

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



Факультет
вычислительной математики
и кибернетики



ПРАКТИЧЕСКИЕ
ЗАНЯТИЯ
ПО ФИЗИКЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ-
МАТЕМАТИКОВ

ЧАСТЬ II

Е.А. Вишнякова, В.А. Макаров,
М.С. Полякова, О.А. Чичигина

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

МОСКВА

2010

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Факультет вычислительной математики и кибернетики

**ПРАКТИЧЕСКИЕ
ЗАНЯТИЯ
ПО ФИЗИКЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ-
МАТЕМАТИКОВ**

*Под редакцией
профессора В.А. Макарова*

ЧАСТЬ II

**Е.А. Вишнякова, В.А. Макаров,
М.С. Полякова, О.А. Чичигина**

**ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**



МОСКВА – 2010

Оглавление

Предисловие редактора	4
Глава 1. ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ	
§1. Основные понятия и первое начало термодинамики	5
§2. Второе начало термодинамики. Энтропия	23
§3. Термодинамические потенциалы.	38
§4. Реальные газы.	47
§5. Системы с переменным числом частиц.	57
Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ	
§6. Некоторые вероятностные представления.	64
§7. Распределения Гиббса.	75
§8. Распределение Максвелла.	92
§9. Распределение Больцмана.	105
§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения .	112
§11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии	120
§12. Флуктуации в равновесных системах.	129
Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	
§13. Кинетическое уравнение Больцмана и процессы переноса.	138
§14. Броуновское движение.	153
Ответы	161
Литература	171

УДК 53:519.25(075.8)
ББК 22.31я73
О-75

Печатается по решению Редакционно-издательского совета
факультета вычислительной математики и кибернетики
МГУ имени М.В. Ломоносова

Рецензенты:

заведующий кафедрой физики и прикладной математики
Владимирского госуниверситета, профессор С.М. Аракелян;
профессор физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова П.Н. Николаев

Под редакцией профессора В.А. Макарова

O-75 **Основы термодинамики и статистической физики: Учебно-методическое пособие/ Вишнякова Е.А., Макаров В.А., Полякова М.С., Чичигина О.А. Под ред. Макарова В.А. – М: Издательский отдел факультета ВМиК МГУ (лицензия ИД №05899 от 24.09.2001г.); МАКС Пресс, 2010. – 172 с.: ил. (Практические занятия по физике для студентов-математиков. Часть II)**
ISBN 978-5-89407-438-2
ISBN 978-5-317-03352-1

Пособие составлено в соответствии с программой курса физики для студентов, обучающихся по специальности «Прикладная математика». В начале каждого параграфа даются краткие теоретические сведения по рассматриваемой теме. Затем приводятся решения и подробный анализ типовых задач, достаточно полно раскрывающих тему. В конце параграфов предлагаются задачи для самостоятельного решения. Все задачи тщательно отобраны с целью обеспечения минимума сведений и навыков, которые необходимо приобрести студентам при самостоятельном изучении курса. Всего в пособие включено около 300 задач, из которых свыше 100 снабжено решениями.

Пособие предназначено для студентов математических специальностей классических университетов. Оно может оказаться также полезным преподавателям высших учебных заведений при подготовке и проведении практических занятий по физике со студентами различных специальностей.

Ил. 70.

УДК:53:519.25(075.8)
ББК 22.31я71

ISBN 978-5-89407-438-2
ISBN 978-5-317-03352-1

© Факультет вычислительной математики
и кибернетики МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010
© Вишнякова Е.А., Макаров В.А., Полякова М.С.,
Чичигина О.А., 2010

Предисловие редактора

В 2006 году было объявлено об издании учебного пособия «Практические занятия по физике для студентов-математиков» в пяти частях для студентов факультета вычислительной математики и кибернетики (ВМК) МГУ имени М.В.Ломоносова, обучающихся по специальности «Прикладная математика». Вслед за вышедшими в 2006 г. первой и третьей частями («Механика» и «Электричество и магнетизм») в 2007 г. была издана четвертая часть — «Физика волновых процессов». Настоящая книга «Основы термодинамики и статистической физики» является второй частью объявленного учебного пособия. Ее название, как и названия предыдущих двух книг, немного отличается от заявленных ранее. Это связано с тем, что число хорошо подготовленных студентов, специализация которых включает занятия по данному разделу физики, становится год от года все больше.

Книга написана на основе более чем сорокалетнего опыта преподавания физики студентам математических факультетов МГУ. Она содержит специально подобранные задачи по основным разделам курса. В начале каждой темы дано краткое изложение теории в объеме, необходимом для решения задач, далее приводится подробное решение нескольких типовых задач, затем сформулированы задания для самостоятельной работы с ответами и необходимыми указаниями. Пособие ориентировано на то, чтобы научить студентов приемам и методам математического моделирования реальных или идеализированных явлений природы.

Книга предназначена для студентов математических специальностей классических университетов. Она может оказаться также полезной преподавателям высших учебных заведений при проведении практических занятий по физике со студентами различных специальностей. Лицам, желающим углубить знания, полученные при чтении этой книги, мы рекомендуем хорошо зарекомендовавшие себя учебные пособия по термодинамике и статистической физике, список которых приведен в конце книги. Хочу выразить глубокую благодарность всем коллегам, преподающим физику студентам-математикам, за плодотворное сотрудничество. Глубоко признателен профессорам А.В.Андрееву, С.М.Аракеляну и П.Н.Николаеву за ценные критические замечания.

В.А. Макаров

Глава 1. ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

§1. Основные понятия и первое начало термодинамики

Краткие теоретические сведения

Термодинамической системой будем называть совокупность N хаотически движущихся в ограниченной области пространства частиц, взаимодействующих друг с другом и внешними полями, причем $N \sim N_A$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро. Для характеристики ее состояния вводится небольшое число термодинамических параметров, относящихся ко всему объекту исследования и не учитывающих деталей молекулярного строения вещества. Примерами термодинамических параметров являются объем системы, давление, напряженность магнитного поля. Термодинамика решает вопрос о том, как изменяются эти параметры при различных способах обмена энергией рассматриваемой системы с окружающими телами. Термодинамические параметры подразделяются на внешние a_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) и внутренние b_i . Первые определяются состоянием не входящих в систему тел, а вторые — движением составляющих ее частиц и значением внешних параметров. Деление на внешние и внутренние параметры в значительной степени условно. В зависимости от состояния, в котором находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром. Внутренние параметры делят на интенсивные (не зависящие от массы или числа частиц) и экстенсивные (аддитивные), пропорциональные массе или числу частиц. Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные могут принимать определенные значения в каждой точке системы.

В термодинамике постулируют существование у изолированной системы состояния термодинамического равновесия, в которое она приходит с течением времени и из которого никогда самопроизвольно выйти не может. Кроме внешних термодинамических параметров a_i это состояние характеризуется абсолютной температурой T . Ее существование

определяется свойством транзитивности положения термодинамического равновесия: «Если имеются три равновесные системы A , B и C , причем системы A и B порознь находятся в равновесии с системой C , то системы A и B находятся в термодинамическом равновесии между собой». Абсолютная температура измеряется в кельвинах (К).

Все равновесные внутренние параметры термодинамической системы b_i являются функциями внешних параметров a_i и температуры T . Если b_i – внутренняя энергия U , то уравнение $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ называется калорическим уравнением состояния. В случае, когда внутренним параметром является сопряженная внешнему параметру a_i обобщенная термодинамическая сила B_i , равенство

$$B_i = B_i(a_1, a_2, \dots, T) \quad (1.1)$$

называют термическим уравнением состояния термодинамической системы.

Для разреженного (идеального) газа справедливы два уравнения состояния: уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = mRT / \mu \quad (1.2)$$

и выражение для внутренней энергии

$$U = (i/2)kTN = (i/2)RTm / \mu, \quad (1.3)$$

где N – число молекул, образующих газ, масса которого m , $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ – универсальная газовая постоянная, i – число степеней свободы одной молекулы, μ – молярная масса (масса одного моля) вещества, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана. Один моль – количество вещества, содержащее столько же молекул (атомов), сколько их содержится в 12 граммах изотопа углерода C^{12} , а именно $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ (число Авогадро).

Для идеальных газов справедлив закон Дальтона: «Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений составляющих его компонент». При этом парциальным называют давление, создаваемое компонентой смеси в отсутствие всех прочих компонент.

Если внешние или внутренние параметры изменяются со временем, то происходит термодинамический процесс. Физически бесконечно

медленным, или равновесным изменением параметра a_i (или b_i) в ходе такого процесса называют такое изменение Δa_i (Δb_i), при котором выполняется условие

$$da_i / dt \ll \Delta a_i / \tau, \quad db_i / dt \ll \Delta b_i / \tau. \quad (1.4)$$

Здесь τ – время перехода термодинамической системы в равновесное состояние (время релаксации). Иными словами, реальный процесс может считаться равновесным, если он протекает достаточно медленно, т.е. в каждый момент времени рассматриваемая система может считаться находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Если изменение какого-либо параметра происходит за время меньшее или равное τ , то такой процесс является неравновесным.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающими телами возможны два способа обмена энергией. Один из них связан с бесконечно малым изменением внешних параметров a_i обобщенными термодинамическими силами $B_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ и называется работой. Она находится интегрированием суммы элементарных работ

$$\delta A = \sum_{i=1}^n B_i da_i, \quad (1.5)$$

которая не является полным дифференциалом. В частном случае $n=1$, $a_i = V$, $B_i = p$ газ совершает работу

$$A = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV, \quad (1.6)$$

величина которой зависит от характера перехода из начального состояния V_0 в конечное V_1 . На диаграмме $p-V$ она равна площади под графиком функции $p = p(V)$ (см. рис. 1.1). При сжатии газа работа совершается внешними силами, следовательно, газ совершает отрицательную работу.

Энергия, передаваемая от одного тела к другому без изменения внешних параметров, называется количеством теплоты, а сам процесс –

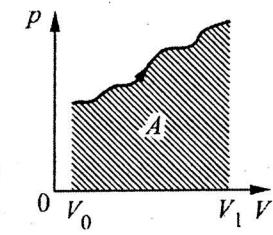


Рис. 1.1

теплопередачей. Единицей измерения количества теплоты Q так же, как и внутренней энергии и работы, является джоуль. Теплота считается положительной, если тело получает энергию, и отрицательной, если отдает. Процесс, протекающий без теплообмена с окружающими телами, называется адиабатическим процессом.

Теплоёмкость системы определяется равенством

$$\tilde{C} \equiv \delta Q / dT. \quad (1.7)$$

Здесь δQ – количество теплоты, сообщенное термодинамической системе для изменения ее температуры на dT . Так как δQ зависит от характера происходящего при этом процесса, то \tilde{C} не является функцией состояния. Численно \tilde{C} изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости \tilde{C}_v ^{*} (при постоянном объеме) и \tilde{C}_p (при постоянном давлении), а также молярная C и удельная c теплоемкости, связанные с \tilde{C} соотношениями: $C = \tilde{C}/\nu$, $c = \tilde{C}/m$, где $\nu = m/\mu$ – число молей вещества.

Первое начало термодинамики устанавливает, что внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния, изменяющейся только под влиянием внешних воздействий, и является, по сути, математическим выражением закона сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим системам

$$\delta Q = dU(a_1, a_2, \dots, a_n, T) + \delta A. \quad (1.8)$$

Использование обозначения δQ подчеркивает тот факт, что сумма полного дифференциала $dU(a_i, T)$ и δA не является полным дифференциалом.

В реально существующих тепловых двигателях процессы передачи теплоты между нагревателем, рабочим телом и холодильником, а также совершение работы периодически повторяются. Если в результате изменений система вернулась в исходное состояние, то говорят, что она

* В термодинамике принято в качестве индекса у термодинамической величины записывать тот параметр, который не изменяет своего значения в рассматриваемом процессе.

совершила круговой процесс, или цикл. Формула (1.8) для такого процесса принимает вид:

$$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|, \quad (1.9)$$

где Q_1 – теплота, полученная рабочим телом от нагревателя за цикл, Q_2 – теплота, данная им холодильнику, A – совершенная за цикл механическая работа. Коэффициентом полезного действия циклически работающего устройства (см. рис. 1.2 а) называют отношение $\eta = A/Q_1$.

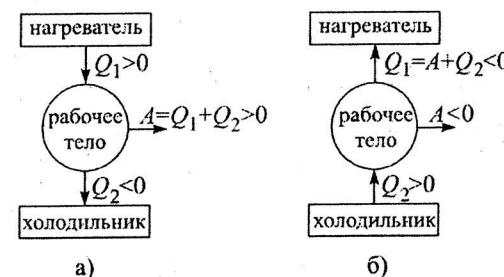


Рис. 1.2

Холодильная машина работает по обращенному циклу (см. рис. 1.2 б). Ее эффективность характеризуется отношением отнятого у холодильника количества теплоты $|Q_2|$ к совершенной для этого работе: $\eta_x = |Q_2|/A$. Наилучшей холодильной машиной считается та, для которой при одном и том же количестве теплоты $|Q_2|$ затрачивается наименьшая работа.

Примеры решения задач

Пример 1.1. С одним молем идеального газа проводят процесс $p = p_0 - \beta V^2$, где p_0 и β – постоянные величины ($\beta > 0$). Найти максимально возможную температуру газа в этом процессе.

Решение. Три термодинамических параметра p , V и T связаны между собой уравнением состояния (1.2) и уравнением процесса, следовательно, независимым является один параметр. Выбрав в качестве него объем V , выразим T как функцию V : $T = V(p_0 - \beta V^2)/R$. На

рис. 1.3 а показан график заданного процесса на диаграмме $p-V$, а на рис. 1.3 б — на диаграмме $T-V$. Максимум функции $T = T(V)$ находим, приравнивая нулю производную: $dT/dV = (p_0 - \beta V^2 - 2\beta V^2)/R = 0$,

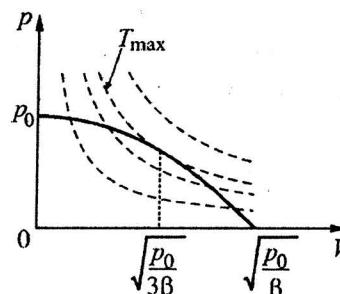


Рис. 1.3 а

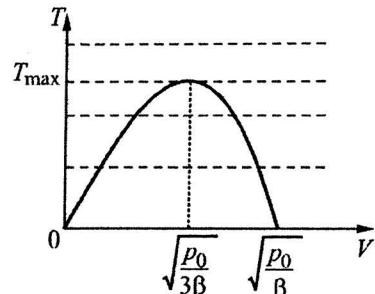


Рис. 1.3 б

$$\text{откуда } V_{\max} = \sqrt{p_0 / 3\beta} \text{ и } T_{\max} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{p_0}{3\beta}} \left(p_0 - \frac{\beta p_0}{3\beta} \right) = \frac{2p_0}{3R} \sqrt{\frac{p_0}{3\beta}}.$$

Пример 1.2. Для идеального газа при 0°C найти термические коэффициенты: расширения $\alpha = V_0^{-1}(\partial V / \partial T)_p$, давления (упругости) $\lambda = p_0^{-1}(\partial p / \partial T)_V$ и сжатия $\beta = -V_0^{-1}(\partial V / \partial p)_T$. Индекс ноль относится к температуре 0°C .

Решение. Дифференцируя уравнение состояния идеального газа (1.2) при $p = \text{const}$, находим $p(\partial V / \partial T)_p = mR / \mu$. Подставляя найденную частную производную в выражение для α при 0°C , получаем $\alpha = mR / V_0 \mu p_0$. Вторично используя уравнение состояния (1.2), окончательно находим $\alpha = 1/T_0$. Будет полезным самостоятельно доказать, что $\lambda = 1/T_0$, а $\beta = 1/p_0$, и убедиться, что имеет место соотношение $\alpha = p_0 \beta \lambda$.

Пример 1.3. Определить массу воздуха m , заключенного между двумя оконными рамами, при атмосферном давлении $p_0 = 10^5 \text{ Па}$, считая,

что температура между рамами меняется по линейному закону от $T_1 = 270 \text{ К}$ до $T_2 = 300 \text{ К}$. Площадь окна равна $S = 3 \text{ м}^2$, расстояние между рамами $l = 0,2 \text{ м}$. Воздух считать идеальным газом с молярной массой $\mu = 29 \text{ г/моль}$.

Решение. Направим ось $0x$ перпендикулярно плоскости рамы (см. рис. 1.4). По условию задачи

$$T(x) = T_1 + x(T_2 - T_1) / l.$$

Выделим из всей массы газа ее часть dm , находящуюся между плоскостями $x = \text{const}$ и $x + dx = \text{const}$, и запишем для этой порции газа уравнение состояния (1.2):

$$p_0 S dx = R[T_1 + x(T_2 - T_1) / l] dm / \mu.$$

Выражая из этого соотношения dm как функцию x и интегрируя по x от 0 до l , находим всю массу газа

$$m = \frac{\mu p_0 S}{R} \int_0^l \frac{dx}{T_1 + x(T_2 - T_1) / l} = \frac{\mu p_0 S l}{R(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 735 \text{ г.}$$

Оценим массу воздуха при условии, что температуры T_1 и T_2 мало отличаются друг от друга, или $\Delta T = T_2 - T_1 \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} m = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\mu p_0 S l}{R \Delta T} \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \approx \frac{\mu p_0 S l}{R \Delta T} \frac{\Delta T}{T} = \frac{p V \mu}{R T}.$$

Полученное выражение, естественно, совпадает с (1.2).

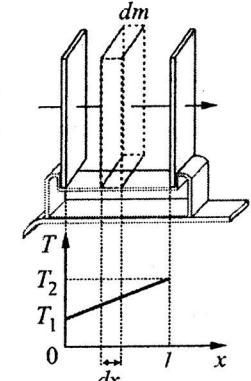


Рис. 1.4

Пример 1.4. Моль идеального газа, молекула которого имеет $i = 5$ степеней свободы, три раза обратимо переводится из состояния 1 в состояние 2 путями 1—3—2, 1—4—2 и 1—2 (рис. 1.5). Найти количества теплоты Q_{132} , Q_{142} и Q_{12} , получаемые газом в каждом из этих процессов, а также молярную теплоемкость C_{12} газа в процессе 1—2. Результаты выразить через температуру T_1 газа в состоянии 1.

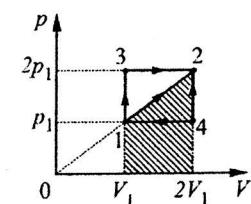


Рис. 1.5

Решение. Используя уравнение состояния идеального газа (1.2), выразим температуру в точках 2, 3 и 4 через температуру $T_1 = p_1 V_1 / R_1$. В результате получим, что $T_4 = T_3 = 2T_1$, а $T_2 = 4T_1$. На участке 1–3 объем газа не изменяется и газ не совершает работу. Дифференцируя внутреннюю энергию (1.3) идеального газа, состоящего из молекул с i степенями свободы, по T , найдем его теплоемкость $C_V = iRm/2\mu$, или в данном примере $C_V = 5R/2$. С ее помощью перепишем выражение для изменения внутренней энергии идеального газа в виде: $\Delta U = mC_V \Delta T / \mu$. Тогда $Q_{13} = \Delta U = 5RT_1/2$. Здесь учтено, что $\Delta T = T_3 - T_1 = T_1$.

На участке 3–2 газ совершает работу при постоянном давлении, поэтому $A = p\Delta V = 2p_1\Delta V = 2p_1V_1 = 2RT_1$. Изменение его внутренней энергии $\Delta U = C_V \Delta T = 5R(T_2 - T_3)/2 = 5RT_1$. Согласно первому началу термодинамики количество теплоты, подводимое к газу, $Q_{32} = A + \Delta U = (C_V + R)\Delta T = C_p \Delta T = 7RT_1$. В последней формуле C_p – теплоемкость идеального газа при изобарическом процессе. Она больше C_V , т.к. кроме теплоты, идущей на увеличение внутренней энергии газа, нужна теплота для совершения работы по его расширению. Количество теплоты, полученное газом на участке 1–3–2, таким образом, равно $Q_{132} = Q_{13} + Q_{32} = 9,5RT_1$.

На участках 1–4 и 4–2 подводимые к газу количества теплоты равны $Q_{14} = C_p(T_4 - T_1) = 3,5RT_1$ и $Q_{42} = C_V(T_2 - T_4) = 5RT_1$. Вся теплота, подводимая на участке 1–4–2, равна $Q_{142} = 8,5RT_1$. На участке 1–2 работа, совершаемая газом, равна площади трапеции, заштрихованной на рис. 1.5: $A = (p_1 + 2p_1)\Delta V/2 = 1,5p_1V_1 = 1,5RT_1$, а изменение внутренней энергии $\Delta U = 5R(T_2 - T_1)/2 = 7,5RT_1$. И, наконец, количество теплоты, получаемой газом на участке 1–2: $Q_{12} = 7,5RT_1 + 1,5RT_1 = 9RT_1$.

