концентрации на скорость по $2\pi r dr$ и равен

$$J = 0.5\pi n v_0 R^2 = \pi \Delta p n R^4 / (4L\eta)$$

5.3. Коэффициент диффузии в узких трубках и при глубоком вакууме

Рассмотрим противоположный предел ультраразреженного газа, в котором ни о каких труящихся слоях говорить нельзя, потому что столкновения молекул редки. Примером такой ситуации является течение по трубе, диаметром d меньше, чем длина свободного пробега (это происходит при понижении давления), или прохождение газа через пористую перегородку (губку) с малым размером пор d . Поскольку молекулы в среднем имеют существенную компоненту скорости перпендикулярно трубе, то длина свободного пробега должна быть выбрана порядка диаметра трубы, соответственно с точки зрения диффузии столкновения, меняющие состояние частицы становятся столкновениями со стенками, а не между частицами:

$$\lambda \sim d.$$

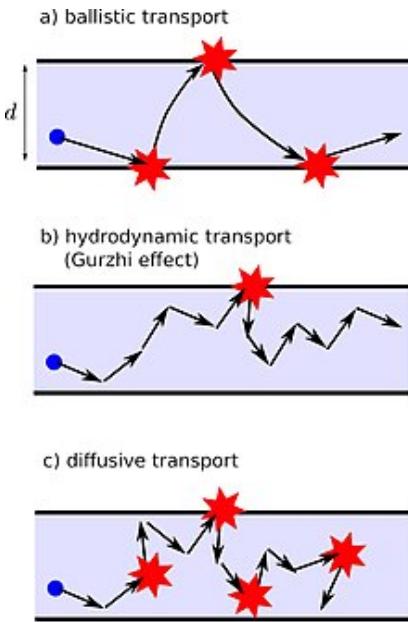
Такой режим течения называется кнудсеновским, или **эффузией**. В этом режиме коэффициент диффузии перестает зависеть от давления..

Например, если в кнудсеновском режиме есть труба радиуса $R < 1/(n\sigma)$ и длины L , по разные стороны которой имеется разность давлений ΔP , то полный диффузионный поток частиц равен:

$$J = \pi R^2 v \cdot (2R)/3 \cdot \Delta n/L = 2\pi R^3 v / (3LkT) \cdot \Delta p/L$$

Если мы имеем дело с пористой перегородкой (губкой), роль длины свободного пробега играет размер пор d . В частности, в лабораторном практикуме факультета физики используется нанопористая перегородка. Для такой перегородки радиуса R длины по аналогии имеем:

$$J = 2\pi R^2 dv / (3LkT) \cdot \Delta p$$



5.4. Различные случаи течения: баллистическое, диффузионное, гидродинамическое

Как мы видим, в случае гидродинамического течения поток пропорционален r_0^4 , а в случае баллистического (кнудсеновского), фактически представляющего собой диффузию с длиной пробега порядка диаметра трубы, поток пропорционален r_0^3 . Существует также чисто диффузионный случай, когда труба наполнена пористой средой с характерными размерами пор много меньшими длины свободного пробега (эти три случая показаны на рисунке). В чисто диффузионном случае поток пропорционален сечению трубы, то есть πR^2 , эффективному коэффициенту диффузии $vd/3$, где d - размер пор и градиенту концентрации. Физически случай диффузионного движения отличается от случая гидродинамического (когда длина свободного пробега также мала) тем, что соударения происходят с упругими стенками пор, а значит весь импульс, набираемый под действием разности давлений, теряется. При гидродинамическом движении суммарный импульс сохраняется, передаваясь от слоя к слою, а его потери происходят только у стенки трубы.

Данные случаи течения свойственны не только газам, но и электронам в твердом теле.

5.5. Вакуум

Характерный размер атомов $\sim 2\text{\AA} = 10^{-10}$ м, а следовательно длина свободного пробега при атмосферном давлении и комнатной температуре порядка $1/(n\pi d^2) \approx 1/(50[\text{моль}/\text{м}^3] \times 6 \cdot 10^{23}[\text{моль}^{-1}] \cdot \pi 10^{-20} \text{ м}^2) \approx 310^{-7}$ м.

Доли микрона - достаточно малая величина. При скорости порядка 10^3 м/с молекула испытывает соударения каждую наносекунду и её движение, безусловно, представляет собой диффузию. Под действием же разности давлений газ испытывает вязкое течение.

Если понизить давление до 10^{-5} атм, что равно 1 Па или примерно 1.3 мм. рт.ст., то длина свободного пробега будет порядка сантиметров, то есть станет сопоставима с размерами приборов.

При таком вакууме, очевидно, произойдет переход от баллистического режима к кнудсеновскому и о вязкости говорить не приходится. Здесь уместна демонстрация опыта с падением пушинки в откаченной трубке - она падает с ускорением порядка ускорения свободного падения

$\sim g$.

Полезно рассмотреть разные виды насосов, используемые для получения вакуума. Вакуум уже чем 10^{-2} мм.рт.ст. называется форвакуумом и может быть получен наиболее дешевым, механическим способом.

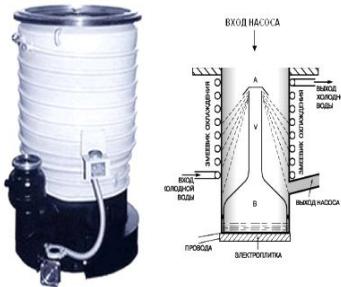


Механический насос построен по принципу выдавливания газа из одного объема в другой, как показано на рисунке слева на примере пластинчато-роторного насоса. Его производительность определяется частотой вращения и перекачиваемым объемом. Уплотнение связано с трением, поэтому быстрое вращение приводит к перегреву системы, что ограничивает производительность. Производительность таких насосов обычно от 0.5 до 50 л/с. Предельный вакуум пластинчато-роторного насоса ограничивается остаточным объемом при перепуске газа и не может быть практически реализован лучше, чем 10^{-2} мм.рт.ст. В качестве смазки-уплотнителя в обычном пластинчато-роторном насосе выступает вакуумное масло, пары которого могут быть вредны. Поэтому были придуманы другие конструкции механических насосов, не использующие масляное уплотнение (также показаны на рисунке): спиральные насосы, в которых уплотнение происходит по графиту, насосы Рутса (имеют большую производительность до сотен л/с). Когда потоки газа маленькие, в лаборатории широко используются мембранные насосы (без вращающихся частей).

В кнудсеновском режиме можно получить гораздо больший вакуум (вплоть до 10^{-8} мм.рт.ст.), используя механический турбомолекулярный насос (также показан на рисунке). В этом насосе (также использующемся в лаборатории на Факультете физики НИУ ВШЭ) серия вентиляторов радиусом порядка 10 см, вращается с частотой порядка 1500 Гц, что соответствует скоростям лопастей, сопоставимых с тепловыми скоростями молекул. С выхода насоса газ удаляется форвакуумным насосом. Таким образом, никакие части турбонасоса против атмосферного давления не работают, что и позволяет достичь высокой частоты вращения (малое сопротивление со стороны газа, малое трение и малый разогрев системы при использовании качественных подшипников). Производительности турбонасосов очень велики - от десятков до тысяч л/с, в зависимости от размера агрегата. По легким газам (водород, гелий) турбонасосы не очень эффективны, т.к. скорости этих газов сильно превышают скорости лопаток вентилятора.

Существуют несколько типов насосов для достижения высокого вакуума, построенных на других (не механических) принципах. Паромасляный, парорутутный (диффузионные) насосы позволяют получить вакуум до 10^{-7} мм.рт.ст. и имеют производительность от десятков до сотен л/с. Работа насоса основана на том, что испаряющаяся разогретая жидкость увлекает за собой молекулы газа из откачиваемого объема, а потом конденсируется на стенках, увлеченный газ удаляется форвакуумным насосом. Для работы такого насоса нужен нагреватель и холодильник

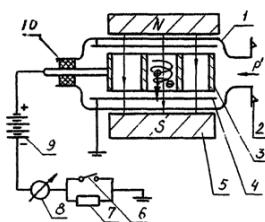
для конденсации.



Диффузионный



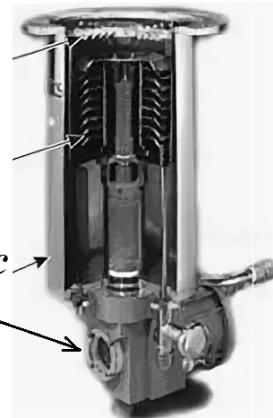
Сублимационный



Магниторазрядный

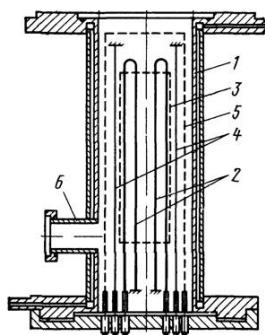


Крионасос



Уголь

Корпус **Криоголовка**



Геттерно-ионный насос

Выделяют крионасосы, в основе которых лежит резкое повышение сорбционных возможностей твердых тел с понижением температуры. Крионасосы обладают высоким предельным вакуумом и производительностью, в них нет движущихся частей и их принцип работы также чисто физический. Обычно рабочим телом является уголь с разветвленной поверхностью (активированный). Для получения вакуума 10^{-9} мм.рт. ст. уголь надо охладить до температуры 10К, либо поместив в сосуд с гелием, либо приведя в контакт с криокуллером, то есть мини-ожижителем гелия замкнутого цикла (показан на рисунке). Крионасосы могут откачивать камеру без форвакуумного насоса поддержки. Это используется, например в криогеннике, когда нужно откачивать крайне дорогой газ He^3 внутри замкнутого цикла откачки для получения сверхнизких температур, а потом возвращать газ обратно. По прошествии некоторого времени уголь-поглотитель в крионасосе насыщается и его необходимо регенерировать, то есть прогревать уголь и откачивать высвободившийся газ.

Существует группа насосов, называемых геттерными, основанная на процессе хемосорбции (то есть при поглощении газа происходит удержание его на поверхности за счет химических реакций). Эти насосы дают наилучший вакуум до $10^{-10} - 10^{-12}$ мм. рт. ст. Геттерные насосы включают только в уже отканованной камере для повышения вакуума. Они не очень эффективны для откачки инертных газов. Простейшим из этой группы является титановый сублимационный насос. Путем пропускания тока испаряется титановая проволока. Титан, осаждаясь на поверхность стенок камеры, очень хорошо поглощает газы из камеры. Насос работает в импульсном режиме - испарил, слой поглощает какое-то время, снова испарил. Постепенно титановые нити, через которые пропускается ток для испарения, заканчиваются (перегорают), поэтому в одном насосе несколько нитей.

Титан тугоплавкий. Нагрев титана выше 2000 °C приводит к его исчерпанию и запылению стенок камеры, не всегда желательному, а также нагреву камеры тепловым излучением. Поэтому более сложные варианты геттерных насосов включают распыление титана путем столкновения с ускоренными ионами остаточного газа. Ионизовать газ можно путем столкновения с электронами или ионами. При высоком вакууме ионов мало, поэтому, например в магниторазрядном насосе, используются электроны, долго врачающиеся на спиральных орбитах.

Ионизованный газ ускоряется напряжением в несколько киловольт, попадает на титановый (или другой) электрод, за счет большой энергии испаряет его, фактически вырывая кусочки металла. Свежий титан поглощает газ, осождаясь на специальный электрод. Таким образом, за счет использования высокого напряжения удается избежать высоких температур.

Существуют и другие типы гетерных насосов разных конструкций. Например можно совместить титановый сублиматор и ионное ускорение (т.н. ионно-гетерный насос).

Для чего нужен вакуум человеку и зачем прикладывать такие усилия для его достижения? Исследование свойств поверхности (тунNELьная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия) невозможно без сверхглубокого вакуума. Также без глубокого вакуума невозможно создание полупроводниковых гетероструктур. Высокий вакуум нужен для напыления металлов в любых микросхемах. Вакуум требуется в физике элементарных частиц и ускорительной технике, чтобы избежать лишних столкновений, в криогенной технике, чтобы откачать вакуумные рубашки криостатов.

5.6. Основная формула вакуумной техники

Когда речь идет о газах в условиях, близких к вакууму, газы можно считать идеальными. Температура, как правило тоже постоянно, поэтому количество вещества пропорционально pV (с коэффициентом $1/(RT)$).

Производительность насоса S_0 принято измерять в литрах в секунду, то есть p_0S_0 - величина, пропорциональная потоку вещества (с тем же коэффициентом $1/(RT)$).

Поток вещества один и тот же вдоль системы, т.к. в газах давление устанавливается быстро и накопления вещества не происходит.

Этот же поток равен Vdp_1/dt , где V - объем камеры, p_1 - давление в ней.

Как следует из полученных формул для кнудсеновского и вязкого течения, поток вещества пропорционален разности давлений и равен $U(p_1 - p_0)$, где U - некоторая константа, зависящая от геометрии трубы и длины свободного пробега. Поскольку давление непосредственно на входе насоса никого не интересует, оно устанавливается само исходя из U и производительности насоса, его необходимо исключить:

$$U(p_1 - p_0) = p_0S_0 = -Vdp_1/dt$$

$$p_0 = Up_1/(S_0 + U)$$

Подставляя, имеем:

$$-V\frac{dp_1}{dt} = \frac{S_0Up_1}{S_0 + U}$$

Иными словами, если бы насос был подключен непосредственно к камере ($U = \infty$), то правая часть уравнения была бы S_0p_1 . Подключение через трубку уменьшает производительность насоса до величины:

$$S_{eff} = \frac{S_0U}{S_0 + U}.$$

Данное уравнение называют основным уравнением вакуумной техники. Его смысл в том, что нет смысла ставить мощный насос, если откачка идет по трубке с большим сопротивлением (то есть малым U). Из этого уравнения следует, что при последовательном соединении трубок складываются $1/U_i$.

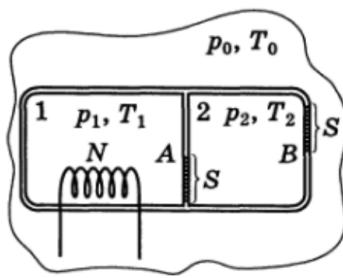


Рис. 1. К задаче 5.3

5.7. Задачи для решения на семинаре

- 1) Во сколько раз изменится средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ электрона в смеси аргона и неона, если концентрацию аргона увеличить вдвое, а концентрацию неона уменьшить в два раза? Исходная концентрация обоих газов одинакова. Отношение радиусов аргона и неона равно 1.2. Электрон значительно легче атомов смеси, а его размеры существенно меньше размеров атомов смеси.
- 2) Определить на какой угол φ повернётся диск, подвешенный на упругой нити, если под ним на расстоянии $h = 1$ см вращается с постоянной угловой скоростью $\omega = 50$ рад/с второй такой же диск. Радиус дисков $R = 10$ см, модуль кручения нити $f = 100$ дин·см/рад, вязкость воздуха $\eta = 1.8 \cdot 10^{-4}$. Краевыми эффектами пренебречь, движение воздуха между дисками считать ламинарным. Как изменится ответ, если давление воздуха в пространстве между дисками будет равно $P_0 = 10^{-4}$ торр?
- 3) Изотермическая эффильтрация газа через пористую перегородку (размеры пор много меньше длины свободного пробега) используется для разделения изотопов. Естественная смесь газов помещается в сосуд с пористыми стенками. Газ, прошедший через поры сосуда в результате эффильтрации, откачивается и собирается в специальном резервуаре. С ним производится второй цикл эффильтрации, затем третий и т. д., пока не будет достигнута требуемая степень разделения изотопов. Сколько циклов эффильтрации необходимо провести, чтобы отношение концентраций частиц лёгкого и тяжелого изотопов увеличилось в 10 раз, если относительные молекулярные массы их равны соответственно μ_1 и μ_2 .
- 4) В камере объёмом $V = 1$ л имеется малое отверстие площадью $S = 10^{-4}$ мм². Камера может откачиваться турбонасосом с производительностью $S = 100$ л/с через трубу длиной $l = 20$ см. Каким должен быть внутренний диаметр трубы, чтобы насос смог откачать камеру до предельного давления $P = 10^{-4}$ мбар? Давление снаружи камеры равно атмосферному.

