

В. А. Овчинкин

# ЛЕКЦИИ

## по термодинамике и молекулярной физике



**В. А. ОВЧИНКИН**

# **ЛЕКЦИИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ**

*Учебное пособие*



Москва  
ФИЗМАТКНИГА  
2023

ББК 22.36  
О35  
УДК 53(075)

Рецензенты:

профессор *А. В. Гавриков*, доцент *Д. А. Александров*, ассистент *А. И. Чернышов*

**ОВЧИНКИН В. А. Лекции по термодинамике и молекулярной физике.** — М.: Физматкнига, 2023. — 240 с. ISBN 978-5-89155-372-9.

Предлагаемая книга, основанная на лекциях, прочитанных автором студентам первого курса Московского физико-технического института (МФТИ), представляет собой систематическое изложение основ классической термодинамики, статистической и молекулярной физики. Книга полностью соответствует программе курса общей физики в МФТИ.

Для студентов технических вузов, изучающих курс общей физики.

---

*ОВЧИНКИН Владимир Александрович*

## **ЛЕКЦИИ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ**

Редактор *А. К. Розанов*

Набор и верстка выполнены в издательстве «Физматкнига»

Операторы *А. К. Розанов, М. А. Шепелев, Н. А. Чугурова*

Издательство «Физматкнига»

141701, Московская область, г. Долгопрудный, ул. Первомайская, д. 5

Тел. (499) 390-51-38

Подписано в печать 18.01.2023. Формат 60×88/16.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 18,7. Уч.-изд. л. 18,75. Тираж 300 экз.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт». 109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корп. 5, эт. 1, пом. I, ком. 6.3-23Н

---

Интернет-магазин специализированной литературы **[www.fizmatkniga.org](http://www.fizmatkniga.org)**

Уважаемые читатели! Если вы заметили в нашей книге опечатку или ошибку, пожалуйста, сообщите нам об этом по электронной почте [publishers@mail.mipt.ru](mailto:publishers@mail.mipt.ru) или в группу <https://vk.com/fizmatkniga>. Это поможет сделать следующие издания книги лучше!

ISBN 978-5-89155-372-9



© В. А. Овчинкин, 2023

© Физматкнига, 2023

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>7</b>
--------------------------	----------

## ГЛАВА 1

<b>ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ (СТАТИСТИЧЕСКОЙ) ФИЗИКИ.....</b>	<b>8</b>
---	----------

1.1. Агрегатные состояния вещества.....	8
1.2. Термодинамика и статистическая физика .....	9
1.3. Определения и понятия термодинамики.....	10
1.4. Общее начало термодинамики.....	11
1.5. Квазистатистические (равновесные) и неравновесные процессы .....	12
1.6. Обратимые и необратимые процессы.....	13

## ГЛАВА 2

<b>ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ТЕМПЕРАТУРА.....</b>	<b>15</b>
--	-----------

2.1. Идеальный газ.....	15
2.2. Давление идеального газа на стенку сосуда.....	15
2.3. Температура.....	17
2.4. Термическое уравнение состояния.....	21
2.5. Внутренняя энергия. Калорическое уравнение состояния .....	23

## ГЛАВА 3

<b>ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....</b>	<b>25</b>
---	-----------

3.1. Теплота. Работа .....	25
3.2. Первое начало термодинамики .....	26
3.3. Теплоемкость.....	27
3.4. Вычисление теплоемкости идеального газа.....	29
3.5. Политропические процессы .....	30
3.6. Внутренняя энергия идеального газа. О теплоемкости $C_V$ .....	30
3.7. О теплоемкости $C_P$ . Энтальпия.....	32
3.8. Скорость звука в изотропных средах.....	32
3.9. Адиабатическое истечение газа через малые отверстия .....	36

## ГЛАВА 4

<b>ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.....</b>	<b>40</b>
---	-----------

4.1. Циклы. Тепловая машина .....	40
4.2. Возможна ли тепловая машина с одним тепловым резервуаром? .....	42

4.3.	Ни изотерма, ни адиабата .....	43
4.4.	Температура рабочего тела меньше, чем термостата .....	44
4.5.	Температура рабочего тела больше, чем термостата .....	45
4.6.	И это тепловая машина? .....	46
4.7.	Что такое компенсация? .....	47
4.8.	Цикл Карно .....	49
4.9.	Абсолютная термодинамическая шкала температур .....	52
4.10.	Приближение циклами Карно .....	54
4.11.	Термодинамическое определение энтропии .....	56
4.12.	$TS$ -диаграмма. Политропический процесс. КПД обратимого цикла с неизвестным рабочим веществом .....	57
4.13.	Примеры неполитропических процессов .....	60
4.14.	Неравенство Клаузиуса — математическое выражение второго начала термодинамики .....	62
4.15.	Рост энтропии в замкнутых системах .....	63
4.16.	Возрастание энтропии при смешении газов. Парадокс Гиббса .....	65
4.17.	Рост энтропии при тепловом контакте .....	67
4.18.	Максимальная работа, производимая адиабатически изолированной системой над внешними телами .....	67
4.19.	Вычисление изменения энтропии в необратимых процессах .....	71
4.20.	Формулировки второго начала термодинамики .....	74
4.21.	Термодинамический потенциалы .....	75
4.22.	Максимальная работа при контакте тела с термостатом. Максимальная полезная работа .....	79
4.23.	Условия термодинамического равновесия и устойчивости при контакте тела с термостатом .....	81
4.24.	Что происходит с энтропией при температуре $T \rightarrow 0$ ? Третье начало термодинамики .....	84

## ГЛАВА 5

### НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ..... 87

5.1.	Термические коэффициенты .....	87
5.2.	Уравнение состояния упругого стержня .....	88
5.3.	Адиабатическое растяжение упругого стержня .....	89
5.4.	Растяжение резины .....	91

## ГЛАВА 6

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РАВНОВЕСИЯ ..... 93

6.1.	Фазы вещества .....	93
6.2.	Химический потенциал и его непрерывность при фазовых переходах .....	94
6.3.	Фазовый переход вода–пар (испарение) .....	97
6.4.	Равновесие в двухфазных системах. Скрытая теплота перехода .....	100
6.5.	Фазовые диаграммы жидкость–пар .....	102
6.6.	Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. $PT$ -диаграмма. Тройная точка .....	105
6.7.	Зависимость удельной теплоты фазового перехода испарения жидкости и сублимации от температуры .....	110
6.8.	Теплоемкость насыщенного пара .....	112
6.9.	Цикл паросиловой установки Ренкина .....	114

6.10. Фазовые переходы первого и второго рода .....	115
6.11. Метастабильные состояния .....	120

## ГЛАВА 7

### **РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ ..... 123**

7.1. Модель Ван-дер-Ваальса .....	123
7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса .....	124
7.3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса .....	126
7.4. Энтропия газа Ван-дер-Ваальса .....	128
7.5. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса .....	128
7.6. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса .....	131
7.7. Свойства вещества в критическом состоянии .....	132
7.8. Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона .....	135
7.9. Интегральный эффект Джоуля–Томсона .....	140
7.10. Получение низких температур .....	141

## ГЛАВА 8

### **ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ..... 143**

8.1. Термодинамика поверхностного слоя .....	144
8.2. Поверхностное давление .....	145
8.3. Краевой угол .....	147
8.4. Капиллярные силы .....	149
8.5. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности ...	150

## ГЛАВА 9

### **СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ..... 155**

9.1. Некоторые сведения из теории вероятностей .....	155
9.2. Биномиальное распределение .....	159
9.3. Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла) .....	160
Постановка задачи (160). Решение задачи Максвелла (162). Границы применимости распределения Максвелла (166). Среднее число ударов молекул о стенку (167). Средняя кинетическая энергия молекул, вылетающих через малое отверстие в вакуум (169).	
9.4. Распределение Больцмана .....	170
9.5. Распределение Максвелла–Больцмана .....	174
9.6. Энтропия и вероятность. Статистический смысл энтропии. ....	175
9.7. Термодинамическая вероятность (статистический вес) .....	178
9.8. Закон возрастания энтропии. Аддитивность энтропии .....	182
9.9. Распределение Гиббса как наиболее вероятное распределение .....	183
9.10. Статистическая температура .....	187

## ГЛАВА 10

**НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ..... 189**

10.1. Статистическая сумма. Средние величины энергии подсистем .....	189
10.2. Флуктуации .....	191
Распределение Гаусса (191). Флуктуация температуры (192). Изотермическая и адиабатическая флуктуации объема (194). Флуктуация числа частиц в выделенном объеме (197). Влияние флуктуации на чувствительность пружинных весов (198).	
10.3. Теория теплоемкости .....	199
Равномерное распределение энергии по степеням свободы (199). Закон Дюлонга–Пти (201). Классические теплоемкости газов (202). Квантовая теория теплоемкости. Модель Эйнштейна (203). Квантовый ротатор (206). Свойства двухуровневой системы. Инверсная заселенность (207).	

## ГЛАВА 11

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА..... 211**

11.1. Столкновение молекул. Длина свободного пробега молекулы .....	211
11.2. Распределение молекул по длинам свободного пробега .....	215
11.3. Диффузия. Закон Фика .....	216
Самодиффузия. Первый закон Фика (216). Нестационарная диффузия. Второй закон Фика (218). Коэффициент диффузии (218). Подвижность частицы. Связь подвижности и коэффициента диффузии (219).	
11.4. Теплопроводность .....	222
Закон Фурье (222). Коэффициент теплопроводности (223). Нестационарная теплопроводность. Уравнение теплопроводности (224).	
11.5. Вязкость .....	227
11.6. Броуновское движение .....	229
Закон Эйнштейна–Смолуховского (230). Случайные блуждания «пьяного матроса» (234). Время выравнивания (235).	
11.7. Явления в разреженных газах .....	236
Эффузия разреженного газа (236). Кнудсеновское течение (237). Изотермическая эффузия (238).	

**ЛИТЕРАТУРА ..... 240**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемые «Лекции по термодинамике и молекулярной физике» представляют собой несколько расширенное изложение неоднократно прочитанных автором лекций в Московском физико-техническом институте в рамках курса общей физики, поэтому данная книга прежде всего предназначена студентам МФТИ.

Лекции начинаются с изложения основных законов (начал) термодинамики, как это предусмотрено устоявшейся программой курса общей физики МФТИ. Далее на основе развитых методов классический термодинамики рассматриваются ее приложения, такие как реальный газ, фазовые переходы, равновесия, поверхностное натяжение. Элементы статистической физики здесь излагаются после изучения методов классической термодинамики. Подробно рассматриваются статистические распределения Максвелла, Больцмана и Гиббса, физический смысл энтропии, термодинамические флуктуации и теория теплоемкости. Завершается книга изложением основ физической кинетики газов. Это явления переноса, такие как диффузия, теплопроводность и вязкость, явления переноса в разреженных газах.

Заметим, что данная книга ни в коей мере не представляет собой изложение курса теоретической физики по затронутым вопросам. Напротив, автор стремился к качественному описанию явлений, законов и их применений, тщательно выверяя формулировки определений и законов. Программа курса лекций устанавливает определенные рамки, поэтому множество интересных вопросов остается за этими рамками.

Предлагаемое пособие может быть весьма полезно студентам, изучающим общую физику, при выполнении домашних заданий и при подготовке к лабораторным работам. Кроме того, книга может быть полезной и преподавателям в качестве справочного материала, что и как читается на лекциях.

Автор выражает признательность редактору издательства А. К. Розанову за критику изложения ряда вопросов, приведшую к существенному улучшению качества и понимания текста. Автор искренне благодарит также рецензентов книги профессора А. В. Гаврикова, доцента Д. А. Александрова и ассистента А. И. Чернышова за их труд и проявленное к книге внимание.



# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ (СТАТИСТИЧЕСКОЙ) ФИЗИКИ

Все тела, существующие в природе, состоят из атомов и молекул (частиц). Частицы находятся в постоянном движении: движутся молекулы, движутся атомы, из которых состоят эти молекулы, и т. д. Наиболее характерной чертой этого движения является его *беспорядочность*. При движении частиц всегда наблюдается та или иная степень беспорядочности (хаотичности). Это беспорядочное, хаотичное движение принято называть *тепловым движением*. Именно в нем заключается суть понятия «теплота», именно так рассматриваются тепловые явления природы.

## 1.1. Агрегатные состояния вещества

Конкретный вид теплового движения частиц зависит от *агрегатного состояния* вещества. Различают три агрегатных состояния: газообразное, жидкое и твердое. В газообразном состоянии молекулы вещества находятся далеко друг от друга (по сравнению с размерами самих молекул), поэтому взаимодействие между ними в этом состоянии играет второстепенную роль. Большую часть времени молекулы газа движутся свободно, иногда сталкиваясь друг с другом.

В жидком состоянии молекулы приближены друг к другу на расстояния порядка размеров самих молекул. Их движение в этом случае имеет довольно сложный, запутанный характер. Связано это с сильным взаимодействием молекул друг с другом.

Несмотря на внешнее отличие жидкого состояния от газообразного, это отличие не носит принципиального характера, поскольку при определенных условиях можно совершить непрерывный переход от жидкого к газообразному состоянию. Об этом будет подробно рассказано в разделе о фазовых превращениях (см. § 6.5).

Существуют состояния вещества, с виду вполне твердые, но таковыми по сути не являющиеся. Это аморфные состояния (не кристаллические). К таким веществам относится, прежде всего, стекло, а также смолы (например, канифоль). Опыт показывает, что при нагревании таких тел не существует никакого «момен-

та» перехода между их с виду твердым и действительно жидким состояниями.

К истинно твердым телам относят кристаллы. При упоминании кристаллов сразу же вспоминаются общеизвестные монокристаллы алмаза, кварца, поваренной соли, которые можно получить (точнее — вырастить) в тех или иных условиях. Интересно, что некоторые физические свойства кристаллов зависят от направлений в кристалле (это явление получило название анизотропия). Однако большая часть тел (прежде всего, металлы) представляют собой не монокристалл, а совокупность огромного числа мелких разнонаправленных кристалликов (зерен) с размерами порядка  $10^{-5} \div 10^{-3}$  см. Поэтому кусок металла вполне изотропен, хотя эта изотропия, скажем так, вторична.

Кристаллическое состояние от жидкого и газообразного отличается принципиально, так как при нагревании кристаллического тела не существует непрерывного перехода к жидкому или газообразному состояниям, а происходит или плавление, или сублимация.

Тепловое движение в твердых телах представляет собой малые колебания атомов вокруг положения равновесия (в кристаллах это — узлы кристаллической решетки). Такие колебания вполне хаотичны, поскольку амплитуды и фазы колебаний различных атомов отличаются друг от друга и никак между собой не связаны.

## 1.2. Термодинамика и статистическая физика

Предметом изучения как термодинамики, так и статистической физики является тепловое движение, т.е. предмет изучения у них общий. Однако методы и подходы разные. Поэтому курс общей физики, изучающий тепловые движения, состоит из двух равноправных, самостоятельных частей: *термодинамика* и *статистическая (молекулярная) физика*.

Вспоминая курс «Механика», заметим, что механика изучает закономерности простейшей формы движения — относительного перемещения тела в пространстве со временем, т.е. основной задачей механики является поиск траекторий движения тел. Вид этих траекторий существенно зависит от начальных условий.

Статистическая физика (и термодинамика) рассматривает явления, обусловленные совокупным действием огромного числа тел (частиц), совершающих непрерывное тепловое движение. И здесь дело не только в том, что практически нельзя решить механическую задачу о движении столь огромного числа частиц (концентрации обычно колоссальны,  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), а еще и в том, что здесь

возникает принципиально новое качество — независимость движения этих частиц от начальных условий (в механике, напомним, — зависимость!). Это качество и порождает совершенно новые подходы к решению задач. Заметим, что отдельно взятая частица из совокупности совершает *механическое* движение, тогда как все частицы вместе — *тепловое*.

Итак, *термодинамика* изучает закономерности теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие (классическая, или равновесная термодинамика), исходя из трех основных законов, называемых началами термодинамики, и не использует в явном виде представления о молекулярном строении вещества.

*Статистическая физика* изучает то же самое, опираясь на молекулярные представления о строении вещества. При этом ее методами являются методы математической теории вероятности.

### 1.3. Определения и понятия термодинамики

Термодинамика оперирует целым рядом новых понятий. Поэтому нам потребуются их определения.