Для определения теплоемкости газа в процессе 1–2 воспользуемся формулой (1.7) и первым началом термодинамики (1.8):

$$C = C_V + p(dV/dT). \quad (1.10)$$

По условию задачи (см. рис. 1.5) уравнение процесса $1-2$ $p = \alpha V$, поэтому состояние газа определяется одним независимым термодинамическим параметром. Выберем в качестве независимого параметра T и выразим, используя (1.2), через него объем $V = \sqrt{RT/\alpha}$ и давление $p = \alpha\sqrt{RT/\alpha}$. Подставив их в (1.10), окончательно получим: $C = C_V + R/2 = 3R$.

Пример 1.5. Политропным (политропическим) называют обратимый термодинамический процесс, происходящий при постоянной теплоемкости системы \tilde{C} . Найти уравнение политропы для одного моля идеального газа ($\tilde{C} = C$), молярная теплоемкость которого при постоянном объеме C_V известна.

Решение. Для определения C воспользуемся формулой (1.7), первым началом термодинамики (1.8) и уравнением состояния (1.2). Это дает возможность записать теплоемкость C в виде:

$$C = C_V + (RT/V)(dV/dT) = \text{const}.$$

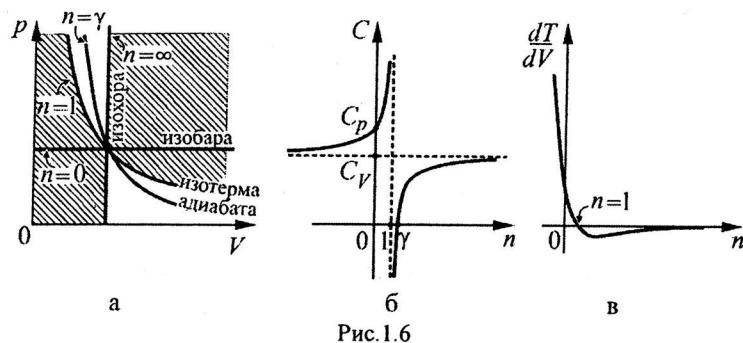
Разделяя переменные и интегрируя, находим уравнение политропы $V^R T^{C_V - C} = \text{const}$, принимающее в переменных p и V следующий вид:

$$pV^n = \text{const}, \quad (1.11)$$

где $n = (C - C_p)/(C - C_V)$ – показатель политропы. Графики зависимости $p(V)$ при некоторых n приведены на рис. 1.6 а. Учитывая, что $C_p/C_V = \gamma$, выразим $C(n) = C_V(n - \gamma)/(n - 1)$.

При $n = 0$ процесс (1.11) изобарический ($p = \text{const}$), в котором теплоемкость равна $C_p = C_V + R$ (см. рис. 1.6 б). Если $n = 1$, то процесс изотермический, $T = \text{const}$. Для него теплоемкость бесконечна, так как при сообщении газу любого количества теплоты его температура не изменяется. При $n \rightarrow \infty$ уравнение процесса имеет вид: $V = \text{const}$ (изохорический процесс с теплоемкостью C_V). При $n = \gamma$ процесс адиабатический, для которого теплоемкость равна нулю. В области $1 < n < \gamma$ (см. рис. 1.6 б) теплоемкость отрицательна.

Выразим из уравнения состояния (1.2) давление p и подставим в (1.11). Дифференцируя полученное выражение $TV^{n-1} = \text{const}$, легко найти



производную $dT/dV = \text{const}(1-n)V^{-n}$, показывающую характер изменения температуры газа при его сжатии (см. рис. 1.6 в). При значениях $n > 1$ величина $dT/dV < 0$, следовательно, газ нагревается при сжатии; в противоположном случае газ охлаждается (эта область значений n на рис. 1.6 а заштрихована).

Пример 1.6. Боковые стенки цилиндра AC и $B\bar{D}$, его крышка $C\bar{D}$ и невесомый поршень MN сделаны из непроводящего тепла материала (см. рис. 1.7). Дно AB проводит тепло. Поршень может двигаться в цилиндре без трения. Сверху и снизу от поршня находится по одному молю одного и того же идеального газа с известным значением C_V . Газ в нижней части цилиндра нагревают, и поршень MN перемещается. Выразить теплоемкости C_1 и C_2 газов в этом процессе через их объемы V_1 и V_2 .

Решение. Выразим объем V_1 и давление p_1 газа в нижней части цилиндра через его температуру T_1 . Для этого воспользуемся уравнением состояния $p_1V_1 = RT_1$, учтем постоянство объема всего цилиндра $V_1 + V_2 = V_0 = \text{const}$ и условие равновесия поршня $p_1 = p_2$.

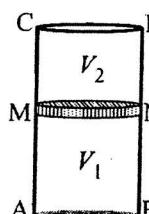


Рис. 1.7

Так как верхняя часть цилиндра теплоизолирована, то находящийся в ней газ участвует в адиабатическом процессе, следовательно, $p_2V_2^\gamma = \text{const} = a$ и $C_2 = 0$. Здесь $\gamma = C_p/C_V = 1 + R/C_V$. Используя эти четыре уравнения, получим: $p_2 = p_1 = a(V_0 - V_1)^{-\gamma}$, а $T_1 = aV_1/R(V_0 - V_1)^\gamma$. Дифференцируя последнюю формулу, найдем

$$\frac{dV_1}{dT_1} = \left(\frac{dT_1}{dV_1} \right)^{-1} = \frac{R(V_0 - V_1)^{2\gamma}}{a[(V_0 - V_1)^\gamma + \gamma V_1(V_0 - V_1)^{\gamma-1}]} = \frac{RV_2^{\gamma+1}}{a[V_2 + \gamma V_1]}.$$

Подставим p_1 и dV_1/dT_1 в выражение (1.10). В результате получим

$$C_1 = C_V + p_1 \frac{dV_1}{dT_1} = C_V + \frac{a}{V_2^\gamma} \frac{RV_2^{\gamma+1}}{a[V_2 + \gamma V_1]} = C_V + R \frac{V_2}{V_2 + \gamma V_1}.$$

Пример 1.7. Найти разность теплоемкостей $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V$ для любого однородного и изотропного вещества, предполагая, что известно уравнение состояния вещества $p = p(V, T)$ и зависимость его внутренней энергии от температуры и объема: $U = U(T, V)$.

Решение. Запишем первое начало термодинамики (1.8), выразив в нем полный дифференциал внутренней энергии через независимые приращения переменных T и V :

$$\delta Q = dU + pdV = (\partial U / \partial T)_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + p]dV.$$

Заметим, что $(\delta Q / \partial T)_V = \tilde{C}_V = (\partial U / \partial T)_V$, а

$$(\delta Q / \partial T)_p = \tilde{C}_p = (\partial U / \partial T)_V + [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p.$$

Тогда $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$.

Пример 1.8. На рис. 1.9 приведена диаграмма обратимого цикла, выполняемого молем идеального газа в некоторой тепловой машине. Найти: работу, выполняемую машиной на каждом этапе цикла, количество теплоты, получаемое газом на каждом этапе, а также КПД цикла, выразив его как функцию температур T_1 , T_2 и T_3 . Процесс 3–1 – адиабатический. Постоянная $\gamma = C_p/C_V$ известна.

Решение. На участке 1–2 газ совершает работу

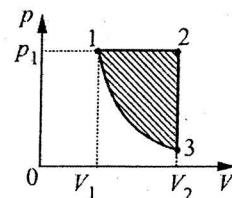


Рис. 1.9

$A_{12} = p_1(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) = (C_p - C_V)(T_2 - T_1)$, а его внутренняя энергия увеличивается на $\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1)$. Согласно первому началу термодинамики (1.8), к нему подводится количество теплоты $Q_{12} = C_p(T_2 - T_1)$. На участке 2–3 газ работу не совершает ($A_{23} = 0$), его внутренняя

энергия уменьшается на $\Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2)$, от газа отводится количество теплоты $Q_{23} = \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2) < 0$. На участке 3–1 происходит адиабатический процесс ($Q_{31} = 0$), в котором газ совершает работу $A_{31} = -\Delta U_{31} = C_V(T_3 - T_1)$.

Для нахождения КПД надо разделить совершающую газом за цикл работу $A_{12} + A_{23} + A_{31} = C_p(T_2 - T_1) + C_V(T_3 - T_2)$ на получаемое тепло Q_{12} : $\eta = 1 - C_V(T_3 - T_2)/C_p(T_2 - T_1) = 1 - (T_2 - T)/(T_2 - T_1)$.

Пример 1.9. Найти КПД цикла Карно (см. рис. 1.10), состоящего из двух изотерм с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) и двух адиабат. Цикл проводят с идеальным газом.

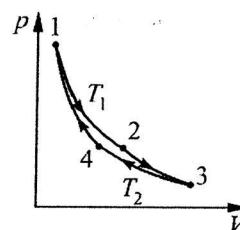


Рис. 1.10.

Решение. На изотерме 1–2 внутренняя энергия идеального газа не изменяется, и он получает количество теплоты

$$Q_{12} = A_{12} = \int pdV = vRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = vRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Аналогично на изотерме 3–4 он отдает количество теплоты $Q_{34} = vRT_2 \ln(V_4/V_3) < 0$. Так как процессы 2–3 и 3–4 адиабатические, то, применяя первое начало термодинамики для всего цикла, получим $A_{цикл} = Q_{12} + Q_{34}$. В этом случае КПД цикла

$$\eta = A_{цикл} / Q_{12} = 1 + Q_{34} / Q_{12} = 1 + (T_2 \ln V_4 / V_3) / (T_1 \ln V_2 / V_1).$$

Из уравнений входящих в цикл Карно процессов:

$$p_1V_1 = p_2V_2, \quad p_2V_2^{\gamma} = p_3V_3^{\gamma}, \quad p_3V_3 = p_4V_4, \quad p_4V_4^{\gamma} = p_1V_1^{\gamma}$$

получаем $V_1V_3 = V_2V_4$. В итоге $\eta = 1 - T_2/T_1$.

Пример 1.10. Тепловая машина Карно, имеющая КПД 40%, начинает использоваться как холодильная машина при тех же тепловых резервуарах. Какое количество теплоты Q_2 эта машина может перенести от холодильника к нагревателю за один цикл, если за каждый цикл совершается работа $A = 10$ кДж? Оценить эффективность ее работы.

Решение. На рис. 1.2 а показана тепловая машина, а на рис. 1.2 б – та же машина, но работающая по обращенному циклу как холодильная машина. Количество теплоты Q_2 , передаваемое от холодильника к рабочему телу в холодильной машине (см. рис. 1.2 б), равно количеству теплоты, отдаваемой рабочим телом холодильнику тепловой машиной (см. рис. 1.2 а). КПД тепловой машины $\eta = (Q_1 - |Q_2|)/Q_1 = A/Q_1$, а работа, которую она совершает за цикл, равна $A = Q_1 - |Q_2|$. Решая эти два уравнения, находим, что $|Q_2| = A(\eta^{-1} - 1) = 15$ кДж. Эффективность данной тепловой машины характеризует холодильный коэффициент $\eta_x = |Q_2|/A = 1,5$.

Задание для самостоятельной работы

1.11. Определить парциальное давление углекислого газа в воздухе при нормальном атмосферном давлении $p_0 = 10^5$ Па, если его масса в воздухе составляет $\eta = 0,04\%$, а давление водяных паров, находящихся в воздухе, равно $p = 5 \cdot 10^3$ Па. Молярная масса воздуха $\mu_0 = 29$ г/моль, молярная масса углекислого газа $\mu = 44$ г/моль.

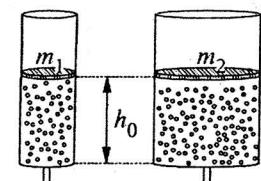


Рис. 1.11

1.12. В двух цилиндрических сосудах разного сечения, соединенных трубкой, как показано на рис. 1.11, содержится газ. Сосуды закрываются поршни массами m_1 и m_2

соответственно. При равновесии газа поршни в обоих сосудах находятся на одной высоте h_0 . На поршень массой m_1 кладут дополнительную массу $\Delta m = m_2 - m_1$. Как изменится разность высот поршней? Температура газа поддерживается постоянной. Атмосферным давлением по сравнению с давлением, оказываемым на газ поршнями, пренебречь. Объем трубы, соединяющей сосуды, мал по сравнению с объемами сосудов.

1.13. Воздух, содержащийся в легких после максимального выдоха, называется остаточным. Объем его равен $V = 1,5$ л, парциальное давление азота, входящего в состав остаточного воздуха, равно $p_{N_2} = 575$ мм рт.ст., его температура — $t = 37^\circ\text{C}$. Определить массу m азота в остаточном воздухе. Молярная масса азота $\mu_{N_2} = 28$ г/моль.

1.14. С одним молем идеального газа проводят процесс $p = p_0 \exp(-\beta V)$, где p_0 и β — положительные постоянные. Найти максимальную температуру газа в этом процессе.

1.15. Определить наименьшее возможное давление одного моля идеального газа в процессе, происходящем по закону $T = T_0 + \alpha V^2$, где $\alpha > 0$, а V — объем моля газа. Изобразить график этого процесса на диаграмме p - V .

1.16. Доказать, что коэффициент объемного расширения α , температурный коэффициент давления λ , изотермическая сжимаемость β для однородного изотропного тела (см. пример 1.2), подчиняющегося уравнению состояния $f(p, V, T) = 0$, связаны соотношением $\alpha V_0 = \beta \lambda p_0 V$, где V_0 и p_0 — объем и давление тела при 0°C .

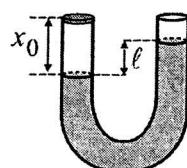


Рис. 1.12

1.17. Ртуть массой $m = 6,8$ г налита в U -образную трубку (рис. 1.12) сечением $S = 0,05$ см 2 , запаянную с левой стороны так, что разность уровней ртути в коленах $l = 2,5$ см, а высота воздушного промежутка $x_0 = 3,5$ см. Найти период малых колебаний ртути в трубке, считая процесс сжатия воздуха в запаянной части трубы адиабатическим.

Параметр адиабаты для воздуха $\gamma = 7/5$. Плотность ртути $\rho = 13,6$ г/см 3 . Атмосферное давление $p_0 = 760$ мм рт.ст.

1.18. Смесь двух идеальных газов состоит из $m = 28$ кг азота и $m_1 = 32$ кг кислорода. Их молярные теплоемкости $C_p = 3,5R$. Определить изменение внутренней энергии ΔU этой смеси при ее изохорическом охлаждении на $\Delta T = 20$ К. Для обоих газов $\gamma = C_p / C_V = 1,4$. Молярная масса азота $\mu = 28$ г/моль, кислорода — $\mu_1 = 32$ г/моль.

1.19. Состояние идеального газа меняется по политропе $p = kV$, где $k = \text{const}$. Найти работу, совершающую молем газа при повышении его температуры от T_1 до T_2 .

1.20. Найти изменение внутренней энергии ΔU азота при квазистатическом адиабатическом расширении от объема $V_1 = 10$ м 3 , занимаемого при нормальном давлении $p_1 = 10^5$ Па, до объема $V_2 = 320$ м 3 . Для азота $\gamma = C_p / C_V = 1,4$.

1.21. Два теплоизолированных сосуда объемами $V_1 = 1$ м 3 и $V_2 = 3$ м 3 соединены трубкой с краном. До открытия крана в первом сосуде содержится азот под давлением $p_1 = 0,5 \cdot 10^5$ Па при температуре $T_1 = 300$ К, а во втором — аргон под давлением $p_2 = 1,5 \cdot 10^5$ Па при температуре $T_2 = 400$ К. Кран открывают. Определить установившиеся давление и температуру смеси газов.

1.22. Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме равна C_V . Определить теплоемкость моля этого газа в процессах 1) $p = \text{const} \cdot V$; 2) $V = \text{const} \cdot p^{-2/3}$.

1.23. Для некоторого идеального газа известны \tilde{C}_V , $p(V, T)$ и $U(V, T)$. Какова его теплоемкость в процессе $\phi(V, T) = \text{const}$.

1.24. На рис. 1.13 показаны два процесса, проводимые с идеальным газом. Сравнить

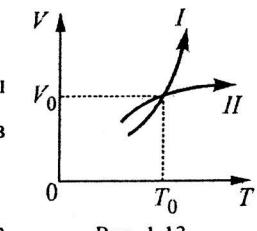


Рис. 1.13

теплоемкости $\tilde{C}_V(V_0, T_0)$ и $\tilde{C}_H(V_0, T_0)$ газа в этих процессах в точке пересечения кривых I и II.

1.25. Найти уравнение процесса для идеального газа, при котором температурная зависимость молярной теплоемкости газа имеет вид $C = \alpha T$, α – постоянная. Молярная теплоемкость C_V газа известна.

1.26. Выразить в переменных V, T уравнение адиабаты идеального газа в области температур, при которых молярная теплоемкость газа в изохорическом процессе меняется по закону $C_V = C_0 + \alpha T^2$, где α – некоторая постоянная.

1.27. Решить задачу, разобранную в качестве примера 1.6, при условии теплопроводящей крышки СД и постоянстве температуры газа в верхней части цилиндра.

1.28. Моль идеального газа нагревают в цилиндре под поршнем, удерживаемым в положении равновесия пружиной, подчиняющейся закону Гука (рис. 1.14). Стенки цилиндра и поршень теплоизолированы, а дно – теплопроводящее. Начальный объем газа V_0 , при котором пружина не деформирована, подобран так, что $p_0 S^2 = kV_0$, где p_0 – наружное атмосферное давление, S – площадь поршня, k – коэффициент упругости пружины. Найти теплоемкость газа в этом процессе. Массой поршня пренебречь.

1.29. Идеальный газ расширяется по закону $pV^2 = \text{const}$. Молярная теплоемкость C_V газа известна. Определить, нагревается или охлаждается газ. Какова его молярная теплоемкость в этом процессе.

1.30. Идеальный газ сжимается в цилиндре под поршнем так, что уходящая в окружающую среду теплота равна изменению внутренней энергии газа. Начальная температура газа равна T_0 . Определить работу, затраченную на сжатие одного моля газа при изменении объема в два раза. Чему равна теплоемкость в этом процессе? Молярную теплоемкость газа при постоянном объеме C_V считать известной.

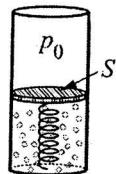


Рис. 1.14

1.31. Доказать, что адиабатическая и изотермическая сжимаемости физически однородного и изотропного вещества связаны соотношением $V^{-1}(\partial V / \partial p)_{Q=0} = (\gamma V)^{-1}(\partial V / \partial p)_T$, где $\gamma = C_p / C_V$.

1.32. Найти КПД цикла, состоящего из двух изотерм с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) и двух изobar, предполагая, что рабочим веществом является один моль идеального газа, а при изотермическом сжатии объем газа уменьшается вдвое. Молярная теплоемкость C_p газа известна.

1.33. Обратимый цикл, выполняемый с молем идеального газа в качестве рабочего вещества, состоит из двух изотермических процессов 1–2, 3–4 с температурами T_1 и T_2 и двух политропических процессов 2–3, 4–1 с теплоемкостью газа C_0 (см. рис. 1.15). Найти КПД тепловой машины, работающей по этому циклу, если при изотермическом расширении объем газа увеличивается в 2 раза.

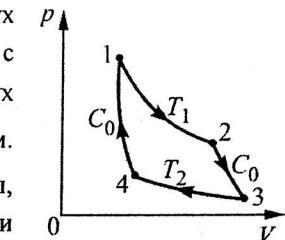


Рис. 1.15

1.34. Определить, каким путем теоретически эффективнее повысить КПД машины Карно: увеличивая температуру нагревателя T_1 на ΔT при фиксированном значении температуры холодильника T_2 или понижая температуру холодильника T_2 на такую же величину ΔT при фиксированном значении температуры нагревателя T_1 .

1.35. Один моль одноатомного идеального газа ($\gamma = 5/3$) совершает в тепловой машине цикл Карно между тепловыми резервуарами с температурами $t_1 = 127^\circ\text{C}$ и $t_2 = 27^\circ\text{C}$. Наименьший объем газа в ходе цикла $V_1 = 5$ л, наибольший – $V_2 = 20$ л. Определить, какую работу A совершает эта машина за цикл, какое количество теплоты Q_1 берет она от высокотемпературного резервуара за один цикл, какое количество теплоты Q_2 поступает за цикл в низкотемпературный резервуар?

1.36. Определить КПД цикла 1–2–3–4–1, в котором идеальный одноатомный газ последовательно проходит через состояния: 1) $2p, V$;

2) $2p, 8V$; 3) $p, 4V$; 4) $p, 2V$. Все участки цикла — политропические процессы.