5.8. Задачи на дом

- 1) Нейтроны, протоны и легкие ядра высоких энергий практически не взаимодействуют с электронными оболочками атомов, но могут рассеяться на ядрах, вызывая ядерные реакции, при этом сечение рассеяния не зависит от энергии. Радиус ядра, входящий в сечение рассеяния, примерно описывается формулой $R = 1.3 \cdot 10^{-15} N^{1/3}$ м, где N - массовое число. Вычислить длину пробега такого нейтрона в воздухе и воде при нормальных условиях, железе, свинце. **Надо добавить вероятность**

- 2) Пористая перегородка, изготовленная для лаборатории ФФ ВШЭ представляет собой пластинку из оксида алюминия, толщиной 0.5 мм, в которой проделаны сквозные отверстия диаметром 100 нм, занимающие $1/3$ площади пластиинки. Вакуумная камера объемом 1 л откачивается турбонасосом с производительностью 30 л/с. Какой установится в этой камере предельный вакуум, если в ней существует единственная течь, сделанная из этой пористой перегородки площадью 1 см². Указание: средняя длина свободного пробега молекул воздуха при давлении $P_0 = 1000$ мбар составляет $\lambda = 68$ нм.
- 3) Теплоизолированный сосуд разделён на две части теплонепроницаемой перегородкой А. В перегородке А и в одной из стенок В имеется большое количество маленьких отверстий общей площадью $S = 10$ мм² в каждой. В первой части сосуда включили нагреватель мощности $N = 20$ Вт (см. рис. 1). Сосуд заполнен аргоном и помещён в атмосферу аргона. Внешнее давление $p_0 = 1$ атм и температура $T_0 = 300$ К поддерживаются неизменными. Определите установившиеся значения давлений (p_1 и p_2) и температур (T_1 и T_2) в обеих частях сосуда.
- 4) Две трубки одинаковой длины $l = 10$ см и разных диаметров $d_1 = 0.1$ мм и $d_2 = 10$ мм соединены последовательно. На одном конце получившейся конструкции поддерживается давление воздуха $P_1 = 10^{-1}$ мбар, а на другом — давление воздуха $P_2 = 0.9 \cdot 10^{-1}$ мбар. Определить полный поток массы воздуха через поперечное сечение трубок. Указание: средняя длина свободного пробега молекул воздуха при давлении $P_0 = 1000$ мбар составляет $\lambda = 68$ нм.
- 5) Идеальный насос с производительностью $S = 1$ л/с присоединён к камере объёмом $V = 1$ л, заполненной воздухом, через трубу длины $l = 1$ м со внутренним диаметром $d = 1$ см. Найти
 - а) за какое время насос откачивает камеру от давления $P_1 = 1000$ мбар до давления $P_2 = 10^{-1}$ мбар;
 - б) Определить за какое время насос откачивает камеру от давления $P'_1 = 10^{-4}$ мбар до давления $P'_2 = 10^{-7}$ мбар.

Указание: средняя длина свободного пробега молекул воздуха при давлении $P_0 = 1000$ мбар составляет $\lambda = 68$ нм.

6. Лекция 6. Энтропия.

6.1. Энтропия

Ранее мы показали, что при большом числе частиц, относительная ширина распределения любой величины узкая и при этом закон распределения — нормальный, то есть состояния распределены вокруг состояния со средней энергией. Теперь представим, что система дискретная и рассмотрим состояние, энергия в котором равна средней энергии. Обозначим число способов его реализации Γ . Назовём величину

$$S = k \ln \Gamma$$

энтропией. Рассмотрим свойства энтропии. Энтропия всегда неотрицательна. Для системы, состоящей из двух подсистем, которые не взаимодействуют и не перемешиваются (если являются достаточно большими), энергия равна сумме энергий подсистем. Количество способов, которыми реализуется состояние средней энергии для этих двух систем равны Γ_1 и Γ_2 , соответственно.

Чтобы посчитать, каким же количеством способов реализуется наиболее вероятное состояние большой системы, перемножим количество способов для каждой из подсистем. Для энтропии:

$$S = k \ln(\Gamma) = k \ln(\Gamma_1 \cdot \Gamma_2) = k(\ln(\Gamma_1) + \ln(\Gamma_2))$$

То есть энтропия системы складывается из энтропий подсистем.

6.2. Свободная энергия

Вероятность найти частицу в состоянии с энергией E пропорциональна:

$$P_E \propto \Gamma_E e^{-E/kT} = e^{-E/kT + \ln(\Gamma)} = e^{-\frac{E-TS}{kT}}$$

Назовем свободной энергией величину $F = E - TS$. Очевидно, что наиболее вероятному значению энергии системы соответствует минимум свободной энергии, (достаточно посмотреть на показатель экспоненты). Вспомним механику: Сила действовала так, чтобы уменьшить просто энергию. В термодинамике же добавляется множитель Γ . Если бы система минимизировала энергию, то она бы сваливалась в основное состояние. Состояния с повышенной энергией имеют меньше вероятность, зато их много, а как следствие, в распределении Гиббса они приобретают суммарно больший вес. То есть система стремится минимизировать энергию и максимизировать энтропию. Свободная энергия, будучи линейной по энергии и энтропии, также аддитивна.

Чтобы проиллюстрировать статистические свойства и минимизацию свободной энергии в распределении Гиббса, рассмотрим в качестве примера набор из N одинаковых двухуровневых систем. Нижний(основной) уровень энергии пусть будет 0, а возбужденный ΔE . Каковым может быть состояние данной системы? В целом, практически любым. Посчитаем в рамках данной модели энтропию и свободную энергию. Пусть m из них находятся в возбужденном состоянии. Полная энергия $E = m\Delta E$. Посчитаем теперь число способов, которыми данное состояние может быть реализовано:

$$\begin{aligned}\Gamma &= C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!} \\ \ln(\Gamma) &= \frac{1}{2} \left(\ln\left(\frac{N}{n(N-m)}\right) - \ln 2\pi \right) + N \ln N - \\ &\quad - m \ln m - (N-m) \ln(N-m) = N(-p \ln p - (1-p) \ln(1-p))\end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались формулой Стирлинга и другими фактами:

$$\begin{aligned}N! &= \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \\ \overline{m} &= Np \\ p &= \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + 1}\end{aligned}$$

Рассмотрим случаи:

- $T = 0$. Вероятность возбужденного состояния по Гиббсу равна 0, а основного - 1. То есть система находится в состоянии, которое реализуется одним(!) способом. Соответственно $S = 0$; $F = 0$. Данное утверждение носит достаточно общий характер и называется **ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ**. При нулевой температуре всегда существует

состояние с самой низкой энергией, т.н. **основное состояние**. Оно одно, $\Gamma = 1$, соответственно энтропия в нем равна 0.

У многих возникает вопрос: насколько точно, что основное состояние одно? Может быть оно будет вырожденным. Представим себе, например, одиночный спин без магнитного поля. У него два направления, равных по энергии, соответственно энтропия должна быть $k \ln 2$ независимо от температуры. На практике же окажется, что спин всегда расположен в небольшом магнитном поле, например магнитном поле Земли (~ 0.5 Гс), и если температура будет достаточно низкой, то согласно распределению Гиббса спин свалится в одно из состояний, которое и будет основным. Чем ближе мы будем приближаться к абсолютному нулю, тем более тонкие эффекты необходимо учитывать, которые снимут вырождение.

- $T > 0$. Тогда $S = k \ln(\Gamma) = kN[(\ln(e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + 1) + \frac{\Delta E}{kT(e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + 1)})]$; Средняя энергия равна $E = N\Delta E p = N\Delta E \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + 1}$
- $T = \infty$. Чтобы не подставлять в формулу из предыдущего пункта, можно понять физически данный предел. При бесконечной температуре значение ΔE становится неважно, два состояния имеют одинаковые вероятности 1/2. Соответственно средняя энергия равна $\Delta E N/2$, а энтропия $N \ln 2$, как будто бы у двух состояний абсолютно одинаковые энергии. В свободной энергии побеждает энтропийная часть, и она становится равной $\Delta E N/2 - kT N \ln 2$. В пределе бесконечной температуры температуры в числителе и знаменателе в распределении Гиббса сокращаются, что соответствует равновероятному заполнению всех состояний
- $T < 0$ — искусственный случай инверсной заселенности, когда состояние с большей энергией заполнено с большей вероятностью. Энтропия, положительна (она не будет меняться от замены p на $(1-p)$ в данной задаче). Внутренняя и свободная энергии также положительны и они даже больше, чем для положительных температур.

6.3. Определение температуры через энтропию

Макросистема распределена в районе средней энергии, поскольку стремится повысить число способов и уменьшить энергию, — два взаимно обратных процесса. Количество состояний является функцией энергии $\Gamma(E)$. Тот факт, что есть наиболее вероятное среднее состояние, означает, что в нем произведение количества состояний на их Гиббсовскую вероятность достигает максимума.

Разложим количество состояний по энергии: $\ln \Gamma = \alpha + \beta E + \gamma(E - \bar{E})^2 + \dots$

тогда

$$p\Gamma = \exp\left(-\frac{E}{kT} + \alpha + \beta E + \dots\right),$$

и поскольку в самом вероятном состоянии линейных слагаемых по E быть не должно, получаем $\beta = \frac{1}{kT}$. Температура теперь фактически является коэффициентом между $\ln \Gamma$ и энергией, то есть:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

Данная формула задает термодинамическое определение температуры. Как мы видим, оно следует из Гиббсовского, но является более общим, потому что не предполагает справедливости распределения Гиббса. Это определение можно применять для сложных систем со взаимодействиями, для которых написать энергию не представляется возможным.

Для температуры по Гиббсу важно тепловое равновесие. Для энтропии такого условия нет, её можно определить и в неравновесной системе. Например, можно разбить на равновесные подсистемы и сложить их энтропии. Данное выше определение позволяет потенциально написать температуру в неравновесном случае.

6.4. Возрастание энтропии при теплообмене.

Пусть есть две системы: одна термализована с температурой T_1 , а вторая $T_2 > T_1$. Если их привести в соприкосновение и тепло начнет переходить от горячей системы к холодной, то можно сделать важный вывод об энтропии. Пусть от горячей системы к холодной пришло малое количество энергии δE . Тогда изменение энтропии горячей системы составило:

$$\delta S_2 = -\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \delta E = -\frac{\delta E}{T_2},$$

а холодной

$$\delta S_1 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \delta E = \frac{\delta E}{T_1}.$$

Изменение полной энтропии:

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \delta E(1/T_1 - 1/T_2) > 0.$$

То есть энтропия возрастает. Таким образом, если принять **ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ** в формулировке Клаузиуса 1850 года “**Теплота не может переходить самоизвольно от более холодного тела к более тёплому.**”, то оно оказывается равносильно утверждению, что энтропия в замкнутой системе не убывает. Второе начало термодинамики детально будет постулироваться на следующих лекциях.

6.5. Энтропия идеального газа

В нашем определении Γ — это дискретная величина, казалось бы целая. Но даже как мы видели для двухуровневой системы в примере выше, посчитать Γ удается только для ансамбля двухуровневых систем. Следовательно Γ на частицу характеризует среднее количество наиболее вероятных состояний. В примере с $T = \infty$ для двухуровневой системы, $\Gamma = \ln 2$.

Идеальный газ — система с непрерывной степенью свободы. В квантовой механике дается рецепт как свести непрерывную степень свободы к дискретной (проквантовать частицу в ящике конечных размеров и устремить размер ящика к бесконечности). Это бы дало возможность точно посчитать Γ и получить абсолютное значение энтропии. Мы в рамках данного курса можем получить ответ для энтропии идеального газа с точностью до постоянного слагаемого, не используя методов квантовой механики.

Итак, поскольку идеальный газ — система N независимых частиц, если бы все частицы были разными (скажем, разноцветными), но при этом одинаковыми по свойствам, то энтропия S газа была бы равна $Ns(V, T)$, где $s(V, T)$ — энтропия на одну молекулу, которая определяется количеством способов. Количество способов, в свою очередь, зависит от объема координатного пространства V , предоставленного частице и объема импульсного пространства, определяемого характерным модулем импульса, однозначно выражющимся через температуру.

Найдем зависимость s от V . По определению $s = k \ln \Gamma$, а $\Gamma \propto V$, значит $s = k \ln(V) + C$, где C — не зависящая от объема часть, но, очевидно зависящая от температуры.

Количество способов в импульсном пространстве равно объему импульсного пространства (считаем газ одноатомным, так что он описывается только импульсами). Согласно распределению Максвелла, любые характерные значения импульсов с точностью до константы порядка единицы пропорциональны \sqrt{mkT} . Соответственно, в трехмерье объем в импульсном пространстве, который может занимать одна частица пропорционален $\Gamma \propto (mkT)^{3/2}$, тогда $\ln \Gamma = D + 3/2 \ln(T)$, то есть для энтропии одноатомного газа имеем:

$$S = Nk(\ln V + 3/2 \ln T + C),$$

где C не зависит от объема и температуры. Для двух- и трех-атомного газа степеней свободы больше и перед $\ln T$ встанет $5/2$ и 3 , соответственно.

Нужно вспомнить, что мы складывали энтропии отдельных молекул, поскольку считали молекулы независимыми и разными. Если молекулы независимые и одинаковые, то физически все состояния, которые они реализуют, остаются неизменными при любых перестановках частиц. Это означает, что полное количество состояний Γ было переоценено в $N!$ раз. Значит, из энтропии нужно вычесть $k \ln(N!) \approx kN \ln(N)$. Итого имеем для идеального одноатомного газа:

$$S = k \ln(V/V_0) + 3/2 k \ln(T/T_0) - kN \ln(N) +$$

Здесь необходимо сделать важное замечание. Константа C в вышеприведенной формуле означает, что учтена вся зависимость от температуры и объема, но истинные значения V_0 и T_0 не известны. Получается, что энтропия в принципе известна с точностью до константы. Точное значение этой константы можно посчитать только в рамках квантовой статистики, но третью начало термодинамики, то есть факт того, что при $T = 0$ энтропия стремится к нулю - абсолютный. При этом говорить об идеальном газе при $T = 0$ не правомерно в связи с остановкой теплового движения, поэтому логарифмическая расходимость энтропии идеального газа при $T = 0$ не отражает никаких физических явлений. В целом никаких физических следствий из определения энтропии и энергии с точностью до константы нет, поскольку измеряемые физические величины содержат только их производные. Например, определение температуры, как производной энергии по энтропии, подтверждает это.

Слагаемое $-kN \ln(N)$ часто связывают с парадоксом Гиббса. Парадокса никакого, конечно, нет, а возникает он чисто умозрительно, только если данное слагаемое в энтропии не учтено. Проявляется при смешении газов. Рассмотрим сосуд, для простоты состоящий из двух одинаковых объемов, содержащих разные газы при одном давлении и разделенные перегородкой. Перегородку убирают, газы перемешиваются, при этом температура не меняется, работы не совершаются, поскольку давление одинаково. Если количество молекул газов по N , то из-за того что каждый из газов стал занимать вдвое больший объем, энтропия возрастет на $2kN \ln(2)$. Казалось бы, типы газов в энтропию никак не входят, и если газы будут одинаковые, то произойдет то же самое возрастание энтропии на $2kN \ln(2)$. Учет слагаемого, сведен для одинаковых газов изменение энтропии к нулю. Действительно, до убиания перегородки каждый из объемов имел $-kN \ln(N)$ энтропию, а после, за счет объединения стало $-2kN \ln(2N)$. Таким образом, отрицательная добавка $-2kN \ln(2)$ полностью скомпенсирует возрастание энтропии за счет увеличения объема.

6.6. Свойства и вычисление свободной энергии. Статсумма.

Как мы видели из предыдущих пунктов, произведение $\Gamma(E)e^{-E/kT} = e^{-F/kT}$ имеет максимум вблизи средней энергии. Поскольку экспонента - монотонно возрастающая функция, значит

свободная энергия $F = E - TS$ имеет минимум. Впоследствии мы посчитаем все термодинамические параметры из свободной энергии.

Для вычисления свободной энергии очень пригодится статистическая сумма, которая ранее вводилась в пособии М.И. Банникова к семинарам:

$$Z = \sum \Gamma_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Для макросистем с большим количеством состояний или ансамблей (идеальных газов) систем с малым количеством состояний основной вклад в статсумму вносят состояния с энергией вблизи средней. Тогда для величины $TlnZ$ имеем

$$TlnZ = Tln\left(\sum e^{\frac{kTln\Gamma_n - E_n}{kT}}\right) = Tln\left(\sum e^{\frac{kTS - \bar{E}}{kT}} e^{-\gamma(E_n - \bar{E})^2/kT}\right) = -(E - TS) + C$$

Среднюю энергию системы через количества состояний можно записать след:

$$\bar{E} = \frac{\sum \Gamma_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum \Gamma_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

С помощью статистической суммы можно считать и другие средние:

$$\frac{\partial Z}{\partial(\frac{1}{kT})} = - \sum E_i e^{-\frac{E_i}{kT} + ln\Gamma} = -\bar{E}Z$$

$$\bar{E} = \frac{\partial Z}{Z\partial(\frac{1}{kT})} = \frac{\partial(lnZ)}{\partial(\frac{1}{kT})} = -\frac{\partial(lnZ)}{\partial T} kT^2$$

Отметим, что энергия, энтропия и статсумма для вычисления любых физически значимых величин (содержащих их производные), могут быть определены с точностью до константы.

6.7. Задачи для решения на семинаре

Помимо понятийного аппарата, пройденного на лекции, для решения семинарских и домашних задач мы забежим вперед в термодинамику, и скажем, что для квазистатического процесса, количество теплоты, подведенного к системе выражается по формуле $dQ = TdS$, где dS - измерение энтропии системы. Соответственно, для теплоемкости имеем $C = dQ/dT = TdS/dT$.

- 1) Задача про энтропию спина 1, у которого состояние с $m = 0$ имеет $E = 0$, а со спинами $s = \pm 1$ $E = \pm \varepsilon$. Рассмотреть предельные случаи низких и высоких температур.
- 2) Разобрать парадокс Гиббса на примере
- 3) Посчитать теплоемкость двухуровневой системы по формуле TdS/dT с использованием формулы для энтропии с лекции. Сравнить с дифференцированием энергии.
- 4) Качественно, не используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса обсудить эффект Померанчука - отрицательную теплоту плавления Кристалла ${}^3\text{He}$, в котором каждый атом имеет спин $1/2$, как следствие энтропия твердой фазы больше чем энтропия жидкой.
- 5) **9.47** Задачка из физтеховского задачника 1го года про оценку теплоты плавления из энтропии (эта величина была сравнена с энтропией плавления воды)

- 6) *Адиабатическое размагничивание.* Система из N частиц имеет два типа степеней свободы. Первая связана с кинетической энергией и имеет теплоемкость $C = \alpha NT^2$ в интересующем диапазоне температур. Вторая степень свободы связана со спином частиц. В начале система помещена в сильное магнитное поле H и приведена в контакт с термостатом температуры T . Затем систему изолируют и адиабатически выключают магнитное поле. Оценить изменение температуры системы.