1. *Макроскопическая система* (просто система) — это всякое тело, состоящее из большого числа частиц, взаимодействующих между собой и с другими телами (внешней средой) посредством обмена энергией и веществом. Заметим, что термодинамическими системами обычно называют не все, а только те системы, которые находятся в термодинамическом равновесии.

2. *Изолированная (замкнутая) система* — это система, которая не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом. Система, не обменивающаяся энергией с внешней средой только в форме теплоты, называется *адиабатически изолированной*, или *теплоизолированной*.

3. *Закрытая система* — это система, которая может обмениваться с внешней средой только энергией.

4. *Открытая система* — это система, обменивающаяся с внешней средой веществом и энергией.

5. *Подсистема* — это составная часть системы, содержащая достаточно большое число частиц, с тем чтобы в отдельности ее можно было считать термодинамической системой. Например, в газе выделяют малый объем, в котором еще достаточно много частиц.

6. *Макроскопические параметры* — это величины, характеризующие систему и ее отношение к окружающим телам. Например, плотность, объем, концентрация, намагниченность и т. д. Среди

них есть внешние и внутренние. *Внутренние параметры* — это величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве частиц, входящих в систему. Например, давление, плотность, намагниченность, поляризация и т. д.

Внутренние параметры системы подразделяется на *интенсивные* и *экстенсивные*. *Интенсивные параметры* — это параметры, не зависящие от массы системы или числа частиц в системе. Прежде всего, это давление  $P$  и температура  $T$ . *Экстенсивные (аддитивные)* параметры — это параметры, пропорциональные массе или числу частиц в системе. Это внутренняя энергия системы, энтропия. Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, тогда как интенсивные параметры могут принимать различные значения в разных точках системы.

*Внешние параметры* — это величины, определяемые положением тел, не входящих в систему. Например, объем системы, ускорение свободного падения, напряженность электрического поля и т. д.

7. *Состояние системы* определяется совокупностью независимых параметров, характеризующих тепловое движение. Если параметры не изменяются во времени, то состояние системы стационарно.

8. *Функции состояния* — это величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент, т. е. совокупностью независимых параметров. Такой величиной является, например, внутренняя энергия.

9. *Состояние термодинамического равновесия* — это такое состояние термодинамической системы, когда остаются постоянными во времени не только все параметры, но отсутствуют также стационарные потоки, возникающие от каких-либо внешних источников. Параметры, характеризующие систему в ее термодинамическом равновесии, называются термодинамическими параметрами.

10. *Релаксация* — это переход из неравновесного в равновесное состояние. Время такого перехода называется *временем релаксации*.

## 1.4. Общее начало термодинамики

*Общее начало термодинамики заключается в том, что изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может.*

Конечно, это утверждение есть обобщение опыта. Оно является основой термодинамики. Однако в статистической физике, опира-

ясь на факт хаотического движения частиц системы, допускается самопроизвольный выход системы из состояния равновесия. Вероятностное поведение макроскопических систем, состоящих из огромного числа частиц, двигающихся механически, является характерной особенностью теплового движения. Это качественное отличие от классического механического движения с его предсказуемостью. Отсюда вывод: термодинамика ограничивает себя. В ее рамках не рассматриваются системы, в которых состояние термодинамического равновесия невозможно.

### 1.5. Квазистатические (равновесные) и неравновесные процессы

Если некоторые параметры системы изменяются со временем, то в такой системе происходит то, что называют *процессом*. Система, в которой все параметры постоянны во времени и внутри нее нет никаких макроскопических движений, находится в равновесии. Чтобы процесс начался, необходимо систему вывести из равновесия. Тогда согласно общему началу термодинамики система сама вернется в исходное равновесное состояние, отрелаксирует.

Процесс называется *квазистатическим (равновесным)*, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно. Это означает, что релаксация идет быстрее, чем те изменения, которые мы производим с системой. Таким образом, квазистатический процесс, инициированный, например, изменением внешних параметров, проходит через равновесные состояния.

Если же изменение какого-либо параметра происходит быстрее времени релаксации, то мы имеем дело с *неравновесным (нестатическим)* процессом. Отсюда следует, что сам процесс релаксации является неравновесным процессом. Время релаксации для разных

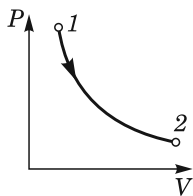


Рис. 1.1.

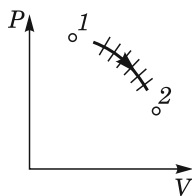


Рис. 1.2.

процессов весьма различно. Так, для установления равновесного давления в газе оно порядка  $10^{-16}$  с, тогда как в твердых сплавах выравнивание концентрации происходит в течение нескольких лет.

На рис. 1.1 показан квазистатический процесс  $1-2$ . В каждой его точке есть равновесие, следовательно, его можно отобразить на графике ( $PV$ -диаграмма) сплошной линией. На рис. 1.2 показан неравновесный процесс  $1-2$  (например, расширение газа в вакуум), где между состояниями термодинамического равновесия  $1$  и  $2$  нет ни одного равновесного положения. Это наглядно отображается показывающей лишь направление процесса стрелкой, зачеркнутой поперечными штрихами.

## 1.6. Обратимые и необратимые процессы

Квазистатистический процесс — всегда процесс обратимый. *Обратимым процессом* называется такой, который может совершаться в обратном направлении. При этом система проходит все те же состояния, что и в прямом направлении, но в обратном порядке. В каждой стадии квазистатического процесса состояние системы является равновесным. Поэтому состояние полностью определяется температурой и внешними параметрами (обычно объемом). Именно поэтому при квазистатических изменениях внешних параметров и температуры в обратном направлении система пройдет все те же состояния, что и в прямом.

Понятия «обратимый» или «необратимый» процесс чаще всего употребляются при рассмотрении второго начала термодинамики и к процессам, испытываемым изолированной системой в целом.

Приведем некоторые примеры необратимых процессов, отметив одно их важное свойство — процесс перехода замкнутой системы из состояния  $1$  в состояние  $2$  необратим, если обратимый переход системы из  $2$  в  $1$  нельзя осуществить без изменений в окружающих телах.

К необратимым процессам относятся процессы с трением. В них механическая работа на 100% может быть превращена в теплоту. Обратное, как уже отмечалось, невозможно осуществить без изменений в окружающих телах; т. е. процессы с трением необратимы, а значит, и не квазистатичны. Понять это достаточно просто. Чтобы переместить одно тело по шероховатой поверхности другого, необходимо некоторое конечное усилие для преодоления трения покоя. Кроме того, при сухом трении наблюдается разрыв между максимальной силой трения покоя и трением скольжения. Поэтому скольжение не может происходить бесконечно медленно, т. е. процесс с трением не может быть квазистатическим (равновесным), а также обратимым.

К необратимым процессам можно отнести также расширение газа в пустоту, так как при таком расширении не совершается работа. А вот сжать газ без совершения работы, чтобы вернуть его в исходное состояние, нельзя. Если же все-таки сжать газ, то это приведет к его нагреванию, т. е. придется отнять необходимое количество теплоты и превратить ее в работу, что невозможно без изменений в окружающих телах.

Процесс диффузии также необратим. Для иллюстрации рассмотрим два разных газа, находящихся в одинаковых состояниях в разных частях одного сосуда, разделенного непроницаемой перегородкой. Если снять перегородку, разделяющую газы, начнется процесс взаимопроникновения молекул газов. Обратный процесс разделения газов из образовавшейся смеси без совершения над ними работы по их сжатию невозможен. При сжатии, чтобы газы не нагревались, надо отводить от них теплоту, которую, в свою очередь, следует превратить в работу, что невозможно без изменения в окружающих телах.

## ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ТЕМПЕРАТУРА

### 2.1. Идеальный газ

Наиболее простыми тепловыми свойствами обладает *идеальный газ*. Идеальным называют газ, между молекулами которого отсутствуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. Конечно, так не бывает. И если отсутствие сил притяжения между молекулами газа еще можно было бы как-то объяснить (молекулы нейтральны), то отсутствие сил отталкивания должно говорить о том, что молекулы газа вовсе не сталкиваются друг с другом, а сталкиваются только со стенками сосуда, в котором находится газ. Тогда пришлось бы заключить, что молекулы идеального газа не имеют размера. В реальном мире нет таких частиц, которые бы, обладая массой, не имели размера.

Исходя из этого, можно дать такое физически корректное определение идеального газа. *Идеальным газом называется газ, в котором можно пренебречь взаимодействием между молекулами.* Их столкновение происходит настолько редко, что большую часть времени молекулы газа движутся как свободные частицы.

Определению идеального газа удовлетворяет достаточно разреженный реальный газ. Если обозначить  $r$  — радиус молекулы, а  $l$  — среднее расстояние между ними, условие идеальности газа можно записать так:

$$r \ll l = \frac{1}{\sqrt[3]{n}},$$

где  $n$  — концентрация молекул в сосуде объемом  $V$ ,  $N$  — число частиц в сосуде,  $n = N/V$ .

### 2.2. Давление идеального газа на стенку сосуда

Пусть  $N$  молекул идеального газа помещены в сосуд объемом  $V$ . Обычно для исследования свойств газа применяется цилиндрический сосуд с подвижным поршнем, способным перемещаться внутри сосуда без трения (рис. 2.1а). Чтобы удержать поршень



в неподвижном состоянии, необходимо к нему приложить силу  $F$ , уравновешивающую силу давления газа.

Вычислим величину этого давления  $P = F/S$ . Рассмотрим группу молекул, проекции скоростей которых на ось  $x$ , перпендикулярные поршню (рис. 2.1б), лежат в бесконечно малом интервале  $(v_x; v_x + dv_x)$ .\*)

За бесконечно малое время  $dt$  на поршень падают все молекулы, находящиеся внутри объема  $Sv_x dt$ . Если  $S$  — площадь поршня, то число молекул, ударившихся о поршень за время  $dt$ , равно  $\frac{1}{2}Sv_x dt n_{v_x}$ . Здесь  $n_{v_x}$  — концентрация молекул указанной группы, а коэффициент  $1/2$  говорит о том, что в среднем только половина частиц от их общего числа  $Sv_x dt n_{v_x}$  движется в направлении оси  $x$ , вторая половина движется в противоположном направлении, от поршня.

Поскольку удары молекул идеального газа о поршень (и о стенки сосуда тоже) абсолютно упругие, то каждая молекула массой  $m$  указанной группы изменяет проекцию своего импульса на ось  $x$  на величину  $2mv_x$ . Таким образом, суммарное изменение проекции импульса всей этой группы молекул за время  $dt$

$$dp_x = \frac{1}{2}Sv_x dt n_{v_x} \cdot 2mv_x = n_{v_x} m v_x^2 S dt.$$

Сила, с которой эта группа молекул давит на поршень,

$$F_{v_x} = \frac{dp_x}{dt} = n_{v_x} m v_x^2 S. \quad (2.1)$$

Проекция скорости  $v_x$  молекул лежит в широком пределе — от нуля до бесконечности. Поэтому полная сила  $F$  давления всех молекул на поршень получается суммированием выражения (2.1):

$$F = \overline{F} = \overline{n_{v_x} v_x^2} m S = \overline{n v_x^2} m S.$$

---

\*) Здесь бесконечно малый интервал понимается в физическом, а не в математическом смысле. В таком интервале все еще содержится очень много молекул, так что можно говорить о средних значениях скоростей, энергий и т.п. Однако в математическом смысле такой интервал все-таки достаточно мал, поэтому суммирование можно заменить интегрированием.

Считая, что все три направления движения молекул в пространстве равноправны, получим

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

и

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Таким образом, окончательно получаем выражение для давления газа на поршень (и на стенки сосуда)

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} = \frac{1}{3}\rho\overline{v^2}, \quad (2.2)$$

где использовано выражение для плотности газа

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{mN}{V} = mn.$$

Выражение (2.2) записывают в более общем виде

$$P = \frac{2}{3}n\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\frac{\overline{mv^2}}{2}. \quad (2.3)$$

Размерность давления есть размерность силы, деленной на размерность площади,

$$[P] = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = \text{Па}.$$

Обратим внимание на то, что размерность давления совпадает с размерностью плотности энергии. В гауссовой системе размерность давления

$$[P] = \frac{\text{дина}}{\text{см}^2} = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3} = \frac{1}{10} \text{ Па}.$$

В физике иногда используется величина давления 1 бар =  $10^5$  Па. Кроме того, значительно чаще встречается единица, называемая нормальной атмосферой, или просто атмосферой (атм), равная давлению столба ртути высотой 760 мм (при стандартном значении ускорения свободного падения и при температуре 0°C):

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па (точно)} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

При расчетах следует иметь в виду, что

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па} = 1333,22 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}.$$

## 2.3. Температура

Как уже отмечалось, природа теплоты и тепловых явлений заключается в тепловом движении. Обычно, говоря о тепловом движении, мы имеем в виду хаотическое движение атомов или молекул. Кроме того, в природе существует такое явление, как броуновское

движение, — хаотическое движение взвешенных в жидкости мелких частиц, размеры которых существенно превышают размеры молекул. Это движение можно наблюдать с помощью микроскопа. Броуновские частицы также являются участниками теплового движения, а сам факт броуновского движения есть доказательство существования атомов и молекул.

Если два тела привести в тепловой контакт, то атомы этих тел, сталкиваясь друг с другом, начнут передавать друг другу энергию. Таким образом, в результате соприкосновения происходит передача энергии от одного тела к другому. Энергия передается от более нагретого тела к менее нагретому. Процесс продолжается до тех пор, пока не установится *тепловое равновесие*.

*Величина, характеризующая состояние теплового равновесия*, называется температурой. Можно было бы сказать (и так часто говорят), что температура — это степень нагретости тела. Однако такое «определение», скорее, — обращение к нашему чувству осязания. Можно привести простой пример: что горячее — доска в разогретой сауне или вбитый в нее гвоздь? Ответ очевиден. Однако «температуру» гвоздя и доски наше осязание ощутит по-разному. Кроме того, в быту скажут, что температура — это то, что показывает градусник. И будут правы, поскольку в этой «истине» заложен важный смысл: температура — это характеристика теплового равновесия.

Как характеристика теплового равновесия величина, называемая температурой, должна обладать *свойством транзитивности*: пусть мы имеем три равновесных системы  $A$ ,  $B$  и  $C$ , и если системы  $A$  и  $B$  порознь находится в равновесии с системой  $C$ , то системы  $A$  и  $B$  находятся в тепловом равновесии между собой.

Температура, выражая состояние внутреннего движения равновесной системы, должна иметь одно и то же значение для всех частей сложной равновесной системы и не зависеть от числа частиц в них. Она должна зависеть от энергии и внешних параметров каждой такой части, т. е. температура — это интенсивный параметр, который является мерой интенсивности теплового движения системы.

Как величина, характеризующая тепловое равновесие, температура должна измеряться прибором, приходящим в тепловое равновесие с телом, температура которого измеряется. Существует множество конструкций приборов для измерения температуры и множество различных температурных шкал единиц, в которых температура измеряется.

Наиболее распространенной является 100-градусная шкала шведского физика А. Цельсия, предложенная им в 1742 г. В каче-

стве термометрического параметра Цельсий избрал разность объемов некоторого вещества (жидкой ртути, подкрашенного спирта) при тепловом равновесии этого вещества с кипящей водой при атмосферном давлении и тающим льдом при том же атмосферном давлении. Эту разность объемов Цельсий поделил на 100, приняв за  $0^\circ$  (по Цельсию) температуру таяния льда:  $0^\circ\text{C}^*$ .)

Совершенно ясно, что такая температурная шкала, будучи совершенно произвольной, не имеет никакого достаточно глубокого физического смысла. Температура, определенная таким образом, крайне неудобна при количественном описании тепловых явлений. Это неудобство и проявлялось при исследовании тепловых явлений первыми исследователями-физиками. Поэтому возникла необходимость установить температурную шкалу, обладающую физическим смыслом, никаким образом не связанную со случайным выбором того или иного вещества, из которого сделан прибор.

Эта произвольность отчасти устраняется, если в качестве термодинамического вещества использовать сильно разреженный газ, который можно считать идеальным. У идеального газа (мы покажем это несколько позже) коэффициент объемного расширения  $\alpha$  не зависит от природы газа, а также от температуры, являясь константой, которую можно весьма точно измерить. Такой термометр называется идеально-газовым.