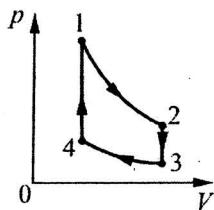


Рис. 1.16

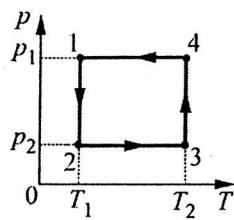


Рис. 1.17

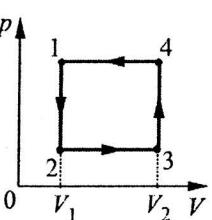


Рис. 1.18

1.37. Найти КПД обратимого цикла Отто, состоящего из адиабат 1–2, 3–4 и изохор 2–3, 4–1 (рис. 1.16), если в качестве рабочего тела используется идеальный газ. Выразить КПД цикла через температуры газа T_1 и T_2 в состояниях 1 и 2.

1.38. На диаграмме p – T представлен цикл 1–2–3–4–1 (см. рис. 1.17), проводимый с идеальным газом в некоторой холодильной машине. Найти ее холодильный коэффициент, если $T_1/T_2 = p_2/p_1 = k = 0,5 < 1$, а $C_p = 5R/2$.

1.39. На диаграмме p – V представлен цикл 1–2–3–4–1 (см. рис. 1.18), проводимый с одноатомным идеальным газом в некоторой холодильной машине. Найти ее холодильный коэффициент, если максимальная и минимальная температуры, достигаемые в цикле, равны $T_4 = 600$ К и $T_2 = 200$ К, а при изобарическом расширении объем газа увеличивается вдвое.

§2. Второе начало термодинамики. Энтропия

Краткие теоретические сведения

Существует несколько равносильных формулировок второго начала термодинамики. Приведем две из них.

Невозможно осуществить циклический процесс, единственным результатом которого было бы превращение в механическую работу количества теплоты, отнятой у какого-нибудь тела, без каких-либо изменений в другом теле или телах (У. Томсон).

Циклическая тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь больший КПД, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника (С. Карно).

Математическим следствием второго начала термодинамики является существование однозначной функции состояния — энтропии*, определяемой через ее полный дифференциал

$$dS \equiv \delta Q/T = dU/T + T^{-1} \sum_{i=1}^n B_i da_i, \quad (2.1)$$

т.е. изменение энтропии $S(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ термодинамической системы при квазистатическом переходе между двумя бесконечно близкими равновесными состояниями, задаваемыми внешними параметрами a_1, a_2, \dots, a_n и абсолютной температурой T , равно отношению полученного количества теплоты δQ к T (измеряется в Дж/К). При неравновесном переходе между двумя бесконечно близкими равновесными состояниями система получает тепло $\delta Q'$ и

$$dS > \delta Q'/T = dU/T + T^{-1} \sum_{i=1}^n B_i da_i. \quad (2.2)$$

Заметим, что в формулах (2.1) и (2.2) T — температура отдающего, а не принимающего тепло тела. Энтропия изолированной (замкнутой)

* Энтропия (от греческого *entropia* — поворот, превращение) — понятие, впервые введенное в термодинамике Р. Клаузиусом, для определения меры необратимого рассеяния энергии.

термодинамической системы либо увеличивается (неравновесный процесс), либо остается неизменной (равновесный процесс). В неизолированных системах в зависимости от характера процесса энтропия может и убывать, и возрастать, и оставаться постоянной. Все естественные самопроизвольные процессы протекают с конечной скоростью, т.е. являются неравновесными, поэтому при их реализации в замкнутой системе энтропия всегда возрастает.

При неравновесном переходе термодинамической системы из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2, изменение энтропии можно найти, вычислив интеграл

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 T^{-1} dU + \int_1^2 T^{-1} \sum_{i=1}^n B_i da_i \quad (2.3)$$

вдоль любой траектории, соответствующей равновесному переходу между ними. Для одного моля идеального газа формула (2.3) принимает вид

$$S_2 - S_1 = R \ln(V_2/V_1) + C_V \ln(T_2/T_1), \quad (2.4)$$

где C_V – его молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Из второго начала термодинамики следует, что для произвольного кругового процесса цикла имеет место неравенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.5)$$

Знак равенства в (2.5) относится к равновесным процессам, а знак неравенства – к неравновесным.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Азот, занимающий объем $V = 1 \text{ м}^3$ при давлении $p = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T = 300 \text{ К}$, расширяется изотермически до объема $V_1 = 2 \text{ м}^3$. Вычислить изменение энтропии газа ΔS .

Решение. Используя формулу (2.4) и уравнение состояния (1.2), получим $\Delta S = (mR/\mu) \ln(V_1/V) = (pV/T) \ln(V_1/V) = 231 \text{ Дж/К}$.

Пример 2.2. Найти изменение энтропии льда массой $m = 0,03 \text{ кг}$ при превращении его в пар, если начальная температура льда $t_1 = -40^\circ\text{C}$, а

температура пара $t_2 = 100^\circ\text{C}$. Удельные теплоемкости льда и воды равны $c_1 = 2,1 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ и $c_2 = 4,2 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$. Все процессы происходят при атмосферном давлении. Скрытая теплота плавления льда $\lambda_1 = 330 \text{ кДж/кг}$, скрытая теплота парообразования $\lambda_2 = 2,25 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг}$.

Решение. Процесс превращения льда в пар можно разбить на четыре обратимых процессы: 1) нагревание льда от температуры $t_1 = -40^\circ\text{C}$ до $t_3 = 0^\circ\text{C}$, 2) плавление льда при температуре $t_3 = 0^\circ\text{C}$, 3) нагревание воды от температуры $t_3 = 0^\circ\text{C}$ до температуры $t_2 = 100^\circ\text{C}$, 4) испарение воды при температуре $t_2 = 100^\circ\text{C}$. Вычислим изменение энтропии на каждом этапе, используя соотношение (2.3):

$$\Delta S_1 = c_1 m \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = c_1 m \ln(T_3/T_1) = 10 \text{ Дж/К}, \quad \Delta S_2 = \lambda_1 m / T_3 = \lambda_1 m / T_3 = 36,2 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = c_2 m \int_{T_3}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_2 m \ln(T_2/T_3) = 39,3 \text{ Дж/К}, \quad \Delta S_4 = \lambda_2 m / T_2 = \lambda_2 m / T_2 = 181 \text{ Дж/К}.$$

Полное изменение энтропии льда равно сумме всех изменений:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 266,5 \text{ Дж/К}.$$

Пример 2.3. Определить работу, совершающую производальным телом за обратимый цикл (см. рис. 2.1), состоящий из изотермы 1–2, политропы 2–3 и адиабаты 3–1. Известны теплоемкость \tilde{C} рабочего тела при политропном процессе, а также температуры T_1 и T_3 .

Решение. Применим формулу (2.5) для изображенного на рис. 2.1 обратимого цикла. Входящий в нее интеграл для рассматриваемого цикла естественно представить в виде суммы:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q + \int_{T_1}^{T_3} \tilde{C} dT = Q_{12} / T_1 + \tilde{C} \ln(T_3 / T_1) = 0,$$

откуда $Q_{12} = \tilde{C} T_1 \ln(T_1 / T_3)$. Работу газа за цикл найдем с помощью формулы (1.9): $A = Q_{12} + Q_{23} = \tilde{C} T_1 \ln(T_1 / T_3) + \tilde{C} (T_3 - T_1)$.

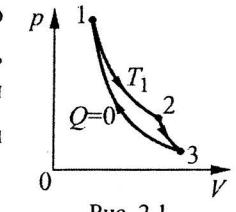


Рис. 2.1

Пример 2.4. Показать, что для любого вещества политропа может пересекать изотерму не более, чем в одной точке.

Решение. Предположим, что A и B – две соседние точки, в которых политропа ACB пересекается с изотермой ADB (рис. 2.2). Точки A и B лежат на одной изотерме, поэтому $Q_{ACB} = \tilde{C}(T_B - T_A) = 0$, где \tilde{C} – теплоемкость политропного процесса. Согласно формуле (2.3) для обратимого цикла

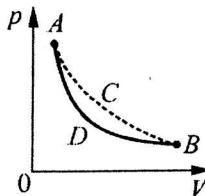


Рис. 2.2

$$\int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{ACB} \frac{\delta Q}{T} = -\tilde{C} \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = -\tilde{C} \ln(T_B/T_A) = 0.$$

С другой стороны в процессе ADB температура

$$T \text{ не меняется и } \int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{ADB} \delta Q = \frac{Q_{ADB}}{T}.$$

Левые части двух последних формул одинаковы и поэтому $Q_{ADB} = 0$. В круговом процессе $ACBDA$ количество теплоты, получаемое системой за цикл, равно нулю. Значит, в соответствии с первым началом термодинамики, равна нулю и работа, совершаемая за цикл. Это возможно, когда площадь фигуры $ACBDA$ равна нулю. Последнее невозможно, если A и B – две соседние точки, в которых политропа ACB пересекается с изотермой ADB .

Пример 2.5. В области пространства объемом V , ограниченной стенками, находится совокупность электромагнитных волн с частотами от 0 до ∞ , энергия которых U . Волны возникают из-за беспорядочного движения атомов, образующих вещество, из которого сделаны стенки. Совокупность электромагнитных волн находится в термодинамическом равновесии с материалом стенок, атомы которого поглощают и излучают волны. Найти связь температуры T стенок с U , считая U внутренней энергией термодинамической системы (закон Стефана-Больцмана).

Решение. Используя первое начало термодинамики (1.8)

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS(V, T) = dU(V, T) + pdV = \\ &= (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV + pdV, \end{aligned} \quad (2.6)$$

найдем дифференциал энтропии

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

Приравнивая выражения при независимых приращениях dT и dV , получаем следующие равенства:

$$(\partial S / \partial T)_V = T^{-1} (\partial U / \partial T)_V, \quad (\partial S / \partial V)_T = T^{-1} [p + (\partial U / \partial V)_T].$$

Дифференцируя первое равенство по V , а второе по T и приравнивая смешанные производные, найдем полезное соотношение

$$T(\partial p / \partial T)_V = p + (\partial U / \partial V)_T, \quad (2.7)$$

связывающее p и $U(T, V)$ в термодинамической системе. Применим (2.7) для излучения, находящегося в равновесии с материалом стенок. Из курса электродинамики известно, что давление на стенки, создаваемое описываемым в условии задачи излучением, связано с плотностью его энергии $u = U/V$ соотношением $u = 3p$. Подставляя в (2.7) $p = u/3$, $U = Vu$, и, учитывая, что u не зависит от V , получаем уравнение $T(du/dT) = 4u$, решение которого $u = \sigma T^4$ является законом Стефана-Больцмана*. Входящая в последнюю формулу константа интегрирования σ (постоянная Стефана-Больцмана) может быть найдена методами статистической физики ($\sigma = 7,64 \cdot 10^{-16}$ Дж/(К⁴·м³)).

Пример 2.6. В качестве переменных, характеризующих состояние термодинамического равновесия тела, можно выбрать его температуру T и энтропию S . Построить график цикла Карно на диаграмме $T-S$ и определить с его помощью КПД этого цикла.

Решение. Цикл Карно на плоскости переменных S и T показан на рис. 2.3. Так как для обратимых процессов $\delta Q = TdS$, то количество теплоты Q_{12} , полученное рабочим телом на

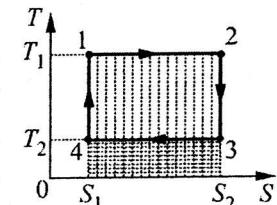


Рис. 2.3

* Стефан установил этот закон на основании опытных данных в 1879 году, а Больцман получил его вышеупомянутым способом.

участке 1–2, задается формулой $Q_{12} = T_1(S_2 - S_1)$ и численно равно площади фигуры, заштрихованной вертикальной штриховкой. Количество теплоты, отдаваемое на участке 3–4, задается формулой $Q_{34} = T_2(S_1 - S_2)$. Площадь прямоугольника, заштрихованного горизонтальной штриховкой, численно равна $|Q_{34}|$. На участках 2–3 и 4–1 теплообмена с рабочим телом не происходит, и полная теплота $Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41}$ равна $(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$, т.е. площади прямоугольника, образующего цикл. Работа A , совершаемая рабочим телом за цикл, согласно первому началу термодинамики равна Q и КПД

$$\eta = A/Q_{12} = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)/T_1(S_2 - S_1) = (T_1 - T_2)/T_1.$$

Решение данного примера фактически является доказательством второй теоремы Карно, согласно которой: «КПД идеального цикла Карно не зависит от рода рабочего тела, а только от температур нагревателя и холодильника».

Пример 2.7. Термодинамическая система квазистатически переводится из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 двумя способами. В первом случае система адиабатически охлаждается до температуры T_0 , затем изотермически получает тепло и, наконец, адиабатически переходит в состояние 2. При втором способе переход осуществляется по произвольному пути, причем так, что на каждом участке этого пути система получает теплоту, а ее температура остается выше T_0 . Показать, что при первом способе для перевода системы из состояния 1 в состояние 2 она получает меньшее количество теплоты, чем во втором.

Решение. По условию задачи оба перехода системы из состояния 1 в состояние 2 осуществляются обратимым способом, поэтому для определения теплоты, подводимой к телу, воспользуемся формулой (2.1). При первом способе перехода теплота поступает в систему лишь на изотермическом участке процесса

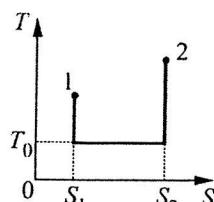


Рис. 2.4

(см. рис. 2.4) и $Q_1 = \int_1^2 T dS = T_0(S_2 - S_1)$. При втором способе

$$Q_2 = \int_1^2 T dS > T_0 \int_1^2 dS = T_0(S_2 - S_1), \text{ т.е. } Q_2 > Q_1, \text{ т.к. по условию задачи } T > T_0.$$

Пример 2.8. Теплоизолированный цилиндрический сосуд разделен невесомым поршнем на две равные части. По одну сторону поршня находится v молей идеального газа, молярные теплоемкости C_V и C_p которого не зависят от температуры, а по другую сторону поршня — вакуум. Начальные температура и давление газа T_0 и p_0 . Поршень отпускают, и он, свободно передвигаясь, дает возможность газу заполнить весь объем цилиндра. После этого медленно доводят объем газа до первоначальной величины. Найти изменения внутренней энергии и энтропии газа.

Решение. Так как поршень невесомый и трение о стенки сосуда отсутствует, то первый процесс есть адиабатическое расширение идеального газа в пустоту. Это необратимый адиабатический процесс, при котором газ не совершает работу и к нему не подводится теплота. Следовательно, внутренняя энергия газа не меняется $\Delta U_1 = 0$. Так как внутренняя энергия идеального газа пропорциональна температуре, то последняя тоже остается постоянной. Объем газа увеличивается вдвое. Используя формулу (2.4) для энтропии идеального газа, находим изменение энтропии $\Delta S_1 = vR \ln 2$.

Процесс возвращения поршня в исходное положение адиабатический и обратимый. Следовательно, изменение энтропии газа $\Delta S_2 = 0$. Для расчета изменения его внутренней энергии следует найти изменение температуры. Это легко сделать, используя уравнение адиабаты для идеального газа в переменных V и T . Как было показано в примере 1.5, адиабатический процесс есть частный случай политропического процесса с нулевой теплоемкостью и его уравнение имеет вид: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, где $\gamma = C_p/C_V$. Для процесса возвращения поршня получаем $T_0(2V)^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}$, или $T = T_0 2^{\gamma-1}$. Изменение внутренней энергии равно $\Delta U_2 = vC_V(T - T_0) = vC_V T_0(2^{\gamma-1} - 1)$:

Итоговое изменение энтропии и внутренней энергии газа равно сумме соответствующих изменений на каждом участке: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = vR \ln 2$ и $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = vC_V T_0 (2^{\gamma-1} - 1)$.

Пример 2.9. Приводимые в тепловой контакт два тела имеют одинаковые теплоемкости $\tilde{C}_p = \text{const}$ и разные температуры: T_1 и T_2 . Найти приращение энтропии в результате установления теплового равновесия. Теплообмена с окружающими телами нет, давление считать постоянным.

Решение. Используя уравнение теплового баланса, найдем температуру T_3 в равновесном состоянии: $\tilde{C}_p(T_3 - T_1) + \tilde{C}_p(T_3 - T_2) = 0$, откуда $T_3 = (T_1 + T_2)/2$. Установление теплового равновесия в результате теплообмена двух тел друг с другом является необратимым процессом, поэтому энтропия термодинамической системы должна возрасти. Предположим, что одно тело нагревается, а другое охлаждается до температуры T_3 равновесным образом. Для таких, уже равновесных, процессов можно воспользоваться формулой (2.1). В этом случае изменение

энтропии первого тела $\Delta S_1 = \tilde{C}_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = \tilde{C}_p \ln(T_3/T_1)$, а второго — $\Delta S_2 = \tilde{C}_p \ln(T_3/T_2)$. Полное изменение энтропии системы двух тел

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \tilde{C}_p \ln(T_3^2/T_1 T_2) = \tilde{C}_p \ln[(T_1 + T_2)^2/4T_1 T_2]$$

положительно, т.к. $(T_1 + T_2)/2 \geq \sqrt{T_1 T_2}$.

Пример 2.10. В двух одинаковых сосудах находятся различные идеальные газы. Масса газа в первом сосуде M_1 , во втором — M_2 , температуры газов одинаковы. После соединения сосудов друг с другом начинается процесс диффузии. Определить суммарное изменение энтропии ΔS рассматриваемой системы, если молекулярная масса первого газа μ_1 , а второго — μ_2 .

Решение. Диффузия — необратимый процесс. Так как температуры газов были одинаковы, то после установления равновесия температура смеси останется прежней, объем же для каждой компоненты смеси увеличится вдвое. Приращение энтропии каждой части смеси ΔS_1 и ΔS_2 находим с помощью формулы (2.4): $\Delta S_1 = (M_1 R / \mu_1) \ln 2$ и $\Delta S_2 = (M_2 R / \mu_2) \ln 2$. Изменение энтропии всей смеси $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (M_1 / \mu_1 + M_2 / \mu_2) R \ln 2 > 0$.

Мы получили, что энтропия растет даже тогда, когда смешиваются одинаковые массы одинаковых газов и по обе стороны перегородки давление одинаково (по условию объемы сосудов и температуры газов одинаковы). Но в последнем случае состояние системы не меняется и, следовательно, ее энтропия также не должна изменяться. Полученное противоречие впервые было замечено Д. Гиббсом (парадокс Д. Гиббса). Оно не возникает, если при подсчете энтропии в формуле

$$S = (m/\mu)(R \ln V + C_V \ln T + S_0), \quad (2.8)$$

непосредственно следующей из (2.1), корректно учесть зависимость константы S_0 от числа частиц. Ее явный вид может быть найден в рамках статистической квантовой физики (см. пример 7.3).

Пример 2.11. Какую максимальную работу можно получить, используя систему двух тел, нагретых до температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$), в качестве нагревателя и холодильника в тепловой машине? Теплоемкости тел \tilde{C}_1 и \tilde{C}_2 не зависят от температуры. Найти температуру T , которую будут иметь тела, когда установится тепловое равновесие между ними.

Решение. Пусть некоторая тепловая машина работает между двумя тепловыми резервуарами с температурами T_{10} и T_{20} . Согласно второму закону термодинамики КПД тепловой машины максимален, если она работает по обратимому циклу Карно. Поэтому для получения

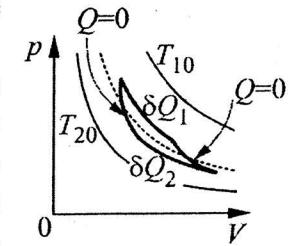


Рис.2.5

максимальной работы устройство должно работать по последовательно повторяющимся бесконечно мало отличающимся друг от друга циклам Карно.

Один из них, когда температуры нагревателя и холодильника равны T_1 и T_2 соответственно, показан на рис. 2.5. Пусть в ходе этого цикла рабочее тело получило от нагревателя тепло $\delta Q_1 = \tilde{C}_1 dT_1$ (нагреватель потерял тепло $-\delta Q_1$) и отдало холодильнику тепло $\delta Q_2 = \tilde{C}_2 dT_2$ (холодильник приобрел тепло $-\delta Q_2$). Так как цикл Карно обратимый, то воспользуемся равенством (2.4), согласно которому изменение энтропии рабочего тела равно нулю: $\tilde{C}_1 dT_1 / T_1 + \tilde{C}_2 dT_2 / T_2 = 0$. Интегрируя это соотношение с учетом начальных условий получим $T_1^{\tilde{C}_1} \cdot T_2^{\tilde{C}_2} = T_{10}^{\tilde{C}_1} \cdot T_{20}^{\tilde{C}_2}$.

Окончательная температура T может быть найдена из условия равенства температур тел при достижении ими равновесия: $T = T_{10}^{\tilde{C}_1 / (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2)} \cdot T_{20}^{\tilde{C}_2 / (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2)}$. Максимальная работа, которую может совершить данная система, равна сумме количеств теплоты, отданных нагревателем и полученных холодильником за все циклы:

$$A = -\tilde{C}_1 \int_{T_{10}}^T dT - \tilde{C}_2 \int_{T_{20}}^T dT = \tilde{C}_1 (T_{10} - T) - \tilde{C}_2 (T - T_{20}) = \tilde{C}_1 T_{10} + \tilde{C}_2 T_{20} - (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) T_{10}^{\tilde{C}_1 / (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2)} T_{20}^{\tilde{C}_2 / (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2)}.$$

Задание для самостоятельной работы

2.12. Вычислить изменение внутренней энергии и энтропии одного моля идеального одноатомного газа при его расширении по политропе $pV^3 = \text{const}$ от объема $V_1 = 1 \text{ м}^3$ и давления $p_1 = 2 \cdot 10^6 \text{ Па}$ до объема $V_2 = 3 \text{ м}^3$. Молярная теплоемкость газа равна $C_V = 3R/2$.