6.8. Задачи на дом

Решения необходимо отправить до 23:59 пятницы 21.10.22

Группа 1 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Таисии Каменской @takamenskaya.

Группа 3 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Вере Михеевой @veramikheeva_12.

Группы 2 и 4 посыпают решения Банникову М.И. mbannikov@hse.ru.

- 1) У молекулы водорода, в зависимости от ориентации ядерных спинов, есть две возможных комбинации: ортоводород, в котором спины двух ядер параллельны (реализуется 3 вариантами, энергетически менее выгодный) и параводород (реализуется одним вариантом, энергетически более выгодный), в котором спины антипараллельны. Такое количество вариантов следует из квантовомеханических правил сложения моментов. Разность энергий орто- в пара- форм составляет 525 кДж на килограмм водорода. Положения ядерных спинов термализуются, то есть каждая молекула водорода, помимо того, что движется как целое и вращается, ещё представляет собой 4-уровневую систему, в которой энергия 3 из 4 уровней одинакова. Найти добавку в молярную энтропию и молярную теплоемкость водорода, связанную с орто/пара конфигурациями при комнатной температуре.
- 2) Найти энтропию и свободную энергию системы $N \gg 1$ квантовых осцилляторов в равновесии. У отдельного квантового осциллятора состояние характеризуется единственным индексом n , который принимает целые неотрицательные значения от 0 до ∞ . Уровень энергии состояния с индексом n для отдельного осциллятора: $\varepsilon_n = n\Delta\varepsilon$.
- 3) Насколько возрастёт энтропия, если смешать 1 моль водорода (двухатомный газ) при нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) и 3 моля аргона (одноатомный газ), также находящийся при нормальных условиях? Перемешивание происходит изотермически, путём удаления перегородки, разделяющей сосуды с газами.
- 4) Рассмотрим N двухуровневых систем с расстоянием между уровнями $\Delta\varepsilon$ и энергией нижнего уровня, равной 0 при температуре $T \ll \Delta\varepsilon/k_B$. Как изменится температура системы если при сохранении полной энтропии системы (адиабатически) изменить энергию второго уровня до $2E$?
- 5) (сложная задача) Состояние кусочка ферромагнетика, в котором $N \gg 1$ взаимодействующих спинов определяется минимумом свободной энергии. Простейший способ оценить энергию взаимодействия — теория среднего поля: $E_{int} = -A(N_\uparrow - N_\downarrow)^2$, где N_\uparrow — количество спинов вверх, N_\downarrow — количество спинов вниз, так что $N = N_\uparrow + N_\downarrow$. Найти энтропию такой системы. Из условия минимума свободной энергии в состоянии термодинамического равновесия найти при какой температуре в системе возникнет ферромагнитный переход, то есть среднее значение $N_\uparrow - N_\downarrow$ станет не равно нулю.

7. Лекция 7. Основы термодинамики

7.1. Первое начало термодинамики

Данное начало знакомо еще со школьного курса и является записью закона сохранения энергии. Подводимое к телу количество теплоты расходуется на совершение телом работы и увеличение его внутренней энергии

$$\delta Q = \Delta E + \delta A$$

Здесь δQ - количество теплоты, подведенное к системе, ΔE - изменение внутренней (средней) энергии, δA - работа, совершенная системой.

Энтропия, которая зависит от количества состояний системы естественным образом является функцией двух переменных: объема системы и её энергии.

Когда на прошлой лекции мы давали термодинамическое определение температуре, производная бралась при постоянном объеме: $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$

Можно, наоборот, зафиксировать энтропию, тогда получим величину

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = p,$$

которую можно называть давлением. Таким образом можно записать полный дифференциал энергии:

$$dE(V, S) = TdS - pdV$$

Как было упомянуто на предыдущей лекции, второе начало термодинамики гласит, что энтропия не убывает. Оно накладывает ограничения на обратимые процессы. Чтобы процесс был обратимым, энтропия не может возрастать, значит её измерение должно быть равно нулю. Процессы с нулевым изменением энтропии называются адиабатическими.

Таким образом, если энтропия не меняется, то изменение энергии равно $-pdV$. Такой процесс, в котором полная энтропия не меняется можно организовать только если наше тело или система окружены термодинамически ничтожной оболочкой, не несущей энтропии. Раз оболочка термодинамически ничтожна, значит обмена тепла с ней не происходит. Значит $pdV = \delta A$, то есть термодинамическое определение давления эквивалентно определению давления через силу.

Также из первого начала термодинамики и определения дифференциала энергии следует, что $dQ = TdS$.

Сформулировав все начала термодинамики, мы должны сделать несколько комментариев:

- В приведенном выводе объект предполагался трехмерным и описывался давлением. Если объект типа поверхность, то он описывается поверхностным напряжением, а роль объема выполняет площадь поверхности. Если есть и то и другое, то дифференциал энергии будет содержать как член, связанный с поверхностью, так и член, связанный с объемом.
- Постулируя распределение частиц по состояниям, мы постоянно предполагали, что их число - константа. Более детальное рассмотрение подразумевает, что их число может меняться. Экспериментальным примером реализации могут быть двумерные системы, скажем графен, являющийся одной из обкладок конденсатора. Изменяя напряжение между листом графена и второй обкладкой, мы можем менять количество электронов в графене, сильно меняя его свойства. Но если термодинамически позволить флукутировать числу частиц, то будет меняться всё. Если есть резервуар, а в нём может быть как N частиц так и $N+1$, то нужно менять распределение Гиббса. Вероятность всё также пропорциональна

на экспоненту, но и энтропия, и энергия будут функциями числа частиц. Необходимо ввести величину с названием химический потенциал. Она характеризует разность свободных энергий для случая с $N + 1$ и N частиц.

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)$$

$$p \propto e^{\frac{-\mu N + TS - E}{kT}}.$$

Данное распределение называется большим каноническим и активно используется для случаев квантовой статистики (Ферми и Бозе). В нашем курсе, мы ограничены идеальными газами и в его использовании нет нужды.

Тем не менее, с учетом переменного числа частиц дифференциал энергии также переписывается:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

- Как, наверное, многие из слушателей данного курса хорошо запомнили со школы, работа по переводу системы из начального состояния в конечное, зависит от того пути, по которому шло данное изменение. В записи первого начала термодинамики данный факт отражен постановкой буквы δ перед работой, и как следствие - перед Q . Чтобы писать дифференциал $dA = pdV$, мы должны быть уверены, что процесс происходит достаточно медленно, квазистатически, и давление успевает выравниваться по всей системе. Если процесс происходит быстро (например взрыв), так что существуют градиенты давления, то нужно разбивать систему на подсистемы с условно постоянным давлением и суммировать работу по ним.

7.2. Тепловые процессы

Большинство задач в рамках термодинамики рассматриваются как квазистатические. Квазистатическая система - приближение. Необходимое условие квазистатичности, когда размер системы, деленный на скорость распространения возбуждения (скорость звука) меньше, чем характерное время изменения.

Упражнение: *Можно ли рассматривать квазистатически процессы в двигателе внутреннего сгорания автомобиля, если он работает на 1000 оборотах в минуту, размер поршней порядка 15 см, а скорость звука - 300 м/с?*

При квазистатических процессах система последовательно проходит равновесные состояния. Если, например, размешивать чай ложкой, то процесс у нас не будет не равновесный, так как чай находится в движении.

Представим газ под поршнем, на котором находится большое количество песка. Не квазистатический процесс будет, если убрать рукой горсть песка, потому что в этом случае поршень начнет колебаться, будут потери на трение, пропорциональные скорости колебаний. Если же убирать по одной песчинке, то процесс будет квазистатический.

Как было указано выше, адиабатический процесс является обратимым.

Изотермический квазистатический процесс также является обратимым. Изотермический процесс предполагает наличие огромного(бесконечного) теплового резервуара с постоянной температурой, термализованного с рассматриваемой системой. Если резервуар совершает некоторую малую работу над системой dA , то система, соответственно, совершает над резервуаром работу $-dA$, при этом система и резервуар обмениваются некоторым количеством энергии dE и, соответственно, энтропии $dS = (dE + dA)/T$. Данный обмен является функцией состояния, его можно провести в обратном порядке.

В отличие от квазистатических адиабатического и изотермического процессов, процессы при постоянном давлении и объеме не являются обратимыми. Например процесс при постоянном объеме подразумевает, что работы не совершилось. Это значит, что тепло, переданное телу средой, пошло на изменение его внутренней энергии: $dE = T_1 dS_1$, где T_1 и S_1 - температура и энтропия тела, соответственно. Полная энергия сохранилась. Значит $-dE = T_2 dS_2$, где T_2 и S_2 - температура и энтропия среды, соответственно. По второму началу термодинамики, тепло не может перейти от холодного тела к горячему. Значит, если процесс теплообмена - единственное, что произошло между системой и средой, то $T_2 > T_1$. Соответственно, изменение энтропии $dS = dS_1 + dS_2 = dE(1/T_1 - 1/T_2) > 0$.

Для любого процесса можно ввести понятие теплоемкости. Для спинов, которые никуда не расширяются и работу учитывать не надо, количество теплоты по первому началу термодинамики совпадало с изменением энергии. В общем случае:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

Здесь частная производная подчеркивает, что состояние меняется вдоль процесса. Теплоемкость адиабатического процесса равна нулю, изотермического - бесконечности, а изохорического - всегда меньше, чем изобарического.

7.3. Циклы

Для практических приложений а также многих теоретических конструкций в термодинамике большую роль играют циклы - последовательности процессов, приводящие систему в начальное состояние. В школьном курсе физики, циклы обычно рисовались в $p(V)$ координатах, поскольку объектом был идеальный газ с очень простым уравнением состояния. Для произвольной системы использование $p(V)$ координат не оправдано. Наиболее универсальными являются координаты $T(S)$.

Рассмотрим цикл без самопересечений в данных координатах. Его можно "прокручивать" в двух направлениях - по часовой стрелке и против часовой стрелки. Первый случай соответствует тепловой машине, а второй - холодильной.

Если написать первое начало термодинамики для всех процессов цикла и сложить, то суммарное измерение энергии будет равно нулю. А работа, которую совершил система в случае тепловой машины, или работа, которую совершил над системой в случае холодильной, будет равна площади цикла. Для осуществления этой работы необходимо наличие внешней среды, с которой происходит обмен теплом.

Тепловая машина производит работу за счет того что является посредником передачи тепла от нагревателя к холодильнику. КПД тепловой машины называется отношение работы за цикл, к **подведенной** теплоте, то есть верхней части графика цикла $T(S)$. Чем ниже температура холодильника по отношению к температуре нагревателя, тем, очевидно, выше КПД. Под температурой нагревателя и холодильника понимается самая высокая (самая низкая) температуры.

Холодильная машина, за счет того, что над ней производят работу, забирает тепло у холодной части и передает его теплой. Работа холодильной машины в точности соответствует Клаузиусовской формулировке второго начала термодинамики: передача тепла от холодного тела горячemu - не единственный процесс, который производит данная машина. Возникает дополнительная необходимость совершать работу. КПД холодильной машины можно посчитать как отношение количества тепла отведенного от холодной части, к работе за цикл. У холодильной машины КПД тем выше, чем выше работа. То есть, например, в момент включения

холодильника, когда внутри ешё практически комнатная температура, КПД стремится к бесконечности. Далее внутри холодильника происходит охлаждение объема, и чем больше разница температур между внутренним объемом и комнатой, тем меньше эффективность машины. Приток тепла в холодильник, наоборот, пропорционален разности температур. Комбинация этих двух эффектов не позволяет просто получать низкие температуры.

7.4. Цикл Карно.

Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат - полностью обратимых процессов. В этом смысле он, конечно, выделяется среди всех остальных циклов, содержащих необратимые процессы. При заданной температуре нагревателя и холодильника, цикл тепловой машины Карно, очевидно, обладает наибольшим КПД, равным $(1 - T_1/T_2)$, где T_1 температура холодильника, T_2 - температура нагревателя. Данное утверждение легко доказывается геометрически. КПД холодильной машины, работающей по циклу Карно, составляет $T_1/(T_2 - T_1)$. Цикл Карно можно использовать для доказательства различных термодинамических соотношений.

7.5. Формулировка Кельвина 2 начала термодинамики

В 1851 году Кельвин дал следующую формулировку 2 начала термодинамики, основанную на понятии тепловой машины (двигателя): Невозможен вечный двигатель второго рода, то есть такая тепловая машина, единственным результатом работы которой было бы превращение тепла в работу. Другими словами, часть тепла, конечно уйдет, на производство работы, но часть обязана уйти в холодильник, иначе не получится сделать цикл замкнутым и привести систему в начальное состояние.

Эквивалентность разных формулировок второго начала термодинамики детально показывается, например, в учебнике Д.В. Сивухина. Идея доказательства в том, что если от противного, предположить, что такой процесс, то есть полное употребление теплоты в работу, возможен, то можно начать уменьшать энтропию системы.

7.6. Свободная энергия и термодинамические потенциалы.

Помня, что $F = E - TS$ (определение свободной энергии) и что $dE = TdS - pdV$ (определение дифференциала энергии), мы можем записать дифференциал свободной энергии:

$$dF = -SdT - pdV.$$

Данное соотношение означает, что энергия и свободная энергия отличаются своими переменными. Обе данные величины, очевидно, являются функциями состояния системы, равно как T , S , p и V по отдельности. Добавляя к свободной энергии и просто энергии pV , мы получим еще два термодинамических потенциала, дифференциалы которых запишутся через всего лишь две переменные:

Энтальпия: $I = E + pV$; $dI = TdS + Vdp$

Потенциал Гиббса $G = E - TS + pV$; $dG = -SdT + Vdp$

Все остальные варианты будут записываться с большим числом переменных под знаком дифференциала. Если добавить μ и N , возникнет набор из трех переменных и еще несколько вариантов, которых мы не будем касаться в данном курсе.

7.7. Интенсивные и экстенсивные переменные.

Глядя на структуру записи дифференциала термодинамических потенциалов, можно сделать ряд наблюдений:

- 1) Пара переменных S и T , равно как пара p и V являются сопряженными, то есть всегда идут в комбинации друг с другом (то же самое про пару μ и N)
- 2) В этих парах одна величина (S, V, N) является экстенсивной, то есть пропорциональной количеству частиц в системе, а вторая величина (T, p, μ) - интенсивной, то есть характеризующей систему вне зависимости от числа частиц в ней
- 3) Термодинамические потенциалы, будучи величинами, пропорциональными экстенсивным, сами являются экстенсивными.
- 4) Любая функция интенсивных величин - интенсивная величина. Экстенсивная величина должна содержать комбинации экстенсивных величин суммарно в первой степени (например, производную экстенсивной величины по интенсивной, или отношение квадрата экстенсивной величины к первой степени.)

Впринципе, можно сформулировать всю термодинамику и в интенсивных величинах. Для этого достаточно, например, все экстенсивные величины поделить на число частиц (s -энтропия на частицу, v - объем на частицу, f - свободная энергия на одну частицу).

7.8. Заключение по данной главе.

Нами рассмотрен основной понятийный аппарат термодинамики. В следующей главе мы займемся термодинамическими соотношениями, и неравенствами, которые можно получить при помощи данного аппарата.

7.9. Задачи для решения на семинаре

Прошлый год: На семинаре мы решали задачи об общих соотношениях следующих из 1 начала термодинамики и идеальном газе.

- 1) (1.38) Найти уравнение политропы для идеального газа, рассмотреть простые случаи - изохора, изобара, изотерма, адиабата.
- 2) (1.41) На pV диаграмме идеального газа через произвольную точку проведена изотерма TT и адиабата. Показать, что политропа, проходящая через ту же точку и лежащая в заштрихованной области соответствует отрицательная теплоемкость, а в незаштрихованной области - положительная.
- 3) (1.45) Нагревается или охлаждается идеальный газ, если он расширяется по закону $pV^2 = const$? Какова его теплоемкость в этом процессе.
- 4) (3.25) Какую максимальную работу можно получить от периодически действующей тепловой машины, нагревателем которой служит $m_1 = 1\text{kg}$ воды при начальной температуре $T_1 = 373K$, а холодильником $m_2 = 1\text{kg}$ льда при температуре $T_2 = 273K$, к моменту, когда растает весь лед? Чему будет равна температура воды на этот момент? Удельная теплота плавления льда $q = 80\text{ккал}/\text{кг}$. Зависимостью теплоемкости воды от температуры пренебречь.

- 5) Бытовой морозильник можно считать работающим по циклу Карно. КПД его электродвигателя можно принять равным 100%, а отдачу тепла в окружающее пространство температурой 20° С считать пропорциональной разности температур. На режиме “1” морозильник потребляет 50 Вт и дает установившуюся температуру -5° С. Какова будет установившаяся температура на режиме “2”, где потребляемая мощность 100 Вт?
- 6) Найти КПД нескольких циклов, представленных ПРЕПОДАВАТЕЛЕМ на рисунках (идеальный газ и произвольное тело в осях $T(S)$).

7.10. Задачи на дом.