Шкала газового термометра градуируется так же, как шкала Цельсия. Однако за ноль температуры здесь принимается величина  $(-\frac{1}{\alpha})^\circ\text{C}$ . Таким образом и возникла шкала Кельвина. Температура по этой шкале обозначается как  $T$ , а по Цельсию как  $t$ . Тогда очевидно, что

$$T = \frac{1}{\alpha} + t \text{ [K]}. \quad (2.4)$$

Здесь величины градуса Цельсия ( $^\circ\text{C}$ ) и кельвина (K) совпадают. Величина  $\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}$ . Таким образом, по шкале Кельвина температура плавления льда при нормальном атмосферном давлении (1 атм = 101325 Па) равна 273,15 K.

Заметим, что с 1954 г. термодинамическая температурная шкала Кельвина определяется не двумя реперными точками, как у Цельсия, а только одной реперной точкой — тройной точкой воды (об этом также скажем позже). Тройная точка воспроизводится с большей точностью, чем температура плавления льда при

---

\*) На самом деле Цельсий предложил принять за  $0^\circ$  температуру кипения воды, а за  $100^\circ$  — температуру таяния льда. Впоследствии в 1750 г. эту шкалу «перевернули» и привели в привычное положение, сохранившееся до наших дней.

давлении 1 атм:  $T_{\text{тр}} = 273,16$  К. Именно по этой шкале температура таяния льда равна 273,15 К.

Впоследствии также будет показано, что второе начало термодинамики полностью (до конца) устраняет произвол в определении температуры. Именно там можно будет установить *абсолютную шкалу температур* (абсолютную температуру), которая уже не зависит не только от выбранного вещества, но и от любых термодинамических параметров.

И все-таки, так ли уж необходимы эти «кельвины»? Может, среди известных физических величин уже существует та, которую можно было бы назвать характеристикой теплового равновесия, без привлечения описанных выше достаточно сложных процедур

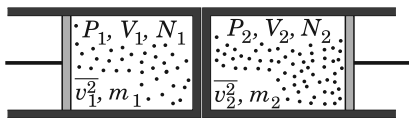


Рис. 2.2.

градуировки термометров? Надо ли в список основных физических единиц известных систем СИ, СГС вводить еще и К (кельвин)? Оказалось, что такая величина существует. Это средняя кинетическая энергия поступательной части энергии хаотического движения частиц (молекул или атомов) тела. На рис. 2.2 показано, как две термодинамические системы с совершенно разными параметрами  $P, V, N, m, \overline{v^2}$  приведены в тепловой контакт. Согласно общему началу термодинамики через какое-то время обе системы придут в состояние равновесия. Но при этом ни один из приведенных параметров первой системы не уравнивается с таким же параметром второй. Строгий анализ показывает, что таким свойством обладает другая чисто механическая величина:

$$\frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2}. \quad (2.5)$$

Другими словами, в обеих системах становятся равными друг другу средние кинетические энергии поступательного движения молекул.\*)

Таким образом, величина  $m\overline{v^2}/2$  также является температурой. При этом в СИ она измеряется в джоулях, а в гауссовой системе — в эргах; 1 Дж =  $10^7$  эрг.

\*) Доказательство этого факта содержится в «Фейнмановских лекциях по физике», т. 4, § 4, а также в книге Сивухин Д. В. Общий курс физики, т. 2, § 62.

На практике все-таки несравненно более удобной является абсолютная температура в кельвинах. Как же связать эти единицы? Переводной коэффициент, определяющий, какая часть джоуля или эрга содержится в градусе Цельсия (или, что тоже, в кельвине), называется постоянной Больцмана:

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{К}}. *)$$

Измеренная в джоулях (или эргах) температура будет равна  $kT$ .

## 2.4. Термическое уравнение состояния

Теперь вернемся к соотношению (2.3) для давления идеального газа на стенку сосуда в состоянии равновесия:

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{mv^2}.$$

Если теперь обозначить

$$\frac{2}{3} \overline{mv^2} = kT, \quad (2.6)$$

то из (2.3) получим соотношение

$$PV = nkT. \quad (2.7)$$

Здесь уместно напомнить еще одну фундаментальную величину: *число Авогадро*.

1 моль (ранее также использовался термин грамм-молекула) — это количество вещества, содержащее столько же молекул (атомов, ионов или других структурных элементов), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода  $^{12}_6\text{C}$ . Это число молекул (атомов и др.) и называется числом Авогадро. Приведем точное значение значения этого числа (установленное в СИ):

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Запишем выражение для определения числа молей вещества, состоящего из  $N$  частиц и имеющего постоянную массу  $M$ :

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{M}{\mu}. \quad (2.8)$$

---

\*) В настоящее время в СИ установлены *точные* значения величины  $k = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ , а также универсальной газовой постоянной  $R = 8,31446261815324 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$ .

Отсюда, в частности, следует  $N = \nu N_A$ ; подставляя это в (2.7), получим

$$PV = \nu N_A kT = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT, \quad (2.9)$$

где  $R = N_A k \approx 8,3145 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$  — универсальная газовая постоянная.

Полученное выражение (2.9), а также (2.7) называют термическим уравнением состояния идеального газа.

Что же такое *уравнение состояния* вещества? Это соотношение, связывающее макроскопические параметры, описывающие систему в состоянии термодинамического равновесия.

Как правило, в простых случаях состояние вещества полностью характеризуется тремя параметрами: давлением  $P$ , температурой  $T$  и объемом  $V$ , т.е.  $f(P, T, V) = 0$ . Каждый из этих параметров есть функция двух других. Полный дифференциал функции  $f$  также равен нулю:

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

Если рассматривать изобарический процесс  $dP = 0$ , тогда

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

Аналогично, при  $dT = 0$

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

и при  $dV = 0$

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

Из этих соотношений перемножением получаем известное тождество

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1. \quad (2.10)$$

Отметим еще одно соотношение, называемое термическим уравнением состояния идеального газа в приращениях. Легко показать, что для данного количества вещества из уравнения (2.9) следует

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}. \quad (2.11)$$

## 2.5. Внутренняя энергия. Калорическое уравнение состояния

Вернемся к термодинамической системе из  $N$  частиц, находящихся в состоянии равновесия в сосуде объемом  $V$  с давлением  $P$ .

Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется *энергией системы*. Вообще говоря, полная энергия системы подразделяется на внешнюю и внутреннюю. Во *внешнюю* энергию входит кинетическая энергия системы как целого и потенциальная энергия в соответствующих полях сил (например, в поле силы тяжести). Вся остальная часть полной энергии системы называется ее *внутренней* энергией. В термодинамике не рассматривается движение системы как целого. Поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия.

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  молекул одноатомного газа. В общем случае внутренняя энергия этого газа определится, очевидно, как

$$U = N \overline{\frac{mv^2}{2}} + U_0,$$

где  $U_0$  — это потенциальная энергия взаимодействия молекул. У идеального газа взаимодействие молекул отсутствует,  $U_0 = 0$ . Кроме того,  $\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{3}{2}kT$  (см. соотношение (2.6)). Отсюда внутренняя энергия одноатомного идеального газа, содержащего  $N$  молекул, равна

$$U(T) = N \cdot \frac{3}{2}kT = \nu \cdot \frac{3}{2}RT. \quad (2.12)$$

Обратим внимание на то, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Если же использовать термическое уравнение состояния (2.9), то из (2.12) получается

$$PV = \frac{2}{3}U. \quad (2.13)$$

Соотношение (2.13) называется *калорическим уровнем состояния одноатомного идеального газа*. В более общем виде для многоатомного идеального газа калорическое уравнение состояния имеет вид

$$PV = (\gamma - 1)U, \quad (2.14)$$

где некоторый коэффициент  $\gamma - 1$  равен  $2/3$  для одноатомного газа. Тогда  $\gamma = 5/3$ .

Величина  $\gamma$  называется *показателем адиабаты Пуассона*. Забегая, может быть, несколько вперед, выведем уравнение квазистатической адиабаты.



*Адиабатическое система* — это система, не обменивающаяся с окружающей средой ни веществом, ни теплом, а только механической работой. Пусть в цилиндре под поршнем площадью  $S$  находится идеальный газ, а сам цилиндр теплоизолирован от окружающей среды. Будем сжимать этот газ. Тогда элементарная механическая работа по сжатию газа

$$\delta A = PS dx = P dV < 0.$$

Эта работа полностью идет на изменение (увеличение) внутренней энергии, т. е.

$$dU = -P dV.$$

Но в соответствии с (2.14)  $U = PV/(\gamma - 1)$ , тогда

$$dU = \frac{P dV + V dP}{\gamma - 1} = -P dV,$$

откуда

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

т. е.  $\ln(PV^\gamma) = \text{const}$ , и окончательно

$$PV^\gamma = \text{const}. \quad (2.15)$$

Это уравнение называется уравнением адиабаты Пуассона.

Подробнее разговор о процессах в газах впереди. А это лишь предварительный интересный вывод из (2.14).

## ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

### 3.1. Теплота. Работа

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из  $N$  молекул газа, заключенных в цилиндрический сосуд с поршнем (рис. 3.1), который может свободно и без трения перемещаться в цилиндре вдоль его оси (ось  $Ox$ ).

Вначале газ находится в состоянии равновесия, поршень неподвижен. Если известна температура газа  $T$  и его объем  $V$ , то его внутренняя энергия, являющаяся функцией температуры и, вообще говоря, объема  $V$ , известна и не изменяется, т. е.  $U = U(T, V)$ . Как уже отмечалось, у идеального газа  $U = U(T)$ , т. е. внутренняя энергия от объема не зависит (это утверждение называется *законом Джоуля*; он установлен им экспериментально,  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ ).

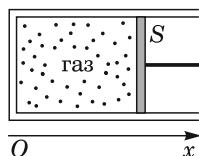


Рис. 3.1.

Как изменить состояние газа? Очевидно, в данном случае фактически существуют *только два способа* изменения его состояния: изменить или температуру газа, или его объем, или и то и другое вместе. Изменение только температуры газа (без изменения его объема) сопряжено с передачей энергии за счет теплового контакта (теплообмена).

Приращение внутренней энергии системы в процессе теплообмена называется *количеством теплоты*, или, чаще, — просто *теплотой*.

Количество теплоты обозначается как  $Q$ , бесконечно малое количество теплоты как  $\delta Q$ . Заметим, что недопустимо писать  $\Delta Q$  или  $dQ$ , поскольку и то и другое обозначало бы разность теплот в состояниях 1 и 2. Однако теплота не есть функция состояния, поскольку бессмысленно спрашивать, «сколько теплоты в системе».

Совершенно очевидно «правило знаков» для теплоты: если система получала тепло, то  $Q > 0$ , если отдавала, то  $Q < 0$ .

Второй способ изменить состояние системы — это при отсутствии теплообмена изменить объем газа. Сделать это можно, совершив работу. Как уже указывалось, элементарная работа

$$\delta A = P S dx = P dV.$$

Знак этой величины естественно связать с изменением объема. Работа считается положительной ( $A > 0$ ), если объем системы возрастал, т.е. газ совершил работу. Если работа была совершена внешними силами по сжатию газа, то такая работа отрицательна ( $A < 0$ ).

Заметим, что элементарная работа не есть полный дифференциал (как и теплота), т.е. нельзя записать  $\Delta A$  или  $dA$ , так как и то и другое не есть  $A_2 - A_1$ .

Работа не является функцией состояния, и бессмысленно полагать, что в какой-либо системе сосредоточено столько-то работы (или тепла). Именно поэтому для элементарной работы используется обозначение  $\delta A$ .

Здесь важно указать, что принятое в термодинамике «правило знаков» для работы может быть изменено на обратное, что и наблюдается в курсах теоретической физики (см. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика.* — М.: Физматлит).

## 3.2. Первое начало термодинамики

Итак, изменение внутренней энергии возможно двумя способами. В соответствии с «правилом знаков»

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (3.1)$$

Можно, имея в виду конечное значение энергии, записать это соотношение так:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A. \quad (3.1')$$

По существу оба эти соотношения есть закон сохранения энергии, которому придан статус наиважнейшего закона природы. В частности, в термодинамике он именуется *первым началом термодинамики*: *внутренняя энергия системы есть однозначная функция ее состояния, которая изменяется только под влиянием внешних воздействий.*

Заметим, что если бы возможно было создать некое устройство, периодически производящее работу без внешнего воздействия на него, то его следовало бы считать *вечным двигателем*. Такой вечный двигатель называется вечным двигателем I рода, так как, работая, он нарушал бы I начало термодинамики.

Отсюда следует еще одна формулировка I начала: *вечный двигатель первого рода невозможен*.

Попутно заметим, что эквивалентность теплоты и работы далеко не сразу стала очевидной. Дело в том, что более 200 лет назад была не совсем понятна природа как тепловых явлений, так и собственно теплоты. Приходилось прибегать к моделям так называемых «невесомых жидкостей». В частности, объяснение теплопередачи сводилось к перетеканию некоего гипотетического вещества «теплорода» от горячего тела к холодному. Эта модель в свое время была достаточно плодотворной.

Количество теплоты вплоть до наших дней измерялось в калориях; в теплотехнике это делается и сейчас. Под калорией понимается (как и ранее) количество теплоты, которое нужно сообщить 1 г воды, чтобы повысить ее температуру на один градус по Цельсию с 15°C до 16°C.

Нетрудно подсчитать, что 1 ккал = 4186,8 Дж тепла. А вот работа тогда измерялась в особых единицах, называемых килограммо-метрами. Речь идет о так называемой килограмм-силе: 1 кГ  $\equiv$  1 кгс  $\approx$  9,81 Н.

Вплоть до 60-х годов XX в. килограмм-сила (кГ) была основной единицей в системе единиц: метр–килограмм–сила (кГ)–секунда; соответственно, работа измерялась в кГм. Поэтому приходилось искать механический эквивалент теплоты. Первые исследователи экспериментально показали, что 1 ккал  $\approx$  360 ÷ 400 кГм работы (Майер, Джоуль, Гельмгольц и др.). Современное значение этого эквивалента 1 ккал  $\approx$  427 кГм.

### 3.3. Теплоемкость

По определению теплоемкостью системы называется количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на 1°C (или, что то же, 1 К), т. е.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Принято прописной буквой  $C$  обозначать молярную (или полную) теплоемкость системы, а строчной (малой)  $c$  — удельную теплоемкость. В дальнейшем прописной буквой  $C$  мы, как правило, будем обозначать молярную теплоемкость.

Поскольку количество теплоты  $\delta Q$ , необходимое для изменения температуры на  $dT$ , зависит от характера процесса, то теплоемкость также существенно зависит от процесса, по которому

происходит изменение температуры тела, т. е. теплоемкость не есть функция состояния, а есть функция процесса. Поэтому численно теплоемкость может изменяться в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме:

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad \text{и} \quad C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V.$$

Устройство, поддерживающее температуру постоянной, называется *термостатом*. Совершенно очевидно, что при изотермическом процессе  $C \rightarrow \infty$ . В связи с этим теплоемкость термостата приближается к бесконечности.

Запишем I начало термодинамики в виде

$$\delta Q = dU + P dV.$$

Если теперь расписать полный дифференциал для внутренней энергии  $dU$  как функции температуры и объема, то

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV. \quad (3.2)$$

В полученном уравнении  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме. По определению  $C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$ . Тогда делением (3.2) на  $dT$ , полагая, что мы рассматриваем изобарический процесс, получим

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_P = C_V + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

т. е. получаем важное соотношение для разности теплоемкостей

$$C_P - C_V = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.3)$$

Соотношение (3.3) носит общий характер для систем, в которых  $U = U(T, V)$ . В частности, для идеального газа результат измерений, полученный Джоулем и известный как закон Джоуля,  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ , т. е. у идеального газа  $U = U(T)$ . Тогда

$$C_P - C_V = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R. \quad (3.4)$$

Соотношение (3.4) носит имя Майера.