2.13. Найти изменение энтропии моля идеального одноатомного газа при политропическом сжатии вдвое, если в этом процессе изменение внутренней энергии равно половине работы сжатия, производимой над газом.

2.14. Идеальный газ в количестве v молей с показателем адиабаты γ переводят из состояния, в котором его давление p_1 и объем V_1 , в состояние, в котором его давление p_2 и объем V_2 . Определить приращение энтропии газа. Рассмотреть случаи, когда оба состояния лежат на: 1) одной изобаре, 2) на одной изохоре, 3) на одной изотерме, 4) на одной адиабате. Молярная теплоемкость C_V газа известна.

2.15. В термодинамическую систему входят $m = 0,1 \text{ кг}$ железа, нагретого до температуры $T_1 = 573 \text{ К}$, и $V = 1 \text{ л}$ воды при температуре $T_2 = 288 \text{ К}$. Найти изменение энтропии термодинамической системы при погружении железа в воду. Удельная теплоемкость железа равна $c_1 = 458 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, а удельная теплоемкость воды — $c_2 = 4167 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$. Плотность воды $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

2.16. Вычислить КПД цикла, изображенного на рис. 2.6. Известны T_1 , T_2 , S_1 , T_1 , S_2 и заштрихованные площади ΔQ_1 и ΔQ_2 .

2.17. Цикл 1–2–3–4–1 состоит из двух изобар (1–2 и 3–4) и двух изохор (2–3 и 4–1). Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями \tilde{C}_p и \tilde{C}_V температуры в точках 1, 2, 3, 4 связаны соотношением $T_1 T_3 = T_2 T_4$.

2.18. Обратимый цикл тепловой машины с произвольным рабочим веществом состоит из политропического нагревания, политропического охлаждения (оба процесса происходят с увеличением энтропии) и замыкается изотермой. Определить КПД цикла, если отношение максимальной и минимальной абсолютных температур в нем равно $\alpha = 1,2$.

2.19. Цикл состоит из изобары 1–2, изохоры 2–3 и адиабаты 3–1 (рис. 2.7). Показать, что для любого вещества с постоянными молярными теплоемкостями C_V и C_p температуры в точках 1, 2 и 3 связаны соотношением $T_2 / T_3 = (T_2 / T_1)^\gamma$, где $\gamma = C_p / C_V$.

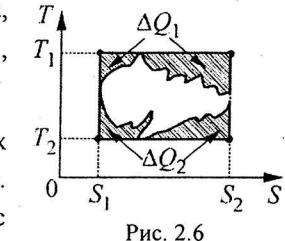


Рис. 2.6

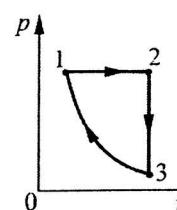


Рис. 2.7

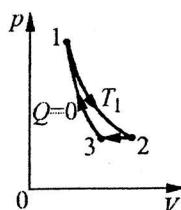


Рис. 2.8

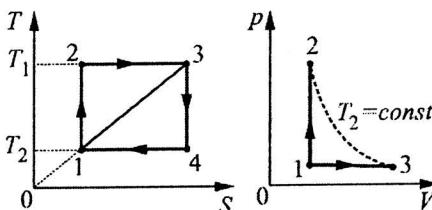


Рис. 2.9

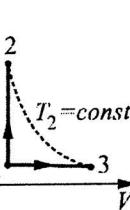


Рис. 2.10

2.20. Обратимый цикл состоит из изотермического расширения, изобарического сжатия и адиабатического сжатия (рис. 2.8). Определить КПД цикла, если отношение максимальной и минимальной абсолютных температур равно α . Молярные теплоемкости C_V и C_p – постоянные величины.

2.21. На рис. 2.9 представлены три цикла: 1–2–3–1, 1–3–4–1 и 1–2–3–4–1. Выразить КПД этих циклов через максимальную T_1 и минимальную T_2 температуры газа. Для какого из циклов КПД будет максимальным?

2.22. На рис. 2.10 изображены два процесса (1-2 и 1-3), происходящие с идеальным газом. Точки 2 и 3 лежат на одной изотерме. Изобразить эти процессы в переменных T и S .

2.23. Вычислить теплоемкости \tilde{C}_V и \tilde{C}_p тела, если известны зависимость энтропии от его объема и температуры $S(V, T)$ и уравнение состояния $V = f(p, T)$.

2.24. Два теплоизолированных баллона объемом $V = 1 \text{ м}^3$ каждый соединены трубкой с краном. В одном из них находится водород при давлении $p_1 = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_1 = 300 \text{ К}$, а в другом – гелий при давлении $p_2 = 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_2 = 380 \text{ К}$. Найти изменение энтропии системы после того, как кран открыли и система пришла в равновесное состояние.

2.25. Цилиндр разделен подвижным поршнем на две равные части. Слева и справа от поршня находится по одному молью разного идеального газа. Поршень отпускают, и он после ряда колебаний занимает равновесное

положение. Температура слева поддерживается постоянной и равной T_1 , а справа – T_2 . Вычислить изменение энтропии системы.

2.26. Теплоизолированный цилиндр разделен пополам пористой перегородкой. Слева находится один моль водорода при температуре $T_1 = 270 \text{ К}$, а справа – один моль азота при температуре $T_2 = 290 \text{ К}$. Перегородка проницаема для водорода и непроницаема для азота. Вычислить изменение энтропии ΔS после установления в системе термодинамического равновесия. Теплоемкостью цилиндра пренебречь.

2.27. Сосуд с теплонепроницаемыми стенками объемом $2V$ разделен на две равные части теплонепроницаемым поршнем. В каждой из частей сосуда находится по одному молю идеального газа, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Начальные температуры в объемах равны T_1 и T_2 . Поршень отпускают, и он начинает совершать колебания, которые постепенно затухают из-за внутреннего трения в газе. После остановки поршень делит объем сосуда в отношении $V_1/V_2 = n$. Пренебрегая трением поршня о стенки сосуда, найти изменение энтропии газа в этом процессе.

2.28. Моль одноатомного идеального газа находится под поршнем в адиабатически изолированном цилиндре. Масса груза на поршне, определяющая давление газа, мгновенно увеличивается вдвое. Определить изменение энтропии газа в результате достижения равновесного состояния. Атмосферным давлением пренебречь.

2.29. В расположенным горизонтально теплоизолированном жестком цилиндре может перемещаться поршень, по одну сторону от которого находятся $n = 2$ моля двухатомного идеального газа, а по другую – вакуум. Между поршнем и дном цилиндра находится пружина. В начальный момент поршень закреплен, а пружина не деформирована. Затем поршень освобождают. После установления равновесия объем газа увеличился в $n = 2$ раза. Определить изменение энтропии газа. При расчете пренебречь теплоемкостями цилиндра, поршня и пружины. Считать, что к деформации пружины применим закон Гука. Трение поршня о стенки не учитывать.

2.30. Газ неравновесно адиабатически расширяется из начального равновесного состояния 1 в конечное, также равновесное состояние 2, совершая некоторую работу. Затем газ квазистатически сжимают до начального состояния 1, причем сначала изотермически, а затем адиабатически. Работа, затраченная при сжатии, оказалась больше работы, совершенной газом при расширении, на величину $A = 20$ Дж. Температура газа в состоянии 2 равна $T = 250$ К. Найти изменение энтропии газа при переходе из состояния 1 в состояние 2.

2.31. В двух теплоизолированных сосудах находится по одному молью разных идеальных одноатомных газов, давление которых одинаково. Температура газа в первом сосуде T_1 , а во втором — T_2 . Определить, насколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить.

2.32. Вертикальный теплоизолированный цилиндр с газом закрыт теплоизолированным поршнем, который может перемещаться без трения. В первом случае тяжелый груз очень медленно опускают на поршень, который плавно перемещается вниз и останавливается, когда объем газа становится равным V_1 . Во втором случае груз резко отпускают на поршень. Испытав несколько колебаний, поршень устанавливается в таком положении, что объем газа равен V_2 . Определить, какой из объемов больше, V_1 или V_2 ?

2.33. В теплоизолированном сосуде находится $v = 1$ моль воздуха при $T_0 = 300$ К. Найти минимальную работу, необходимую для охлаждения половины массы этого воздуха до $T_1 = T_0 / 2$. Воздух считать идеальным газом, теплоемкостью стенок пренебречь. Считать, что теплота, произвольным способом отводимая от одной половины газа, может передаваться только второй половине. Молярную теплоемкость воздуха принять равной $C_V = (5/2)R$.

2.34. Используя результаты примера 2.5, найти выражение для энтропии равновесного излучения.

2.35. Используя результаты примера 2.5, найти уравнение адиабаты для равновесного излучения, а также теплоемкость системы при постоянном объеме C_V . Постоянную σ в законе Стефана-Больцмана считать известной.

2.36. В сосуде объемом V равновесное излучение занимает объем V_1 , а объем $V - V_1$ — вакуум. Определить, во сколько раз увеличится энтропия равновесного излучения, если позволить ему занять объем V . Процесс считать адиабатическим.

2.37. В объеме $V = 10$ л при температуре T находятся равновесное излучение и $v = 1$ моль одноатомного идеального газа. Найти отношение теплоемкостей излучения и газа в этой системе. Постоянную σ в законе Стефана-Больцмана считать известной.

2.38. Вычислить количество теплоты Q , полученное равновесным излучением при изотермическом расширении при температуре T от объема V_1 до объема V_2 , пользуясь только первым или только вторым началами термодинамики. Постоянную σ в законе Стефана-Больцмана считать известной.

§3. Термодинамические потенциалы

Краткие теоретические сведения

Первое и второе начала термодинамики позволяют ввести термодинамические потенциалы — функции определенного набора независимых переменных, характеризующие состояние термодинамической системы. С помощью этих, введенных Дж. Гиббсом, функций удается не только выразить все макроскопические характеристики исследуемой системы, но и проанализировать устойчивость ее равновесного состояния относительно малых флуктуаций независимых переменных, используемых для ее описания. Наиболее распространены внутренняя энергия $U(V, S)$, свободная энергия $F(V, T) = U - TS$, энталпия $H(p, S) = U + pV$ и потенциал Гиббса $G(p, T) = U - TS + pV$. Если число частиц в системе постоянно, то из второго начала термодинамики следует, что:

$$dU \leq TdS - pdV, \quad (3.1)$$

$$dF \leq -pdV - SdT, \quad (3.2)$$

$$dH \leq TdS + Vdp, \quad (3.3)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (3.4)$$

Знак равенства в (3.1) — (3.4) относится к обратимым процессам. В этом случае дифференцируя U , F , G и H можно получить ряд формул, полезных для практического применения:

$$T = (\partial U / \partial S)_V, \quad p = -(\partial U / \partial V)_S, \quad (3.5)$$

$$S = -(\partial F / \partial T)_V, \quad p = -(\partial F / \partial V)_T, \quad (3.6)$$

$$T = (\partial H / \partial S)_p, \quad V = (\partial H / \partial p)_S, \quad (3.7)$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_p, \quad V = (\partial G / \partial p)_T. \quad (3.8)$$

Соотношения Максвелла:

$$\begin{aligned} (\partial T / \partial V)_S &= -(\partial p / \partial S)_V, \quad (\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V, \\ (\partial T / \partial p)_S &= (\partial V / \partial S)_p, \quad (\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p \end{aligned} \quad (3.9)$$

могут быть получены из (3.5) — (3.8), если приравнять вторые смешанные производные термодинамических потенциалов $U(V, S)$, $F(V, T)$, $H(p, S)$ и

$G(p, T)$. Подчеркнем, что функции U , F , H и G являются термодинамическими потенциалами только в переменных V и S , V и T , p и S , p и T соответственно.

Все термодинамические потенциалы связаны друг с другом. Знание любого из них позволяет рассчитать все другие, а также найти уравнения состояния. При решении задач удобно пользоваться уравнениями Гиббса — Гельмгольца:

$$\begin{aligned} U &= H - p(\partial H / \partial p)_S = F - T(\partial F / \partial T)_V, \\ G &= F - V(\partial F / \partial V)_T = H - S(\partial H / \partial S)_p, \end{aligned} \quad (3.10)$$

которые легко получить, пользуясь определениями U , F , H , G и формулами (3.5) — (3.8). Заметим, наконец, что энтропия, выраженная через внутреннюю энергию и объем, также является термодинамическим потенциалом, дифференциал которого dS удовлетворяет неравенству

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (3.11)$$

С помощью введенных термодинамических потенциалов возможно установить условия равновесия и устойчивости различных термодинамических систем. Например, энтропия в изолированной системе с постоянным числом частиц возрастает и достигает максимума в состоянии устойчивого термодинамического равновесия. Общее условие устойчивости в этом случае можно записать в виде: $\delta S = 0$, а $\delta^2 S < 0$. В системе с неизменным числом частиц при произвольных процессах, в которых V и T (p и T) постоянны, свободная энергия (потенциал Гиббса) стремится к минимальному значению. Условие устойчивости равновесия в этом случае принимает вид: $\delta F = 0$, $\delta^2 F > 0$ ($\delta G = 0$, $\delta^2 G > 0$). При адиабатических процессах в системе с постоянным числом частиц, происходящих при постоянном давлении p , энталпия H (а при постоянном объеме V — внутренняя энергия U) убывает и достигает минимума в состоянии термодинамического равновесия, и условие устойчивости можно записать в виде: $\delta H = 0$, $\delta^2 H > 0$ ($\delta U = 0$, $\delta^2 U > 0$). Выбор потенциала при решении той или иной задачи определяется переменными, задающими

термодинамическую систему. Так, убыль свободной энергии в квазистатическом изотермическом процессе равна произведенной работе, приращение энталпии в квазистатическом изобарическом процессе равно количеству теплоты, получаемой системой.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Найти потенциал Гиббса G и свободную энергию F для v молей идеального газа.

Решение. Подставляя U и S (формулы (1.3) и (2.8)) в выражения для $F(V, T) = U - TS$ и $G(p, T) = F + pV$, получим:

$$F(V, T) = v[C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)] = v[C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0],$$

$$G(p, T) = v[C_p T(1 - \ln T) - T(S_0 + R \ln V) + RT],$$

где C_V и C_p — молярные теплоемкости.

Пример 3.2. Найти уравнение состояния одного моля газа, если его энталпия $H = C_p p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$, где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, S_0 — константа, $\gamma = C_p/C_V$.

Решение. Воспользуемся формулами (3.7). Первая из них позволяет найти температуру газа: $T = p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$, а вторая — его объем:

$$V = C_p \exp[(S - S_0)/C_p](\gamma - 1)/p^{1/\gamma}\gamma. \text{ Поделив } T \text{ на } V, \text{ получим}$$

$$T/V = \gamma p/C_p(\gamma - 1) = p/(C_p - C_V) = p/R, \text{ или } pV = RT.$$

Пример 3.3. Показать, что теплоемкость вещества при постоянном давлении p , объем V которого линейно зависит от температуры T , не зависит от величины p .

Решение. По определению, теплоемкость вещества при постоянном давлении $\tilde{C}_p = (\delta Q / dT)_p = T(\partial S / \partial T)_p$. Дифференцируя последнее выражение по p и используя формулы (3.9) можно записать

$$(\partial \tilde{C}_p / \partial p)_T = T(\partial^2 S / \partial p \partial T) = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0.$$

Из последней формулы следует, что \tilde{C}_p не зависит от величины p .

Пример 3.4. Найти разность теплоемкостей \tilde{C}_p и \tilde{C}_V для вещества, уравнение состояния которого $V = V(p, T)$ известно.

Решение. Используя результаты примера 1.7, запишем разность теплоемкостей в виде $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$. Применяя формулу (2.7) для однородного изотропного вещества, получаем

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = T(\partial p / \partial T)_V(\partial V / \partial T)_p = -T(\partial V / \partial p)_T^{-1}(\partial V / \partial T)_p^2.$$

При записи последнего равенства использована формула:

$$(\partial p / \partial T)_V(\partial T / \partial V)_p(\partial V / \partial p)_T = -1.$$

Пример 3.5. Объем однородного изотропного вещества, уравнение состояния которого $V = V(T, p)$ и теплоемкость C_p известны, изменяется в ходе адиабатического квазистатического процесса. Вывести дифференциальное уравнение, связывающее давление и температуру вещества. Решить его в случае одного моля одноатомного идеального газа. Начальные температура и давление соответственно равны T_0 и p_0 .

Решение. При адиабатическом квазистатическом процессе энтропия остается постоянной. Заметим, что согласно формуле (3.9) $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$. Производная $(\partial S / \partial T)_p$ легко преобразуется к виду: $(\partial S / \partial T)_p = T^{-1}(T \partial S / \partial T)_p = T^{-1}(\delta Q / dT)_p = \tilde{C}_p / T$. Подставляя $(\partial S / \partial T)_p$ и $(\partial S / \partial p)_T$ в выражение для полного дифференциала энтропии $dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp = 0$, получим дифференциальное уравнение, связывающее переменные p и T :

$$(\tilde{C}_p / T)(dT / dp) = (\partial V / \partial T)_p. \quad (3.12)$$

В случае одного моля одноатомного идеального газа молярная теплоемкость $C_p = (5/2)R$, а $(\partial V / \partial T)_p = R/p$. Подставляя эти выражения в (3.12) и интегрируя, находим $\Delta T = T_0[(p/p_0)^{2/5} - 1]$.

Пример 3.6. Воду, находящуюся при температуре $T_0 = 273$ К и давлении $p_0 = 100$ атм, квазистатически адиабатически расширяют до атмосферного давления \tilde{p} . Найти изменение температуры воды, если термический коэффициент ее объемного расширения (см. пример 1.2) $\alpha = -6,4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, плотность $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ остается постоянной, а удельная теплоемкость $c_p = 4,2 \text{ кДж/(кгК)}$.

Решение. Коэффициент α имеет такое значение в интервале температур от 0°C до 4°C. Из формулы (3.12) и условия задачи следует, что $dT/T = (\alpha/\rho c_p)dp$. Интегрируя это уравнение, получаем $T = T_0 \exp(\alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p) \approx T_0(1 + \alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p) > T_0$, т. к. показатель экспоненты очень мал: $\alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$. В этом диапазоне температур вода при адиабатическом расширении не охлаждается подобно большинству жидкостей и идеальному газу, а нагревается: $T - T_0 \approx 0,04$ К.

Пример 3.7. До сих пор одним из основных способов получения низких температур является процесс Джоуля — Томсона. Это необратимый адиабатический процесс прохождения газа через пористую перегородку, разделяющую теплоизолированный цилиндр на две части, объемы которых V_1 и V_2 могут меняться в результате перемещения поршней (см. рис. 3.1), создающих постоянные давления p_1 и p_2 ($p_1 > p_2$). Газ в обеих частях сосуда одинаков. Начальная температура T_0 . Левый поршень медленно передвигают, при этом газ перетекает слева направо и перемещает правый поршень. Определить конечную температуру T_1 , которая установится в таком процессе.

Решение. Движение поршней в теплоизолированном цилиндре обеспечивается постоянным давлением. Следовательно, в процессе Джоуля — Томсона энталпия $H(p, S)$ остается постоянной. Выберем в качестве независимых переменных T и p . В этом случае

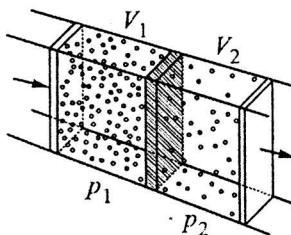


Рис. 3.1

$$dH(p, S(p, T)) = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp = 0. \quad (3.13)$$

С учетом (3.7), (3.9) вычислим $(\partial H / \partial T)_p$ и $(\partial H / \partial p)_T$:

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial T)_p = T (\partial S / \partial T)_p = \tilde{C}_p,$$

$$(\partial H / \partial p)_T = (\partial H / \partial p)_S + (\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_T = V - T (\partial V / \partial T)_p$$

и подставим найденные частные производные в (3.13)

$$\tilde{C}_p dT + [V - T (\partial V / \partial T)_p] dp = 0. \quad (3.14)$$

Из (3.14) легко получить формулу $(\partial T / \partial p)_H = [T (\partial V / \partial T)_p - V] / \tilde{C}_p$, интегрируя которую, находим установившуюся температуру

$$T_1 = T_0 + \int_{p_1}^{p_2} (\partial T / \partial p)_H dp = T_0 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\tilde{C}_p} [T (\partial V / \partial T)_p - V] dp. \quad (3.15)$$

Пример 3.8. Доказать соотношение $(\partial T / \partial V)_S = -T (\partial p / \partial T)_V / \tilde{C}_V$.