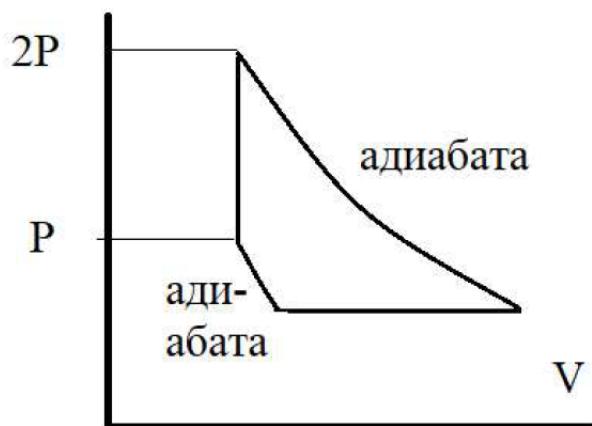
Решения необходимо отправить до 23:59 пятницы 04.11.22

Группа 1 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Таисии Каменской @takamenskaya.

Группа 3 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Вере Михеевой @veramikheeva_12.

Группы 2 и 4 посыпают решения Банникову М.И. mbannikov@hse.ru.

- 1) У некоторого идеального газа теплоёмкость при постоянном объёме не зависит от температуры. Найти в координатах (V, T) уравнение процесса, при котором молярная теплоёмкость газа C зависит от температуры T по закону $C = \alpha T^2$, где $\alpha = \text{const}$. Показатель адиабаты газа известен и равен γ .
- 2) Смесь аргона и метана в молярном соотношении 1:1 и общей массой $m = 1$ кг, подвергается процессу, при котором давление меняется пропорционально объёму. Найти теплоёмкость смеси в таком процессе.
- 3) Вычислить КПД цикла тепловой машины, рабочим телом в которой является одноатомный идеальный газ. Цикл в координатах $p(V)$ показан на рисунке. Нижний участок — изобара давлением $0.5P$:



- 4) Теплоемкость диэлектрика при постоянном объёме C_V при достаточно низких температурах, о которых идет речь в задаче, равна αT^3 , где α — постоянная, не зависящая от температуры. Какую минимальную работу нужно затратить, чтобы охладить тело от температуры T_1 , до температуры T_2 , если все тепло будет передано среде с температурой T_1 ? Считать, что объём диэлектрика в процессе остаётся постоянным.

- 5) Принцип динамического отопления заключается в следующем. Тепловая машина работает в обратном режиме (то есть как холодильная установка), отбирая теплоту у окружающей среды и передавая теплоту обогреваемому помещению. Такой способ позволяет обогревать помещение гораздо эффективнее, чем непосредственный обогрев при помощи обогревателя.

Температура на улице составляет 0°C , температура в доме равна 20°C . Если все нагревательные приборы выключены, то дом начинает охлаждаться со скоростью 1 градус в час. Если в доме включен нагреватель мощностью 1 кВт, то температура остаётся неизменной. Как быстро будет меняться температура в доме, если включена установка динамического обогрева, работающая по обратному циклу Карно между улицей и домом и потребляющая 500 Вт? Отвод тепла из дома в окружающую среду считать пропорциональным разности температур. Теплоёмкость дома можно считать постоянной.

8. Лекция 8. Термодинамические соотношения.

8.1. Свойства состояния равновесия

Ранее мы уже вводили определение

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}_V.$$

Второе начало термодинамики, говорит нам о том, что энтропия замкнутой системы не убывает. В частности, если взять два резервуара, один с температурой T_1 , другой с температурой T_2 , зафиксировать объемы и полную энергию системы, тогда:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta E}{T_1}, \Delta S_2 = -\frac{\Delta E}{T_2}$$

И из условия неубывания энтропии, следует, что если $\Delta E > 0$, то $T_2 > T_1$, или иными словами, тепло переходит от горячего к холодному. В состоянии равновесия температуры должны выровняться и энтропия больше не сможет возрастать, став максимальной.

Продолжим подобные рассуждения, записав первое начало термодинамики и выразив из него давление:

$$TdS = dE + pdV$$

$$p/T = \frac{\partial S}{\partial V}_E$$

Теперь пусть две подсистемы сохраняются при постоянной энергии и равной температуре (в состоянии с максимальной энтропией температуры равны, как мы показали выше), но им можно совершать друг над другом работу. Тогда получается, что тело с меньшим давлением сжимается, а с большим - расширяется, при этом энтропия растет на величину $(p_1 - p_2)\Delta V/T$. В равновесии давления станут равны, энтропия - максимальна и работа одного тела над другим прекратится.

Аналогично, если позводить двум системам при одинаковых давлениях и температуре обмениваться частицами, то можно показать что и химические потенциалы потенциалы в равновесии станут равны.

Таким образом в равновесии по системе выравниваются интенсивные величины p , T , μ .

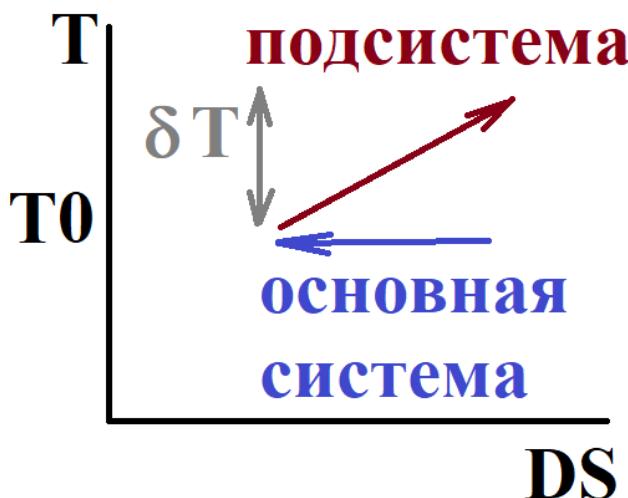
Вопрос: Любые ли интенсивные величины выравниваются при приходе системы в равновесие?

Ответ: Нет не любые. Например концентрация частиц или энтропия на частицу не выравниваются. Скажем, вода в жидком состоянии может быть в равновесии со своим паром. У них, очевидно, будут разные энтропии на частицу.

Значит, выравниваются только те интенсивные величины, которые могут быть определены через производные энтропии. Это видно из структуры доказательств, которые мы использовали.

8.2. Термодинамические неравенства

Единственным математическим фактом, который может быть комбинирован в термодинамические неравенства является то, что энтропия имеет максимум, а не минимум. Система сама “выберет” такое состояние. Представим, что в системе, равновесные значения температуры и давления в которой T_0 и p_0 , соответственно, некоторая маленькая подсистема отклонилась от равновесных значений энергии, объема и энтропии на малые величины δE , δV и δS , соответственно. На сколько при этом изменится полная энтропия системы? Очевидно, что для всей остальной системы объем изменился на $-\delta V$, энергия - на $-\delta E$, а вот изменение энтропии будет другим, в меру того, что взятая подсистема была малой и слегка изменила свои давления и температуру.



Рассмотрим для простоты процесс в котором объем не менялся, показанный на рисунке. Изменение энтропии среды (большой системы) можно считать равным $-\delta E/T_0$, а изменение энтропии подсистемы в этом малом процессе $\delta E/(T_0 + \delta T/2)$. Итого имеем для полного изменения энтропии:

$$\Delta S = -0.5\delta E\delta T/T_0^2$$

,

Изменение полной энтропии при отклонении от положения равновесия должно быть отрицательно (в равновесии максимум). Поскольку процесс изохорический, и малую систему можно считать термализованной, $\delta E = C_V\delta T$, то имеем

$$C_V\delta T^2/T_0^2 > 0,$$

Следовательно, $C_V > 0$.

По аналогии, если рассмотреть процесс при постоянной температуре, но считать что у подсистемы немного изменилось давление, то получим из условия возрастания энтропии $\partial p / \partial V_T < 0$ (**доказать самим**).

8.3. Соотношения Максвелла.

Вспомним набор термодинамических потенциалов, с которым мы познакомились на прошлой лекции

- $dE = TdS - pdV$ E - внутренняя энергия
- $dF = -SdT - pdV$ $F = U - TS$ - свободная энергия
- $dI = TdS + Vdp$ $I = E + pV$ - энталпия
- $dG = -SdT + Vdp$ $G = E - TS + pV$ - потенциал Гиббса

Поскольку данные функции являются функциями состояния, они позволяют записать уравнение состояния в виде, например: $E = E(S, V)$ или $F = F(T, V)$. В случае с привычным идеальным газом - под уравнением состояния принято считать уравнение $pV = \nu RT$, которое также представляет собой соотношение между функциями состояния. Отметим, что данное уравнение состояния однако не достаточно для полного термодинамического описания системы, поскольку оно будет одинаковым для одноатомного, двухатомного и трехатомного газов, обладающих разными термодинамическими свойствами. А вот уравнение $F = 3/2\nu RT - \nu RT(\ln(V) + 3/2\ln(T))$ уже достаточно для описания всех термодинамических свойств. В частности, из данного уравнения можно получить $pV = \nu RT$ как следствие.

Рассмотрим методологический аппарат равновесной термодинамики, позволяющий получать соотношения между функциями состояния системы, в частности вывести вышеупомянутое уравнение Менделеева-Клапейрона из записи свободной энергии.

Существует довольно большой класс термодинамических соотношений, который можно получить из записи дифференциалов термодинамических потенциалов практически “бесплатно”, используя определения и свойства частных производных. Например, температура:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}_V = \frac{\partial I}{\partial S}_p$$

И, по аналогии, остальные три величины из набора (T, S, V, p) :

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T}_V = -\frac{\partial G}{\partial T}_p \\ p &= -\frac{\partial E}{\partial V}_S = -\frac{\partial F}{\partial V}_T \\ V &= \frac{\partial I}{\partial p}_S = \frac{\partial G}{\partial p}_T \end{aligned}$$

Обычно в данном месте у впервые изучающих курс термодинамики возникает недоумение: как добавление нескольких новых величин, являющихся линейными комбинациями ранее “работавших” может помочь получить что-то новое?

И тут возникает следующий важный шаг, заключающийся в том, что для вычисления скрещенных вторых производных, например $\partial^2 E / \partial S \partial V$ не важен порядок дифференцирования, то

есть сначала можно дифференцировать по S , затем по V , а можно наоборот. Взяв скрещенную производную, получаем:

$$\frac{\partial T}{\partial V}_S = -\frac{\partial p}{\partial S}_V.$$

Далее по аналогии с остальными потенциалами:

$$\frac{\partial S}{\partial V}_T = \frac{\partial p}{\partial T}_V,$$

$$\frac{\partial T}{\partial p}_S = \frac{\partial V}{\partial S}_p,$$

$$-\frac{\partial S}{\partial p}_T = \frac{\partial V}{\partial T}_p,$$

Записанные соотношения называются соотношениями Максвелла. Количество соотношений Максвелла увеличится, если добавить еще пару сопряженных переменных (μ, N) в термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла очень полезны, поскольку содержат уже не абстрактные потенциалы, а вполне измеряемые величины.

8.4. Другие термодинамические тождества

Если уравнение состояния в некоторых переменных удается записать в виде $f(x, y, z) = 0$, то существует известное соотношение на производные:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Если какая-то производная рассматривается, например, при фиксированной температуре, то это означает, что энтропия не фиксирована, а меняется в процессе, соответственно, можно расписать изменение величины:

$$\frac{\partial V}{\partial p}_T = \frac{\partial V}{\partial S}_T \frac{\partial S}{\partial p}_T$$

Выразить данные производные можно при помощи соотношений Максвелла, в итоге после подстановки получим:

$$\frac{\partial V}{\partial p}_T = -\frac{\partial T}{\partial p}_S \frac{\partial V}{\partial T}_p$$

Часть термодинамических тождеств удобно получать, рассмотрев малый цикл Карно. Например:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{A}{Q} = \frac{\Delta T}{T} \\ A &= \Delta p \Delta V = \Delta V \cdot \frac{\partial p}{\partial T}_S \cdot dT \\ Q &= \frac{\partial E}{\partial V}_T \cdot dV + p dV \\ \eta &= \frac{dT}{T} = \frac{dV \cdot dT \cdot \frac{\partial p}{\partial T}_S}{dV \cdot (p + \frac{\partial E}{\partial V}_T)}. \end{aligned}$$

В результате сокращения дифференциалов получается соотношение

$$p + \frac{\partial E}{\partial V}_T = T \frac{\partial p}{\partial T}_S.$$

Процесс получения термодинамических соотношений состоит в комбинировании определений, соотношений Максвелла и указанных выше приемов. Запоминать сами термодинамические соотношения нет смысла. Ниже будет пара примеров.

8.5. Разность теплоемкостей $C_p - C_V$

Рассмотрим применение термодинамических потенциалов для часто рассматриваемого в термодинамике вопроса о разности теплоемкостей при заданном давлении и заданном объеме. В идеальном газе, как нетрудно показать, их разница равна R на один моль газа. Рассмотрим теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}_V$$

и при постоянном давлении:

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T}_p.$$

Определение дифференциала энтропии гласит:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}_V dT + \frac{\partial S}{\partial V}_T dV$$

Тогда:

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T}_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}_V + \frac{\partial S}{\partial V}_T \frac{\partial V}{\partial T}_p \right).$$

Используем соотношение Максвелла:

$$C_p - C_V = T \frac{\partial S}{\partial V}_T \frac{\partial V}{\partial T}_p = T \frac{\partial P}{\partial T}_V \frac{\partial V}{\partial T}_p$$

Данное соотношение носит общий характер и применимо не только для идеального газа, но и вообще для любого тела.

8.6. Процесс Джоуля-Томпсона

Процессом Джоуля-Томпсона называется расширение газа при движении через пористую перегородку. Пористая перегородка необходима, чтобы избежать разгона газа разностью давлений, то есть совершаемая над газом работа не расходуется на изменение его кинетической энергии.

Направленного движения у нас нет. Пусть с разных концов перегородки разные давления, а сама она теплоизолирована. Все давление падает на перегородке. Если процесс установился и обмена тепла с внешней средой не происходит, то можно записать первое начало термодинамики для порции газа.

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

Таким образом, процесс происходит при сохранении энталпии.

Рассмотрим идеальный газ:

$$E = \frac{3pV}{2}$$

$$I = U + pV = \frac{5pV}{2} \propto T = const$$

Для идеального газа в данном процессе не произойдет изменения температуры, хотя поменяется объем и давление. Для того, чтобы что-то произошло, необходимо использовать неидеальный газ.

Как пример использования метода термодинамических потенциалов, получим формулу для теплового эффекта в дифференциальном процессе Джоуля-Томпсона. То есть пусть перепад давлений - малая величина Δp (по сравнению с давлением), тогда каков будет перепад температур ΔT при условии постоянной энталпии, то есть $\partial T / \partial p_I$?

Распишем дифференциал энталпии:

$$dI = T \left(\frac{\partial S}{\partial T_p} dT + \frac{\partial S}{\partial p_T} dp \right) + V dp$$

Для нахождения $\partial T / \partial p_I$ мы должны положить $dI = 0$ и прямо выразить dT / dp :

$$\frac{\partial T}{\partial S_I} = - \frac{T \partial S / \partial p_T + V}{T \partial S / \partial T_p}$$

В знаменателе стоит теплоемкость C_p , в то время как в числителе находится производная энтропии по давлению, не являющаяся экспериментально измеримой величиной, но зато по соотношению Максвелла равной $-\frac{\partial V}{\partial T_p}$.

Таким образом, для дифференциального эффекта Джоуля-Томпсона имеем ответ:

$$\Delta T = \Delta p \frac{-T \frac{\partial V}{\partial T_p} + V}{C_p}$$

Здесь учтено что давление в конечной точке по определению ниже, чем в начальной, а температура измеряется в конечной точке.

Нетрудно проверить, что для идеального газа эффект нулевой.

Для практических целей (например сжижения гелия, при котором свойства газа меняются сильно внутри процесса) важен интегральный эффект

$$\Delta T = \int \frac{-T \frac{\partial V}{\partial T_p} + V}{C_p} dp$$

К данному эффекту мы ещё вернемся в дальнейшем при рассмотрении газа Ван-дер-Ваальса.

8.7. Задачи для решения на семинаре

- 1) Доказать соотношение: $\frac{\partial C_V}{\partial V}_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$
- 2) Теплоемкость является производной величины размерности энергии по температуре. Взяв частные производные от всех термодинамических потенциалов по температуре при фиксированной переменной из пары (p, V) обсудить разницу между полученными результатами.
- 3) Показать, что в процессе Джоуля-Томпсона энтропия увеличивается.

- 4) Показать, что $(\partial p / \partial V)_T < 0$
- 5) 1.102 Овчинкин Политропа моля водорода (не идеальный газ) с теплоемкостью C задается уравнением

$$VT^{-1.1-C/R} e^{\beta T/R} = B,$$

где β и B - константы, R - газовая постоянная. Сам водород в области действия политропы подчиняется уравнению состояния идеального газа. Найти значение C и зависимость $C_V(T)$, если процесс проходит через точку $V_0 = 1.7 \text{ м}^3/\text{моль}$, $T_0 = 40 \text{ К}$. $B = 7.87 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

8.8. Задачи на дом

Решения необходимо отправить до 23:59 вторника 15.11.22

Группа 1 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграмм Таисии Каменской @takamenskaya.

Группа 3 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграмм Вере Михеевой @veramikheeva_12.

Группы 2 и 4 посыпают решения Банникову М.И. mbannikov@hse.ru.

- 1) Доказать соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2.$$

- 2) Выразить разность удельных (на единицу массы) теплоёмкостей $c_P - c_V$ физически однородного и изотропного вещества через температурный коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, изотермический модуль всестороннего сжатия $K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ и плотность вещества ρ .