### 3.4. Вычисление теплоемкости идеального газа

Как вычислить молярную теплоемкость идеального газа в других процессах, в которых постоянным остается какой-либо другой (кроме  $P$  и  $V$ ) параметр? Например,  $P^2V$ , или  $V^2P$ , или  $V^3/T$ , или еще что-то в этом роде. Обозначим такой параметр как  $x$ . Из (3.2) легко получить теплоемкость такого процесса:

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x = C_V + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x. \quad (3.5)$$

Вычислим в качестве примера молярную теплоемкость процесса с идеальным газом, в котором давление растет линейно с объемом (рис. 3.2),

$$P = P_0 + \alpha V. \quad (3.6)$$

Постоянной величиной, характеризующей этот процесс, является коэффициент  $\alpha$ . Выразим его из соотношений (3.6), учитывая идеальность газа:

$$\alpha = \frac{P - P_0}{V} = \frac{RT}{V^2} - \frac{P_0}{V} = \text{const.}$$

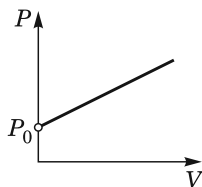


Рис. 3.2.

Отсюда получим следующее соотношение:

$$\alpha V^2 = RT - P_0 V.$$

Дифференцируя его по температуре с учетом того, что  $\alpha = \text{const}$ , найдем

$$2\alpha V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_\alpha = R - P_0 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_\alpha.$$

Подставив частную производную  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_\alpha$  в формулу (3.5), получим молярную теплоемкость процесса (3.6):

$$C = C_V + R \frac{P_0 + \alpha V}{P_0 + 2\alpha V}. \quad (3.7)$$

Как видим, полученная теплоемкость — величина не постоянная, а слабо зависит от объема. В частности, если  $P_0 = 0$  (давление прямо пропорционально объему), получим процесс с постоянной теплоемкостью

$$C = C_V + \frac{R}{2}.$$

### 3.5. Политропические процессы

*Процессы, в которых теплоемкость является постоянной величиной, называются политропическими.* В частности, политропическими являются изохорный, изобарный и адиабатический процессы.

Проведем небольшое исследование. Найдем уравнение политропического процесса для одного моля идеального газа:

$$\delta Q = C dT = C_V dT + \frac{RT}{V} dV.$$

Если считать  $C = \text{const}$ , то

$$(C - C_V) \frac{dT}{T} = R \frac{dV}{V}.$$

Решая это дифференциальное уравнение, получим уравнение политического процесса

$$PV^n = \text{const}, \quad \text{где} \quad n = \frac{C - C_P}{C - C_V}. \quad (3.8)$$

Число  $n$  называется показателем политропы. В частности, при  $C = 0$  (адиабатический процесс)

$$n = \frac{C_P}{C_V} = \gamma, \quad (3.9)$$

где  $\gamma$  — показатель адиабаты.

Для изобарического процесса легко установить, что  $n = 0$ . Для изохорического процесса  $n = \infty$ . В изотермическом процессе, где  $C = \infty$ , значение  $n = 1$ .

### 3.6. Внутренняя энергия идеального газа.

#### О теплоемкости $C_V$

Исходя из соотношений для молярной теплоемкости системы при постоянном объеме

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

интегрированием получим выражение для внутренней энергии  $U$   $\nu$  молей идеального газа:

$$U(T) = \nu \int C_V(T) dT.$$

Если считать, что теплоемкость идеального газа от температуры не зависит (а так оно и есть в некотором — в каждом случае своем — температурном диапазоне), то

$$U(T) = \nu C_V T. \quad (3.10)$$

Если сравнить это выражение с (2.12) для одноатомного идеального газа, то можно заключить, что у идеального газа  $C_V = \frac{3}{2}R$ .

Разговор о теории теплоемкости еще впереди. Сейчас скажем, что в двухатомном газе молярная теплоемкость  $C_V = \frac{5}{2}R$ , а у многоатомного газа  $C_V = 3R$ . Как это объяснить?

Еще в курсе механики было введено понятие числа степеней свободы тела как минимально необходимого числа независимых переменных, с помощью которых можно описать движение тела в пространстве. У материальной точки таких степеней свободы три (это поступательные степени свободы  $x, y, z$ ).

У твердого тела таких степени свободы шесть: три пространственные координаты ( $x_C, y_C, z_C$ ) положения центра масс тела и три угловые координаты, показывающие ориентацию тела в пространстве относительно центра масс системы, — всего три поступательные и три вращательные степени свободы. Таким образом, распространяя эти определения на молекулы газа, получаем, что одноатомная молекула имеет 3 степени свободы, двухатомная — 5, а многоатомная — 6 степеней свободы.

Рассматривая определение температуры (2.6), мы получили соотношение для средней кинетической энергии поступательного движения молекул

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

где  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$ . Из этих соотношений следует, что  $\overline{mv_x^2}/2 = kT/2$ . Более общий вывод называется законом равнораспределения энергии по степеням свободы. Если макроскопическая система подчиняется законам классической механики, то на каждое слагаемое в энергии, квадратично зависящее от координат или скоростей молекул, приходится энергия  $kT/2$ .

Отсюда следует, что теплоемкость, приходящаяся на одну молекула газа, равна

$$C_V = \frac{i}{2}k,$$

где предполагалось, что  $i = 3, 5, 6$  — число степеней свободы молекулы в зависимости от числа атомов в молекуле (соответственно



один, два, три или больше трех атомов, не находящихся на одной прямой). В расчете на 1 моль  $C_V = \frac{i}{2}R$ .

### 3.7. О теплоемкости $C_P$ . Энтальпия

Для расчета молярной теплоемкости  $C_P$  напомним соотношение Майера  $C_P = C_V + R$ . Выразим эту теплоемкость в более общем виде через еще одну функцию состояния, называемую *энтальпией*. По определению энтальпия (по-русски — теплосодержание, или тепловая функция)

$$I = U + PV. \quad (3.11)$$

В различной литературе энтальпия обозначается также буквами  $H$  или  $W$ .

Для идеального газа (поскольку  $PV = RT$ ) очевидно, что  $I = I(T)$ , т.е. энтальпия является только функцией температуры. Запишем молярную теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left( \frac{dU + PdV}{dT} \right)_P = \left( \frac{dU + PdV + VdP - VdP}{dT} \right)_P = \left( \frac{dI}{dT} \right)_P. \quad (3.12)$$

Кстати говоря, из определения энтальпии соотношение Майера для одного моля идеального газа следует почти мгновенно:

$$I = U + PV = U + RT.$$

Дифференцируя эту формулу по температуре, получим

$$C_P = C_V + R.$$

### 3.8. Скорость звука в изотропных средах

В курсе механики было получено волновое уравнение, описывающее распространение волнового возмущения  $S(t, x)$  в изотропной среде в виде плоской волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}, \quad (3.13)$$

где  $v^2$  — квадрат скорости распространения волнового возмущения в этой среде.

Если это звуковое возмущение, то  $v$  — скорость распространения звука в этой среде.

Рассмотрим звуковую волну с плоским волновым фронтом. Пусть волна распространяется вдоль по оси  $Ox$ , перпендикулярной фронту волны. Если источник звука находится вдали от нас, то волновой фронт мало отличается от плоскости. Будем считать, что среда, в которой распространяется звуковая волна (волновое возмущение), — однородна и изотропна. Это может быть воздух, жидкость, газ каких-то частиц. Рассматриваемая среда находится в состоянии равновесия под некоторым постоянным давлением  $P$ . Поэтому она обладает определенными упругими свойствами. При распространении возмущения в среде возникают области сжатия и разрежения подобно твердому стержню или упругой пружине.

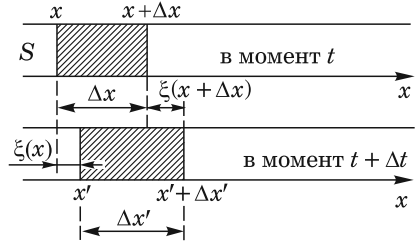


Рис. 3.3.

В направлении оси  $x$ , берущей начало от источника звука, вдали от него выделим малый объем среды в виде цилиндра длиной  $\Delta x$  и сечением  $S$ . При этом сечение  $S$  много меньше площади плоской части волнового фронта, перпендикулярного оси  $x$ . Если какая-то частица среды находилась в некоторый момент времени  $t$  на расстоянии  $x$  от начала отсчета, то с приходом возмущения в этот момент она смещается на некоторое расстояние  $\xi(x)$  за время  $\Delta t$ , т. е.  $\xi(x)$  — это функция  $\xi(x, t)$ .

Итак, рассмотрим в точке  $x$  элемент объема среды с малой длиной  $\Delta x$  и сечением  $S$  в момент времени  $t$  (рис. 3.3). В момент времени  $t + \Delta t$  выделенный объем не только сместится, но и станет другим:  $\Delta x' S$ . Из рис. 3.3 видно, что частицы среды, бывшие вначале в точке  $x$ , через время  $\Delta t$  переместятся на  $\xi(x)$ , а в точке  $x + \Delta x$  — на величину  $\xi(x + \Delta x)$ . Очевидно, что изменение длины выделенного объема среды

$$\Delta x' - \Delta x = \xi(x + \Delta x) - \xi(x).$$

Вычислим относительное изменение  $\epsilon$  длины этого объема как предел

$$\epsilon = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\xi(x + \Delta x) - \xi(x)}{\Delta x} = \frac{\partial \xi(x)}{\partial x}.$$

Дополнительное давление  $\Delta P(x)$  среды сверх невозмущенного состояния в точке  $x$  в связи с прохождением возмущения прямо

пропорционально этому относительному удлинению:

$$\Delta P(x) = -k \frac{d\xi}{dx} = -k\varepsilon,$$

где  $k$  — размерный коэффициент пропорциональности, имеющий размерность давления. (Сравните с законом Гука:  $T = E\varepsilon$ .)

В свою очередь, относительное изменение длины  $\varepsilon$ , очевидно, равно относительному изменению плотности среды в связи с прохождением здесь волнового возмущения:

$$\varepsilon = -\frac{d\rho}{\rho},$$

поэтому размерный коэффициент  $k$  равен

$$k = \Delta P \frac{\rho}{\Delta\rho}, \quad \text{т. е.} \quad k = \rho \frac{dP(x)}{d\rho}. \quad (3.14)$$

Масса выделенного участка равна  $\rho S \Delta x$ . Запишем второй закон Ньютона для движения частиц среды, составляющих этот участок:

$$\rho S \Delta x \frac{d^2\xi}{dt^2} = [P(x) - P(x + \Delta x)] S.$$

Если теперь умножить и разделить правую часть на  $\Delta x$ , то справа обнаружится производная  $-\frac{\partial P}{\partial x}$ , а после сокращения на  $S \Delta x$  получим уравнение, соответствующие волновому уравнению (3.13) для распространения звука в этой среде:

$$\rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial P}{\partial x} = k \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}.$$

Подставляя сюда значение коэффициента  $k$  из (3.14), получаем окончательно волновое уравнение

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{dP}{d\rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = v_{\text{зв}}^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}. \quad (3.15)$$

Отсюда следует, что скорость распространения волнового возмущения в изотропной среде (жидкости, газы — идеальные, неидеальные) определяется формулой

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}.$$

Чтобы вычислить по этой формуле скорость звука в какой-либо среде (например, в воздухе), очень важно знать, как при этом

меняется температура. Можно полагать, что в местах сгущения звуковой волны температура повысится, а в местах разрежения — понизится. Ньютон первым вычислил скорость звука в воздухе, полагая, что температура не меняется — он считал, что тепло передается из одной области прохождения волны в другую так быстро, что температура остается постоянной. Такую скорость звука можно было бы назвать изотермической, но она не соответствует опыту.

Правильно рассуждал Лаплас, считавший (вопреки авторитету Ньютона) процесс прохождения звука в среде адиабатическим. Таким образом, скорость звука

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{\text{ад}}}. \quad (3.16)$$

Вычислим скорость звука в идеальном газе. Уравнение адиабаты, как известно,  $PV^\gamma = \text{const}$ . Если от объема перейти к плотности газа, уравнение адиабаты есть  $P = \rho^\gamma \cdot \text{const}$ . Тогда искомая производная

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\text{ад}} = \gamma \rho^{\gamma-1} \cdot \text{const} = \gamma \frac{\rho^{\gamma-1} P}{\rho^\gamma} = \gamma \frac{P}{\rho} = \gamma \frac{RT}{\mu}.$$

Таким образом, скорость звука в идеальном газе

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}. \quad (3.17)$$

Интересно сравнить скорость звука с характерной скоростью молекул идеального газа. Из (2.6) следует, что  $\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$ , т. е. среднеквадратическая скорость молекул равна

$$v_{\text{СКВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (3.18)$$

Из формулы (3.17) с учетом (3.18) следует

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}} v_{\text{СКВ}}. \quad (3.19)$$

Скорость звука в идеальном газе практически порядка среднеквадратичной скорости молекул газа (точнее,  $v_{\text{зв}} \approx 0,7 v_{\text{СКВ}}$ ).

Заметим, что адиабатическое распространение звука в газе (т. е. и справедливость формулы (3.17)) ограничено тем, что поток тепла

из области сгущения звуковой волны в область разрежения пренебрежимо мал, но при условии, что длина волны  $\lambda$  много больше длины свободного пробега молекул газа, которая в обычных условиях порядка  $10^{-5}$  см.

Можно сделать такую оценку для распространения звука в атмосфере Земли. Пусть частота звука  $\nu \sim 1$  кГц =  $10^3$  Гц, тогда период звуковой волны  $T \sim 10^{-3}$  с. Длина волны звука  $\lambda = v_{\text{зв}}/\nu \simeq 3,4 \cdot 10^4/10^3 = 34$  см. В пределах объема  $\lambda^3 \simeq 4 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup> за время  $T = 10^{-3}$  с теплота, конечно, не успевает выйти за его пределы, да и длина свободного пробега  $10^{-5}$  см  $\ll 34$  см.

### 3.9. Адиабатическое истечение газа через малые отверстия

Вычислим скорость истечения сжатого газа из баллона через малое отверстие и короткую трубку или сопло. Отверстие мало в том смысле, что за рассматриваемый реальный промежуток времени газа вытекает так мало, что в каждый момент времени можно говорить о термодинамическом равновесии газа в сосуде, а значит, и о его температуре. Кроме того, трубка не должна быть слишком узкой и длинной, чтобы не было большого сопротивления. Воспользуемся уравнением Бернулли для описания истечения сжатого газа из баллона  $I$  в окружающую среду 2.

Уравнение Бернулли относится к ламинарному стационарному течению идеальной жидкости, т. е. жидкости, в которой не возникают силы внутреннего трения. Кроме того, пренебрежем теплообменом между различными частями жидкости. Таким образом, мы рассматриваем адиабатическое ламинарное течение идеальной сжимаемой жидкости. Под жидкостью здесь можно понимать не только собственно жидкость, но и газ.

Согласно уравнению Бернулли вдоль линии тока при стационарном и ламинарном течении идеальной жидкости остается постоянной величина

$$\epsilon + \frac{P}{\rho} = \text{const.}$$

Здесь под величиной  $\epsilon$  понимается полная энергия единицы массы жидкости (удельная энергия)

$$\epsilon = \frac{v^2}{2} + gh + u,$$

где  $u$  — удельная внутренняя энергия жидкости,  $gh$  — ее удельная потенциальная энергия.

Таким образом, уравнение Бернулли принимает вид

$$\frac{v^2}{2} + u + \frac{P}{\rho} + gh = \text{const.} \quad (3.20)$$

Здесь уместно напомнить об энтальпии как термодинамической функции состояния:  $I = U + PV$ . Если эту величину записать для единичной массы, то получим удельную энтальпию  $i$ . Напомним, что удельный объем — это величина, обратная плотности, поэтому  $i = u + \frac{P}{\rho}$ . Таким образом, уравнение Бернулли принимает вид

$$\frac{v^2}{2} + i + gh = \text{const.}$$

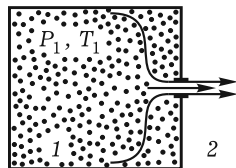


Рис. 3.4.