Решение. Выберем в качестве независимых переменных T и V . Используя соотношение: $(\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_S (\partial T / \partial S)_V = -1$, получим $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial S / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V = -T (\partial p / \partial T)_V / \tilde{C}_V$. При записи последнего равенства мы учли, что $(\partial S / \partial T)_V = \tilde{C}_V / T$ и $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (см. (3.9)).

Пример 3.9. Термодинамическая система находится в термостате при постоянном давлении. Найти условия существования устойчивого равновесия такой системы.

Решение. По условию изменяться могут лишь сопряженные температуре T и давлению p внутренние параметры — энтропия S и объем V соответственно. Условием устойчивого равновесия такой системы является минимум потенциала Гиббса, в котором первая вариация $\delta G = \delta(pV + U(S, V) - TS) = [p + (\partial U / \partial V)_S] \delta V + [(\partial U / \partial S)_V - T] \delta S$ равна нулю, и, следовательно, $(\partial U / \partial V)_S = -p$, $(\partial U / \partial S)_V = T$, а вторая вариация

$$\delta^2 G = 0,5 (\partial^2 U / \partial V^2)_S \delta V^2 + (\partial^2 U / \partial V \partial S) \delta V \delta S + 0,5 (\partial^2 U / \partial S^2) \delta S^2 > 0.$$

Используя найденные первые производные внутренней энергии, последнюю формулу можно записать в виде:

$$-(\partial p / \partial V)_S \delta V^2 + (\partial T / \partial V)_S \delta V \delta S - (\partial p / \partial S)_V \delta V \delta S + (\partial T / \partial S)_V \delta S^2 > 0.$$

Как известно, квадратичная форма $\delta^2 G$ положительна, если $(\partial p / \partial V)_S < 0$, $(\partial T / \partial S)_V > 0$ и $-(\partial p / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S > 0$. Первое неравенство связано с механической устойчивостью системы. Действительно, рост давления при возрастании объема приводил бы к дальнейшему увеличению объема, что уводило бы систему из состояния равновесия. Второе неравенство сводится к требованию положительности \tilde{C}_V , т. к. $(\partial T / \partial S)_V = T(\partial T / \partial S)_V = T / \tilde{C}_V$. Это условие определяет устойчивость системы к тепловым воздействиям. Действительно, если бы теплоемкость была отрицательной, то при получении системой теплоты в результате флюктуаций ее температура уменьшалась бы и к ней поступала бы теплота из термостата, уводя систему все дальше от положения равновесия. Для определения физического смысла третьего неравенства перейдем от переменных S и V к переменным $T(V, S)$ и V . Тогда $(\partial p / \partial V)_S = (\partial p / \partial V)_T + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S$, $(\partial p / \partial S)_V = (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial S)_V$ и

$$\begin{aligned} -(\partial p / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S &= -(\partial p / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V - \\ &- (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S = \\ &= -(\partial p / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V = -T(\partial p / \partial V)_T / \tilde{C}_V > 0. \end{aligned}$$

Из последней формулы окончательно получаем $(\partial p / \partial V)_T < 0$, т. е. увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Пример 3.10. В объемах $V_1 = 3 \text{ м}^3$ и $V_2 = 2 \text{ м}^3$ при температуре $T_0 = 300 \text{ К}$ находятся по $v = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет изотермического смешивания этих газов в объеме $V_1 + V_2$. Газы считать идеальными.

Решение. Воспользуемся выражением для свободной энергии идеального газа из примера 3.1: $F(V, T) = v[C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)]$,

где $C_V = 5R/2$, и вычислим изменение ΔF , произошедшее в результате смешения этих газов $\Delta F = -RT_0 v \ln[(V_1 + V_2)^2 / V_1 V_2]$. Из формулы (3.2) видно, что при изотермическом процессе $A \leq -\Delta F$. Следовательно, $A_{\max} = vRT_0 \ln[(V_1 + V_2)^2 / V_1 V_2] = 1,8 \text{ кДж}$.

Задание для самостоятельной работы

3.11. Термодинамический потенциал Гиббса некоторой термодинамической системы равен $G = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0$, где a и S_0 — постоянные величины. Найти уравнение состояния и внутреннюю энергию этой системы.

3.12. Найти свободную энергию смеси идеальных газов, состоящей из v_1 молей одного и v_2 молей другого, молярные теплоемкости которых C_{V1} и C_{V2} известны. Смесь занимает объем V и имеет температуру T .

3.13. Пусть при температуре T имеется v_1 молей одного и v_2 молей другого газа, разделенных в сосуде перегородкой так, что первый занимает объем V_1 , а второй — V_2 . Найти изменение свободной энергии, которое произойдет в результате их изотермической диффузии через перегородку.

3.14. Теплоизолированный сосуд разделен тонкой перегородкой на две равные части. В одной части при температуре T_0 находится один моль идеального газа, другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро убирают, и газ заполняет весь объем. Определить изменение свободной энергии газа после установления термодинамического равновесия.

3.15. При низких температурах энтропия электронного газа в металлах пропорциональна абсолютной температуре T . Доказать, что разность теплоемкостей электронного газа при постоянном давлении и постоянном объеме пропорциональна T^3 .

3.16. Доказать соотношения $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$ и $H = G - T(\partial G / \partial T)_P$.

3.17. Доказать соотношение $(\partial T / \partial p)_S = T(\partial V / \partial T)_P / \tilde{C}_P$.

3.18. Доказать соотношения $(\partial U / \partial V)_T = -\tilde{C}_V (\partial T / \partial V)_S - p$ и $(\partial H / \partial p)_T = -\tilde{C}_p (\partial T / \partial p)_S + V$.

3.19. Ртуть массой $m = 1$ кг изотермически сжимают при температуре $T = 300$ К, повышая давление от 0 до $p = 10^6$ Па. Оценить работу A , совершенную над ртутью, и количество теплоты Q , полученное ею, если известно, что при таком сжатии в любой момент выполнялись соотношения $(\partial V / \partial T)_p = \alpha V$ и $(\partial V / \partial p)_T = \beta V$, где $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$, а $\beta = 4 \cdot 10^{-11}$ Па. Плотность ртути $\rho = 13,6 \cdot 10^3$ кг/м 3 .

3.20. Свободная энергия F одного моля некоторого вещества задается выражением $F = -0,5RT \ln(AT^3V^2)$, где A — некоторая константа. Найти молярную теплоемкость C_p этого вещества.

3.21. Найти $(\delta Q / \partial V)_T$, если уравнение состояния системы имеет вид $p = f(V) \cdot T^3$.

3.22. Показать, что температура идеального газа в процессе Джоуля-Томсона (см. пример 3.7) не изменяется.

3.23. Первый раз некоторый газ охлаждают, используя эффект Джоуля-Томсона (см. пример 3.7). Второй раз тот же газ охлаждают адиабатически расширяя обратимым образом. Показать, что при одних и тех же начальном p_1 и конечном p_2 давлениях ($p_1 > p_2$) понижение температуры во втором случае больше, чем в первом.

3.24. Необходимыми условиями устойчивости однородного изотропного вещества являются неравенства: $(\partial p / \partial V)_T < 0$, $\tilde{C}_V > 0$. Используя их, показать, что $\tilde{C}_p > \tilde{C}_V$.

3.25. В объемах $V_1 = 3$ м 3 и $V_2 = 2$ м 3 при температуре $T_0 = 300$ К находятся по $v = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Считая газы идеальными, оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет их адиабатического смешивания в объеме $V_1 + V_2$. Молярные теплоемкости газов $C_V = 5R/2$.

§4. Реальные газы

Краткие теоретические сведения

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия Φ между любыми двумя частицами одноатомного газа от расстояния r между ними показана на рис. 4.1. С уменьшением r на малых расстояниях Φ растет, что соответствует силам отталкивания между атомами. Становясь положительной, Φ очень быстро делается чрезвычайно большой, что соответствует взаимной «непроницаемости» атомов. На больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Это соответствует взаимному притяжению атомов. При этом $\Phi_0 = |\min\{\Phi(r)\}| \sim kT_K$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T_K — критическая температура данного вещества. Аналитический вид зависимости $\Phi(r)$, естественно, неизвестен.

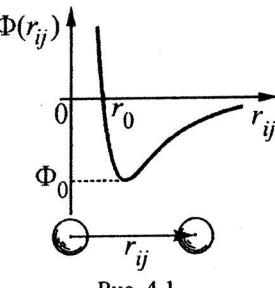


Рис. 4.1

Для реальных газов эмпирически установлено более ста термических уравнений состояния, в разной степени учитывающих влияние как сил притяжения, так и сил отталкивания между молекулами. Наиболее простым из них является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + v^2 a / V^2)(V - vb) = vRT, \quad (4.1)$$

наглядно описывающее основные особенности поведения газа, в том числе в области перехода между жидким и газообразным состояниями. В (4.1) $v = m/\mu$ — количество молей вещества, a и b — не зависящие от T и p константы, разные для различных газов. Из (4.1) видно, что наличие сил притяжения приводит к появлению дополнительного давления на газ, т. к. молекулы на его границе притягиваются другими молекулами, находящимися внутри газа. Действие отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею

эффективный объем, т.е. доступным для произвольной молекулы является не весь объем сосуда, а его часть.

Конкретизируя функциональный вид зависимости $\Phi(r)$, многие из уравнений состояния можно получить методами статистической физики.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Изобразить на диаграмме p - V изотермы газа Ван-дер-Ваальса при разных температурах и провести их качественный анализ.

Решение. На рис. 4.2 изображены изотермы

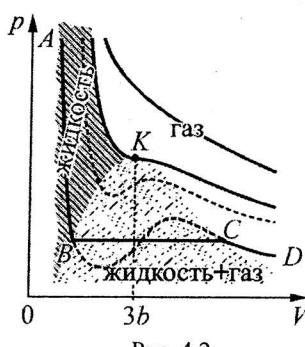


Рис. 4.2

одного моля газа Ван-дер-Ваальса при разных значениях T . Среди них выделяется изотерма, построенная при критической температуре T_K , имеющая характерный перегиб в точке K . Если $T > T_K$, то вещество существует только в газообразном состоянии. При $T < T_K$ изотермы показаны пунктирными линиями. Они имеют минимум и максимум, причем на возрастающем участке система неустойчива: малейшая флуктуация объема, например, в сторону его увеличения, приводит к увеличению давления и дальнейшему расширению газа (см. пример 3.9). Построенная на основе данных эксперимента изотерма реального газа показана сплошной кривой $ABCD$. Участку AB соответствует жидкость, участку CD — газ. На прямой BC жидкость и насыщенный пар находятся в динамическом равновесии.

Пример 4.2. Сосуд объемом $V = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ необходимо наполнить водой при температуре $t = 18^\circ\text{C}$ с таким расчетом, чтобы при ее нагревании до критической температуры $T_K = 647,3 \text{ К}$ в сосуде установилось критическое давление $p_K = 201,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найти необходимый объем воды,

если ее плотность при 18°C $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, а молярная масса $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}$.

Решение. В критической точке равны нулю первая и вторая производные от давления по объему (см. рис. 4.2). После дифференцирования (4.2) по V получим следующие соотношения:

$$(\partial p / \partial V)_{T_K} = -v RT_K / (V_K - v b)^2 + 2v^2 a / V_K^3 = 0,$$

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_{T_K} = 2v RT_K / (V_K - v b)^3 - 6v^2 a / V_K^4 = 0,$$

позволяющие выразить a , b и v через p_K , V_K и T_K следующим образом: $a = 27R^2 T_K^2 / 64 p_K$, $b = RT_K / 8 p_K$ и $v = 8V_K p_K / 3RT_K$. Необходимый для достижения T_K и p_K объем воды $V_1 = \mu v / \rho = 8\mu V_K p_K / 3RT_K \rho = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Пример 4.3. Доказать, что теплоемкость \tilde{C}_v газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, не зависит от объема V , а может зависеть только от температуры T . Найти выражение для внутренней энергии U этого газа.

Решение. Теплоемкость $\tilde{C}_v = T(\partial S / \partial T)_v$ не будет зависеть от объема V , если производная $(\partial \tilde{C}_v / \partial V)_T = T[\partial^2 S / (\partial T \partial V)]$ окажется равной нулю. Воспользовавшись одним из соотношений Maxwell'a (3.9), последнее соотношение можно переписать в виде $(\partial \tilde{C}_v / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_v$. В равенстве нулю $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$ легко непосредственно убедиться, дважды продифференцировав (4.2). Перепишем соотношение (2.7) в виде $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p$ и подставим в него p из (4.2). В итоге получим, что $(\partial U / \partial V)_T = v^2 a / V^2$. Если $\tilde{C}_v = (\partial U / \partial T)_v$ зависит только от температуры, то $\tilde{C}_v = f(T)$ и, следовательно, $U = -v^2 a / V + \int \tilde{C}_v(T) dT$. В частном случае $\tilde{C}_v = v C_v$, где $C_v = \text{const}$ — молярная теплоемкость газа, выражение для U принимает вид: $U = -v^2 a / V + v C_v T$. При $a = 0$ последняя формула должна переходить в выражение для внутренней

энергии идеального газа. Поэтому внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса выражается формулой $U = -v^2 a / V + vC_V T$.

Пример 4.4. Один моль двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, константа a которого известна, адиабатически расширяется в пустоту от объема V_1 до объема V_2 . Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Решение. При адиабатическом расширении в пустоту газ не получает тепло и не совершает работу. Следовательно, его внутренняя энергия остается постоянной. Используя результаты предыдущего примера, получим $C_V(T_2 - T_1) - a/V_2 + a/V_1 = 0$, где T_1 и T_2 — начальная и конечная температуры соответственно. Откуда $T_1 - T_2 = 2a(V_2 - V_1)/5RV_1V_2$.

Пример 4.5. Два сосуда с теплоизолированными стенками, имеющие объемы V_1 и V_2 , соединены трубкой с краном. При закрытом кране в каждом из них при температуре T_1 находится по одному молью одного и того же газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Кран открывают. Определить температуру T_2 и давление p газов после установления равновесия.

Решение. При решении этой задачи нельзя пользоваться законом Дальтона, справедливым только для идеального газа. По условию стеки сосудов теплоизолированы, и при смешивании газы не совершают работы против внешних сил. Поэтому изменение внутренней энергии всей системы равно нулю $\Delta U = 2C_V T_2 - 4a/(V_1 + V_2) - 2C_V T_1 + a/V_1 + a/V_2 = 0$, откуда

$$T_2 = T_1 - a(V_2 - V_1)^2 / 2C_V V_1 V_2 (V_2 + V_1).$$

Подставляя T_2 в (4.2), найдем $p = 2RT_2/(V_1 + V_2 - 2b) - 4a/(V_1 + V_2)^2$.

Пример 4.6. Найти $C_p - C_V$ для одного моля газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Воспользуемся результатами примеров 3.4 и 4.3, запишем $C_p - C_V$ в следующем виде: $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$. Входящие в

последнюю формулу частные производные найдем из уравнений (4.1) и (4.2) $(\partial T / \partial V)_p = (TRV^3 - 2a(V - b)^2) / RV^3(V - b)$, $(\partial p / \partial T)_V = R / (V - b)$.

Подставляя их в выражение для разности теплоемкостей, окончательно получим $C_p - C_V = R[1 - 2a(V - b)^2 / RTV^3]^{-1}$. Разность $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса оказывается больше, чем соответствующая величина у идеального газа.

Пример 4.7. Найти выражение для энтропии v молей газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V которого известна.

Решение. Согласно определению, энтропия выражается формулой (2.1): $dS = dU/T + (p/T)dV$. Подставим в это равенство дифференциал внутренней энергии $dU = (v^2 a / V^2) dV + vC_V dT$ из примера 4.3 и давление p газа Ван-дер-Ваальса (см. формулы (4.1) и (4.2)). Тогда, после приведения подобных членов, получим уравнение $dS = vRdV/(V - b) + vC_V dT/T$, интегрируя которое находим выражение для энтропии: $S = vC_V \ln T + vR \ln(V - vb) + S_0$. Заметим, что энтропия газа Ван-дер-Ваальса меньше энтропии идеального газа $\tilde{S} = vC_V \ln T + vR \ln V + \tilde{S}_0$ для тех же v , V и T . Корректно этот факт можно объяснить только в рамках статистической теории, позволяющей рассчитать S_0 и \tilde{S}_0 (см. пример 10.4). Как известно из статистической теории, энтропия является мерой неопределенности в положениях и скоростях молекул. Из-за того, что молекулы газа Ван-дер-Ваальса занимают некоторый объем, неопределенность в их расположении меньше, чем у идеального газа, что и отражает неравенство $S < \tilde{S}$.

Пример 4.8. Доказать, что работа, совершаемая газом Ван-дер-Ваальса при изобарическом расширении от объема V_1 до объема V_2 (из точки A в точку C , см. рис. 4.3) равна работе, совершаемой им при расширении от объема V_1 до объема V_2 по изотерме $ALBMC$.

Решение. Работу A , совершающую газом при расширении по изотерме $ALBMC$, найдем, используя формулы (1.6) и (4.2):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} [RT/(V-b) - a/V^2]dV = RT \ln[(V_2-b)/(V_1-b)] + a/V_2 - a/V_1$$

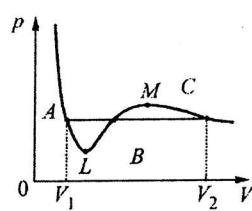


Рис. 4.3

В точках A и C давление и температура газа одинаковы и, следовательно, одинаковы и потенциал Гиббса $G(p, T) = pV + U - TS$. Используя последнее выражение, формулы для U и S из примеров 4.3 и 4.7 и найденную работу A , совершающую газом при расширении по изотерме $ALBMC$, условие $pV_1 + U(T, V_1) - TS(T, V_1) = pV_2 + U(T, V_2) - TS(T, V_2)$

можно переписать в следующем виде:

$$p(V_2 - V_1) + (-a/V_2 + a/V_1) - RT \ln[(V_2 - b)/(V_1 - b)] = p(V_2 - V_1) - A = 0.$$

Из последнего равенства следует, что $A = p(V_2 - V_1)$, что и требовалось доказать.

Пример 4.9. Оценить изменение температуры в описанном примере 3.7 опыте Джоуля — Томсона, осуществляемым с одним молем газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Найдем вид соотношения $(\partial T / \partial p)_H = [T(\partial V / \partial T)_p - V] / C_p$ для газа Ван-дер-Ваальса, участвующего в процессе Джоуля — Томсона. Интегрируя это равенство, можно найти величину установившейся температуры. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса (4.1), представим $(\partial T / \partial V)_p$ в виде: $(\partial T / \partial V)_p = -2a(V-b)/RV^3 + p/R + a/RV^2$, или $(\partial T / \partial V)_p = T/(V-b) - 2a/RV^2 + 2ab/RV^3$. Подставляя найденную производную в формулу для $(\partial T / \partial p)_H$, получаем

$$(\partial T / \partial p)_H = \{RT[RT/(V-b) - 2a/V^2 + 2ab/V^3]^{-1} - V\} / C_p. \quad (4.3)$$

Если $b \ll V$ и $a/V^2 \ll p \approx RT/V$, то равенство (4.3) значительно упрощается: $(\partial T / \partial p)_H = [2a/RT - b]/C_p$. Из последнего выражения видно, что изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при необратимом

адиабатическом расширении обусловлено отличием его свойств от свойств идеального газа. Если $T < T^* = 2a/bR$, то газ в процессе Джоуля-Томсона при расширении будет охлаждаться, а при $T > T^*$ он нагревается. Для большинства газов температура инверсии T^* значительно выше комнатной T_0 , поэтому они в процессе Джоуля-Томсона охлаждаются. К таким газам относятся, например, азот и кислород. Температура инверсии водорода и гелия ниже комнатной, и в проводимом при T_0 процессе Джоуля-Томсона они нагреваются.

Задание для самостоятельной работы

4.10. Один моль этилена C_2H_4 изотермически сжимается до давления $p = 2,5 \cdot 10^6$ Па и объема $V = 400$ см³. Можно ли путем дальнейшего сжатия перевести газ в жидкое состояние, если критические давление и объем для этилена равны соответственно $p_K = 5,1 \cdot 10^6$ Па и $V_K = 125$ см³?

4.11. Найти критическую плотность воды, если критическое давление для нее $p_K = 22,12$ МПа, а критическая температура $T_K = 647,3$ К. Считать, что вода подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса и имеет молярную массу $\mu = 18$ г/моль.

4.12 Построить графики зависимостей внутренней энергии $U(T, V)$ одного моля газа Ван-дер-Ваальса: 1) от температуры T , считая объем V постоянным и 2) от V при $T = \text{const}$. Пунктиром изобразить графики аналогичных зависимостей для идеального газа.

4.13. Газ Ван-дер-Ваальса в количестве v молей при температуре T занимает объем V_0 . Найти изменение его внутренней энергии ΔU , работу A , которую совершил газ при квазистатическом изотермическом расширении до объема $2V_0$, и полученную при этом теплоту Q . Постоянные газа a и b считать известными. Конденсации газа в описываемом процессе не происходит.