- 3) Свободная энергия N частиц электронного газа при не очень высоких температурах может быть написана в виде

$$F = \frac{3}{5} N \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F},$$

где

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3},$$

\hbar — постоянная Планка, m — масса электрона, V — полный объём, занимаемый газом. Вычислить для электронного газа энергию, энтропию, давление и теплоёмкости C_p и C_V . Найти пределы этих величин при $T \rightarrow 0$.

- 4) Определить изменение внутренней энергии одного моля реального газа, подчиняющегося уравнению

$$p = \frac{RT(V+b)}{V^2} \exp \left(-\frac{a}{RTV} \right)$$

при изотермическом расширении с температурой T от объёма V_1 до объёма V_2 . Константы a и b известны.

5) Уравнение состояния железного стержня круглого сечения имеет вид

$$f = E\sigma \left(\frac{L}{L_0} (1 - \alpha T) - 1 \right),$$

где f — растягивающая сила, $E = 2 \cdot 10^{11}$ Па — модуль Юнга, $\sigma = \pi r^2$ — площадь попечерного сечения стержня, $r = 1$ см — его радиус, L — его длина, $L_0 = 1$ м — его начальная длина, $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ — коэффициент линейного температурного расширения, T — температура. Состояние стержня изменяется в замкнутом цикле, состоящем из трёх обратимых процессов:

1-2 изотермического растяжения при $T_1 = 300$ К от L_0 до $L_1 = 1,01 L_0$

2-3 охлаждения при $L = L_1 = \text{const}$;

3-1 адиабатического сокращения длины стержня до L_0 .

Изобразить цикл в координатах (T, S). Вычислить количество тепла, поглощённого и отданного стержнем при деформации. Теплоёмкость всего стержня $C = 1100$ Дж/К и не зависит от температуры и деформации.

9. Лекция 9. Фазовые переходы первого рода и газ Ван-дер Ваальса.

9.1. Потенциал Гиббса и уравнение Клайперона-Клаузиуса

Среди четырех термодинамических потенциалов выделяется потенциал Гиббса, переменные которого — (T, p) интенсивные. Он очень удобен для фазовых переходов. Наш повседневный опыт говорит, что, например, система жидкость-пар приходит в равновесие (то есть состояние с выравненными температурами и давлениями). Давление в этом случае является давлением насыщенного пара. Другой температуре будет соответствовать другое давление, то есть имеется кривая равновесия жидкость-газ как раз в координатах (T, p), как схематически показано на рисунке. Газ соответствует малым давлениям и высоким температурам, а жидкость — высоким давлениям и малым температурам.

Рассмотрим потенциал Гиббса $G = E - TS + pV$ пересчёте на одну частицу у газа и у жидкости на этой кривой. Давление и температура постоянны. При постоянном давлении в замкнутой системе сохраняется энталпия $E + pV$. Если бы потенциал Гиббса был неравным, скажем, у жидкости меньше ($E_1 - TS_1 + pV_1 < E_2 - TS_2 + pV_2$), то можно было бы при той же энталпии и постоянной температуре выиграть энтропию, переведя все в жидкость ($T(S_1 - S_2) > 0$). Мы знаем, что в случае равновесия перехода не происходит, поэтому потенциалы Гиббса двух фаз равны. Это значит, что при движении вдоль кривой равновесия $p(T)$ выполняется:

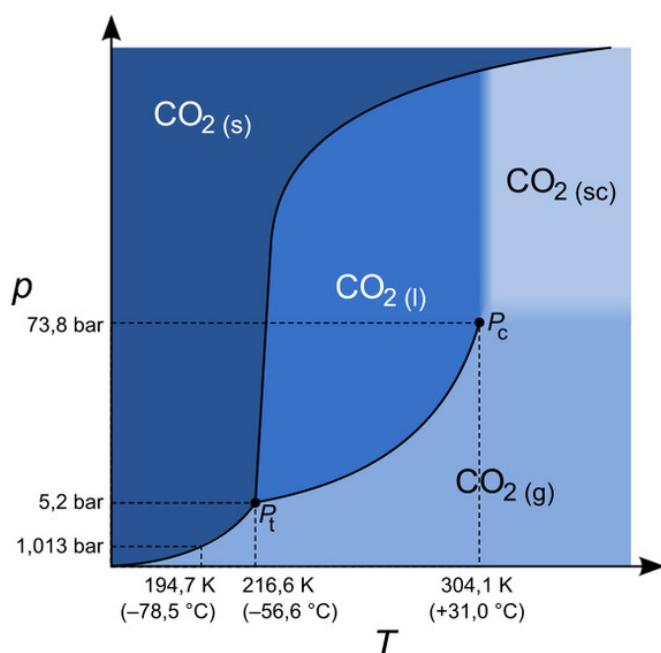
$$\begin{aligned} -S_1 dT + V_1 dp &= -S_2 dT + V_2 dp \\ (S_1 - S_2) dT &= (V_1 - V_2) dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}. \end{aligned}$$

Уравнение Клайперона-Клаузиуса

9.2. Фазовая диаграмма

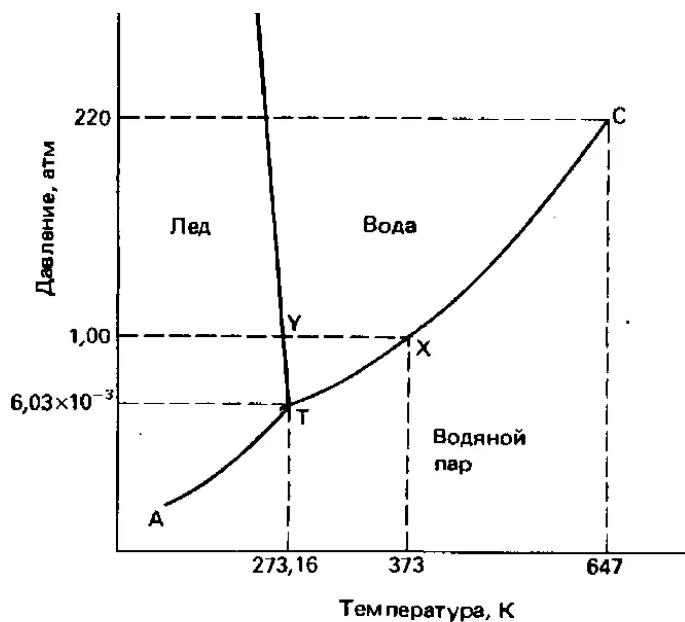
Фазовая диаграмма всегда рисуется в интенсивных переменных, например, часто это делают в (T, p) координатах. Когда речь идет об уравнении Клайперона-Клаузиуса, переходы называются первого рода, поскольку имеется теплота перехода, равная $T(S_1 - S_2)$. Помимо жидкого

и газообразного состояния при малых температурах, для большинства веществ (кроме гелия) неизбежно возникает твердое состояние. Переход твердого в жидкое состояние также является переходом первого рода, и к нему тоже применимо уравнение Клапейрона-Клаузиуса. У всех веществ (опять же кроме гелия) есть минимальная температура, при которой ещё возможно жидкое состояние. Ниже этой температуры кривой жидкость - газ нет. Значит есть кривая твердое тело - газ, идущая от абсолютного нуля температур. Точка, в которой неизбежно смыкаются кривые жидкость-газ, жидкость-твердое тело и твердое тело - газ, называется тройной. Теперь рассмотрим, что произойдёт при нагреве вдоль кривой равновесия жидкость-газ. Рано или поздно мы придём к точке, которую называют критической. Давление становится очень большим, молекулы очень часто в газе бьются друг о друга и у нас газ становится неотличим от жидкости. В критической точке разность плотностей и разность энтропий жидкости и газа становится равной нулю. Фазовая граница исчезает. Рассмотрим несколько типовых фазовых диаграмм. Фазовая диаграмма CO_2 - углекислого газа (приведена ниже). Её можно считать типичной.



Как видно, при атмосферном давлении жидкой фазы у CO_2 нет. Есть только твердая, т.н. сухой лед, который часто используется в хозяйстве (разгон облаков, хранение мороженого и т.д.). Фазовая диаграмма H_2O - воды (приведена ниже). Кроме чисел, у этой диаграммы есть важное качественное отличие от фазовой диаграммы CO_2 : отрицательный наклон кривой жидкость-твердое тело. Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, такой наклон может быть, когда две величины: теплота перехода ($(T(S_1 - S_2))$) и разность удельных объемов ($V_1 - V_2$) имеют разные знаки. Обычно знаки одинаковы: теплота перехода положительна, а удельный объем твердой фазы меньше удельного объема жидкости. У воды существенно наоборот: лед менее плотный, чем вода. Это обстоятельство играет важнейшую роль для жизни на Земле, ведь если лёд тонул, холод бы шёл ко дну, и Земля быстро бы замёрзла. А так он плавает на поверхности, отражает солнечный свет от вечно холодных полюсов, а подо льдом положительная температура, плавают рыбы и водоросли.

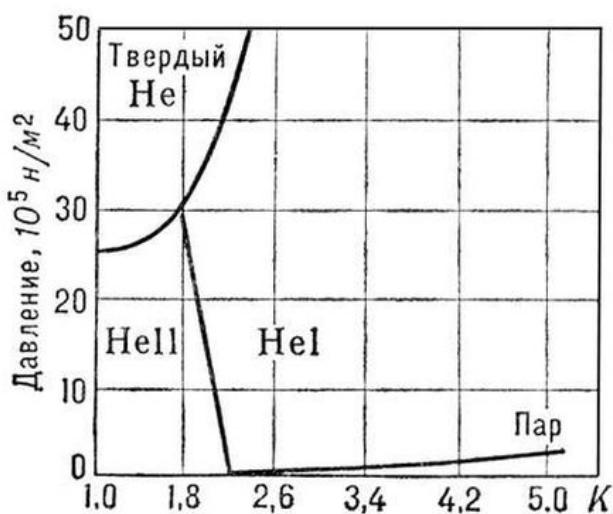
Тройная точка чистой воды имеет важное практическое значение. Поскольку данная температура является однозначно определяемой, а чистая вода - легко доступной, данная точка может быть использована как эталон температуры 273,16 K. Самому введению температурной шкалы Цельсия, тоже очевидно, мы обязаны воде. Шкала Цельсия является менее точной, поскольку



опирается на температуры плавления и кипения при атмосферном давлении, значит, для воспроизведения шкалы необходимы ещё калиброванные манометры, стабилизирующие давление. Критическая точка воды она составляет около 218 атмосфер и 374 градуса Цельсия.

Бывают нелетучие вещества, у которых при достаточно низких температурах нет газовой фазы, например большинство металлов, соответственно нет и тройной точки. Из таких материалов можно делать вакуумные камеры и космические корабли и не бояться, что они испарятся.

У гелия-4, хотя есть все три фазы, тройной точки нет, критическая точка у него, безусловно, есть (см. диаграмму).



Особенностью гелия-4 является то, что при достаточно низких давлениях (меньше 25 атмосфер) у него нет жидкого состояния. Более того, в жидком гелии -4 присутствует фазовый переход второго рода в сверхтекучее состояние. Экспериментально сверхтекучесть была доказана П.Л. Капицей, а теоретически объяснена Л.Д. Ландау, за что оба были удостоены Нобелевских премий. Теплоты плавления и парообразования положительны, плотность твердого гелия 4 больше плотности жидкого, соответственно все наклоны линий сосуществования фаз

положительны.

Благодаря тому, что гелий-4 остается жидким до нулевой температуры, он используется для получения низких температур. Жидкий гелий-4 можно переливать из сосуда в сосуд по трубкам с двойными стенками, соответственно он является перемещаемым источником глубокого холода.

Рассмотрим уравнение кривой жидкость-газ для гелия, если считать газ идеальным (это всегда можно сделать при достаточно низких температурах, когда давления малы):

$$p = nkT$$

$$V = \frac{1}{n} = \frac{kT}{p} \quad V_{liquid} = const = \frac{m}{\rho_{liquid}}$$

Если объём на одну молекулу газа много больше объёма на одну молекулу жидкости:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{T(kT)}, \quad q - \text{теплота плавления}$$

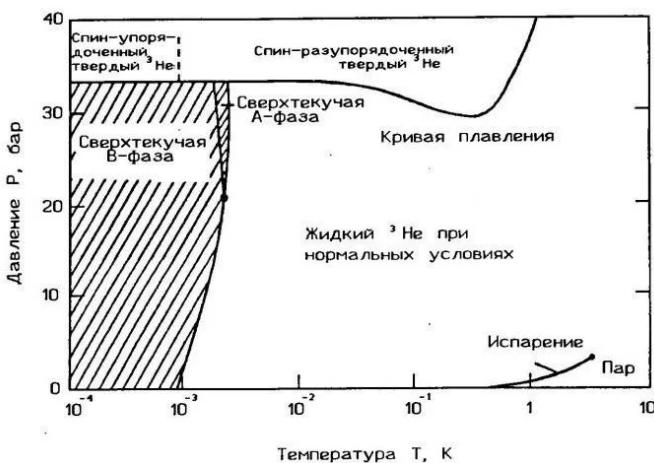
$$\frac{dp}{p} = \frac{q}{k} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{q}{k}\left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0}\right)$$

$$p = p_0 e^{-\frac{q}{kT}}.$$

Важно, что данная функция обязательно выходит из нуля.

У гелия есть еще изотоп гелий-3. Из-за отсутствия одного нейтрона, атомы гелия-3 являются не бозонами, а фермионами, и в низкотемпературных свойствах возникает очень большая разница. Во-первых у гелия - 3 нет сверхтекучей фазы (фермионы не конденсируются). Существуют сверхтекучие фазы при низких температурах порядка 1 мК, но это гораздо более тонкая физика (типа сверхпроводимости), также отмеченная Нобелевской премией в 1997 году. Во-вторых кривая твёрдое тело-жидкость имеет участок с отрицательным наклоном несмотря на то, что плотность твердого гелия - 3 больше плотности жидкости.



9.3. Газ Ван дер Ваальса

Без взаимодействия между атомами (молекулами) невозможно получить фазовый переход. Простейшей моделью включения взаимодействия между молекулами газа, позволяющей получить фазовый переход, критическую точку и ненулевой эффект Джоуля-Томпсона является модель газа Ван дер Ваальса (ВdВ).

Чтобы записать изотерму ВdВ, необходимо поправить изотерму идеального газа:

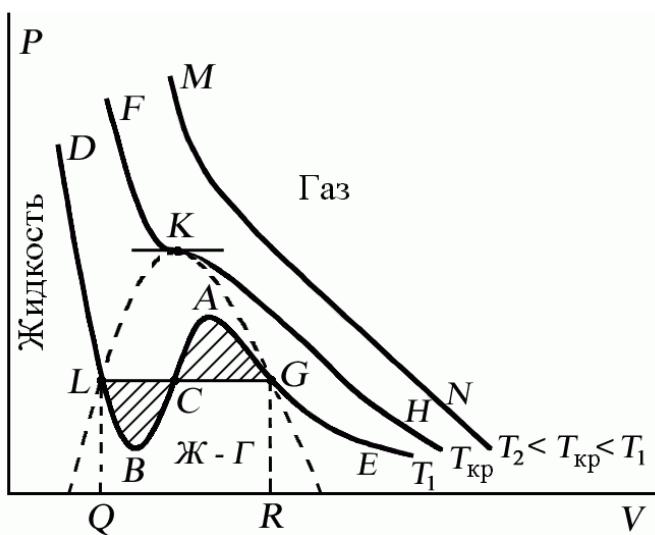
$$pV = RT$$

Введём поправку на взаимодействие и минимальный объём, занимаемый молекулой. Объём самих молекул должен просто быть вычтён из полного объема V , который разрешено занимать молекулам идеального газа. Взаимодействие с молекулами газа отличается от взаимодействия со стенкой (давления). Поскольку само давление пропорционально концентрации, то добавка к нему следующего порядка должна быть пропорциональна квадрату концентрации:

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

$$\frac{pV^3 - pV^2b + aV - ab - RTV^2}{V^2} = 0$$

Перед нами усложнённое уравнение состояния. Относительно V при заданных температуре и давлении мы имеем кубическое уравнение, которое может иметь 1, 2 или 3 решения. Рассмотрим семейство изотерм газа Ван-дер Ваальса (см. рисунок)



Рассмотрим свойства данных изотерм. Начнем с предельных случаев. В пределе большой температуры давление тоже является большим:

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

Тот же самый ответ получим когда V стремится к b , опять же из-за большого давления. Если $V \gg b$, то поведение можно считать газовым, а если V близко к b - практически неожидаемой жидкостью. При больших температурах переход между газом и жидкостью происходит непрерывно, как и должно быть в сверхкритической области.

9.4. Критическая точка

Если рассмотреть низкую температуру, то одному значению давления будет соответствовать соответствовать 2 или 3 решения решений, из-за чего, изотерма приобретет "буторок". При определенном значении температуры горб и яма на $p(V)$ сомкнутся в точку. Первая и вторая производные в такой точке будут 0.

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

Данная точка и будет критической. Разложим вблизи критической точки (V_K, p_K) зависимость $p(V)$ (выразив давление из первоначального уравнения):

$$p = RT/(V - b) - a/V^2$$

$$(\partial p / \partial V)_T = -RT/(V_K - b)^2 + 2a/V_K^3 = 0$$

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 2RT/(V_K - b)^3 - 6a/V_K^4 = 0$$

Перенесем слагаемые и поделим третье уравнение на второе:

$$2/(V_K - b) = 3/V_K$$

$$V_K = 3b$$

Соответственно, подставляя в уравнение состояния получим $p_K = \frac{a}{27b^3}$, $RT_K = \frac{8a}{27b}$.