Заметим, что потенциальная энергия газа слабо зависит от высоты  $h$ . Поэтому для газа удельная потенциальная энергия не только мала, но и постоянна, т. е. присоединяется к константе. На рис. 3.4 изображена трубка тока истечения газа из баллона 1 в среду 2. Уравнение Бернулли для нее

$$i_1 + \frac{v_1^2}{2} = i_2 + \frac{v_2^2}{2}.$$

Полагая, что скорость газа внутри баллона  $v_1$  мала по сравнению со скоростью течения газа из баллона  $v_2$ , получаем

$$v = v_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)}. \quad (3.21)$$

Удельная энтальпия идеального газа в соответствии с (3.12)  $i = \frac{1}{\mu} C_P T$ . Таким образом, скорость течения газа

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P (T_1 - T_2)}. \quad (3.22)$$

Теплоемкость  $C_P$  можно выразить через показатель адиабаты  $C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ , а если само истечение считать адиабатическим, т. е.

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

то скорость истечения будет равна

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{\gamma R}{\gamma - 1} T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)} = v_{\text{зв}} \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\right)}. \quad (3.23)$$

Максимальная скорость достигается при истечении газа в вакуум, где  $P_2 = 0$ . Таким образом,

$$v_{\text{max}} = v_{\text{зв}} \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1}} > v_{\text{зв}}. \quad (3.24)$$

Простой подсчет показывает, что для воздуха как для двухатомного газа, у которого  $\gamma = 7/5 = 1,4$ , максимальная скорость истечения  $\sqrt{5} v_{\text{зв}}$ , т. е. более чем в 2 раза больше скорости звука.

Итак, по этим формулам может оказаться, что скорость истечения  $v > v_{\text{зв}}$ . Однако они *перестают работать* при таком условии, так как в этом случае возникают ударные волны и процесс описывается совсем по-другому.

Найдем условия, при которых формула (3.23) справедлива. Если считать, что  $v \leq v_{\text{зв}}$ , то из (3.23) легко получить ограничение на температуры:

$$\frac{T_2}{T_1} \geq \frac{3 - \gamma}{2}.$$

Для воздуха  $\gamma = 1,4$ , и поэтому  $T_2/T_1 \geq 0,8$ , а  $P_1/P_2 \leq 1,95$ .

Таким образом, на самом деле воздух в процессе истечения остывает, скорость звука в нем падает, и поэтому скорость истечения сравнивается со скоростью звука при  $P_1/P_2 \approx 1,9$ .

Скорость звука, тем не менее, достижима и может быть превышена в специально созданных соплах, называемых соплами Лаваля, широко используемых в турбинах и ракетах.

В заключение приведем простой пример, использующий формулу истечения через короткую трубку.

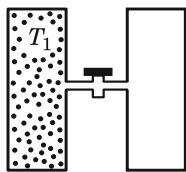


Рис. 3.5.

**Пример.** На рис. 3.5 показаны два теплоизолированных баллона, соединенных друг с другом трубкой с краном. В первом баллоне — сжатый идеальный газ при температуре  $T_1$ . Во втором баллоне — вакуум. На некоторое малое время кран открывают, впуская в пустой баллон 1 моль сжатого газа. Какой окажется температура газа во втором баллоне после закрытия крана?

крывают, впуская в пустой баллон 1 моль сжатого газа. Какой окажется температура газа во втором баллоне после закрытия крана?

Решение. Кинетическая энергия струи  $\varepsilon = \mu v^2/2$ . В соответствии с формулой (3.22)

$$\varepsilon = \frac{\mu v^2}{2} = C_P T_1.$$

После релаксации можно утверждать, что

$$\varepsilon = C_P T_1 = C_V T_2,$$

откуда получаем искомую температуру

$$T_2 = \frac{C_P}{C_V} T_1 = \gamma T_1,$$

т. е. в этой системе температура увеличилась.



## ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

### 4.1. Циклы. Тепловая машина

Бурное развитие термодинамики, т. е. науки, изучающей тепловую форму движения материи, приходится на XIX век. Однако первые паровые машины появились уже в конце XVII века и продолжали появляться в XVIII веке. Тут и первые тепловые двигатели, предназначенные для подъема воды из шахт, сконструированные английскими инженерами Т. Севери (1698 г.) и Т. Ньюкоменом

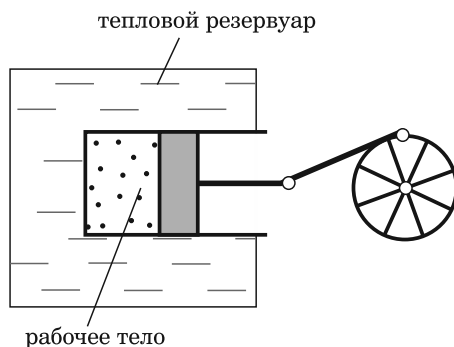


Рис. 4.1.

(1712 г.), и паровоз, построенный гениальными русскими умельцами братьями Черепановыми (XVIII в.), и машины Уатта (1774 г.). Необходимо было, во-первых, осмыслить — почему они работают, а поняв, — совершенствовать их конструкции, повышая их эффективность. Впервые работа тепловых машин была теоретически рассмотрена в 1824 г. Сади Карно.

На рис. 4.1 изображена схема тепловой машины, преобразующей внутреннюю энергию тепловых источников (резервуаров тепла) в макроскопическую работу. Важно заметить, что тепловая машина должна работать по замкнутому круговому процессу, который периодически повторяется. В цилиндре под поршнем нахо-

дится газ, пар или какое-либо другое вещество, называемое рабочим телом. В дальнейшем будем полагать, что рабочим телом является идеальный газ.

Рассмотрим круговой процесс  $1-a-2-b-1$ , изображенный на  $PV$ -диаграмме (рис. 4.2).

Если цилиндр с поршнем привести в тепловой контакт с нагревателем, то в результате нагрева газа произойдет некий процесс  $1a2$  его расширения с совершением газом работы  $A_{1a2}$ . Величина этой работы, как известно, равна заштрихованной площади под графиком этого процесса на  $PV$ -диаграмме. Для возвращения в исходное состояние  $1$  требуется сжимать газ внешними силами, отводя от него тепло. График этого процесса  $2b1$  изображен также на рис. 4.2. Внешняя работа по сжатию  $A_{2b1}$  численно равна дважды заштрихованной под ним площади и отрицательна. Площадь внутри этого кругового процесса  $1-a-2-b-1$  равна полезной (положительной) работе цикла  $A = A_{1a2} + A_{2b1}$ . Заметим, что  $A > 0$ , а график этого цикла обходится по часовой стрелке. По первому началу термодинамики количество теплоты  $Q_{1a2}$ , полученное от нагревателя, равно

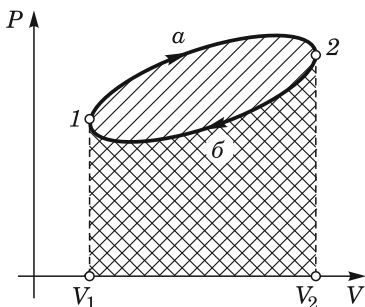


Рис. 4.2.

$$Q_{1a2} = U_2 - U_1 + A_{1a2}.$$

Здесь  $U$  — внутренняя энергия газа (рабочего тела). Аналогично, количество теплоты  $Q_{2b1}$ , отданное газом другому резервуару тепла в процессе сжатия, равно

$$Q_{2b1} = U_1 - U_2 + A_{2b1}.$$

Если теперь сложить эти две теплоты, то получим, что  $Q_{1a2} + Q_{2b1} = A_{1a2} + A_{2b1}$ . В более общем виде этот результат можно сформулировать так: *алгебраическая сумма теплот по всем частям кругового процесса равна алгебраической сумме работ по этим же процессам, причем сумма работ равна полезной работе цикла, если он обходится на  $PV$ -диаграмме по часовой стрелке:*

$$\sum Q_i = \sum A_i = A, \quad A > 0. \quad (4.1)$$

Это можно записать еще и так:

$$\oint \delta Q = \oint \delta A = A.$$

Уместно напомнить, что для тепловой машины ( $A > 0$ ) ее КПД определяется формулой

$$\eta = \frac{\sum Q_i}{Q^+} = \frac{A}{Q^+}, \quad (4.2)$$

где  $Q^+ = \sum Q_j$  (все  $Q_j > 0$ ), т. е.  $Q^+$  — это суммарное количество теплот по тем процессам, в которых газ получал тепло от внешних источников.

Для цикла, изображенного на рис. 4.2,

$$\eta = \frac{A}{Q_{1a2}}.$$

Заметим, что для создания тепловой машины необходимо как минимум два тепловых резервуара: горячий и холодный. Теплота, отданная холодному резервуару для возврата в исходное состояние 1, называется *компенсацией*. Без компенсации тепловая машина просто невозможна. Собственно, это и утверждает одна из формулировок второго начала термодинамики, рассмотренного впервые в 1851 г. Вильямом Томсоном (получившим позднее за великие научные заслуги почетный титул лорда Кельвина): «*Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара*». Проверим напрямую справедливость этого утверждения.

## 4.2. Возможна ли тепловая машина с одним тепловым резервуаром?

Как только что было сказано, нет! Тем не менее, попытаемся исследовать такую возможность.

Пусть у нас есть термодинамическая система, показанная на рис. 4.1. Изображенный там тепловой резервуар и будет единственным источником тепла для нашей тепловой машины. Теплоемкость этого резервуара бесконечна, т. е. его температура постоянна и равна  $T_0$ . Как уже говорилось выше, такое устройство называется *термостатом*. Если поршень в цилиндре перемещать медленно, поддерживая рабочее вещество (идеальный газ) в тепловом равновесии с термостатом, то, как показано на рис. 4.3,

никакого кругового процесса не получится. Изотермическая работа  $A_{12}$  будет по модулю равна работе  $A_{21}$  (сжатие газа), т.е.  $A_{12} + A_{21} = 0$ . Тот же результат получится, если поршень перемещать очень быстро, не допуская теплообмена между рабочим веществом и термостатом. Такой процесс называется адиабатическим.

Итак, при быстром ходе поршня процесс можно считать адиабатическим, а при очень медленном — изотермическим.

Адиабатический обратимый процесс с быстрым ходом поршня возможен, поскольку процессы установления (релаксации) давления под поршнем, а значит, равновесия газа происходят намного

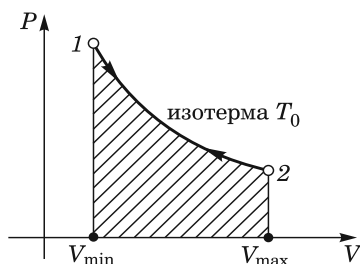


Рис. 4.3.

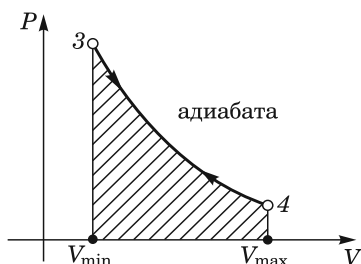


Рис. 4.4.

быстрее хода поршня, да и стенки цилиндра можно сделать слабо проводящими тепло. Таким образом, адиабата 3–4 на рис. 4.4 описывается уравнением Пуассона (3.8), (3.9):  $PV^\gamma = \text{const}$ , где  $\gamma = C_P/C_V$  — показатель адиабаты, а  $C_P$  и  $C_V$  — молярные теплоемкости газа при постоянном давлении  $P$  и постоянном объеме  $V$ . При этом для идеального газа  $C_P - C_V = R$  (соотношение Майера) (рис. 3.4).

Поскольку  $\gamma = C_P/C_V > 1$  (для двухатомного газа  $\gamma = 1,4$ ), то ход графика адиабаты на рис. 4.4 заметно круче изотермы (рис. 4.3).

### 4.3. Ни изотерма, ни адиабата

Если допустить, что скорость поршня в некотором процессе меньше скорости поршня в адиабатическом процессе, то это означает, что в таком процессе есть теплообмен между рабочим телом и термостатом. Допустим, что тепловое равновесие между рабочим телом и термостатом при этом не наступает. В то же время процессы релаксации в рабочем теле идут достаточно быстро, чтобы

можно было определить его температуру, отличающуюся от  $T_0$  — температуры термостата. Тогда этот процесс не является ни адиабатическим, ни изотермическим. Рассмотрим далее именно такой процесс.

Согласно I началу термодинамики при небольшом перемещении поршня изменение внутренней энергии 1 моля идеального газа

$$\Delta U = Q - P\Delta V; \quad \Delta U = C_V \Delta T. \quad (4.3)$$

Здесь  $C_V = \frac{3}{2}R$  (для одноатомного газа) или  $\frac{5}{2}R$  (для двухатомного газа). Добавим к этому соотношение, называемое уравнением состояния идеального газа в приращениях:

$$P\Delta V + V\Delta P = R\Delta T, \quad (4.4)$$

вытекающее из уравнения состояния одного моля идеального газа  $PV = RT$ . По существу, уравнение (4.4) — это уравнение состояния идеального газа в приращениях:  $\Delta V$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  — это небольшие изменения объема, давления и температуры при небольшом перемещении поршня. Решая систему уравнений (4.3) и (4.4), найдем, как меняется давление в зависимости от количества теплоты  $Q$  и изменения объема  $\Delta V$ :

$$\Delta P = \frac{R}{VC_V} Q - \frac{\gamma P}{V} \Delta V. \quad (4.5)$$

Легко понять, что второй член в (4.5) представляет собой изменение давления в адиабатическом процессе (при  $Q = 0$ ), если объем газа изменился незначительно.

Итак, с помощью соотношения (4.5) мы сможем исследовать и понять, как будет идти процесс расширения (или сжатия) газа в двух случаях: 1)  $T < T_0$  и 2)  $T > T_0$ , где  $T$  — температура газа, а  $T_0$  — температура термостата.

#### 4.4. Температура рабочего тела меньше, чем термостата

Рассмотрим сначала первый случай ( $T < T_0$ ), когда газ расширяется (т. е.  $\Delta V > 0$ ), но при этом и  $Q > 0$ , т. е. газ поглощает тепло.

На рис. 4.5 изображен процесс адиабатического расширения газа 1–2 при небольшом увеличении  $\Delta V$  его объема. Штриховыми линиями обозначены несколько адиабат, а сплошной пологой линией — изотерма  $T_0$ . В соответствии с формулой (4.5) процесс 1–2' (или 1–2'') пойдет правее адиабаты, т. е.  $\Delta P < \Delta P_{\text{ад}}$ . Более того, как следует из соотношения (4.5), возможен рост давления

(процесс  $1-2''$ ) при расширении! Здесь поток тепла от термостата к газу так велик, что это компенсирует естественное падение давления при расширении. Заметим также, что  $PV$ -диаграмма вы-

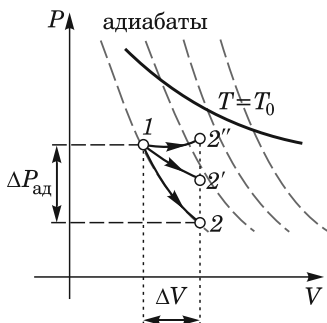


Рис. 4.5.

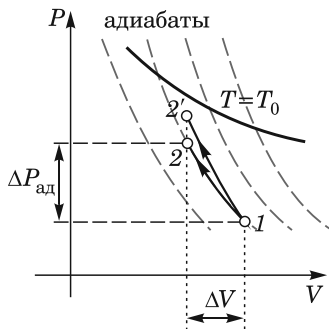


Рис. 4.6.

черчивается обычно так, что на пересечении осей  $P$  и  $V$  как  $P$ , так и  $V$  не равны нулю. При этом выделяется интересный нас участок плоскости  $PV$  в нужном нам масштабе.

Процесс сжатия ( $\Delta V < 0$ ) при температуре газа  $T < T_0$  отображен на рис. 4.6, где также  $1-2$  — кусок адиабаты, а  $1-2'$  — реальный процесс, соответствующий случаю  $\Delta V < 0$ ,  $Q > 0$ . Видно, что процесс  $1-2'$  идет круче адиабаты.

#### 4.5. Температура рабочего тела больше, чем термостата

На рис. 4.7 и рис. 4.8 рассмотрены также соответственно случаи расширения газа и его сжатия, но уже при температурах газа  $T > T_0$ , т.е. здесь газ отдает тепло термостату и  $Q < 0$ .

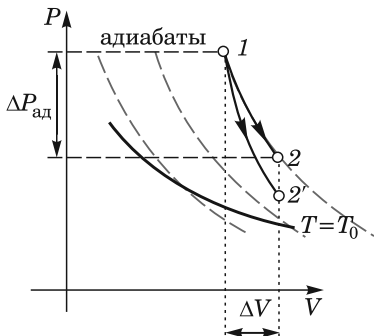


Рис. 4.7.