4.14. Найти в переменных V, T уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

4.15. Какое количество теплоты надо подвести к одному молю газа Ван-дер-Ваальса, чтобы при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 его температура не изменилась?

4.16. Найти работу, совершенную двумя молями газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V и постоянные a и b которого известны, при квазистатическом адиабатическом расширении от объема V_1 до объема V_2 . В начальном состоянии газ имел температуру T_1 .

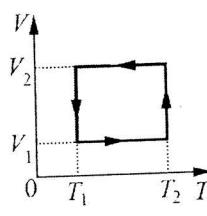


Рис. 4.4

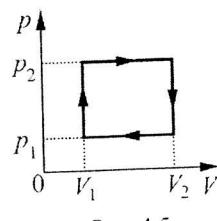


Рис. 4.5

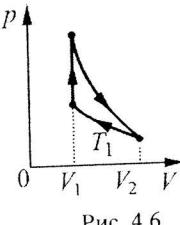


Рис. 4.6

4.17. Цикл, показанный на рис. 4.4, сначала проводят с одним молем идеального газа, а затем с одним молем газа Ван-дер-Ваальса. Найти КПД цикла в первом и во втором случаях. Температуры T_1 и T_2 , молярные теплоемкости C_V двух газов, а также постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса, известны.

4.18. Показанный на рис. 4.5 цикл проводят с одним молем газа Ван-дер-Ваальса, постоянные a и b которого, а также молярная теплоемкость C_V , известны. Найти КПД цикла. Давление p_1 и p_2 и объемы V_1 и V_2 известны.

4.19. Найти КПД изображенного на рис. 4.6 цикла, состоящего из адиабатического расширения от объема V_1 до объема V_2 , изотермического нагревания до сжатия до объема V_1 при температуре T_1 и изохорического нагревания до температуры T_2 . Рабочим веществом является газ Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, а теплоемкость C_V не зависит от температуры. Конденсации газа в цикле не происходит.

4.20. Найти в переменных p, V уравнение политропы для одного моля газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Теплоемкость политропического процесса равна C . Постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса известны.

4.21. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса найти уравнение процесса, теплоемкость в котором изменяется по закону $C = \eta T^2$. Константу η , постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса и его молярную теплоемкость C_V считать известными.

4.22. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса найти: 1) уравнение процесса, внутренняя энергия в котором остается постоянной, а также 2) зависимость теплоемкости C этого процесса от температуры T . Молярную теплоемкость C_V и постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса считать известными.

4.23. Найти КПД изображенного на рис. 4.7 цикла, состоящего из двух изохор с объемами V_1 и V_2 и двух адиабат. Рабочим веществом является один моль газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, а молярная теплоемкость C_V не зависит от температуры.

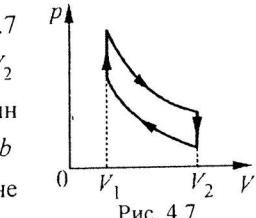


Рис. 4.7

4.24. Найти изменение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, при его изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 .

4.25. Найти изменение энтропии одного моля двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, расширяющегося по политропе $(p + a/V^2)(V - b)^3 = \text{const}$ при изменении его температуры от $T_1 = 680$ К до $T_2 = 250$ К. Теплоемкость газа C_V не зависит от температуры.

4.26. Теплоизолированный сосуд, имеющий объем V_0 , разделен непроницаемой перегородкой на две равные части. В одной из частей находится один моль газа Ван-дер-Ваальса при температуре T_0 , а другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро удаляют. После того, как

газ равномерно заполнит весь сосуд, его квазистатически сжимают до начального объема теплонепроницаемым поршнем. Определить изменения энтропии ΔS и внутренней энергии ΔU по сравнению с их первоначальными значениями. Молярная теплоемкость $C_V = \text{const}$ и константа a для газа Ван-дер-Ваальса известны, а константа $b = 0$.

4.27. При политропическом расширении одного моля многоатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, энтропия увеличилась на $\Delta S = \dot{R}$. Теплоемкость процесса $C = 4R$, теплоемкость газа при постоянном объеме $C_V = 3R$. Во сколько раз n увеличился объем газа, если начальный объем был равен утроенному критическому объему?

4.28. На рис. 4.8 показан цикл, проводимый с газом Ван-дер-Ваальса. Найти КПД этого цикла.

4.29. Цикл Карно с температурами T_1 и T_2 проводят дважды: один раз с идеальным газом, другой — с газом Ван-дер-Ваальса. Максимальные объемы газов в обоих случаях одинаковы, минимальные — тоже. Сравнить КПД этих циклов.

4.30. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, в опыте Джоуля — Томсона всегда нагревается, если $a = 0$. Определить повышение температуры ΔT .

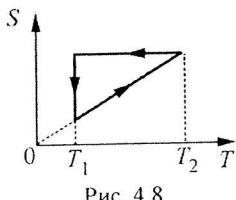


Рис. 4.8

§5. Системы с переменным числом частиц

Краткие теоретические сведения

Если число частиц N в системе не является постоянным, то N можно включить в число независимых переменных параметров, определяющих ее состояние. В этом случае в (3.11) появится учитывающее изменение N дополнительное слагаемое, и неравенство (3.11) примет вид:

$$TdS(U, V, N) \geq dU + pdV - \mu dN. \quad (5.1)$$

Здесь $\mu = (\partial U / \partial N)_{S, V}$ — химический потенциал, определяющий изменение внутренней энергии термодинамической системы при изменении числа частиц на одну при постоянных V (система не совершает работы) и S (отсутствует теплообмен с окружающими телами). Неравенство (5.1) является математической формулировкой второго начала термодинамики для системы с переменным числом частиц.

Подобные слагаемые появляются и в формулах (3.1) — (3.4), которые в этом случае принимают вид:

$$dU(S, V, N) \leq TdS - pdV + \mu dN, \quad (5.2)$$

$$dF(V, T, N) \leq -pdV - SdT + \mu dN, \quad (5.3)$$

$$dH(S, p, N) \leq TdS + Vdp + \mu dN, \quad (5.4)$$

$$dG(T, p, N) \leq -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (5.5)$$

Знак равенства в (5.1) — (5.5) относится к обратимым процессам. В этом случае из этих формул следует, что

$$\begin{aligned} \mu &= (\partial U / \partial N)_{S, V} = (\partial F / \partial N)_{T, V} = (\partial H / \partial N)_{S, p} \\ &= (\partial G / \partial N)_{T, p} = -T(\partial S / \partial N)_{U, V}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Кроме того, входящие в выражения для полных дифференциалов dU , dF , dG и dH температура, давление, объем, энтропия и химический потенциал удовлетворяют следующим соотношениям:

$$(\partial T / \partial N)_{S, V} = (\partial \mu / \partial S)_{V, N}, \quad (\partial p / \partial N)_{S, V} = -(\partial \mu / \partial V)_{S, N}, \quad (5.7)$$

$$(\partial p / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial V)_{N, T}, \quad (\partial S / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial T)_{N, V}, \quad (5.8)$$

$$(\partial T / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial S)_{p, N}, \quad (\partial V / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial p)_{S, N}, \quad (5.9)$$

$$(\partial S / \partial N)_{T,p} = -(\partial \mu / \partial T)_{p,N}, \quad (\partial V / \partial N)_{T,p} = (\partial \mu / \partial p)_{T,N}, \quad (5.10)$$

которые дополняют формулы (3.9). При переменном числе частиц в качестве независимой переменной можно использовать химический потенциал. Тогда для переменных V , T , μ вместо свободной энергии удобно ввести большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu) = F - \mu N$, дифференциал которого удовлетворяет неравенству:

$$d\Omega \leq -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (5.11)$$

В равновесном состоянии

$$S = -(\partial \Omega / \partial T)_{V,\mu}, \quad p = -(\partial \Omega / \partial V)_{T,\mu}, \quad N = -(\partial \Omega / \partial \mu)_{V,T} \quad (5.12)$$

и имеют место равенства $(\partial p / \partial \mu)_{T,V} = (\partial N / \partial V)_{T,\mu}$, $(\partial S / \partial V)_{T,\mu} = (\partial p / \partial T)_{V,\mu}$, $(\partial S / \partial \mu)_{T,V} = (\partial N / \partial T)_{V,\mu}$. Условие устойчивости состояний находящейся в термостате системы с переменным числом частиц, объем которой и химический потенциал остаются постоянными, записывается в виде

$$\delta\Omega = 0, \quad \delta^2\Omega > 0. \quad (5.13)$$

Соотношения, аналогичные (5.11) – (5.13), можно записать и для других термодинамических потенциалов при использовании в качестве независимых переменных S , p , μ и T , p , μ .

Термодинамические потенциалы при изменении числа частиц меняются пропорционально N . В макроскопических телах $N \gg 1$, и во многих случаях возможно упрощение, связанное с выполнением так называемого предельного перехода. При $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ их отношение должно оставаться постоянным. Из сказанного вытекает, что термодинамические потенциалы должны зависеть от аддитивных и неаддитивных параметров следующим образом: $U = Nf_1(S/N, V/N)$, $F = Nf_3(V/N, T)$, $H = Nf_2(S/N, p)$, $S = Nf_4(V/N, U/N)$ и $G = Nf_5(p, T)$.

С учетом (5.6) из последней формулы легко получить, что

$$G = \mu N. \quad (5.14)$$

Термодинамические системы разделяют на два класса — гомогенные, внутри которых физические свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому, и гетерогенные, состоящие из нескольких

физически однородных тел. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо физические свойства, называется фазой. Подчеркнем, что нельзя отождествлять агрегатные состояния с фазами, которых может быть достаточно много, тогда как агрегатных состояний всего четыре (твердое, жидкое, газообразное и плазменное). Гетерогенными системами являются, например, совокупности различных агрегатных состояний одного и того же вещества или различных его кристаллических модификаций. Химически индивидуальные вещества, допускающие выделение из термодинамической системы и независимое существование, называются компонентами. Например, смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой, а состоящая из жидкости и ее пары система — двухфазной, но однокомпонентной.

Общее условие равновесия для системы с переменным числом частиц имеет вид $\delta S = 0$. Из него в частности можно получить условия фазового равновесия в однокомпонентной двухфазной системе:

$$T_1 = T_2 = T, \quad p_1 = p_2 = p, \quad (5.15)$$

$$\mu_1(T_1, p_1) = \mu_2(T_2, p_2). \quad (5.16)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам. Из (5.15), (5.16) следует уравнение

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p), \quad (5.17)$$

определяющее кривую фазового равновесия $p(T)$. Дифференцируя (5.17), можно получить уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$dp/dT = \lambda/T(v_1 - v_2), \quad (5.18)$$

где λ — удельная теплота перехода из одной фазы в другую, а $v_{1,2}$ — удельные объемы вещества в первой и второй фазах.

Примеры решения задач

Пример 5.1. Найти выражения для внутренней энергии, энтропии и химического потенциала газа Ван-дер-Ваальса в равновесном состоянии.

Решение. Выберем в качестве независимых термодинамических параметров объем V , температуру T и число частиц N . Дифференциал внутренней энергии в этом случае имеет вид:

$$dU = (\partial U / \partial V)_{T,N} dV + (\partial U / \partial T)_{V,N} dT + (\partial U / \partial N)_{V,T} dN.$$

Подставляя его в (5.1), получим для равновесных процессов соотношение

$$\begin{aligned} TdS &= (\partial U / \partial T)_{V,N} dT + [(\partial U / \partial V)_{T,N} + p] dV + \\ &+ [(\partial U / \partial N)_{T,V} - \mu] dN. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Из последней формулы видно, что

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial T)_{V,N} &= T(\partial S / \partial T)_{V,N} = \tilde{C}_{V,N}, \\ (\partial U / \partial V)_{T,N} + p &= T(\partial S / \partial V)_{T,N} = T(\partial p / \partial T)_{V,N} = \\ &= vRT / (V - vb) = kNT / (V - Nb / N_A), \\ T(\partial S / \partial N)_{T,V} &= (\partial U / \partial N)_{T,V} - \mu, \end{aligned} \quad (5.20)$$

где $C_{V,N}$ – теплоемкость газа. При записи (5.20) использовались формулы (2.7) и (3.9), уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса (4.1) и равенство $R = kN_A$. Выражение для частной производной $(\partial U / \partial V)_{T,N}$ можно получить из (5.20):

$$(\partial U / \partial V)_{T,N} = -p + T(\partial p / \partial T)_{V,N} = aN^2 / V^2.$$

Восстанавливая U по частным производным $(\partial U / \partial V)_{T,N}$, $(\partial U / \partial T)_{V,N}$ и $(\partial U / \partial N)_{V,T}$, находим внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса:

$$U(V, T, N) = \tilde{C}_{V,N}T - aN^2 / V. \quad (5.22)$$

В правой части последнего равенства отсутствует произвольная функция числа частиц. Это связано с тем, что при $a = 0$ и $b = 0$ формула для $U(V, T, N)$ должна переходить в выражение для внутренней энергии идеального газа.

Из формулы (5.20) видно, что $(\partial S / \partial V)_{T,N} = kN / (V - Nb / N_A)$, а $(\partial S / \partial T)_{V,N} = T^{-1}(\partial U / \partial T)_{V,N} = \tilde{C}_{V,N} / T$. Восстанавливая $S(V, T, N)$ по найденным частным производным, получим

$$S = kN \ln(V - Nb / N_A) + \tilde{C}_{V,N} \ln T + NS_0(V / N, T). \quad (5.23)$$

Для определения химического потенциала μ подставим $(\partial S / \partial N)_{T,V}$ и $(\partial U / \partial N)_{T,V}$ в формулу (5.21)

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{C}_{V,N} T / N - 2aN / V - T[k \ln(V - Nb / N_A) + \\ &+ (\tilde{C}_{V,N} / N) \ln T + S_0 - bkN / N_A(V - Nb / N_A)]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Пример 5.2. Используя условие равновесия двух фаз (5.17) при температуре T и давлении p , вывести уравнение Клапейрона – Клаузиуса (5.18). Удельную теплоту перехода λ из одной фазы в другую считать известной.

Решение. Из равенства (5.17) непосредственно следует, что

$$(\partial \mu_1 / \partial T)_p dT + (\partial \mu_1 / \partial p)_T dp = (\partial \mu_2 / \partial T)_p dT + (\partial \mu_2 / \partial p)_T dp. \quad (5.25)$$

Из соотношений (5.14) и (3.8) видно, что входящие в последнюю формулу частные производные могут быть выражены через энтропию $S_{1,2}$, объем $V_{1,2}$ и полное число частиц N :

$$\begin{aligned} (\partial \mu_{1,2} / \partial T)_p &= (\partial G_{1,2} / \partial T)_p / N = -S_{1,2} / N, \\ (\partial \mu_{1,2} / \partial p)_T &= (\partial G_{1,2} / \partial p)_T / N = V_{1,2} / N. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам. Подставляя (5.26) в (5.25), и учитывая, что $\lambda = T(S_1 - S_2)/m$, где m – масса вещества, получаем уравнение (5.18).

Фазовые переходы, происходящие при постоянной температуре T^* с поглощением или выделением скрытой теплоты $T^*(S_2 - S_1)$, называются фазовыми переходами первого рода (см. рис. 5.1). К их числу относятся плавление, кристаллизация, кипение, некоторые переходы из одной кристаллической модификации в другую.

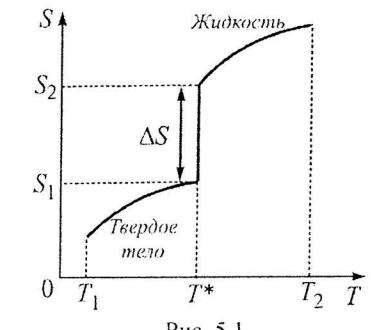


Рис. 5.1

Пример 5.3. Найти зависимость давления насыщенного пара p от температуры T , считая, что удельная теплота парообразования λ не зависит от T , а удельный объем жидкости пренебрежимо мал по сравнению с удельным объемом пара*. Давление насыщенного пара при температуре T_0 равно p_0 , молярная масса μ .

Решение. При сформулированных предположениях уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид $dp/dT = \lambda m / TV_0 = \lambda p\mu / RT^2$, где m и V_0 – соответственно масса и объем газа, μ – его молярная масса. Разделяя в этом уравнении переменные и интегрируя (с учетом начальных условий), получаем $p = p_0 \exp[\mu\lambda(T - T_0)/RTT_0]$. Таким образом, с ростом температуры давление насыщенного пара резко увеличивается.

Пример 5.4. Определить удельную теплоемкость c насыщенного пара, расширяющегося (или сжимающегося) при температуре T таким образом, что во время процесса он все время остается насыщенным. Объемом жидкости по сравнению с объемом ее насыщенного пара пренебречь. Удельная теплота парообразования – λ .

Решение. Запишем первое начало термодинамики для массы m пара $c_m dT = dH - V dp$, где H – энталпия (см. (3.3)), откуда его удельная теплоемкость $c = c_p - (V/m)(dp/dT)$. При записи последнего равенства учтено, что $c_p = m^{-1}(\partial H / \partial T)_p$. Подставим в формулу для c производную dp/dT , которую выразим из (5.18). Пренебрегая в полученном выражении объемом жидкости по сравнению с объемом пара, окончательно получаем $c = c_p - \lambda/T$.

Задание для самостоятельной работы

5.5. Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при температуре $t = 16,6^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов ее жидкой и твердой

* Эти упрощения допустимы вдали от критической температуры, если интервал изменения температуры не слишком широк.

фаз $\Delta v = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$. Точка плавления уксусной кислоты смещается на $\Delta T = 1 \text{ К}$ при изменении давления на $\Delta p = 41 \text{ атм}$. Оценить удельную теплоту плавления λ уксусной кислоты.

5.6. Найти давление p насыщенного водяного пара при температуре $t = 101^\circ\text{C}$. Давление насыщенного пара при температуре $t_0 = 100^\circ\text{C}$ равно $p_0 = 1 \text{ атм}$. Удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \text{ МДж}/\text{кг}$. Молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г}/\text{моль}$.

5.7. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре $T = 273 \text{ К}$ и атмосферном давлении. Оценить, насколько изменится температура льда и какая его часть при этом расплавится, если лед адиабатически сжать до давления $p = 100 \text{ атм}$? Удельные объемы воды и льда соответственно равны $v_1 = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ и $v_2 = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплоемкость льда $c_2 = 0,6 c_1$, где $c_1 = 4,2 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$ – теплоемкость воды. Удельная теплота плавления льда $\lambda = 2,26 \text{ МДж}/\text{кг}$.

5.8. Под каким давлением вода будет кипеть при $t = 95^\circ\text{C}$? Удельная теплота испарения воды $\lambda = 2258,4 \text{ Дж}/\text{г}$. При $t_0 = 100^\circ\text{C}$ давление насыщенных паров равно $p_0 = 10^5 \text{ Па}$. Молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г}/\text{моль}$.

5.9. В закрытом сосуде объемом $V_0 = 5 \text{ л}$ находится $M = 1 \text{ кг}$ воды при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Пространство над водой занято насыщенным водяным паром (воздух откачен). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры системы на $\Delta T = 1 \text{ К}$. Удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \text{ МДж}/\text{кг}$, молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г}/\text{моль}$, давление насыщенных паров при 100°C равно $p_0 = 10^5 \text{ Па}$, плотность воды $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. При расчетах пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.

Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

§6. Некоторые вероятностные представления

Краткие теоретические сведения

В рамках данного пособия невозможно дать строгое определение математической вероятности и связанных с ней понятий. Необходимые сведения в полном объеме читатель может найти в соответствующих учебниках по математике. Ниже приведены лишь те понятия и формулы, которые будут активно использоваться в этом пособии. Требование краткости изложения заставило опустить в приводимых формулировках некоторые аспекты, обсуждение которых не принципиально для решения физических задач.

Вероятностью события A называют отношение числа m , соответствующих этому событию реализаций, к полному числу n возможных попарно несовместных равновероятных реализаций: $P(A) = m/n$. Если в результате некоторого события величина x может принимать несколько различных значений, то она называется случайной. В дальнейшем будем рассматривать два типа таких величин.

Дискретная случайная величина может принимать конечное или бесконечное, но счетное число значений x_1, x_2, \dots, x_n , каждое из которых характеризуется своей вероятностью $P(x_i)$. Зависимость $P(x)$ в этом случае называется функцией распределения вероятностей дискретной случайной величины. При этом суммарная вероятность, как вероятность достоверного события, равна единице: $\sum_{i=1}^n P(x_i) = 1$.

Непрерывная случайная величина x может принимать бесконечное и несчетное число значений из некоторого интервала (a, b) . Для неё вводят плотность вероятности (или плотность распределения вероятностей) $w^{(1)}(x)$

случайной величины x , определяемую из условия, что $w^{(1)}(x)dx$ есть вероятность того, что x попадает в интервал значений $(x, x+dx)$.