9.5. Участок фазового расслоения

Рассмотрим изотерму, на которой есть участок немонотонной зависимости p_V . На одном из её участков (на рисунке это участок ВА):

$$\frac{dp}{dV} > 0$$

А такого быть не может, ведь как мы рассмотрели в предыдущей главе, это бы соответствовало не максимуму, а минимуму энтропии. Значит данное состояние на границе жидкости и газа будет абсолютно неустойчивым.

Уравнение Ван-дер Ваальса описывает однородную систему. С другой стороны мы знаем, что в равновесии система может разиться на жидкость и газ, находящиеся при одинаковом давлении (точки L - liquid и G - газ, соответственно) и температуре (данные точки итак принадлежат одной изотерме).

Как определить то давление, при которой данной температуре будет соответствовать равновесие фаз? Предположим, что мы изотермически (то есть обратимым образом) переводим систему из жидкости в газ (из точки L в точку G). Для этого мы должны изменить внутреннюю энергию на некоторую величину, являющуюся функцией только начального и конечного состояния системы, а также совершив работу.

Процесс можно совершить двумя способами:

- Пройти вдоль кривой LBAG (забудем, что участок АВ неустойчив, т.к. это не имеет значения с точки зрения вычисления работы);
- Испарять жидкость малыми порциями при заданном давлении, при этом, газ, расширяясь, совершил работу, равную площади приямоугольника QLGR.

Поскольку процесс обратим, оба количества подведенной теплоты должны быть равны, а значит и работы одинаковы. Геометрически это означает равенство заштрихованных площадей на рисунке.

Состояния на запрещённых участках имеют LB и AG называются перегретая жидкость и переохлаждённый газ, соответственно. Это - метастабильные состояния, в которых система имеет локальный минимум свободной энергии жидкости у системы лишь локальный минимум. Она хочет попасть в состояние с абсолютным минимумом, но для того, чтобы ей туда попасть, ей нужно преодолеть порог, подобно тому, как шарику, скатывавшемуся с горы, но попавшему в ямку.

Перегретая жидкость активно испаряется с поверхности и является неустойчивой относительно образования пузырьков. Пузырьки же не могут образоваться из ниоткуда, т.к. являются слишком большими объектами для обычных флюктуаций. Если же бросить в такую жидкость, песчинку, на ней образуется пузырь, в который начнется испарение. Далее пузырь оторвется от песчинки, а на ней тут же начнет расти новый. От пузырей будут отлетать маленькие пузырики, и жидкость может вскипеть взрывным образом. Аналогичным образом переохлажденный газ неустойчив относительно образования тумана. Переохлажденный газ и перегретая жидкость используются в детекторах частиц (камера Вильсона и пузырьковая камера), где на треке частицы появляются множественные центры зародышеобразования.

9.6. Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса

Как стало понятно из предыдущей лекции, одного уравнения изотермы недостаточно, чтобы исчерпывающе получить термодинамику системы.

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV \\ T &= \text{const} \\ dE &= T \frac{\partial S}{\partial V}_T \cdot dV - pdV \end{aligned}$$

Пользуясь соотношением Maxwell'a $\partial S / \partial V_T = \partial p / \partial T_V$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial V}_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \\ E &= f(T) + \int \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV \end{aligned}$$

Дифференцируя уравнение газа Ван дер Ваальса при постоянном давлении и подставляя:

$$E = f(T) - \frac{a}{V}$$

Поскольку f не зависит от давления, правильный ответ должен получаться и в пределе очень разреженного газа, когда его теплоёмкость очевидно совпадет с теплоёмкостью идеального газа. Получаем в случае одноатомного газа:

$$f(T) = 3/2RT$$

9.7. Процесс Джоуля-Томпсона газа Ван дер Ваальса

Модель газа Ван-дер Ваальса оказывается неплохо применимой для описания процесса Джоуля-томпсона реальных газов. Возьмем выражение для данного эффекта:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{-T \partial V / \partial T_p + V}{C_p}.$$

Необходимо перейти к переменным (T, p) . Проблема в том, что из изотермы Ван-дер Ваальса очень неудобно получать дифференциал объема. Зато просто получить частные производные давления по объему и температуре. Воспользуемся тем, что

$$\frac{\partial V}{\partial T_p} = -\frac{\partial p}{\partial T_V} / \frac{\partial p}{\partial V_T}$$

Из изотермы Ван-дер Ваальса

$$\frac{\partial p}{\partial T_V} = \frac{R}{V - b};$$

$$\frac{\partial p}{\partial V_T} = -\frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3};$$

Итого имеем:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{bRT/(V - b)^2 - 2a/V^2}{C_p(\partial p/\partial V)_T}$$

Знак знаменателя полностью понятен, так как производная давления по объему всегда отрицательна, а C_p - положительна. Чтобы понять знак числителя, полезно рассмотреть первое приближение, в котором зануляются все члены, нелинейные по a и b .

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{2a/RT - b}{C_p}$$

Если $2a/RT > b$ (низкие температуры), то газ охлаждается. Если $2a/RT < b$ (высокие температуры), то газ нагревается. Чем ниже температура, тем более эффективен процесс Джоуля-Томпсона для охлаждения газов, что конечно же используется в охладителях газов. Существует температура инверсии $T_i \approx 2a/Rb$, при которой эффект меняет знак. Для многих газов температура инверсии, температура и давление в критической точке разумно согласуются между собой (описываются одними и теми же параметрами a и b).

9.8. Задачи для решения на семинаре

- 1) Смесь воды и льда в тройной точке адиабатически сжимают. Оценить изменение температуры.
- 2) Эффект Померанчука состоит в том, что энтропия жидкой фазы гелия-3 равна СТ, в то время как энтропия твердой фазы равна $N\ln(2)$ (не зависит от температуры в актуальном интервале температур), что приводит к отрицательной производной dP/dT при низких температурах. Вывести зависимость $P(T)$ для кривой равновесия жидкость-твердое тело, считая плотности жидкой и твердой фазы постоянными (и равными 0.082 и 0.1 г/см³, соответственно) оценить константу C , зная что минимальное давление реализуется в Не3 при температуре 0.3 К.
- 3) Используя выражение для внутренней энергии моля газа Ван-дер Ваальса, полученное на лекции $E = 3/2RT - a/V$ найти энтропию газа Ван-дер Ваальса.
- 4) Из постоянства энталпии показать в пределе высоких температур, что газ в процессе Джоуля-Томпсона всегда нагревается.
- 5) 2 моля газа Ван дер Ваальса занимают объем $2V$ при температуре $T \gg T_c$, $p \ll p_c$, постоянные a и b известны. Газ адиабатически сжимается до объема V . Как изменится его температура?
- 6) Определить температуру инверсии в дифференциальном эффекте Джоуля-Томпсона для газа, описываемого уравнением состояния $P(V - b) = RT \exp(-a/[RTV])$

9.9. Задачи на дом

Решения необходимо отправить до 23:59 воскресенья 20.11.22

Группа 1 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Таисии Каменской @takamenskaya.

Группа 3 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Вере Михеевой @veramikheeva_12.

Группы 2 и 4 посыпают решения Банникову М.И. mbannikov@hse.ru.

- 1) При работе чистой комнаты необходимо стабилизировать температуру и влажность, при этом воздух, забираемый с улицы охлаждается до 13°C, насыщается водяными парами, а потом нагревается до 20 °C. Какая влажность воздуха будет в чистой комнате? Водяной пар считать идеальным газом, теплоту парообразования взять из таблицы.
- 2) а) Вблизи критической точки удельная теплота парообразования стремится к нулю со стороны фазового расслоения жидкость-газ. Как зависит удельная теплота парообразования от $(T - T_c)$ для моля одноатомного газа Ван дер Ваальса? б) как меняется разность удельных молярных объемов жидкой и газообразной фаз газа Ван дер Ваальса, в зависимости от $(T - T_c)$ по мере приближения к критической точке? в) Используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса и результаты а) и б) найти производную зависимости давления насыщенных паров по температуре вблизи критической точки газа Ван-дер Ваальса.

Указание: удобно перейти к безразмерным температуре $\tau = T/T_c$, объёму $\varphi = V/V_c$ и давлению $\pi = P/P_c$, где T_c , V_c и P_c – критические температура, объём и давление соответственно.

- 3) Ампулу с воздухом при атмосферном давлении и водой запаивают при 0 °C (давлением паров воды при данной температуре можно пренебречь). Объем ампулы много больше объема воды, но много меньше объема пара, который бы заняла испарившаяся вода при 100 °C и атмосферном давлении. Ампулу начинают нагревать. Она взрывается при давлении внутри, равном 3 атм. При какой температуре это произойдет?
- 4) В 1 л воды (перегретой жидкости) при атмосферном давлении и температуре 101 °C бросили щепотку песка, так что часть воды выкипела и температура стала равна 100 °C. Какая доля воды выкипела? Теплота испарения воды 2260 кДж/кг. Теплоемкость воды 4.2 кДж/(кг K).
- 5) Можно смоделировать воду газом ван-дер Ваальса с параметрами $a=0.556 \text{ Па}\cdot\text{м}^6/\text{моль}^2$, $b=3.06 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$. На основании этих данных определить, до какой максимальной температуры жидкую воду можно перегреть при атмосферном давлении.

10. Лекция 10. Поверхностные явления. Термическое расширение.

10.1. Термодинамика поверхностного натяжения

Экспериментальным фактом является то, что жидкость стремится принять форму шара, если не взаимодействует с другими телами. Шар - фигура обладающая наименьшей площадью. Это

обстоятельство означает, что свободная энергия жидкости, которая должна быть минимальна, пропорциональна площади A (от слова AREA, чтобы не путать с энтропией S):

$$F = F_0(V, T) + \sigma(T)A$$

Обратим внимание, что речь именно о свободной энергии, так как экспериментально реализуются условия постоянной температуры. Для дифференциала свободной энергии можно написать:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA.$$

Таким образом, член σdA аналогичен элементу работы. A - экстенсивная переменная, σ - интенсивная. Величина σ является аналогом давления, только с противоположным знаком. Если положительное давление является мерой того, насколько объем тела расширяет, и он способен преодолевать сопротивление среды, чтобы расширяться, то положительное поверхностное натяжение - наоборот, характеризует стремление тела минимизовать площадь поверхности. Опуская слагаемые, связанные с объемом, а также пользуясь тем, что $F = E - TS$, выразим энтропию и энергию, приходящиеся на единицу поверхности:

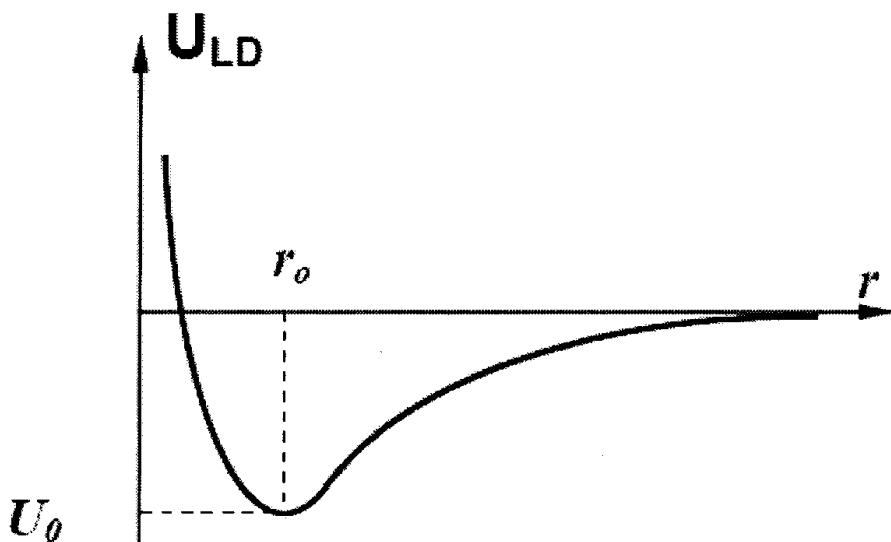
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = -\frac{Ad\sigma}{dT},$$

$$E = F + TS = A(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT})$$

Строго говоря, величина σ всегда характеризует поверхность ("интерфейс") двух сред, например жидкость-жидкость, жидкость-вакуум, жидкость-газ, твердое тело- жидкость, твердое тело-вакуум и т.д. При подсчете свободной энергии слагаемое отвечающее за интерфейс добавляется к объемным свободным энергиям.

10.2. Физическая причина и допустимые значения σ

Какова физическая причина того, что $\sigma > 0$ или, другими словами, почему система хочет минимизировать свою площадь? Межмолекулярные силы описываются потенциалом Ленарда-Джонса (повторяем график из главы 2 на рисунке). В частности, в широком диапазоне рас-



стоящий энергия отрицательна, то есть атомы или молекулы, в целом, притягиваются друг к другу. Это значит, что каждой молекуле выгодно иметь как можно больше соседей. Для молекул внутри вещества итак реализуется максимум числа соседей, а для молекул на краю это требование означает наименьшую площадь. Можно сказать по-другому. На молекулы, находящиеся на краю, на которых соседи действуют так, что втягивают их внутрь, поэтому любой "бугорок" будет разглаживаться.

Данное рассуждение применимо только для интерфейса жидкость-газ. В общем случае селичина поверхностной свободной энергии может быть и отрицательной. Для интерфейса твердое тела-жидкость возможны как положительное, так и отрицательное значения σ . При отрицательном коэффициенте говорят, что происходит смачивание. Например, так вода растекается в тонкую лужицу на поверхности обезжиренного стекла. В то же время ртуть собирается в почти круглые капельки, если разбить градусник, минимизируя тем самым площадь поверхности.

Если вдруг коэффициент поверхностного натяжения между двумя жидкостями станет положительным, то они начнут взаимопрникасть друг в друга, увеличивая площадь поверхности и дробя её на более и более маленькие капли и т.д. Так происходит растворение одной жидкости в другой.

Коэффициент поверхностного натяжения жидкость-насыщенный пар уменьшается с ростом температуры в критической точке стремится к 0, поскольку плотности жидкости и пара становятся очень близки, а физически эти два состояния становятся практически неразличимы

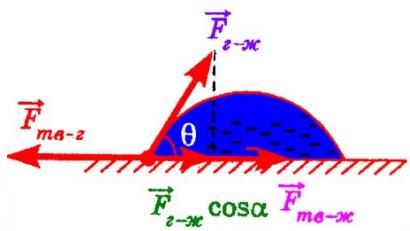
10.3. Капиллярные явления

Мысленно представим себе пленку при постоянной температуре, ограниченную плоской прямоугольной рамкой площади $A = l \times w$. Пусть ширина рамки была увеличена на dx . Поскольку температура не изменилась, то изменение свободной энергии равно работе со знаком минус. Работа равна силе, помноженной на перемещение, следовательно на край поверхности длиной l действует сила:

$$f = -\sigma dA/dx = \sigma l$$

Край может быть и виртуальным, значит если мы рассмотрим элемент внутри плоской поверхности, на него действуют уравновешивающие друг друга силы в разные стороны. Можно сказать, что эти силы разглаживают поверхность.

Теперь рассмотрим три среды, например стол, на котором лежит капля. Проведём касательную в месте, где наружная поверхность капли соприкасается со столом и рассмотрим маленький элемент длины. Существует три коэффициента поверхностного натяжения σ_1 , σ_2 , σ_3 , соответствующие поверхностям капля-стол, капля-воздух и стол-воздух, соответственно.



Силы на единицу длины, равные коэффициентам поверхностного натяжения в статике уравновешивают друг друга. Данное условие и определяет угол смачивания: сумма всех сил, действующих в плоскости стола на единицу длины поверхности равна нулю. Соответственно

$$\sigma_2 \cos(\theta) = |\sigma_1 - \sigma_3|$$

. Здесь мы учитываем, что происходит смачивание, и величина ($|\sigma_1 - \sigma_3|$) отрицательна.

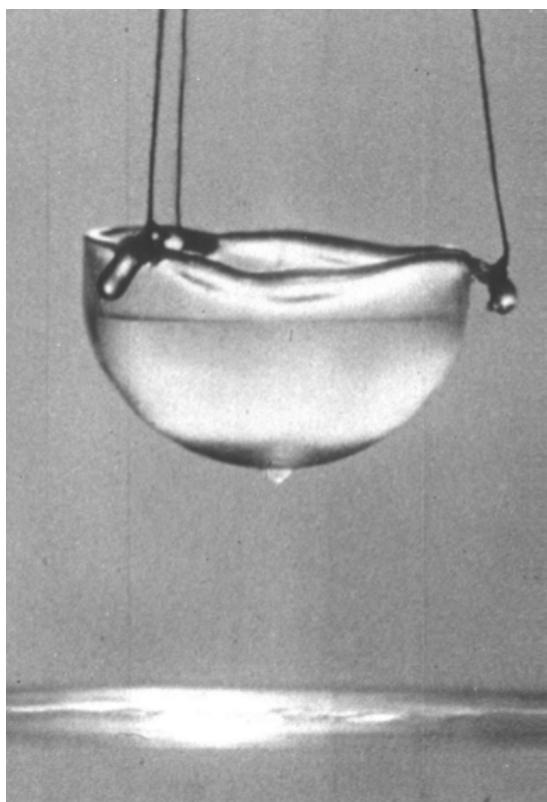
Можно провести более интересный опыт, воспользовавшись тем, что плотность эфира больше плотности масла, меньше плотности воды и все эти жидкости попарно нерастворимы друг в друге. Если налить масло на воду и добавить каплю эфира, то она будет находиться между водой и маслом образуя углы в месте соприкосновения трех жидкостей. Приравнивая равнодействующую сил к нулю, можно вычислить эти углы, зная коэффициенты поверхностного натяжения.