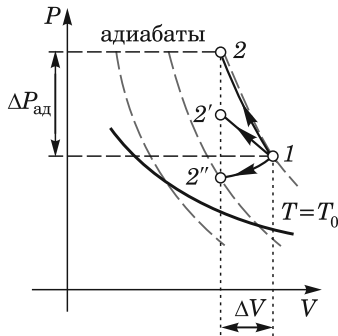


Рис. 4.8.

На рис. 4.7 процесс расширения газа  $1-2'$  идет круче адиабаты  $1-2$ , а на рис. 4.8 процесс сжатия газа идет, наоборот, более полого по сравнению с адиабатой  $1-2$ . Обращает на себя внимание процесс  $1-2''$  (рис. 4.8), в котором давление газа падает при его сжатии! Такое оказывается возможным в соответствии с формулой (4.5). Здесь поток тепла от газа в термостат так велик, что этот эффект перекрывает естественный рост давления газа при его сжатии. На всех четырех диаграммах видно, что процессы с теплообменом идут более коротким путем к изотерме, чем даже адиабата.

Ну а теперь можно изобразить круговой процесс, протекающий с единственным тепловым резервуаром.

#### 4.6. И это тепловая машина?

На  $PV$ -диаграмме (рис. 4.9) изображены изотерма  $T_0$  и штрихами «семейство» адиабат  $PV^\gamma = \text{const}$ . Точкой 1 обозначено начальное состояние газа при  $V = V_{\min}$ .

Будем расширять газ из состояния 1 до предельного объема  $V = V_{\max}$  (состояние 2).

В соответствии с рис. 4.5 этот процесс будет идти с теплообменом типа  $1-2'$  (в обозначениях рис. 4.5). После достижения максимального объема в точке 2 начнем сжимать газ. Процесс  $2-3$  идет круче адиабаты (на рис. 4.6 такой же процесс обозначен как  $1-2'$ ). В точке 3 температура газа становится равной  $T_0$ , но мы не прекращаем сжатия. Процесс  $3-4$  соответствует рис. 4.8, где соответствующий процесс с теплообменом обозначен как  $1-2'$ . Достигнув минимального объема, начнем расширять газ в процессах  $4-5$  и  $5-6$ . И здесь есть соответствие рис. 4.7 (процесс  $1-2'$ ) и рис. 4.5 (также процесс  $1-2'$ ).

В итоге мы имеем круговой процесс, направленный против часовой стрелки. Совершенно ясно, что этот процесс сугубо необратим. Если вы попытаетесь из любой точки пойти вспять, то возврата к тем же состояниям не произойдет, процесс пойдет другим путем. По существу мы получили круговой процесс, но не тепловой машины, а всего лишь утилизато-

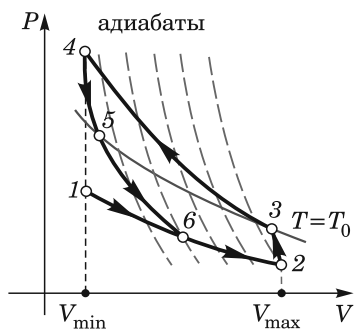


Рис. 4.9.

ра наших усилий, превращаемых этим утилизатором в безликую внутреннюю энергию теплового резервуара.

Таким образом, надежды на построение тепловой машины в рамках одного теплового резервуара (термостата) не оправдались. Если бы это было возможно, то такая тепловая машина, периодически превращавшая в работу теплоту какого-либо тела, называлась бы *вечным двигателем второго рода Томсона–Планка*. И этот двигатель работал бы без тепловой компенсации. Именно так и звучит одна из формулировок второго начала термодинамики: «*Вечный двигатель второго рода невозможен*». Сравните с утверждением I начала термодинамики (см. § 3.2).

Здесь мы увидели однонаправленность необратимых процессов. Всякий необратимый процесс невозможно повернуть вспять, проведя его по тем же состояниям, как это можно было бы сделать с такими равновесными и обратимыми процессами, как изотерма, изобара, изохора, адиабата Пуассона и с множеством других процессов.

В этом смысле тот факт, что тепло всегда самопроизвольно переходит от горячего тела к холодному и никогда наоборот, тоже можно считать одной из формулировок второго начала термодинамики.

## 4.7. Что такое компенсация?

Из сказанного выше понятно, что тепловая машина, т. е. устройство по превращению внутренней энергии тепловых источников в макроскопическую работу, немыслима без отдачи части энергии горячих источников холодным телам. Как велика дань этому великому принципу?

В качестве примера рассмотрим замкнутый цикл производства электроэнергии на тепловой электростанции (ТЭС). На рис. 4.10 показана упрощенная схема ТЭС. В паровом котле сжигается топливо. Обычно это газ, бесцветно-голубоватый факел которого «подсвечивается» мазутом или угольной пылью. Добавки мазута или угольной пыли делают факел ярким, бело-желтым. Температура пламени превышает 2000 °С. Все стенки топки (а это огромное помещение высотой до 30 м) заэкранированы трубами, в которых кипит и быстро поднимается вверх вода. Передача энергии от факела происходит в основном за счет излучения: кипящая пароводяная смесь с огромной скоростью поднимается по экранам трубам в разделительный барабан котла, где пар отделяется от воды, а вода без пара опускается по опускным трубам (проложенным снару-



жи топки) в коллекторы, откуда попадает в экранные трубы, обеспечивая естественную циркуляцию. Кроме того, в барабан котла поступает подогретая в водяном экономайзере вода-конденсат (после турбины) и дополнительное необходимое количество воды после химводоочистки. Вода в экономайзере подогревается дымовыми газами.

Сухой насыщенный пар (без примесей жидкой воды) из барабана котла затем подогревается горячими дымовыми газами в пароперегревателе, который находится в верхней части котла сразу

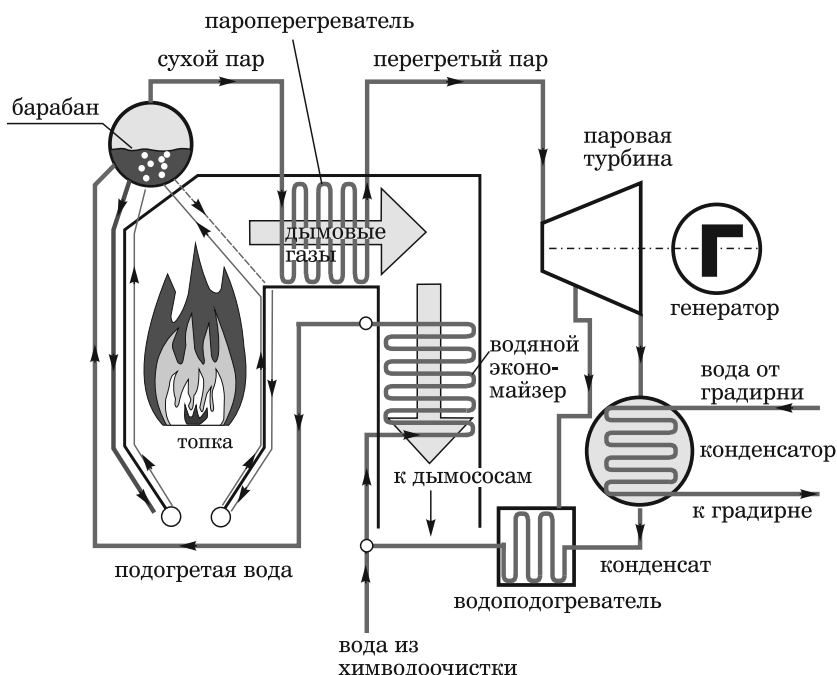


Рис. 4.10.

за топкой. По главному паропроводу под давлением свыше 150 атм и температуре, превышающей  $500^{\circ}\text{C}$ , перегретый пар направляется к паровой турбине. Здесь пар проходит сначала через систему неподвижных сопел, организующих его поток, и далее расширяется на лопатках турбины, заставляя ее вращаться со скоростью 3000 об/мин, т.е. с частотой 50 Гц. И не просто вращаться, а совершать колоссальную механическую работу по вращению ротора электрического генератора. В электрическом генераторе эта механическая работа превращается в энергию электрического тока,

одновременно с этим вращением потребляемого в электрических сетях (заводы, транспорт, жилые дома, ...). Изменение нагрузки со стороны потребителей электричества тут же сказывается на частоте вращения турбины. Увеличение частоты свидетельствует о снижении нагрузки. Тут же автоматикой снижается и количество производимого котлом пара.

На последних ступенях турбины давление пара падает до давлений меньше атмосферного. Отработанный пар поступает в устройство, называемое конденсатором. Здесь происходит конденсация пара. Чтобы превратить пар в воду, его требуется охладить. Вот тут и отбирается тепло, называемое компенсацией.

На большинстве ТЭС применяется специальное устройство — градирня. Многие обращали внимание на огромные бетонные сооружения, по форме напоминающие шахматную ладью, «вечно парящие», расположенные вблизи почти всякой ТЭС. В них охлаждается так называемая «циркуляционная» вода. Эта техническая вода выполняет роль теплоносителя, охлаждающего отработанный пар, превращая его в чистый конденсат. Циркуляционные насосы прогоняют эту воду через конденсатор и доставляют ее к градирне. По очень толстой вертикальной трубе, расположенной в центре градирни, вода поднимается на высоту 20–30 метров, где разливается по многочисленным жёлобам, откуда выливается на чаши «пятакки». Из этих чаш вода веером разбрызгивается и падает вниз, орошая деревянные решетки, заполняющие все пространство вплоть до основания градирни. Вода своеобразным дождем сливается в приемный бассейн. Навстречу этому теплему «дождю» снизу вверх устремляется холодный воздух, охлаждающий эту воду. Из приемного бассейна холодная вода вытягивается циркуляционными насосами и направляется в конденсатор.

Вот так практически на ветер выбрасывается огромное количество тепла, обеспечивая тем самым замкнутость непрерывного цикла производства механической (самой высококачественной) энергии из неорганизованной внутренней энергии теплового хаоса.

## 4.8. Цикл Карно

В 1824 г. Сад Карно предложил тепловую машину с наибольшим возможным КПД в рамках температур, обеспечиваемых всего двумя тепловыми резервуарами: горячим с температурой  $T_H$  (нагреватель) и холодным с температурой  $T_X$  (холодильник). Рабочим веществом будем считать  $\nu$  молей идеального газа.

Равновесный обратимый цикл  $1-2-3-4-1$  состоит из двух изотерм  $1-2$ ,  $3-4$  и двух адиабат  $2-3$  и  $4-1$  (рис. 4.11). На горячей

изотерме рабочее тело (газ), расширяясь, поглощает тепло нагревателя  $Q_{12} = Q_H = \nu R T_H \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ . На холодной изотерме оно отдает холодному резервуару теплоту  $Q_{34} = Q_X = \nu R T_X \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$  (это компенсация в чистом виде). КПД этого цикла согласно определению (4.2) равен

$$\eta = \frac{Q_H - |Q_X|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H}. \quad (4.6)$$

Если в (4.6) подставить приведенные значения теплот и провести довольно простые выкладки с идеальным газом в качестве рабочего тела, то окажется, что КПД цикла Карно равен (более подробно выкладки будут изложены в § 4.9)

$$\eta = 1 - \frac{|Q_X|}{Q_H} = 1 - \frac{T_X}{T_H}. \quad (4.7)$$

Этот результат в физике получил название «великая теорема Карно», которую следует сформулировать так.

КПД цикла Карно:

а) не зависит от конструкции двигателя и от свойств рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя  $T_H$  и холодильника  $T_X$ ;

б) не зависит от положения предельных адиабат 2–3 и 4–1 (рис. 4.11);

в) максимален среди КПД всех прочих циклов тепловых машин, предельные температуры рабочего тела в которых совпадают с  $T_H$  и  $T_X$ .

Заметим, что положения предельных адиабат 2–3 и 4–1 на рис. 4.11 определяют длительность изотермических процессов, т. е. циклы могут быть в принципе и очень короткими (во времени), и продолжительными. Это свойство циклов Карно дало в руки ученых «метод бесконечно малых циклов Карно».

Совершенно очевидным образом из соотношения (4.7) следуют два равноценных:

$$\frac{|Q_X|}{Q_H} = \frac{T_X}{T_H} \quad \text{и} \quad \frac{|\delta Q_X|}{\delta Q_H} = \frac{T_X}{T_H}. \quad (4.8)$$

Последнее соотношение как раз и позволяет решать задачи методом бесконечно малых циклов Карно в случаях, когда холодный или горячий резервуары тепла имеют конечную теплоемкость и не являются термостатами.

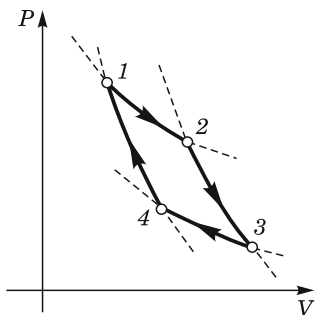


Рис. 4.11.

К сожалению, нет ни одной тепловой машины, реализующей цикл Карно в чистом виде. Однако он очень важен в теории тепловых процессов и определяет тот теоретический предел, к которому следует стремиться при построении тепловых машин (двигателей).

Теорема Карно дает понимание того, сколь велика компенсация — неизбежная отдача в окружающую среду определенного количества тепла. Оценим КПД тепловой электростанции. Если взять температуру перегретого пара  $T_{\text{н}} \approx 750 \text{ К}$  (т.е. около  $500^\circ\text{С}$ ), а температуру охлажденного конденсата  $T_{\text{х}} \approx 280 \text{ К}$  (примерно  $10^\circ\text{С}$ ), то  $\eta = 1 - \frac{280}{750} \approx 0,6$ .

Компенсация составляет примерно 40%. Конечно, и те 60% энергии топлива после совершения полезной работы (свет, работа транспорта, всевозможных станков, тепло в доме, ...) утилизируются, т.е. превращаются во внутреннюю энергию окружающей среды. Но эти 60% позволяют человеку жить на планете в относительно комфортном.

Надо сказать, что суммарная мощность всех промышленных, транспортных, бытовых объектов на Земле, связанных с существованием человечества, уже превышает мощность порядка  $10^{13} \text{ Вт}$ , тогда как мощность солнечной энергии, поступающей на Землю, на 5 порядков больше и составляет примерно  $10^{18} \text{ Вт}$ . Средняя температура планеты определяется тепловым балансом между полученной планетой энергией и отданной ею энергией в пространство в виде теплового излучения. Поэтому дальнейшее наращивание мощностей производства будет неизбежно приводить к постепенному увеличению средней температуры поверхности Земли, что наряду с другими факторами оказывает влияние на климат и может потенциально привести к катастрофам. Но это уже другая тема.

Рассматривая цикл Карно  $1-2-3-4-1$  (рис. 4.11), мы говорили о прямом цикле тепловой машины, идущем по часовой стрелке. По этому циклу работает идеальная тепловая машина (т.е. машина с практически недостижимым КПД в этом температурном диапазоне).

А что за устройство мы получим, если запустим этот цикл против часовой стрелки (т.е. это будет последовательность процессов  $1-4-3-2-1$  на рис. 4.11)? Такое устройство называется или идеальным тепловым насосом, или идеальной холодильной машиной. По второму началу термодинамики для тепловой машины (прямой цикл)  $Q_{\text{н}} > A$ , а для холодильной машины (обратный цикл)  $A \leq Q_{\text{н}}$ . Равенство возможно при  $Q_{\text{х}} = 0$ , что, в отличие от прямого цикла, в обратном цикле всегда возможно, поскольку в теплоту превращается затрачиваемая работа.

Если тепловая машина характеризуется КПД (4.7), то работу теплового насоса или холодильника эта величина характеризовать не может, поскольку она еще и отрицательна. Холодильная машина характеризуется холодильным коэффициентом

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

т.е. это есть отношение теплоты, отнятой от холодного тела, к затраченной работе. Очевидно,  $\psi$  может быть как больше, так и меньше единицы, вплоть до нуля.