В отличие от вероятности, являющейся безразмерной величиной, плотность распределения вероятностей имеет размерность, обратную x , а также удовлетворяет условию нормировки: $\int_a^b w^{(1)}(x)dx = 1$. Зависимость

$$F_1(\tilde{x}) = \int_a^{\tilde{x}} w^{(1)}(x)dx \quad (6.1)$$

называют функцией распределения непрерывной случайной величины. При каждом \tilde{x} она принимает значение, равное вероятности того, что x попадает в интервал (a, \tilde{x}) . Математическим ожиданием, или средним значением дискретной или непрерывной случайной величины x называют соответственно выражения:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i P(x_i), \quad \bar{x} = \int_a^b x w^{(1)}(x)dx. \quad (6.2)$$

Среднее значение функции $f(x)$ определяется с помощью соотношений:

$$\overline{f(x)} = \sum_{i=1}^n f(x_i) P(x_i), \quad \overline{f(x)} = \int_a^b f(x) w^{(1)}(x)dx. \quad (6.3)$$

Дисперсия $\sigma^2(x)$ дискретной или непрерывной случайной величины x определяется формулами:

$$\sigma^2(x) = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 P(x_i), \quad \sigma^2(x) = \int_a^b (x - \bar{x})^2 w^{(1)}(x)dx. \quad (6.4)$$

Величину $\sigma(x)$ называют средним квадратичным, или стандартным отклонением. Она показывает меру разброса x относительно \bar{x} . Относительную флуктуацию случайной величины x определим как $\delta(x) = \sigma(x)/\bar{x}$. Если задана функция $y = y(x)$ и существует обратная функция $x(y)$, а также известна плотность распределения вероятностей $w^{(1)}(x)$ случайной величины x , то $w^{(1)}(y) = w^{(1)}(x(y)) |dx/dy|$.

Совместная плотность распределения вероятностей (или совместная плотность вероятностей) $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ одновременно реализуемых случайных величин x_1, x_2, \dots, x_n находится из условия, что $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$ — вероятность того, что x_1 попадет в интервал значений $(x_1, x_1 + dx_1)$, x_2 — в $(x_2, x_2 + dx_2)$ и т.д. Среднее значение функции $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ в этом случае определяется выражением

$$\overline{f(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \int \dots \int w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (6.5)$$

Здесь интегрирование проводится по всей области допустимых значений случайных величин x_1, x_2, \dots, x_n . Плотность распределения вероятностей одной из величин, например $w^{(1)}(x_m)$, легко найти, зная $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$w^{(1)}(x_m) = \int \dots \int w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_m, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_{m-1} dx_{m+1} \dots dx_n. \quad (6.6)$$

Зависимость

$$F_n(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_n) = \int_{a_1}^{\tilde{x}_1} \int_{a_2}^{\tilde{x}_2} \dots \int_{a_n}^{\tilde{x}_n} w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

называется совместной функцией распределения n непрерывных случайных величин. При любых $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_n$ она принимает значение, равное вероятности того, что одновременно x_1 попадает в интервал (a_1, \tilde{x}_1) , x_2 в интервал (a_2, \tilde{x}_2) и т.д.

Пусть n случайных величин x_1, x_2, \dots, x_n однозначно связаны с n другими случайными величинами y_1, y_2, \dots, y_n формулами: $y_i = y_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$, где $i = 1, 2, \dots, n$. Если известна совместная плотность распределения вероятностей $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$, а также существуют обратные функции $x_i = x_i(y_1, y_2, \dots, y_n)$, то

$$w^{(n)}(y_1, y_2, \dots, y_n) = w^{(n)}(x_1(y_1, y_2, \dots, y_n), \dots, x_n(y_1, y_2, \dots, y_n)) \times \\ \times \left| \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} \right|. \quad (6.7)$$

Последний множитель в (6.7) — якобиан преобразования от переменных x_1, x_2, \dots, x_n к переменным y_1, y_2, \dots, y_n .

Пусть событие A может наступить при условии появления одного из n попарно несовместных событий B_1, B_2, \dots, B_n , образующих полную группу возможных событий. Тогда вероятность появления события A задается формулой полной вероятности

$$P(A) = P(B_1)P(A|B_1) + P(B_2)P(A|B_2) + \dots + P(B_n)P(A|B_n), \quad (6.8)$$

где $P(A|B_i)$ — вероятность наступления события A при реализации события B_i . Условной плотностью распределения вероятностей $w(y|x)$ случайной величины y при фиксированном значении x называют функцию, удовлетворяющую равенству $w^{(1)}(x)w(y|x) = w^{(2)}(x, y)$. Если $w(y|x)$ не зависит от x , то x и y статистически независимы. В общем случае случайные величины x_1, x_2, \dots, x_n называются независимыми, если совместная плотность распределения вероятностей равна произведению плотностей вероятности каждой из них

$$w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = w^{(1)}(x_1)w^{(1)}(x_2)\dots w^{(1)}(x_n). \quad (6.9)$$

Из (6.9) легко получить, что для двух независимых случайных величин x_1 и x_2 справедливо равенство $\overline{x_1 x_2} = \overline{x_1} \cdot \overline{x_2}$.

Примеры решения задач

Пример 6.1. Плотность вероятности попадания частицы в любую точку плоскости, находящуюся внутри некоторой области, имеющей площадь S , является постоянной величиной. Вычислить условную вероятность того, что частица окажется внутри прямоугольного треугольника с углом α при вершине, если известно, что она находится внутри описанной вокруг него окружности, полностью лежащей внутри вышеупомянутой области.

Решение. Назовем событием A попадание частицы в круг, радиус которого R , а событием B — в область, ограниченную вписанным в него

треугольником. Их вероятности $P(A) = \pi R^2 / S$ и $P(B) = 2R^2 \cos\alpha \sin\alpha / S$. В соответствии с формулой (6.8) $P(B) = P(A)P(B|A)$, откуда $P(B|A) = P(B)/P(A) = \sin 2\alpha / \pi$.

Пример 6.2. В начальный момент $t=0$ в области пространства, имеющей форму параллелепипеда, одно из ребер которого равно a , находится N_0 одинаковых частиц, летящих с постоянной скоростью \vec{v} ,

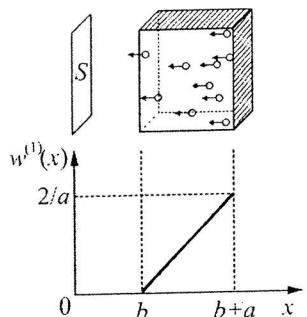


Рис. 6.1

находится N_0 одинаковых частиц, летящих с постоянной скоростью \vec{v} , направленной параллельно упомянутому ребру (см. рис. 6.1). При $t=0$ плотность распределения вероятностей нахождения частиц имеет вид: $w^{(3)}(x, y, z) = w^{(1)}(x)w^{(2)}(y, z)$. Здесь

$$w^{(2)}(y, z) = \begin{cases} 1/S, & y, z \in S, \\ 0, & y, z \notin S, \end{cases}$$

$$w^{(1)}(x) = \begin{cases} 0, & x < b \\ 2(x-b)/a^2, & b \leq x \leq b+a, \\ 0, & x > b+a \end{cases} \quad (6.10)$$

S — площадь боковой грани параллелепипеда, перпендикулярной вектору \vec{v} . Ось $0x$ декартовой системы координат направлена вдоль ребра, имеющего длину a . График зависимости $w^{(1)}(x)$ изображен на рис. 6.1. В точке $x=0$ расположена перпендикулярная оси $0x$ стенка, расстояние от которой до ближайшей грани параллелепипеда в начальный момент времени равно b . Найти зависимости от времени числа частиц $N(t)$, ударившихся в стенку, а также давления $p(t)$, которое они на нее оказывают. Удар считать абсолютно упругим. Соударения между частицами происходят крайне редко. Масса одной частицы m_0 .

Решение. Удовлетворяющая условию нормировки плотность вероятности того, что в момент времени τ частица долетела до стенки, легко находится из (6.10)

$$\tilde{w}^{(1)}(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau < b/v \\ 2v(v\tau - b)/a^2, & (b+a)/v \geq \tau \geq b/v. \end{cases}$$

За время $d\tau$ о стенку ударяется $N_0 \tilde{w}^{(1)}(\tau) d\tau$ частиц. Полное число частиц, ударившихся о стенку за время t ,

$$N(t) = N_0 \int_0^t \tilde{w}^{(1)}(\tau) d\tau = \begin{cases} 0, & t < b/v \\ N_0(vt - b)^2 / a^2, & (b+a)/v \geq t \geq b/v. \end{cases}$$

График зависимости $N(t)$ приведен на рис. 6.2.

По условию задачи удар о стенку абсолютно упругий. Передаваемый частицами за время $d\tau$ импульс $2m_0 v N_0 \tilde{w}^{(1)}(\tau) d\tau$ равен импульсу силы $p(\tau) S d\tau$, откуда $p(\tau) = 2m_0 v N_0 \tilde{w}^{(1)}(\tau) / S$.

Будет полезно самостоятельно решить эту задачу, если, например,

$$w^{(1)}(x) = \begin{cases} 0, & x < b \\ (x-b)/a^2, & b \leq x \leq b+a \\ (2a+b-x)/a^2, & b+a \leq x \leq b+2a \\ 0, & x > b+2a \end{cases}$$

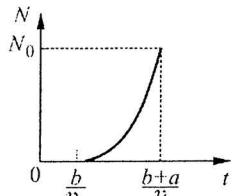


Рис. 6.2

Пример 6.3. Нормальный закон распределения (закон Гаусса) случайной величины x задается плотностью вероятности

$$w^{(1)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (6.11)$$

Определить наиболее вероятное значение x^* , среднее значение \bar{x} и относительную флуктуацию $\delta(x)$ случайной величины x .

Решение. Наиболее вероятное значение случайной величины находим из условия $(\partial w^{(1)} / \partial x)|_{x=x^*} = 0$, откуда $x^* = x_0$. В соответствии с (6.2), (6.4) получим:

$$\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-(x-x_0)^2/2\sigma^2) dx = x_0, \quad (6.12)$$

$$\sigma^2(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 \exp(-(x - x_0)^2 / 2\sigma^2) dx = \sigma^2. \quad (6.13)$$

Относительная флюктуация $\delta(x) = \sigma(x) / \bar{x} = \sigma / x_0$.

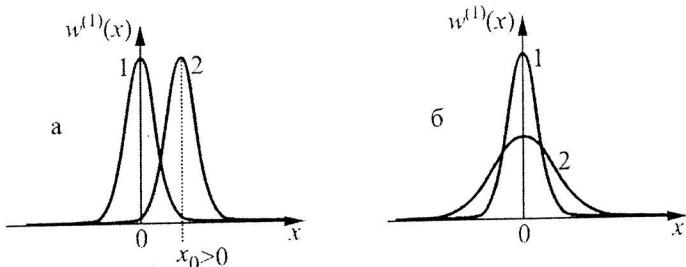


Рис. 6.3

На рис. 6.3.а изображены графики зависимостей $w^{(1)}(x)$ при фиксированном значении σ . Кривые 1, 2 соответствуют $x_0 = 0$ и $x_0 > 0$. На рис. 6.3.б приведены графики зависимостей $w^{(1)}(x)$ при $x_0 = 0$. Дисперсия распределения, показанного кривой 2, в два раза больше, чем дисперсия распределения, которому соответствует кривая 1. Видно, что увеличение дисперсии приводит к уширению графика $w^{(1)}(x)$ и уменьшению максимального значения функции. При этом площадь под кривой $w^{(1)}(x)$ остается равной единице в соответствии с условием нормировки.

Пример 6.4. N молекул газа находятся в сосуде объемом V . Найти функцию распределения вероятностей $P_N(n)$ случайного события, когда n частиц оказываются в малой части сосуда объемом $v \ll V$. Вычислить среднее значение, дисперсию и относительную флюктуацию n .

Решение. Вероятность молекуле попасть в объем v равна v/V . Вероятность того, что в этот объем попадет n молекул, равна $(v/V)^n$. Вероятность всем остальным молекулам не оказаться в объеме v равна $(1-v/V)^{N-n}$. Учитывая возможность перестановок между одинаковыми частицами, окончательно получим

$$P_N(n) = C_N^n (v/V)^n (1-v/V)^{N-n} = N! (v/V)^n (1-v/V)^{N-n} / n!(N-n)!, \quad (6.14)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Пользуясь формулой (6.3) получим среднее значение n

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{n=0}^N \frac{nN!}{(N-n)!n!} (v/V)^n (1-v/V)^{N-n} = \\ &= (Nv/V) \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} (v/V)^{n-1} (1-v/V)^{N-n} = \\ &= (Nv/V) \sum_{k=0}^{N-1} C_{N-1}^k (v/V)^k (1-v/V)^{N-1-k} = Nv/V. \end{aligned}$$

При записи последнего равенства мы учли, что распределение $P_N(n)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{k=0}^N P_N(k) = \sum_{k=0}^N C_N^k (v/V)^k (1-v/V)^{N-k} = 1.$$

Таким образом, молекулы идеального газа равномерно распределены по всему объему. Пользуясь (6.4), найдем дисперсию случайной величины n

$$\begin{aligned} \sigma^2(n) &= \sum_{n=0}^N (n - Nv/V)^2 P(n) = \\ &= \sum_{n=0}^N n(n-1)P(n) + (1-2Nv/V)\sum_{n=0}^N nP(n) + (Nv/V)^2 \sum_{n=0}^N P_n. \end{aligned}$$

При записи последней формулы n^2 было представлено в виде $n(n-1) + n$.

Заменив, как и ранее, индекс суммирования, окончательно получим

$$\begin{aligned} \sigma^2(n) &= (v/V)^2 N(N-1) + \\ &+ (N-2N^2v/V)v/V + N^2(v/V)^2 = (1-v/V)Nv/V. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Наконец, относительная флюктуация числа частиц в объеме v будет иметь вид: $\delta = \sqrt{V/v-1}/\sqrt{N}$. Таким образом, с ростом N среднее число частиц в объеме v увеличивается пропорционально N , дисперсия возрастает как N , а δ уменьшается пропорционально $1/\sqrt{N}$. График функции распределения вероятностей $P_N(n)$ изображен на рис. 6.4

($v/V = 0,5$) и рис. 6.5 ($v/V = 0,1$) при $N = 8$ (а) и $N = 100$ (б). Дисперсия относительного числа частиц уменьшается с ростом v/V . Это иллюстрирует рис. 6.6, где приведена зависимость P_{100} от относительного числа частиц n/\bar{n} при $v/V = 0,5$ и $v/V = 0,1$.

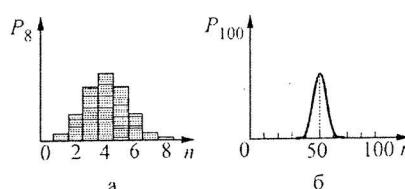


Рис. 6.4

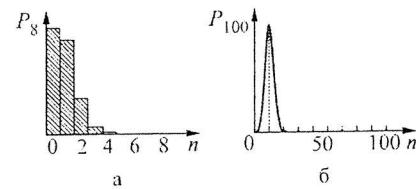


Рис. 6.5

Если $N \gg 1$, а $v \ll V$, то $P_N(n)$ стремится к распределению Пуассона: $P_N(n) = ((Nv/V)^n / n!) \cdot \exp(-Nv/V)$. В окрестности максимума последнюю формулу можно с высокой точностью аппроксимировать распределением Гаусса

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{(1-v/V)Nv/V}} \exp\left[-\frac{(n-Nv/V)^2}{2(1-v/V)Nv/V}\right]. \quad (6.16)$$

Это хорошо видно на рис. 6.7, где показаны зависимости $P_N(n)$ при $N = 100$ и $v/V = 0,045$ (а) и $v/V = 0,25$ (б).

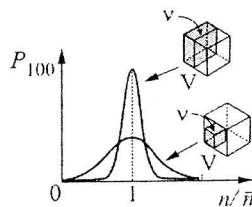


Рис. 6.6

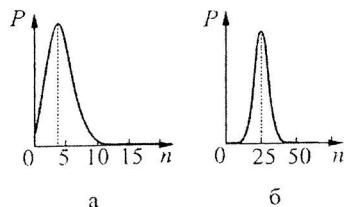


Рис. 6.7

Задание для самостоятельной работы

6.5. Случайная величина x может принимать только два значения: x_1 и x_2 , причем вероятность первого события равна p . Найти $\sigma^2(x)$.

6.6. Модуль скорости частицы v является случайной величиной, подчиняющейся закону распределения с плотностью вероятности $w^{(1)}(v) = 4v^2 \alpha \sqrt{\alpha/\pi} \exp(-\alpha \cdot v^2)$. Найти ее наивероятнейшее v^* , среднее \bar{v} и среднеквадратичное $\sqrt{v^2}$ значения, а также дисперсию $\sigma^2(v)$ и относительную флуктуацию $\delta(v)$.

6.7. Одинаковые частицы массой m_0 каждая могут двигаться только вдоль оси $0x$ с равной вероятностью иметь любую проекцию скорости v_x в интервале $(-v_0 < v_x < v_0)$. Чему равна плотность вероятности того, что частица будет иметь кинетическую энергию E ? Найти \bar{v}_x , $|\bar{v}_x|$, \bar{v}_x^2 и \bar{E} .

6.8. Вероятность распада одного ядра за время dt не зависит от «возраста» ядра и равна λdt , где $\lambda = \text{const}$. Составьте дифференциальное уравнение для количества радиоактивных ядер $N(t)$ в момент времени t и решите его при начальном условии $N(0) = N_0$.

6.9. Частицы хаотически двигаются по плоскости внутри достаточно большой прямоугольной области с равными по модулю скоростями v . Среднее число частиц на единице площади равно n . Сколько частиц в среднем отражается за время t от участка границы области, длина которого l намного меньше стороны прямоугольника?

6.10. Частицы двигаются с одинаковой скоростью v вдоль прямой в одну сторону так, что расстояние между ними является случайной величиной. Найти среднее число частиц, долетающих за время t до любой фиксированной точки на этой прямой, если среднее расстояние между ними равно l .

6.11. В сосуде объемом V находятся N молекул идеального газа. Две случайные величины n_1 и n_2 , равные соответственно количеству молекул в

фиксированных неперекрывающихся объемах v_1 и v_2 , статистически независимы и подчинены функции распределения вероятностей Пуассона. Найти функцию распределения вероятностей случайного события, при котором $n_1 + n_2$ молекул окажется в объеме $v_1 + v_2$, если $v_{1,2} \ll V$.

6.12. По данным предыдущей задачи найти вероятность того, что в объеме v_1 находится n_1 молекул при условии, что число молекул в объеме $v_1 + v_2$ равно n .

§7. Распределения Гиббса

Краткие теоретические сведения

В момент времени t состояние термодинамической системы, состоящей из N одинаковых бесструктурных частиц, подчиняющихся законам классической механики, определяется заданием значений радиус-векторов $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)$ и импульсов $\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)$ всех частиц системы. Для краткости будем использовать обозначение $x_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, где $i = 1, 2, \dots, N$, для совокупности значений координат и компонент импульса отдельной частицы. Совокупность значений координат и компонент импульсов всех частиц, определяющих микросостояние системы, обозначим X , т.е. $X = (x_1, x_2, \dots, x_N) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$. Зависимость $X = X(X_0, t, t_0)$, где X_0 — состояние системы в начальный момент времени t_0 , описывает временную эволюцию системы. Для нахождения $X = X(X_0, t, t_0)$ используют уравнения движения. Запишем их в форме уравнений Гамильтона:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} / dt = \partial H(X) / \partial \vec{p}_i, \quad \frac{d\vec{p}_i}{dt} / dt = -\partial H(X) / \partial \vec{r}_i, \quad (7.1)$$

где функция Гамильтона имеет вид:

$$H(X) = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_0(\vec{r}_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (7.2)$$

В (7.2) m — масса частицы, U_0 — потенциальная энергия частицы во внешнем поле, $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами i и j .

При исследовании движения частиц в макроскопических системах, задаваемых совокупностью внешних параметров $a = (a_1, a_2, \dots, a_n)$, нет возможности задать начальные условия для всех частиц, а, следовательно, и решить систему (7.1). Однако можно считать, что в каждый момент времени x_1, x_2, \dots, x_N являются случайными величинами, и интересоваться функцией распределения возможных значений X . Будем рассматривать только такие случаи задания термодинамической системы, когда плотность

распределения вероятностей микросостояний
 $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t, a) \equiv w_N(X(t), t, a)$ в любой момент времени t
 удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} + \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{p_i}{m} \frac{\partial w_N}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial U_0}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial w_N}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \sum_{1 \leq j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N}{\partial \vec{p}_i} \right) = 0. \quad (7.3)$$

Для изолированной (замкнутой) системы или системы в постоянном внешнем поле состояние называется равновесным, если w_N не зависит явно от времени и начальных условий. Энергетически изолированная от окружающих тел термодинамическая система с неизменным числом частиц имеет постоянную энергию E . В этом случае решение (7.3) при $\partial w_N / \partial t = 0$ имеет вид

$$w_N(X(t), a, E) = \frac{\delta(H(X, a) - E)}{\tilde{\Omega}(a, E)}. \quad (7.4)$$

Формула (7.4) называется микроканоническим распределением Гиббса. Оно удовлетворяет условию нормировки $\int w_N(X(t), a, E) dX = 1$. Благодаря наличию в ней δ -функции из всех возможных значений X выделяются лишь те, которые совместимы с условием $H(X, a) = E$. Как видно из (7.4), все эти значения равновероятны. Константу $\tilde{\Omega}(a, E) = \int \delta(H(X, a) - E) dX$ называют статистическим весом.