10.4. Поднятие жидкости в капилляре

Пусть у нас есть резервуар, в который опущен капилляр из смачиваемого материала. Жидкость поднимется в капилляре. Как определить высоту подъёма? Нужно записать свободную энергию системы (её механическую часть) и найти минимум. Площадь капилляра πr^2 , высота центра масс $0.5h$, тогда свободная энергия складывается из потенциальной и поверхностной:

$$F = \frac{\pi r^2 \rho h^2 g}{2} - 2\pi r h |\sigma|$$

Запишем условие минимума свободной энергии



$$\frac{\partial F}{\partial h} = 0$$

Отсюда находим:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$$

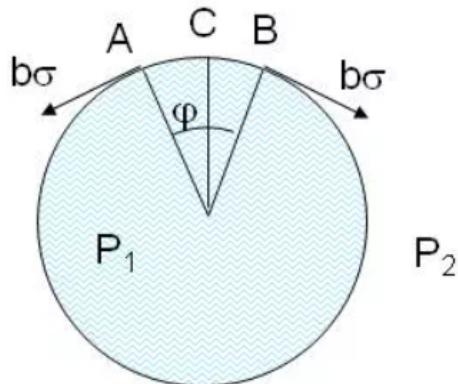
В данном случае под σ , разумеется, понимается разность коэффициентов поверхностного напряжения жидкость-твердое тело и газ-твердое тело.

Форму мениска можно считать близкой к сферической только в достаточно тонких капилярах. В общем случае эта форма гораздо более сложная. Явление поднятия жидкости по стенке можно наблюдать, например на стеклянных бутылках с растительным маслом, которые со временем становятся жирными снаружи. Данное явление объясняется тем, что поскольку масло не испаряется, тонкая пленочка поднимается и постепенно обволакивает бутылку. Если бы прошел очень долгий срок, то все масло бы вытекло по этой пленке на стол, понизив тем самым свою энергию mgh .

Для гелия в сверхтекучем состоянии (он переходит в такое состояние при температуре 2.17 К под откачкой) пленка по стенке бежит очень быстро, так что в конце концов можно наблюдать, как капли собираются на дне подвешенного стакана (см. рисунок). Неискушенный зритель может подумать, что это жидкость просочилась сквозь стенку.

10.5. Лапласово давление

Рассмотрим цилиндрическую поверхность границы раздела и силы, действующие на маленькую его полоску, после чего вычислим:



$$F_{sum} = \sigma L\varphi$$

$$p = \frac{F_{sum}}{L\varphi r} = \frac{\sigma}{r}$$

в общем случае у поверхности в каждой точке есть два радиуса кривизны во взаимно-перпендикулярных направлениях, как легко представить в случае сферической или эллипсоидальной поверхности.

Соответственно, нужно складывать вклады в давление от каждого из них, т. е.:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

В частности у сферы эти радиусы совпадают и, лапласово давление равно $2\sigma/R$.

Давление Лапласа внутри пузыря будет равно:

$$p = \frac{4\sigma}{R}$$

Такое удвоение связано с тем, что у пузыря две поверхности (внутренняя и наружная). То есть давление внутри пузыря в равновесии превышает давление снаружи на величину Лапласова давления.

Лапласово давление проявляется во многих физических процессах. Например, возможность перегреть жидкость без интенсивного кипения связана с тем, что образование малого пузыря потребовало бы слишком большого давления по отношению к равновесному.

Поднятие жидкости в капилляре тоже можно рассмотреть как следствие лапласова давления. Поскольку мениск смотрит наверх, сразу же под мениском в капилляре давление будет ниже атмосферного на величину $2\sigma/r$, в то время как на высоте поверхности жидкости в стакане давление равно атмосферному. Значит $\rho gh = 2\sigma/r$, то есть мы получили формулу, которую уже получали ранее. Хотя буквенно ответы совпали, не все так просто. В ранее выведенной формуле σ соответствовало поверхностному натяжению жидкость-капилляр, в то время как здесь - жидкость-газ. Радиус также соответствовал радиусу капилляра, в то время как здесь - радиус кривизны мениска. Эквивалентность двух этих формул можно показать, если рассмотреть угол смачивания (данное упражнение предлагается проделать самостоятельно).

Еще одним проявлением Лапласова давления является изменение давления насыщенных паров над искривленной поверхностью.

10.6. Тепловое расширение

Большинство веществ при постоянном давлении расширяется при увеличении температуры. Можно ввести коэффициент объемного расширения:

$$\beta = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{1}{V} \quad (1)$$

Для изотропно расширяющихся тел также вводится коэффициент линейного расширения α , определяемый как $\partial L / \partial T \cdot \frac{1}{L}$. Очевидно, что $\beta = 3\alpha$. В то же время многие кристаллические тела не являются изотропными, и рассмотрение в более общем виде должно учитывать, что деформация является тензором (а величина давления должна быть заменена на тензор напряжений). Обсудим физическую причину теплового расширения.

Газы стремятся расширяться, поскольку при фиксированном давлении их объём увеличивается с температурой согласно уравнению Менделеева-Клапейрона. В твёрдом теле или жидкости причиной теплового расширения является ангармонизм. Атомы (или молекулы) находятся вблизи минимума энергии взаимодействия потенциала Леннарда-Джонса (см. картинку в начале лекции). Они испытывают колебания, полная энергия которых на одну пружинку равна kT согласно теореме о равнораспределении. Плавное крыло потенциала приводит к тому, что ростом температуры среднее положение атома смещается относительно самой нижней точки ямы, атомы начинают пребывать большее время в среднем на расстояниях, больших чем изначальное. Всё тело начинает расширяться.

Тепловое сужение также существует, например у резины. Чтобы понять причину, нужно воспользоваться соотношением Maxwellла:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial p} \quad (2)$$

Резина- полимер, состоит из волокон, ориентированных хаотически. Когда резину растягивают (прикладывают отрицательное давление), хаотичные волокна начинают упорядочиваться и энтропия уменьшается. Соответственно коэффициент теплового расширения отрицательный.

10.7. Задачи для решения на семинаре

На семинаре рекомендуется решать задачи из задачника МФТИ

- 1) (12.2) Как велико поверхностное натяжение жидкости σ , если петля из резинового шнура длиной l с поперечным сечением S , положенная на пленку из этой жидкости растянулась в окружность радиуса R после того, как пленка была проколота внутри петли? Считать изменения длины резины малым, соответственно справедливым закон Гука. Модуль Юнга резины равен E .
- 2) (12.29) В вакуумную камеру помещен масляный пузырь, наполненный одноатомным идеальным газом. Пренебрегая теплоемкостью масла и температурной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения, найти молярную теплоемкость газа внутри пузыря.
- 3) (12.50) Сосуд с водой нагревают при давлении 1 атм. Оценить, на сколько температура вскипания воды будет больше 100°C, если из воды удалены предварительно растворенные в ней газы, а максимальный размер твердых песчинок взвеси составляет $r_{max} = 10$ мкм. Коэффициент поверхностного натяжения принять равным $\sigma = 60$ эрг/см², а теплоту парообразования воды 9.7 ккал/моль.
- 4) (12.60) Оценить удельную теплоту парообразования жидкого гелия при атмосферном давлении зная его плотность (0.125 г/см³) и коэффициент поверхностного натяжения $\sigma = 0.35$ дин/см.

10.8. Задачи на дом

Решения необходимо отправить до 23:59 воскресенья 18.12.22

Группа 1 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Таисии Каменской @takamenskaya.

Группа 3 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Вере Михеевой @veramikheeva_12.

Группы 2 и 4 посыпают решения Банникову М.И. mbannikov@hse.ru.

- 1) Определить форму поверхности жидкости в поле тяжести вблизи вертикальной стенки (рис. 2). Коэффициент поверхностного натяжения границы раздела жидкость-воздух равен σ , плотность воды ρ , ускорение свободного падения g , краевой угол θ , воду считать несжимаемой. Для простоты считать, что краевой угол составляет чуть меньше $\pi/2$, то есть

$$\pi/2 - \theta \ll \pi/2.$$

- 2) Внутри мыльного пузыря радиусом $R_2 = 4$ см, летающего при атмосферном давлении, находится мыльный пузырь радиусом $R_1 = R_2/2 = 2$ см. Коэффициент поверхностного натяжения мыльного раствора не зависит от температуры и равен $43 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Считая температуру воздуха внутри обоих пузырей одинаковой и постоянной, определить как изменится радиус малого пузыря, если лопнет большой. Как изменится радиус большого пузыря, если лопнет малый?
- 3) Коэффициент поверхностного натяжения воды при 20 °C составляет $73 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а при 100 °C — $59 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Считая, что коэффициент поверхностного натяжения линейно спадает с ростом температуры, определить, насколько изменится температура двух одинаковых капель воды диаметром 1 мкм, находящихся в невесомости, когда они адиабатически сольются в одну. Начальная температура капель воды равна 20°C. Удельная теплоёмкость воды $c = 4200$ Дж/кг, плотность воды $\rho = 10^3$ кг/м³.

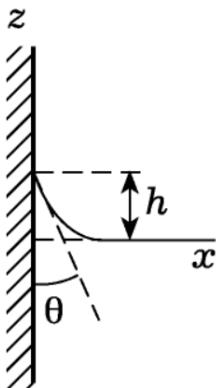


Рис. 2. К задаче 1.

11. Лекция 11. Перенос тепла и распространение звука. Термодинамика упругих процессов.

11.1. Уравнение теплопроводности

Если температура обладает градиентом (при фиксированном давлении и химическом потенциале), то будет устанавливаться поток тепла, чтобы компенсировать перепад температур. Данный процесс называется теплопроводностью. В первом приближении поток тепла должен быть пропорционален градиенту температуры: Теплопроводность называется перенос тепла от горячего тела к холодному вследствие взаимодействия частиц. Поток тепла через единичную площадку в единицу времени \mathbf{q} пропорционален градиенту температуры.

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T,$$

где κ называется коэффициентом теплопроводности. Данное выражение является аналогом закона Фика. Аналогично с диффузией, если в некоторый объем пришло количество тепла Q , то температура данного объема возрастет на Q/C (на практике речь идет обычно о C_p). Можно написать уравнение непрерывности по аналогии с диффузией:

$$\frac{\partial CT}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{q}) = 0,$$

из которого следует

$$C \partial T / \partial t = \kappa \Delta T.$$

Как мы видим, уравнения диффузии и теплопроводности полностью аналогичны.

11.2. Коэффициент теплопроводности для газа.

Выведем коэффициент теплопроводности газа (аналогично диффузии и вязкости). Для этого предположим, что давление в системе постоянно, а температура имеется медленно и по линейному закону концентрация $T = T_0 + x \partial / \partial x$. Посчитаем поток энергии в точке $x = 0$ в непрерывной модели. Для определенности положим $\partial / \partial x > 0$. Из области $x_- < 0$ до точки $x = 0$ будут лететь частицы с положительными скоростями, из области $x_+ > 0$ - с отрицательными, но поскольку $p = nkT = \text{const}$, то полный поток энергии, летящей вперед слева направо через сечение $x = 0$ равен:

$$I_+ = - \int_{-\infty}^0 0.5V(x_+) v T(x_+) n(x_-) \exp(x_- / \lambda) dx_-$$

Поток энергии, летящих влево (со знаком минус, соответственно) равен:

$$I_- = \int_0^\infty 0.5V(x_+)vT(x_+)n(x_+)exp(-x_+/\lambda)dx_+$$

Разумно предположить, что изменение температуры плавное по сравнению с длиной свободного пробега, тогда достаточно ограничиться линейным разложением x -компоненты скорости концентрации по x ($V = V_0 + ax\partial V/\partial x$, где $2mV_0a\partial V/\partial x = \partial T/\partial x$), т.к. интегралы с экспонентами быстро сойдутся в окрестности точки $x = 0$.

Тогда имеем для полного потока в одномерном случае:

$$I = I_- + I_+ = - \int_0^\infty VxC_vTn\partial T/\partial x/(2mV_0a)e^{-x/\lambda}dx = -\rho V_0 C_v \lambda \partial T/\partial x.$$

В трехмерном случае будет, соответственно:

$$I = -\frac{1}{3}\rho V C_v \lambda \partial T/\partial x.$$

Поскольку C_v - удельная теплоемкость, легко видеть, что коэффициент теплопроводности не зависит от давления (так как $\lambda = 1/(n\sigma)$, а $\rho = nm$) и пропорционален корню из температуры. В вакууме длина свободного пробега ограничивается размерами системы и коэффициент теплопроводности начинает линейно зависеть от давления, что используется в вакуумметрах (термопарных и Пирани).

11.3. Распространение звука

Движение масс как целого (например ветер) под действием плавных градиентов давления уже рассматривалось ранее в курсе механики (см. например течение жидкости в трубе). Звук - распространение колебаний, то есть модуляций давления малого пространственной масштаба, таких, что на характерных длинах задачи укладывается много длин волн. От ударной волны звуковая отличается тем, что распространяет малые относительные изменения давления, сопровождающиеся малыми скоростями элементов по сравнению с тепловыми.

Рассмотрим продольную звуковую волну в изотропной среде. Каждый элемент с фиксированным количеством частиц, обладает своей скоростью. Поток массы по определению:

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}.$$

Для каждого элемента справедлив второй закон Ньютона:

$$\partial(\rho \mathbf{v})/\partial t = p_L - p_R = -\text{grad } p.$$

Здесь p_L и p_R - давления слева и справа от элемента, соответственно. Минус появляется от того, что равнодействующая на элемент объема действует со стороны большего давления в сторону меньшего. Для получения волнового уравнения не хватает уравнения непрерывности:

$$\partial\rho/\partial t + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Возьмем от этого уравнения производную по времени, и подставим второй закон Ньютона:

$$\partial^2\rho/\partial t^2 - \text{div}(\text{grad } P) = 0.$$

Также будем считать, что ρ является функцией p (здесь неявно предполагается изотропия среды и справедливость закона Паскаля). Тогда $\partial\rho/\partial t = \partial\rho/\partial p \cdot \partial p/\partial t$. Соответственно, получаем волновое уравнение:

$$\Delta p = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2},$$

где

$$1/c^2 = \partial\rho/\partial p.$$

Подобное уравнение можно получить для других типов волн, в частности поперечных, например волн в натянутой струне или мембране, капиллярных волн на поверхности жидкости, капиллярно-гравитационных волн. В объеме неупругих сред (жидкостей, газов) могут распространяться только продольные волны. Данное обстоятельство используется в частности для разведки нефти и газа: у поверхности земли возбуждается поперечная акустическая волна. Она доходит до нефтеносного пласта, где не может распространяться, и поэтому отражается. По времени прихода волны зная скорость звука можно оценить глубину залегания пласта.

Простейшим решением волнового уравнения является плоская волна, задающее поле распределения любой величины (скорости, плотности, давления, температуры):

$$A(x, t) = A_0 \cos((\mathbf{k}\mathbf{r}) - \omega t + \varphi)$$

Поскольку решением является косинус, то решением является и синус, а также мнимая экспонента

$$A(x, t) = C_0 \exp(i(\pm(\mathbf{k}\mathbf{r}) - \omega t)).$$

C_0 в таком случае является комплексным числом и несет информацию о фазе, а решением можно считать, например, только действительную компоненту. Косинус можно понимать как сумму двух комплексных волн, бегущих в разные стороны.

Такое решение бесконечно (в смысле занимает всю Вселенную). Чтобы найти решение в ограниченном пространстве (например трубе), необходимо ставить задачу с граничными условиями и составлять линейную комбинацию бесконечных решений так, чтобы она удовлетворяла граничным условиям.

Поскольку скорость является непрерывно распределенной величиной, для звуковых колебаний граничное условие на замкнутом конце трубы - скорость равна нулю. Согласно второму закону Ньютона $\partial(\rho\mathbf{v})/\partial t = -\text{grad } p$, это означает нулевой градиент давления. Поскольку согласно второму закону Ньютона $\partial(\rho\mathbf{v})/\partial t = -\text{grad } p$, производная давления по времени равна нулю, то и производная плотности по координате равна нулю. Если считать замкнутый конец находящимся при $x = 0$, то требование нулевого градиента заставляет искать решения в виде

$$p(x, t) = p_0 + A_1 \cos(-kx - \omega t) + A_2 \cos(kx - \omega t),$$

то есть однозначно определяет четность и фазу. То обстоятельство, что у трубы есть второй конец и $\omega/k = c$ ограничивает набор частот и значения A_1 и A_2 . Пусть длина трубы L и второй её конец является открытым. На открытом конце трубы давление равно атмосферному, то есть звуковая добавка к давлению равна нулю тождественно в любой момент времени. Из суммы двух косинусов, единственной возможностью является их комбинация в стоячую волну:

$$p(x, t) = p_0 + A \cos(x/L \cdot (\pi n + \pi/2)) \cos(\omega t + \varphi),$$

где $\omega = c/L \cdot (\pi n + \pi/2)$. Таким образом, имеем набор частот, являющихся нечетным кратным первой гармоники $\omega = 0.5\pi c/L$. Данное обстоятельство давно используется человечеством в

музыке, при создании духовых инструментов. Высокие кратные гармоники (обертона) соответствуют той же самой ноте, что и основная гармоника, а соотношение обертонов по интенсивности определяет индивидуальное звучание каждого инструмента. Отметим, что для струнных инструментов грануловия на концах одинаковые, что приводит к образованию просто кратных гармоник.