Если говорить о тепловом насосе, то его назначение несколько иное. Он забирает теплоту  $Q_x$  у холодной улицы, а в теплую комнату отдает некое другое количество теплоты  $Q_n$ , при этом затрачивая работу  $A = Q_n - Q_x$ . Поэтому эффективность теплового насоса

$$\psi_{\text{тн}} = \frac{Q_n}{A}.$$

Очевидно соотношение  $\psi_{\text{тн}} = \psi_x + 1$ .

## 4.9. Абсолютная термодинамическая шкала температур

Теорема Карно позволяет построить универсальную температурную шкалу, не зависящую от природы термического вещества и каких-либо параметров, как это было бы в идеально-газовой шкале (см. § 2.3).

В самом деле, если теперь под температурой понимать термодинамическую температуру термостатов  $\theta_n$  и  $\theta_x$ , то тогда согласно (4.7)

$$\frac{|Q_x|}{Q_n} = \frac{\theta_x}{\theta_n}. \quad (4.9)$$

С 1954 г. в связи с тем, что тройная точка воды может быть воспроизведена с погрешностью, меньшей  $10^{-4}$  К, считается, что температура тройной точки у воды в точности равна 273,16 К. Если один из термостатов в циклах Карно брать с температурой тройной точки, а температуры всех остальных термостатов определять через цикл Карно в соответствии с (4.9), проводимые между термостатом при 273,16 К и многими другими, то этим многим другим можно приписать температуры  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$

Закономерен вопрос — а совпадут ли полученные таким образом температуры  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  с температурами термостатов, измеренными по идеально-газовой шкале температур  $T_1, T_2, T_3, \dots$ ?

Чтобы понять это, проанализируем подробнее прямой цикл Карно (см. рис. 4.11) 1–2–3–4–1, проводимый с идеальным газом меж-

ду термостатами по идеально-газовой шкале  $T_H$  и  $T_X$ . Теплота, отданная горячим резервуаром рабочему телу на изотерме  $T_H$ ,

$$Q_H = A_{12} = \int_{1-2} P dV = RT_H \int_{1-2} \frac{dV}{V} = RT_H \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Теплота, полученная холодным резервуаром от рабочего тела при температуре  $T_X$  на изотерме 3-4,

$$Q_X = A_{34} = RT_X \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Уравнение адиабаты в переменных  $(T, V)$ :  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ . На участках 2-3 и 4-1

$$T_H V_2^{\gamma-1} = T_X V_3^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_H V_1^{\gamma-1} = T_X V_4^{\gamma-1},$$

откуда получаем

$$\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_X}{T_H}, \quad \text{или} \quad \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}, \quad \text{или} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Найдем отношение теплот:

$$\frac{|Q_X|}{Q_H} = \frac{T_X \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_H \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_X}{T_H}. \quad (4.10)$$

Однако ранее (4.9) мы обозначили это отношение как  $\theta_X/\theta_H$ , т. е.  $T_X/T_H = \theta_X/\theta_H$ . Отсюда следует, что абсолютная термодинамическая шкала температур станет тождественной шкале идеально-газового термометра, если температуре основной реперной точки приписать одно и то же значение по обоим шкалам. На практике так и поступают, как уже сказано выше, выбрав в качестве реперной точки тройную точку воды 273,16 К (по определению точно).

Надо сказать, что в этом случае температуры плавления льда 273,15 К и кипения воды 373,15 К воспроизводятся не совсем точно.

Итак, поскольку тождественность обеих температурных шкал установлена, то в дальнейшем мы будем пользоваться обозначением для абсолютной температуры таким же, как по идеально-газовой шкале:  $T$ .

Самая низкая температура, допускаемая вторым началом термодинамики,  $T = 0$  К. Эта температура называется *абсолютным нулем температур*. Он лежит ниже температуры тройной точки воды на 273,16 К. Вопрос о достижимости абсолютного нуля не определяется фактом его существования, т. е. второе начало

термодинамики не может ответить на этот вопрос. Эта проблема разрешается третьим началом термодинамики, разговор об этом впереди.

Классическая физика полагала, что при абсолютном нуле температур прекращается всякое движение атомов и молекул. Однако в квантовой физике было показано, что это противоречило бы принципу неопределенностей Гейзенберга. Оказывается, что даже при абсолютном нуле движение частиц весьма немалое. Такое движение нельзя считать тепловым. Оно необходимо для существования вещества. Энергия этого движения называется *нулевой энергией*. Нулевая энергия, например, гелия столь велика, что гелий может существовать в жидком виде даже при  $T = 0$  К. Превратить его в твердое состояние можно только под высоким давлением, превышающем 25 атм. Если же давление снять, то кристалл гелия под воздействием собственных насыщенных паров переходит в жидкое состояние, поскольку нулевая энергия в этом случае почти втрое больше теплоты испарения гелия.

Таким образом, абсолютный нуль температуры можно определить как температуру, при которой в системе прекращается тепловое движение, но остается движение частиц, связанное с нулевой энергией.

В квантовой статистической физике вводится обобщение понятия температуры. И это еще будет сделано. Такое определение, как окажется, допускает существование даже отрицательных абсолютных температур. Однако те системы, которые могут быть описаны с помощью отрицательных абсолютных температур, неравновесны. Напомним, что классическая термодинамика определяет температуру как характеристику термодинамического равновесия.

## 4.10. Приближение циклами Карно

Предположим, что некоторая тепловая машина, рабочим веществом которой является идеальный газ, работает по обратимому круговому процессу, изображенному на рис. 4.12. По первому началу термодинамики для бесконечно малого перемещения поршня

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (4.11)$$

Возьмем интеграл по замкнутому контуру  $1a2b1$ . Поскольку внутренняя энергия  $U$  есть функция состояния, то  $\oint dU = 0$ . Тогда

$$\oint \delta Q = \oint \delta A = A_{\text{полез}} \quad (\text{см. также (4.1)}). \quad (4.12)$$

Чтобы проанализировать этот круговой процесс более детально, наложим на  $PV$ -диаграмму этого процесса «сетку» из изотерм и адиабат (рис. 4.13), как мы это уже делали в §§ 4.4–4.6.

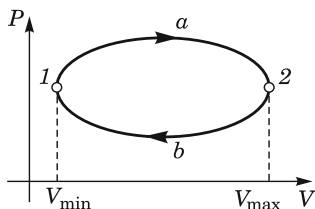


Рис. 4.12.

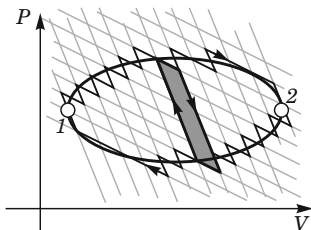


Рис. 4.13.

Теперь заменим реальный обратимый круговой процесс  $1a2b1$  на ступенчатый, состоящий из множества изотерм и адиабат. Чем мельче будут ячейки сетки, тем точнее мы приблизим реальный круговой процесс ступенчатым. Полученный ступенчатый процесс представляет собой некоторое количество циклов Карно, примыкающих друг к другу. Один из них выделен на рис. 4.13. Всего получилось  $N$  узеньких циклов Карно, вытянутых вдоль адиабат. Это означает, что «задействовано»  $N$  горячих и  $N$  холодных резервуаров с температурами:

$$T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_N \quad (\text{горячие}),$$

$$T'_1, T'_2, \dots, T'_i, \dots, T'_N \quad (\text{холодные}).$$

Для всякого  $i$ -го цикла Карно справедливо равенство так называемых приведенных теплот, что следует из (4.7):

$$\frac{Q_i}{T_i} = \frac{|Q'_i|}{T'_i}, \quad (4.13)$$

где  $Q_i$  ( $Q_i > 0$ ) — теплота, поглощенная газом от  $i$ -го горячего резервуара с температурой  $T_i$ , а  $Q'_i$  ( $Q'_i < 0$ ) — теплота, отданная холодному резервуару, имеющему температуру  $T'_i$ . Поскольку соотношение (4.13) справедливо для всех  $N$  циклов Карно, то

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{Q_i}{T_i} - \frac{|Q'_i|}{T'_i} \right) = 0, \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^N \left( \frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q'_i}{T'_i} \right) = 0.$$

От этой суммы легко перейти к интегралу по реальному круговому процессу, заменив теплоты  $Q_i$  и  $Q'_i$  бесконечно малым количеством тепла  $\delta Q$ , которое может быть как положительным, так



и отрицательным в зависимости от стадии реального кругового процесса, т. е.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (4.14)$$

## 4.11. Термодинамическое определение энтропии

Равенство нулю интеграла (4.14) в произвольном круговом обратимом процессе, совершаемом тепловой машиной, означает, что под интегралом стоит полный дифференциал некоторой функции состояния  $S$ , которая называется *энтропией*:\*)

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad \text{или} \quad \delta Q = T dS. \quad (4.15)$$

Легко увидеть, что в исследуемом реальном обратимом круговом процессе  $1a2b1$  (рис. 4.12) возможно разбиение на два участка —  $1a2$  и  $2b1$ :

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Поскольку процессы обратимы, то

$$\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T},$$

а это означает, что

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T},$$

т.е. изменение энтропии как функции состояния не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний:

$$\int_{1-2} dS = S_2 - S_1 = \Delta S.$$

---

\*) Здесь уместно заметить, что  $\delta Q$  не является дифференциалом функции  $Q$ . Теплота не есть функция состояния. Однако результат деления  $\delta Q$  на  $T$  обладает свойствами полного дифференциала. В теории дифференциальных уравнений множитель, превращающий неполный дифференциал в полный, называется интегрирующим множителем. В нашем случае он равен  $1/T$ .

Для бесконечно малых количеств теплоты  $\delta Q$  и работы  $\delta A$  в обратимом процессе можно записать I начало термодинамики в следующем виде:

$$\delta Q = T dS = dU + P dV.$$

Выразим отсюда дифференциал энтропии для одного моля идеального газа:

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

Интегрированием от начального состояния  $(T_0, V_0, P_0)$  до «текущего» состояния  $(T, V, P)$  получаем энтропию как функцию  $T$  и  $V$ :

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0},$$

откуда

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \quad (4.16)$$

где постоянная  $S_0 = S(T_0, V_0) - C_V \ln T_0 - R \ln V_0$  не зависит от числа молей газа, так как  $V_0$  — молярный объем.

Для  $\nu$  молей идеального газа получаются такие выражения:

$$S(T, V) = \nu \left( C_V \ln T + R \ln \frac{V}{\nu} + S_0 \right), \quad (4.17)$$

или, используя уравнение состояния  $PV = \nu RT$ ,

$$S(T, P) = \nu (C_P \ln T - R \ln P + S'_0). \quad (4.18)$$

Здесь  $V$  — объем, занимаемый  $\nu$  молями газа, а  $V/\nu$  — молярный объем, как и в соотношении (4.16),  $S_0$  и  $S'_0$  — постоянные интегрирования, не зависящие от количества газа.

## 4.12. TS-диаграмма. Политропический процесс. КПД обратимого цикла с неизвестным рабочим веществом

Для удобства исследований процессов помимо  $PV$ -диаграммы используется  $TS$ -диаграмма. Так, например, изотерма  $1-2$  ( $T = \text{const}$ ) изображается на этой диаграмме (рис. 4.14) отрезком прямой  $1-2$ . Характерно, что на этой  $TS$ -диаграмме площадь под кривой процесса (в данном случае отрезком) выражает собой количество теплоты

$$Q_{12} = \int_{1-2} \delta Q = T \int_{1-2} dS = T(S_2 - S_1),$$

поглощаемое рабочим веществом из резервуара с температурой  $T$ , тогда как площадь под этой же изотермой, но на  $PV$ -диаграмме есть работа, совершаемая рабочим веществом. Для идеального газа эта работа равна  $A_{12} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

В этой связи оказывается, что цикл Карно на  $TS$ -диаграмме имеет форму прямоугольника (рис. 4.15), причем для любого газа,

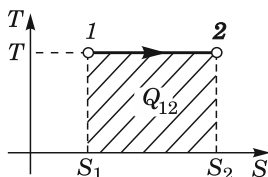


Рис. 4.14.

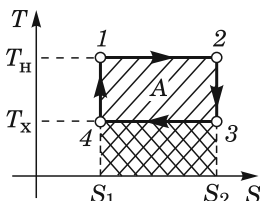


Рис. 4.15.

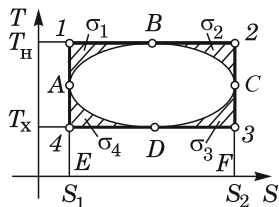


Рис. 4.16.

а не только идеального. Суммарное количество теплоты в любом круговом процессе (в частности, цикле Карно) равно полезной работе (см. формулу (4.9)):

$$\sum Q_i = Q_{12} + Q_{34} = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = A.$$

И эта величина также равна площади прямоугольника  $1-2-3-4-1$  на рис. 4.15. Вот тут достаточно легко доказать утверждение теоремы Карно о максимальности КПД цикла Карно среди всех прочих циклов тепловых машин, температуры рабочего вещества которых лежат в пределах  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$ .

На  $TS$ -диаграмме (рис. 4.16) некоторый произвольный цикл  $ABCD$  ограничен предельными изотермами  $1-2$  с температурой  $T_{\text{н}}$  и  $3-4$  с температурой  $T_{\text{х}}$ , а также адиабатами  $2-3$  и  $4-1$ . Его КПД в соответствии с рис. 4.16 определяется отношением

$$\begin{aligned} \eta = \frac{A}{Q^+} &= \frac{\oint_{ABC} T dS}{\int T dS} = \frac{\text{пл. } ABCDA}{\text{пл. } EABCFE} = \\ &= \frac{\text{пл. } 12341 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4}{\text{пл. } E12FE - \sigma_1 - \sigma_2} = \\ &= \frac{(T_{\text{н}} - T_{\text{х}})(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4}{T_{\text{н}}(S_2 - S_1) - \sigma_1 - \sigma_2}. \end{aligned}$$

Хорошо известно, что если к числителю и знаменателю правильной дроби прибавить одно и то же положительное число, то дробь увеличится. Прибавим к ним сумму площадей  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$

(рис. 4.16). Тогда

$$\eta < \frac{(T_H - T_X)(S_2 - S_1) - \sigma_3 - \sigma_4}{T_H(S_2 - S_1)} < \frac{(T_H - T_X)(S_2 - S_1)}{T_H(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_X}{T_H} = \eta_{\text{Карно}}.$$

Таким образом, мы доказали, что КПД цикла Карно больше КПД любой другой тепловой машины, работающей по циклу в тех же температурных пределах.

**Политропический процесс** — это процесс с постоянной теплоемкостью  $C$ , т. е.  $C = \text{const}$ . Тогда

$$\delta Q = C dT = T dS. \quad (4.19)$$

Данное соотношение легко интегрируется от начального (данного) состояния  $(T_0, S_0)$  до «текущего»  $(T, S)$ :

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{S_0}^S \frac{dS}{C},$$

откуда

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{S - S_0}{C},$$

или

$$T = T_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{C}\right). \quad (4.20)$$

Таким образом, получается, что график политропы на  $TS$ -диаграмме — экспонента. На рис. 4.17 изображены графики изохоры ( $C = C_V$ ) и изобары ( $C = C_P$ ). Поскольку  $C_V < C_P$ , то изохора на  $TS$ -диаграмме круче изобары.

Поскольку энтропийный интеграл (4.13) для любого обратимого замкнутого процесса равен нулю, то это условие позволяет найти КПД тепловой машины для любого рабочего вещества под поршнем, а не только для идеального газа. В этих случаях условие (4.13) заменяет собой уравнение состояния рабочего тела, которое, как правило, неизвестно. Приведем пример.

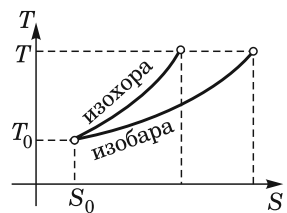


Рис. 4.17.

**Пример.** Определить КПД тепловой машины, работающей по обратимому круговому процессу  $1-2-3-1$ , где  $1-2$  — изотерма,

2–3 — изобара, 3–1 — изохора. Уравнение состояния рабочего вещества неизвестно,  $T_1/T_3 = a = 2$ ;  $C_P/C_V = \gamma = 4/3$ .