Для термодинамической системы, обменивающейся энергией с окружающими телами, число частиц в которых $N_1 \gg N$ (система в термостате), плотность распределения вероятностей микросостояний задается каноническим распределением Гиббса

$$w_N(X(t), a, T) = \frac{\exp(-H(X, a)/kT)}{Z(a, T)}. \quad (7.5)$$

Здесь $kT = (2/3) \lim_{N_i \rightarrow \infty} N_i^{-1} \sum_{i=1}^{N_i} \vec{p}_i^2 / 2m_i$ — предел, к которому стремится средняя кинетическая энергия поступательного движения частиц, окружающих рассматриваемую термодинамическую систему, а

$Z(a, T) = \int \exp(-H(X, a)/kT) dX$ — классический статистический интеграл.

Каноническое распределение Гиббса также удовлетворяет условию нормировки. Если константу k в последней формуле выбрать равной постоянной Больцмана, то T совпадет с абсолютной термодинамической температурой.

Если термодинамическая система может быть разделена на m макроскопических частей, взаимодействие между которыми пренебрежимо мало, то гамильтониан приближенно можно представить в виде

$$H(X) = \sum_{\alpha=1}^m H_{\alpha}(X_{\alpha}), \text{ где } H_{\alpha}(X_{\alpha}) \text{ — гамильтониан подсистемы с номером } \alpha.$$

При этом (7.5) может быть представлена в виде произведения канонических распределений Гиббса для отдельных частей

$$w_N(X) = \prod_{\alpha=1}^m \frac{\exp(-H_{\alpha}(X_{\alpha})/kT)}{Z_{\alpha}(a, T, N_{\alpha})}, \quad (7.6)$$

где $Z_{\alpha}(a, T) = \int \exp(-H_{\alpha}(X_{\alpha})/kT) dX_{\alpha}$. Микроканоническое распределение Гиббса таким свойством не обладает.

В квантовой теории равновесного состояния также существуют два основных распределения: микроканоническое и каноническое распределения Гиббса, которые запишем ниже по аналогии с (7.4) и (7.5). Пусть теперь $n = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ — полный набор квантовых чисел, характеризующих одно из микроскопических состояний макроскопической системы из N частиц, а E_n — соответствующее этому набору значение её энергии. Последнее для равновесной системы может быть найдено в результате решения стационарного уравнения Шредингера.

Будем считать E_n известным для каждого отдельного набора квантовых чисел, если соответствующее ему состояние системы может реализоваться. Задаваемая совокупностью внешних параметров a термодинамическая система случайным образом может находиться в одном из квантовых состояний, описываемых одним из возможных наборов квантовых чисел n .

Функция распределения микросостояний $P_n(N, a)$ системы с постоянным числом частиц N определяет вероятность того, что микроскопическое состояние характеризуется набором квантовых чисел n . Условие нормировки для функции P_n имеет вид $\sum_n P_n(N, a) = 1$. Заметим, что суммирование в последней формуле проводится по всем возможным наборам квантовых чисел.

Квантовое микроканоническое распределение Гиббса, справедливое для энергетически изолированной системы, имеет вид:

$$P_n(N, a, E) = \frac{\delta_{E_n, E}}{\Omega_1(a, N, E)}, \quad (7.7)$$

где $\delta_{E_n, E}$ — символ Кронекера, а $\Omega_1(a, N, E) = \sum_n \delta_{E_n, E}$ — статистический вес, равный числу микросостояний с заданным значением энергии E . Из формулы (7.7) видно, что все микросостояния, удовлетворяющие условию $E_n(a, N) = E$, имеют одинаковую вероятность $1/\Omega_1$. Функция распределения $P_n(N, a, T)$ для квантовой системы в термостате имеет вид

$$P_n(N, a, T) = \frac{\exp(-E_n/kT)}{Z_1(a, N, E)} = \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right), \quad (7.8)$$

где статистическая сумма

$$Z_1 = \sum_n \exp(-E_n/kT) \quad (7.9)$$

связана со свободной энергией соотношением

$$F = -kT \ln Z_1(a, N, E). \quad (7.10)$$

При предельном переходе к системе, состоящей из N бесструктурных частиц, подчиняющихся законам классической механики, в формулах (7.7) — (7.9) $E_n(a, N)$ надо заменить на $H(X, a)$, а переход от статистической суммы Z_1 к статистическому интегралу осуществить следующим образом:

$$Z_1 = \sum_n \exp(-E_n/kT) \rightarrow \mathcal{N}(N) Z(a, T), \quad (7.11)$$

где $\mathcal{N}(N) = [(2\pi\hbar)^3 N!]^{-1}$, $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка.

Если для находящейся в термостате системы заданным является не число частиц N , а химический потенциал μ , то плотность распределения вероятностей микросостояний задается большим каноническим распределением Гиббса:

$$P_{n,N}(a, T, \mu) = \frac{\exp[(\mu N - E_{n,N})/kT]}{Z_2(a, T, \mu)}. \quad (7.12)$$

В формуле (7.12) случайными величинами являются число частиц N и набор квантовых чисел n , однозначно задающих энергию термодинамической системы $E_{n,N}$. Функция $P_{n,N}(a, T, \mu)$ дает вероятность того, что реализуется микроскопическое состояние, характеризующееся набором квантовых чисел n в тот момент, когда система состоит из N частиц. При этом статистическая сумма

$$Z_2 = \sum_{N,n} \exp[(\mu N - E_{n,N})/kT] \quad (7.13)$$

связана с большим термодинамическим потенциалом $\Omega(a, T, \mu) = F - \mu N$ соотношением

$$\Omega = -kT \ln Z_2(a, N, E) = -kT \ln \left(\sum_{N,n} \exp[(\mu N - E_{n,N})/kT] \right). \quad (7.14)$$

В (7.13), (7.14) суммирование производится по всем возможным наборам квантовых чисел при каждом значении числа частиц. Распределение (7.12) удовлетворяет условию нормировки $\sum_n P_{n,N} = 1$ и, с учетом (7.14), может

быть записано в виде

$$P_{n,N}(a, T, \mu) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{n,N}}{kT}\right). \quad (7.15)$$

Среднее число частиц $\overline{N(a, T, \mu)}$ в термодинамической системе при заданных значениях a , T и μ можно выразить с помощью $\Omega(V, T, \mu)$:

$$\overline{N(a, T, \mu)} = -(\partial \Omega / \partial \mu)_{a,T}. \quad (7.16)$$

При предельном переходе к системе, состоящей из N бесструктурных частиц, подчиняющихся законам классической физики, распределение (7.12) переходит в выражение

$$w_N(X(t), N, a, T, \mu) = \frac{\exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT]}{\tilde{Z}_2(a, T, \mu)}, \quad (7.17)$$

где случайными величинами являются X и N , значения которых определяются параметрами a , T и μ , а

$$\tilde{Z}_2 = \sum_N \Omega(N) \int \exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT] dX. \quad (7.18)$$

Для построения термодинамики многочастичной системы достаточно определить один из её термодинамических потенциалов. Если её состояние определяется независимыми макроскопическими параметрами E , V и N , то термодинамическим потенциалом является энтропия, статистическое определение которой в литературе не является единственным. Ниже будем считать, что она связана с функциями распределения микросостояний (7.12) или (7.17) соотношениями:

$$S(a, T, \mu) = -k \sum_{N,n} P_{n,N} \ln P_{n,N} = -k \overline{\ln P_{n,N}}, \quad (7.19)$$

$$S(a, T, \mu) = -k \sum_N \Omega(N) \int w_N \ln(w_N) dX = -k \overline{\ln w_N}. \quad (7.20)$$

Определенная формулами (7.19), (7.20) энтропия полностью удовлетворяет обсуждавшимся ранее термодинамическим закономерностям.

Выражения (7.19) и (7.20) обладают рядом свойств, определяющих их выбор в качестве меры неопределенности при статистическом описании рассматриваемых систем. Например, при полной определенности в задании микросостояний системы энтропия обращается в ноль, а при максимальной неопределенности в задании системы (равной вероятности всех микросостояний) достигает максимального значения. Ограничения на возможные значения случайных величин могут уменьшить (либо оставить неизменной) статистическую неопределенность. Эти и другие свойства делают $S(a, T, \mu)$ аналогичной энтропии, используемой в теории информации в качестве меры неопределенности. Тем самым возможна статистическая трактовка второго начала термодинамики. В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения, поскольку равновесие является наиболее вероятным состоянием, определяемым фиксированными внешними условиями. Изолированная система,

представленная самой себе, очевидно, движется в направлении равновесного состояния. При этом ее энтропия должна возрастать. В неизолированных системах энтропия может (в зависимости от характера происходящего процесса) и возрастать, и убывать, и оставаться неизменной.

Пользуясь каноническим распределением Гиббса, можно доказать теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Она утверждает, что для классической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, среднее значение кинетической энергии, приходящейся на какую-либо степень свободы, равно $kT/2$. Если потенциальная энергия удовлетворяет равенству $U(\lambda\vec{r}_1, \lambda\vec{r}_2, \dots, \lambda\vec{r}_N) = \lambda^n U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, то среднее значение гамильтониана (7.2) определяется формулой

$$\bar{H} = (s_1/2 + s_2/\eta)kT, \quad (7.21)$$

где s_1 — полное число степеней свободы, а s_2 — число колебательных степеней свободы.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Для идеального одноатомного газа записать плотность распределения вероятностей $w_i(\vec{r}, \vec{p})$ для координат и импульсов одной молекулы. Газ состоит из N молекул, находится в сосуде объемом V и имеет температуру T . Масса молекулы m .

Решение. Для идеального одноатомного газа, находящегося в сосуде объемом V , функция Гамильтона (7.2) принимает вид: $H(X) = \sum_{1 \leq i \leq N} (p_i^2/2m + U_0(\vec{r}_i))$, где $U_0(\vec{r}_i) = 0$, если $\vec{r}_i \in V$ и $U_0(\vec{r}_i) = \infty$, если $\vec{r}_i \notin V$. Используя формулу

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^{2n} \exp(-\alpha u^2) du = \frac{(2n-1)!!}{(2\alpha)^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (7.22)$$

где $\alpha > 0$, а $(2n-1)!!$ равно $1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)$ при $n \geq 1$ и единице при $n=0$, вычислим классический статистический интеграл

$$Z(a, T) = \int \exp\left(-\frac{H(X, a)}{kT}\right) dX = \int \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2mkT}\right) d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \\ = V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \int \int \exp\left(-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2mkT}\right) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \right)^N = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Искомая функция имеет вид:

$$w_1(x_i) = Z^{-1}(a, T) \int \exp(-H(X, a)/kT) dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N = \\ = \frac{V^{(N-1)} (2\pi mkT)^{3(N-1)/2}}{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}} \exp\left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2mkT}\right) = \frac{\exp(-\vec{p}_i^2/2mkT)}{V(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (7.23)$$

Заметим, что распределение частиц в пространстве $w_1(\vec{r}) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = 1/V$ равномерно внутри объема V , а распределение частиц по импульсам

$$w_1(\vec{p}) = w^{(3)}(p_x, p_y, p_z) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right)$$

является трехмерным распределением Гаусса.

Пример 7.2. Пользуясь каноническим распределением Гиббса доказать формулу (7.21) при $s_1 = s_2 = 3N$ и $\eta = 2$, т.е. $\bar{H} = 3NkT$

Решение. Пусть гамильтониан состоящей из N частиц термодинамической системы $H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (p_{i\alpha}^2 / 2m + A_{i\alpha} q_{i\alpha}^2 / 2)$, где i принимает значения $1, 2, \dots, N$, а $\alpha = 1, 2, 3$, или x, y, z , а $A_{i\alpha}$ — положительные константы (по дважды встречающимся индексам суммирования не производится), тогда $\overline{p_{i\alpha} \partial H / \partial p_{i\alpha}} = \overline{q_{i\alpha} \partial H / \partial q_{i\alpha}} = kT$.

По определению среднего значения

$$\overline{p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}} = \frac{\vartheta(N)}{Z_1} \int \dots \int p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \exp\left(-\frac{H(X)}{kT}\right) \prod_{j=1}^N dq_{jx} dq_{jy} dq_{jz} dp_{jx} dp_{jy} dp_{jz}, \quad (7.24)$$

где $\vartheta(N) = [(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1}$, а

$$Z_1 = \vartheta(N) \int \exp\left(-\sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{p_{j\beta}^2}{2mkT} + \frac{A_{j\beta} q_{j\beta}^2}{2kT}\right)\right) \prod_{j=1}^N dp_{jx} dp_{jy} dp_{jz} dq_{jx} dq_{jy} dq_{jz} = \\ = \vartheta(N) (2\pi mkT)^{3N/2} \prod_{j=1}^N \left(\frac{(2\pi kT)^3}{A_{jx} A_{jy} A_{jz}}\right)^{1/2}. \quad (7.25)$$

При вычислении интеграла в (7.25) мы воспользовались формулой (7.22), в которой положили $n = 0$.

Подставляя (7.25) в (7.24) и интегрируя по всем переменным кроме $p_{i\alpha}$, получаем:

$$\overline{p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}} = (2\pi mkT)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{i\alpha}^2}{m} \exp\left(-\frac{p_{i\alpha}^2}{2mkT}\right) dp_{i\alpha}. \quad (7.26)$$

Последний интеграл также легко вычислить с помощью (7.22) ($n = 1$):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{i\alpha}^2}{mkT} \exp\left(-\frac{p_{i\alpha}^2}{2mkT}\right) dp_{i\alpha} = (2\pi mkT)^{1/2}. \quad (7.27)$$

Подставляя (7.27) в (7.26), получаем искомое равенство $\overline{p_{i\alpha} \partial H / \partial p_{i\alpha}} = kT$.

Формула $\overline{q_{i\alpha} \partial H / \partial q_{i\alpha}} = kT$ доказывается аналогично. Среднее значение гамильтониана рассматриваемой термодинамической системы

$$\bar{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (\overline{p_{i\alpha}^2 / 2m} + \overline{A_{i\alpha} q_{i\alpha}^2 / 2}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [\overline{p_{i\alpha} \partial H / \partial p_{i\alpha}} + \overline{q_{i\alpha} \partial H / \partial q_{i\alpha}}] = 3NkT,$$

Пример 7.3. Найти внутреннюю энергию одного моля идеального двухатомного газа, модель молекулы которого представляет насаженные на жесткую спицу и связанные пружиной с жесткостью k две материальные точки, массы которых m_1 и m_2 (см. рис. 7.1). Молекулы могут свободно перемещаться в трехмерном пространстве. Деформацию пружины считать малой.

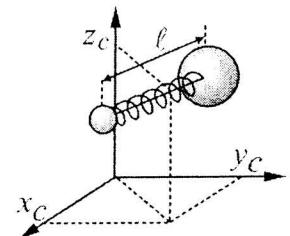


Рис. 7.1

Решение. Положение i -ой молекулы в пространстве задается тремя декартовыми координатами x_{i1} , y_{i1} , z_{i1} материальной точки массой m_1 и тремя декартовыми координатами x_{i2} , y_{i2} , z_{i2} материальной точки массой m_2 , образующих молекулу с номером i . Если их импульсы \vec{p}_{i1} и \vec{p}_{i2} , то полная механическая энергия этой молекулы

$$E_i = (p_{i1x}^2 + p_{i1y}^2 + p_{i1z}^2)/2m_1 + (p_{i2x}^2 + p_{i2y}^2 + p_{i2z}^2)/2m_2 + \tilde{U}, \quad (7.28)$$

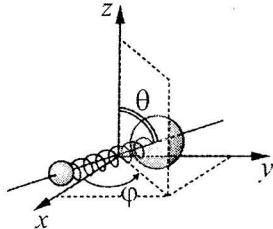


Рис. 7.2

где $\tilde{U}(x_{i1}, y_{i1}, z_{i1}, x_{i2}, y_{i2}, z_{i2})$ — потенциальная энергия сжатой пружины. Выразим $x_{i1,2}$, $y_{i1,2}$, $z_{i1,2}$ через координаты центра масс молекулы x_i , y_i , z_i , два угла: θ_i и ϕ_i , характеризующих ориентацию спицы в пространстве (см. рис. 7.2), и деформацию пружины $\xi_i = l_i - l_0$. Здесь l_i — длина пружины, соответствующая координатам $x_{i1,2}$, $y_{i1,2}$, $z_{i1,2}$, l_0 — длина недеформированной пружины.

Декартовы координаты материальных точек m_1 и m_2 связаны с x_i , y_i , z_i , θ_i , ϕ_i и ξ_i следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} x_{i1,2} &= x_i \mp (l_0 + \xi_i) m_{2,1} (m_1 + m_2)^{-1} \sin \theta_i \cos \phi_i, \\ y_{i1,2} &= x_i \mp (l_0 + \xi_i) m_{2,1} (m_1 + m_2)^{-1} \sin \theta_i \sin \phi_i, \\ z_{i1,2} &= z_i \mp (l_0 + \xi_i) m_{2,1} (m_1 + m_2)^{-1} \cos \theta_i. \end{aligned} \quad (7.29)$$

Подставив (7.29) в (7.28), получим

$$E_i = \frac{(m_1 + m_2)(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)}{2} + \frac{\kappa \xi_i^2}{2} + \frac{m_1 m_2 [\dot{\xi}_i^2 + (l_0 + \xi_i)^2 (\sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2 + \dot{\theta}_i^2)]}{2(m_1 + m_2)}.$$

Правая часть последнего выражения совпадет с функцией Гамильтона H_i молекулы с номером i , если входящие в нее производные \dot{x}_i , \dot{y}_i , \dot{z}_i , $\dot{\theta}_i$, $\dot{\phi}_i$ и $\dot{\xi}_i$ выразить через обобщенные импульсы:

$$p_{ix} = (m_1 + m_2)\dot{x}_i, \quad p_{iy} = (m_1 + m_2)\dot{y}_i, \quad p_{iz} = (m_1 + m_2)\dot{z}_i,$$

$$p_{i\xi} = m_1 m_2 \dot{\xi}_i / (m_1 + m_2), \quad p_{i\theta} = (l_0 + \xi_i)^2 m_1 m_2 \dot{\theta}_i / (m_1 + m_2), \quad (7.30)$$

$$p_{i\phi} = (l_0 + \xi_i)^2 m_1 m_2 \dot{\phi}_i / (m_1 + m_2).$$

С учетом (7.30) функция Гамильтона имеет вид:

$$H_i = \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\kappa \xi_i^2}{2} + \frac{(m_1 + m_2)}{2m_1 m_2} \left(p_{i\xi}^2 + \frac{p_{i\theta}^2 + p_{i\phi}^2 / \sin^2 \theta_i}{l_0^2} \right). \quad (7.31)$$

При записи (7.31) мы учли, что $\xi_i \ll l_0$.

Воспользуемся теперь формулой (7.21). Каждая молекула имеет шесть степеней свободы, а всего их N_A , где N_A — число Авогадро. Поэтому $s_1 = 6N_A$. Из шести степеней свободы одна — колебательная и, следовательно, $s_2 = N_A$. Потенциальная энергия $\kappa \xi_i^2 / 2$ удовлетворяет равенству $\kappa(\lambda \xi_i)^2 / 2 = \lambda^2 \kappa \xi_i^2 / 2$, поэтому $\eta = 2$. В итоге получим:

$$H = \sum_{i=1}^{N_A} H_i = N_A (s_1 / 2 + s_2 / \eta) kT = 7N_A kT / 2 = 7RT / 2.$$

Пример 7.4. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию, энтропию и химический потенциал v молей одноатомного идеального газа. Число молекул N , масса одной молекулы равна m .

Решение. Для идеального одноатомного газа, находящегося в сосуде объемом V , классический статистический интеграл

$$Z(a, T) = \int \exp(-H(X, a) / kT) dx_1 dx_2 \dots dx_N = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}$$

(см. пример 7.1). В соответствии с (7.10), (7.11) $F = -kT \ln Z_1$, где $Z_1 = [(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1} Z$ и, следовательно,

$$F = -kTN \{1 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3]\}. \quad (7.32)$$

При записи последнего выражения была использована формула Стирлинга $N! \sim N^N \exp(-N)$.

Внутренняя энергия связана со свободной энергией равенством (3.10): $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$. Подставляя F в последнюю формулу, получим: $U = 3kTN / 2$. Пользуясь формулой $p = -(\partial F / \partial V)_T$, найдем давление