11.4. Скорость звука в газе

Согласно формуле $c^2 = \partial p / \partial \rho$, но не уточняется при постоянной какой величине берется производная. Для достаточно низких частот параметрически оказывается (см. следующую лекцию), что теплопроводность на расстоянии порядка длины волны за время порядка периода колебаний не успевает выровнять температуру. Это означает, что процесс не изотермический, а адиабатический. Вычислим для моля идеального газа, используя определение энтропии, уравнение Менделеева-Клапейрона и определение плотности $\rho = M/V$:

$$0 = dS = C_V dT/T + R dV/V; R dT = pdV + V dp; d\rho = -MdV/V^2,$$

соответственно

$$C_V/R \cdot (pdV + V dp)/(pV) + R dV/V = 0,$$

$$C_p dV/V = -C_V dp/p,$$

$$c^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho_S} = C_p/C_v \cdot RT/M.$$

Таким образом, скорость звука растет с температурой. Она больше в легких газах (вспомним опыт с вдыханием гелия). Также скорость звука формально не зависит от давления. При очень малых давлениях это представляется абсурдным (скорость звука в вакууме). Действительно, с понижением давления растет длина свободного пробега (см. следующую лекцию), когда длина свободного пробега становится порядка длины волны, разбивать пространство на элементы (что использовалось при выводе волнового уравнения) становится неправомочно.

11.5. Распространение поперечной звуковой волны в струне.

Для общности сравнения с звуком в газе полезно рассмотреть звуковую волну в струне.

11.6. Задачи для решения на семинаре

- 1) (2.4) Найти выражение для скорости звука смеси $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ молей различных идеальных газов при температуре T .
- 2) (2.5) Вычислить скорость звука в кислороде при $T = 1$ кэВ.
- 3) (10.14) Найти распределение температуры в пространстве между двумя концентрическими сферами с радиусами R_1 и R_2 , заполненном однородным теплопроводящим веществом, если температуры сфер T_1 и T_2 .
- 4) (10.16) По однородному цилиндрическому проводу без изоляции течет постоянный ток. Электропроводность провода не зависит от температуры. Поверхность провода поддерживается при температуре T_0 . Найти стационарное распределение температуры в проводе.

11.7. Задачи на дом

Решения необходимо отправить до 23:59 воскресенья 18.12.22

Группа 1 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Таисии Каменской @takamenskaya.

Группа 3 посыпает решения на почту Кунцевичу А.Ю. (kayu.temp@gmail.com) и в телеграм Вере Михеевой @veramikheeva_12.

Группы 2 и 4 посыпают решения Банникову М.И. mbannikov@hse.ru.

- 1) Две органные трубы с одинаковой длиной продувают: одну воздухом при комнатной температуре T_0 , а другую гелием. Какова должна быть температура гелия T , чтобы тоны второй трубы были на одну октаву выше соответствующих тонов первой трубы? Считать известными показатели адиабат газов и их молярные массы.

Примечание: когда говорят, что второй тон “на октаву выше” первого, имеют в виду, что у второго тона частота в два раза больше.

- 2) Средняя температура на улице зимой составляет -10°C . Средняя стоимость киловатт-часа электроэнергии 6 рублей. Имеется дом каркасный одноэтажный 8×8 метров, в котором в качестве утеплителя используется минваты Технолайт https://unikma.ru/catalog/tehnnonikol_1/uteplitel_tekhnolayt_ekstra/# толщиной 20 см (коэффициент теплопроводности принять равным $\kappa = 0.04 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$, цена минваты составляет 2620 рублей за 1 м^3). Считая, что все теплопотери происходят через внешние стены высотой 3 метра, оценить затраты на отопление такого дома электричеством в зимний сезон (5 месяцев), то есть на поддержание в доме температуры 20°C .

Оценить, за какой срок себя окупило бы изготовление теплоизоляции на 10 см толще (30 см вместо 20 см). При оценке считать только материал (минвату, без стоимости работ и дополнительного крепежного материала), а также считать, что можно купить минвату любой формы и размера, а удельная стоимость на единицу объема не зависит ни от формы, ни от размера.

- 3) Для большинства металлов в широком диапазоне температур справедлив полуэмпирический закон Видемана-Франца, согласно которому произведение коэффициента теплопроводности и удельного электрического сопротивления пропорционально температуре:

$$\kappa\rho = LT,$$

где L — постоянная (носит название постоянной Лоренца). Металлический провод круглого сечения радиусом R и длиной $l \gg R$ зажат между двумя массивными медными клеммами, температура которых поддерживается постоянной и равной T_0 . По проводу пропускают постоянный ток I , который приводит к разогреву провода. Определить установившееся распределение температур вдоль провода для двух случаев:

- a) удельное электрическое сопротивление провода постоянно и равно ρ_0 ;
- b) теплопроводность провода постоянна и равна κ_0 ;

Считать, что температура зависит только от продольной координаты провода, температура на концах провода за счет хорошего теплового контакта с медными клеммами равна T_0 , теплоотдачей с поверхности провода можно пренебречь.

12. Лекция 12. Термодинамика магнетиков и фазовые переходы второго рода.

12.1. Термодинамика магнетиков

Чтобы увидеть общность между газом, где характерными переменными были давление и объем, и магнетиками-электриками, мы должны ввести соответствующую добавку в свободную энергию:

$$\Delta F = -S\Delta T - p\Delta V - \int_V \frac{E\Delta D + H\Delta B}{4\pi} dV$$

Здесь буква Δ введена, чтобы подчеркнуть разницу с dV под интегралом. Можно сказать так, что свободная энергия состоит из энергии электромагнитного поля в вакууме $(E^2 + H^2)/(8\pi)$, которая, в свою очередь как бы не связана с веществом плюс энергии взаимодействия поля с веществом, изменение которой равно $(E\Delta P + H\Delta M)$. Здесь под знаком дифференциала Δ также как и в работе стоит величина экстенсивная. Соответственно, дифференциалы остальных термодинамических потенциалов получаются заменой плюса на минус и B на H . Рассмотрим как частный случай однородно намагниченный магнетик в поле H , давлением которого пренебрежем. Для него имеем:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - VHdB/(4\pi) \\ dF &= -SdT - VHdB/(4\pi) \\ dG &= -SdT + VBdH/(4\pi) \\ dI &= TdS + VBdH/(4\pi) \end{aligned}$$

Как частный случай вспомним петлю гистерезиса феромагнетика. Ее можно вполне реализовать как циклический процесс. Поскольку после прохождения петли система вернулась в то же состояние, нетрудно показать, что к ней было подведено тепло, пропорциональное площади петли.

12.2. Свободная энергия при фазовом переходе первого рода

Рассмотрим фазовый переход первого рода с точки зрения минимума свободной энергии. Данные соображения носят общий характер, но могут быть точно (хотя и с большим количеством выкладок) проиллюстрированы в рамках модели газа Ван-дер Ваальса, если использовать явные значения для энергии, энтропии и уравнение состояния. Допустим, мы зафиксировали давление и начали нагревать жидкость. Система будет пребывать в состоянии локального минимума свободной энергии и этот минимум будет глобальным до точки фазового равновесия. После прохождения точки фазового равновесия, глобальным станет газовый минимум, а перегретая жидкость останется вторичным минимумом.

Из этой картины следует гистерезисность фазового перехода 1 рода (то есть запаздывание, эффекты памяти) и его скачкообразный характер.

12.3. Переход Кюри-Вейса как пример фазового перехода второго рода

Здесь и далее мы будем рассматривать переход и пара в феро-магнитное состояние вещества. Переход Кюри в сегнетоэлектриках также существует (от состояния с нулевой электрической поляризацией до конечной), но исследовать его гораздо сложнее, потому что практически все инструменты исследования, как и сам человек, проводят электрический ток и экранируют электрическое поле.

Фазовый переход невозможен без взаимодействия. Представим себе газ из магнитных моментов сначала без взаимодействия. В частности, магнитным моментом обладают неспаренные электроны в веществе. Если представить, что электрон вращается вокруг ядра и обладает механическим моментом, равным постоянной Планка, то можно оценить магнитный момент.

$$\mu = evr/c = \hbar e/(mc) = mu_0$$

Приложим поле H :

$$\begin{aligned} B &= 4\pi M + H \\ \bar{\mu} &= \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right) \\ M &= n\bar{\mu} \end{aligned}$$

Получаем намагниченность магнетика, состоящего из одиночных спинов.

Отклик намагниченности на магнитное поле называется магнитной восприимчивостью:

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H=0} = \frac{n\mu_0^2}{kT}$$

Данный закон имеет название закона Кюри. Вещества, которые ему подчиняются и у которых магнитная восприимчивость положительна, называются парамагнетиками. Заметим, что магнетизм Кюри - квантовое явление, поскольку μ_0 пропорционально постоянной Планка.

Из повседневного опыта мы знаем, что существуют ферромагнетики, то есть вещества, в которых намагниченность существует без внешнего поля. При высоких температурах в магнетизме в них пропадает и они становятся парамагнетиками. Как же построить теорию, чтобы объяснить данный переход? Аналогично газу Ван-дер Ваальса, нужно включить взаимодействие, на этот раз между спинами. Самым простым способом сделать это является теория среднего поля. В этой теории мы предполагаем, что помимо внешнего поля H на каждый спин ещё действует среднее поле других спинов, пропорциональное намагниченности вещества M .

$$E_{spin} = i\mu(H + \alpha M)$$

Где α - константа Вейса. Теперь подсчитаем среднее значение спина.

$$\begin{aligned} E_{up} &= -\mu(H + \alpha M) \\ E_{down} &= \mu(H + \alpha M) \\ M &= n\mu = \frac{n\mu_0 \cdot (e^{\frac{\mu(H+\alpha M)}{kT}} - e^{\frac{-\mu(H+\alpha M)}{kT}})}{e^{\frac{\mu(H+\alpha M)}{kT}} + e^{\frac{-\mu(H+\alpha M)}{kT}}} \end{aligned}$$

Положим $H = 0$ и M - малой, решим относительно μ :

$$M = n\mu_0 \frac{2\mu_0\alpha M}{kT(2 + \frac{\mu_0^2\alpha^2 M^2}{(kT)^2})}$$

У нас имеется два решения:

- $M = 0$ - высокие температуры
- $M \neq 0$ - низкие температуры

Рассмотрим восприимчивость такой системы в пределе маленького поля, тогда $M \propto H$ - решим линейного отклика. Тогда $M = \chi H$.

$$\begin{aligned}\chi H &= 2n\mu_0^2((1 + \alpha\chi)\frac{H}{kT}) \\ \chi &= \frac{\chi_0}{T - T_c}\end{aligned}$$

Данное выражение называется законом Кюри-Вейса. Ферромагнетик находится ниже температуры T_c . Переход Кюри Вейса связан с расходимостью магнитной восприимчивости, но если рассмотреть значение M вблизи T_c , то мы увидим, что оно примерно пропорционально корню из $(T - T_c)$, то есть является малой величиной. Значит, в отличие от фазового перехода жидкость-газ, где по достижении температуры кипения вся жидкость испаряется, в магнетиках спонтанная намагниченность появляется постепенно, и только при очень низких температурах все магнитные моменты будут ориентированы. Также следует отметить, что любой фазовый переход связан с нарушением симметрии (появилось выделенное направление). Эти обстоятельства были использованы Л.Д. Ландау для построения теории фазовых переходов второго рода.

12.4. Теория Ландау

Ландау посчитал, что свободная энергия должна являться плавной функцией параметра порядка и температуры, причем таким образом, чтобы образование спонтанного магнитного момента из неё следовало. Также необходимо было учесть симметрию системы. Например у железа - простая кубическая решетка, а значит нет причин в нулемом поле намагниченностям M и $-M$ быть неравновероятными. Значит свободная энергия должна раскладываться только по чётным степеням M .

$$F = F_0 + \alpha M^2 + \beta M^4$$

Дальнейшие вычисления покажут, что двух членов в разложении достаточно. Коэффициенты α и β должны как-то зависеть от температуры. α , например, не может быть всегда положительной, ведь при малых магнитных моментах вклад от M^4 попросту исчезнет, а нас интересуют ненулевые решения. β при этом может быть всегда положительной.

$$F = F_0 + a(T_c - T)M^2 + \beta M^4$$

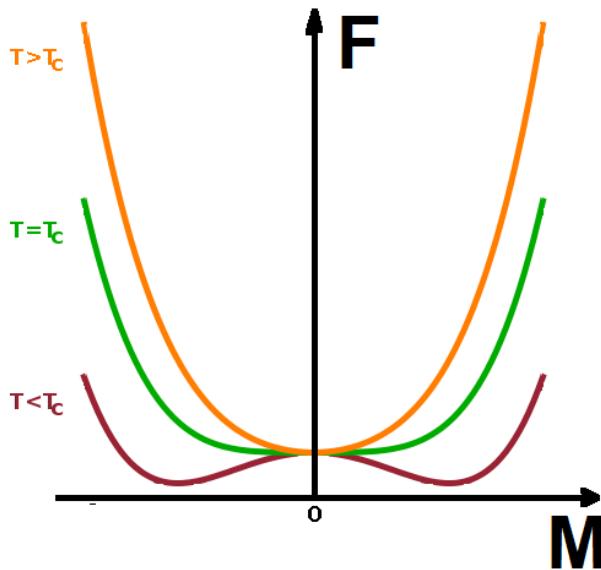
Теперь поисследуем данную функцию. Запишем минимум свободной энергии и найдём, как магнитный момент зависит от температуры:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial M} &= 0 \\ 2Ma(T - T_c) + 4\beta M^3 &= 0\end{aligned}$$

Помимо очевидного нулевого решения:

$$MT = \pm \sqrt{\frac{a(T_c - T)}{2\beta}}$$

Зависимость свободной энергии от параметра порядка показана на рисунке. Ключевым моментом в теории Ландау является тот факт, что он предположил существование M ниже критической температуры. M называют параметром порядка. Существуют и другие примеры фазовых



перехода второго рода, например критическая точка газа Ван дер Ваальса (описана в 5 томе теоретической физики ЛЛ - можно для теоретиков рассмотреть как вопрос по выбору). Роль параметра порядка выполняет разность плотностей жидкости и газа: ниже критической точки эта разность ненулевая, выше - нулевая и нит границы раздела фаз. Другой пример - сверхпроводник, параметром порядка в нем является плотность конденсата куперовских пар, она же - сверхпроводящая щель.

12.5. Модель Изинга

Магнитное взаимодействие в материале в соответствии с теорией среднего поля должно описываться средним значением. Поскольку при температурах, близких к T_c , величина M очень мала, то должны быть сильны её относительные флуктуации, которые изменят истинно критическое поведение восприимчивости и намагниченности с температурой:

$$\frac{\delta m}{m} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Вблизи любого перехода есть флуктуационная область, более того, в системах низкой размерности теория среднего поля не работает. Модель Изинга является простейшей микроскопической моделью магнитного фазового перехода. В рамках этой модели спины решетки взаимодействуют только с ближайшими соседями. В каждой точке решетки есть спин, который может направлен либо вверх (значение +1), либо вниз (значение -1). Запишем энергию:

$$E = -J \sum_{i,j} s_i s_j + H \mu_0 \sum_i s_i$$

J - константа взаимодействия. Её знак может быть любым. s_i - значение некоторого спина. Первое суммирование происходит по ближайшим соседям. Если $J < 0$, то говорят о ферромагнитном взаимодействии, поскольку что спинам выгодно смотреть в одну сторону, ведь энергия тогда понижается ($J > 0$ соответствует антиферромагнитному взаимодействию). Если температура равна нулю и $J < 0$, все спины будут повернуты в одну сторону (это будет основное состояние). Если рассматривать не нулевую температуру, требуется минимизировать свободную энергию, в которой возникает энтропия. Точно написать энтропию задачи со взаимодействием непросто, но можно написать статистическую сумму

$$F = -T \ln Z$$
$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Задача подсчета статистической суммы для одномерной цепочки спинов решается точно аналитически, поскольку можно перебрать все состояния, для двумерной системы можно сделать определенные приближения, для трехмерной системы аналитическое вычисление невозможно, зато можно промоделировать методом Монте-Карло. Метод заключается в том, что вместо взятия всех состояний, мы берём лишь большое количество (миллион) случайных и считаем $Z(1000000)$, оно будет отличаться во сколько-то раз от истинной Z , но данная константа окажется физически несущественной при взятии логарифма. Беря производную от свободной энергии по температуре мы можем посчитать, к примеру, теплоёмкость. Решение модели Изинга методом Монте-Карло может быть взято в качестве вопроса по выбору на коллоквиум.

Почему в одномерной системе нет фазового перехода? Пусть температура не нулевая, но очень низкая. Температура не ноль, энтропия тоже. У нас есть бесконечная цепочка спинов. Пусть до определенного момента они все были повернуты вверх, а после него - вниз. Посчитаем энергию. Она имеет почти минимум (лишь один член войдёт с положительным знаком), но и его хватит, чтобы $M = 0$. Таким образом, очень важной оказывается размерность системы. Теория среднего поля работает при размерности системы больше 2. В низкоразмерных системах флуктуации разрушают фазовый переход.

12.6. Задачи для решения на семинаре

- 1) Вычислить скачок теплоемкости в рамках теории Ландау
- 2) Получить соотношения Максвелла для производной намагниченности по температуре. На основании этого соотношения предложить способ измерения энтропии системы спинов.
- 3) Ферромагнетик находится в слабом магнитном поле при температуре T чуть ниже T_c . Приближенно вычислите его магнитный момент, энтропию и теплоемкость. Найдите теплоту перехода из ФМ в ПМ при наличии поля. Считать, что поле слабо меняет магнитный момент ферромагнетика.