**Решение.** Для решения удобно этот цикл отобразить на  $TS$ -диаграмме. В данном случае он практически совпадает с рис. 4.17, на котором надо просто расставить точки 1, 2, 3. По определению КПД цикла

$$\eta = \frac{\sum Q_i}{Q^+} = \frac{Q_{12} + Q_{23} + Q_{31}}{Q_{12} + Q_{31}},$$

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1); \quad Q_{23} = C_P(T_3 - T_2); \quad Q_{31} = C_V(T_1 - T_3).$$

Изменения энтропии на изобаре 2–3 и изохоре 3–1 соответственно равны

$$\Delta S_{23} = S_3 - S_2 = C_P \int_{2-3} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_3}{T_2}; \quad \Delta S_{31} = C_V \ln \frac{T_1}{T_3}.$$

Из энтропийного интеграла  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  легко найти

$$S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_3} - C_V \ln \frac{T_1}{T_3}.$$

Таким образом, искомая теплота в изотермическом процессе  $T_1 = T_2$ :

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) = T_1 \left( C_P \ln \frac{T_2}{T_3} - C_V \ln \frac{T_1}{T_3} \right) = T_1 \ln a (C_P - C_V).$$

Окончательно КПД цикла

$$\begin{aligned} \eta &= 1 + \frac{Q_{23}}{Q_{12} + Q_{31}} = 1 - \frac{C_P(T_2 - T_3)}{T_1 \ln a (C_P - C_V) + C_V(T_1 - T_3)} = \\ &= 1 - \frac{\gamma(a-1)}{a \ln a (\gamma-1) + (a-1)} = 0,088, \quad \text{т. е. } 8,8\%. \end{aligned}$$

### 4.13. Примеры неpolitропических процессов

Рассмотрим систему, в которой энтропия возрастает линейно с температурой (рис. 4.18):

$$S(T) = S_0 + \alpha T. \quad (4.21)$$

Поскольку в этом линейном процессе  $\delta Q_{\text{лин}} = T dS = C(T) dT$ , то отсюда коэффициент при температуре  $\alpha$  определяется как

$$\alpha = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{лин}} = \frac{C(T)}{T}, \text{ поэтому} \quad C(T) = \alpha T. \quad (4.22)$$

т.е. мы наблюдаем прямо пропорциональную зависимость теплоемкости от температуры. Примером такой системы является газ

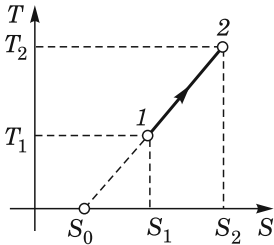


Рис. 4.18.

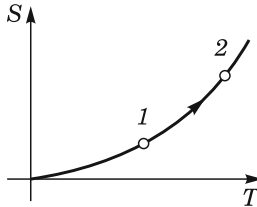


Рис. 4.19.

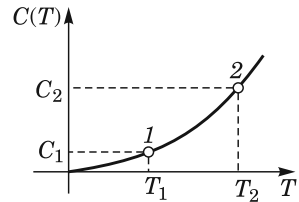


Рис. 4.20.

свободных электронов в кристалле. Подсчитаем количество теплоты в таком процессе (4.20):

$$Q_{12} = \int_1^2 C(T) dT = \int_1^2 \alpha T dT = \frac{\alpha}{2} (T_2^2 - T_1^2) = \frac{C_2^2 - C_1^2}{2\alpha}. \quad (4.23)$$

Другой пример взят также из физики твердого тела. При низких температурах (вблизи абсолютного нуля) энтропия кристаллической решетки зависит от температуры как  $T^3$ :

$$S(T) = \beta T^3. \quad (4.24)$$

Соответствующий график изображен на рис. 4.19. В этом процессе элементарное количество теплоты

$$\delta Q = T dS = T \cdot 3\beta T^2 dT = 3\beta T^3 dT.$$

С другой стороны, это же количество тепла определяется через теплоемкость процесса  $C(T)$  (рис. 4.20):

$$\delta Q = C(T) dT = 3\beta T^3 dT, \quad \text{т.е.} \quad C(T) = 3\beta T^3. \quad (4.25)$$

Таким образом, количество тепла в процессе 1-2 (рис. 4.19, рис. 4.20) определяется так:

$$Q_{12} = \int_{1-2} \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} 3\beta T^3 dT = \frac{3}{4} \beta (T_2^4 - T_1^4). \quad (4.26)$$

Заметим, что коэффициент  $\beta$  в рассматриваемом примере зависит от объема кристалла  $V$ .

#### 4.14. Неравенство Клаузиуса — математическое выражение второго начала термодинамики

Теперь вернемся к формулировкам второго начала термодинамики, рассмотренным в § 4.1 и § 4.6. Как хорошо известно, бессмысленно ожидать, что вода в стакане, стоящем перед вами на столе, когда-либо сама закипит, отобрав для этого тепло от окружающей среды. А вот обратный процесс — охлаждение горячей воды в стакане — выполняется всегда. Теплота самопроизвольно перетекает от горячих тел к холодным, а наоборот — никогда. Поскольку  $\delta Q = T dS$  (в обратимых процессах), то не означает ли это, что энтропия своим изменением указывает на направленность естественных процессов?

Второе начало термодинамики в одной из своих конструктивных формулировок утверждает невозможность вечного двигателя второго рода. Такой двигатель (будь он реализован) должен был бы работать, используя единственный источник тепла (резервуар).

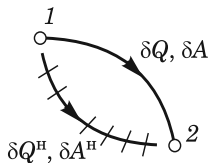


Рис. 4.21.

Пусть так и будет: цилиндр с поршнем погружен в термостат (резервуар), как это изображено на рис. 4.1. Переведем рабочее вещество системы из состояния 1 в близкое ему состояние 2 необратимым путем (рис. 4.21). На рис. 4.21 необратимый процесс изображен перерезанной стрелкой. При этом работа газа и теплота в необратимом процессе равны соответственно  $\delta A^H$ ,  $\delta Q^H$ .

В состояние 2 из 1 газ может попасть и обратимым путем, совершив работу  $\delta A$  и поглотив количество теплоты  $\delta Q$  (например, по изотерме или адиабате). Запишем для двух этих переходов первое начало термодинамики:

$$dU = U_2 - U_1 = \delta Q^H - \delta A^H, \text{ а также } dU = \delta Q - \delta A.$$

Можно ли из этих двух переходов составить замкнутый круговой процесс? Да, если обратить вспять один из вышеназванных. Однако подходит только обратимый переход из 2 в 1. Для него  $-dU = -\delta Q + \delta A$ .

Сложив соответствующие равенства, найдем:

$$0 = \delta Q^H - \delta Q - \delta A^H + \delta A,$$

откуда следует

$$\delta Q^H - \delta Q = \delta A^H - \delta A,$$

что и так очевидно (сумма теплот в этом цикле равна сумме работ).

Какого знака эта разность?  $\delta A^H - \delta A$  не может быть нулем, так как это бы означало, что необратимый процесс тождественен обратимому. Эта сумма не может быть положительной, так как это запрещено вторым началом термодинамики. Ведь положительная сумма работ в круговом процессе есть полезная работа. А у нас *один-единственный источник тепла*. Остается одно:  $\delta A^H - \delta A < 0$ . Отсюда сразу следует, что и  $\delta Q^H - \delta Q < 0$ , т. е.  $\delta Q^H < \delta Q$  (совсем не очевидный результат!). А поскольку для обратимых процессов  $\delta Q = T dS$ , то получается неравенство, называемое неравенством Клаузиуса:

$$\delta Q^H < \delta Q = T dS, \quad \text{или} \quad \frac{\delta Q^H}{T} < dS. \quad (4.27)$$

Заметим, что в этом неравенстве  $T$  — это температура *не тела*, а источника (резервуара тепла).

Если теперь взять интеграл по замкнутому контуру (круговому процессу) от этого неравенства, то получим

$$\oint \frac{\delta Q^H}{T} < \oint dS = 0, \quad \text{или} \quad \oint \frac{\delta Q^H}{T} < 0. \quad (4.28)$$

Это и есть неравенство Клаузиуса, выражающее собою тот факт, что тепловая машина, работающая от одного источника тепла, невозможна. Да, круговой процесс возможен, но это всего лишь утилизатор механической энергии, бездарно переводящий ее в тепло, потребляемое этим резервуаром.

Таким образом, неравенство Клаузиуса является математическим выражением второго начала термодинамики в применении к необратимым процессам.

## 4.15. Рост энтропии в замкнутых системах

Рассмотрим адиабатически изолированный сосуд (рис. 4.22), разделенный на две части перегородкой. В левой части содержится газ, в правой — вакуум. После удаления перегородки газ займет весь объем сосуда. Как известно, если газ идеальный, то температура его не изменится, поскольку  $Q = 0$  и  $A = 0$ , а значит, и  $\Delta U = 0$ . А вот энтропия газа возрастет. Это следует из неравенства Клаузиуса (4.27):  $dS > \delta Q^H / T$ . Поскольку  $Q^H = 0$ , то  $\Delta S > 0$ .

Величина этого изменения может быть подсчитана, если заданы параметры состояния газа до и после расширения в вакуум.

В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения. Это утверждение легко проверить.

Пусть 1 моль идеального газа находится в адиабатически изолированном цилиндре под поршнем под постоянным внешним дав-



лением  $P_0$ . Запишем возможное изменение энтропии, например, в результате флуктуации, т. е. самопроизвольного изменения температуры  $\delta T$  и объема  $\delta V$ :

$$\delta S = \frac{C_V}{T} \delta T + \frac{R}{V} \delta V.$$

При этом по условию  $\delta Q = 0$ , т. е.

$$\delta Q = C_V \delta T + P_0 \delta V = 0,$$

откуда  $C_V \delta T = -P_0 \delta V$ .

Тогда

$$\delta S = \frac{1}{T} \left( \frac{RT}{V} - P_0 \right) \delta V = \frac{1}{T} (P - P_0) \delta V.$$

Отсюда видно, что равновесие возможно, только если  $P = P_0$ ; при этом  $\delta S = 0$ , т. е. в этом состоянии энтропия экстремальна.

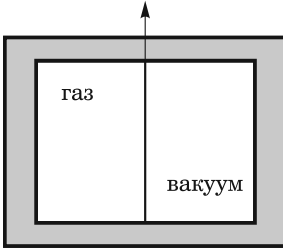


Рис. 4.22.

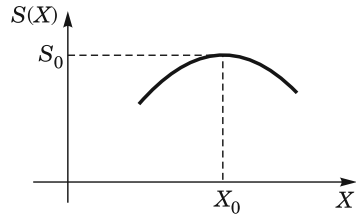


Рис. 4.23.

Покажем, что тогда энтропия максимальна. Для этого представим изменение энтропии  $\Delta S$  вблизи состояния равновесия как сумму двух вариаций энтропии  $\delta S$  и  $\delta^2 S$ , разложив логарифм до второго порядка малости:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln \frac{T + \delta T}{T} + R \ln \frac{V + \delta V}{V} \approx \\ &\approx \frac{C_V \delta T}{T} + \frac{R \delta V}{V} - \frac{1}{2} \left[ C_V \left( \frac{\delta T}{T} \right)^2 + R \left( \frac{\delta V}{V} \right)^2 \right] = \delta S + \delta^2 S. \end{aligned}$$

Выше было показано, что в равновесии  $\delta S = C_V \frac{\delta T}{T} + R \frac{\delta V}{V} = 0$ . Отсюда следует, что

$$\delta^2 S = -\frac{1}{2} \left[ C_V \left( \frac{\delta T}{T} \right)^2 + R \left( \frac{\delta V}{V} \right)^2 \right] < 0. \quad (4.29)$$

Неравенство (4.29) как раз и подтверждает догадку о максимальной энтропии в точке равновесия системы. На рис. 4.23

показана зависимость энтропии от некоторого параметра  $X$  (например,  $P$  или  $V$ ). Всякое незначительное отклонение параметра  $X$  от  $X_0$  ведет к уменьшению энтропии. Таким образом, второе начало термодинамики устанавливает существование у всякой равновесной системы однозначной функции состояния — энтропии, которая не изменяется у изолированной и адиабатически изолированной системы только при обратимых процессах (в этом случае такой процесс называется изознтропным — адиабата Пуассона). Энтропия возрастает в неравновесных процессах.

По существу, это — еще одна формулировка второго начала термодинамики. Здесь уместно сравнить ее с первым началом термодинамики, которое устанавливает существование у всякой системы другой однозначной функции состояния — внутренней энергии, которая не изменяется в отсутствие внешних воздействий *уже при любых* процессах внутри системы.

Запишем первое начало термодинамики для обратимого процесса, в котором  $\delta Q = T dS$ :

$$T dS = dU + P dV. \quad (4.30)$$

Такая запись по понятным причинам называется объединенной записью I и II начал термодинамики.

Если же процесс необратим, то тогда в силу неравенства Клаузиуса  $dS > \frac{\delta Q^H}{T}$ , поэтому

$$T dS > dU + P dV. \quad (4.31)$$

Неравенство (4.31) называют основным неравенством термодинамики для необратимых процессов. Если объединить равенство (4.30) с неравенством (4.31), то мы получим основное уравнение и основное неравенство в объединенной форме записи:

$$T dS \geq dU + P dV. \quad (4.32)$$

## 4.16. Возрастание энтропии при смешении газов. Парадокс Гиббса

Рассмотрим два различных идеальных газа, занимающих объемы  $V_1$  и  $V_2$  и взятых в количестве  $\nu_1$  и  $\nu_2$  молей соответственно при одинаковой температуре. Газы разделены перегородкой (рис. 4.24). Смешивание осуществляется убиранием разделяющей газы пере-

городки. Энтропия такой системы до смешивания

$$S_I = \nu_1 \left( C_{V_1} \ln T + R \ln \frac{V_1}{\nu_1} + S_{01} \right) + \nu_2 \left( C_{V_2} \ln T + R \ln \frac{V_2}{\nu_2} + S_{02} \right).$$

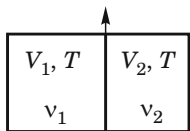


Рис. 4.24.

После смешивания этих газов смесь занимает объем  $V_1 + V_2$ , температура смеси не меняется. Согласно теореме Гиббса *энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них по отдельности занимает при температуре смеси тот же самый объем, что и вся смесь*. Доказательство этой теоремы ба-

зируется, например, на возможности с помощью полупроницаемых перегородок обратимо разделить смесь газов на ее составляющие:

$$S_{II} = \nu_1 \left( C_{V_1} \ln T + R \ln \frac{V_1 + V_2}{\nu_1} + S_{01} \right) + \nu_2 \left( C_{V_2} \ln T + R \ln \frac{V_1 + V_2}{\nu_2} + S_{02} \right).$$

Изменение энтропии равно

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0. \quad (4.33)$$

Из формулы (4.33) видно, что при изотермическом смешивании двух различных идеальных газов изменение энтропии системы  $\Delta S$  зависит только от объемов смешиваемых газов и не зависит от их свойств. Если взять равные объемы ( $V_1 = V_2 = V$ ) разных идеальных газов в равном количестве ( $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ ), получим рост энтропии на величину

$$\Delta S = 2\nu R \ln 2. \quad (4.34)$$

Рассмотрим теперь ту же систему, в обеих частях которой находится *один и тот же* газ. Если таким же образом убрать перегородку и «смешать» два объема одного и того же газа, то, очевидно, никакого термодинамического процесса не произойдет, и энтропия системы не изменится ( $\Delta S = 0$ ). Однако формула (4.34) говорит об обратном:  $\Delta S = 2\nu R \ln 2$  (ведь ответ от сорта газа не зависит). Такое противоречие называется *парадоксом Гиббса*.

Противоречие является формальным и не требует особого разрешения. Конечно, при таком «смешении» одинаковых газов надо полагать  $\Delta S = 0$ , поскольку в действительности *никакого смешения не происходит*. Основанием для такого заключения служит н е р а з л и ч и ю с т ь микрочастиц (атомов, молекул одного и того же газа).

## 4.17. Рост энтропии при тепловом контакте

Рассмотрим два тела  $A$  и  $B$ , нагретые до разных температур  $T_A$  и  $T_B$  ( $T_A > T_B$ ). Эти тела помещены в жесткую адиабатическую оболочку и приведены в тепловой контакт друг с другом. Покажем, что энтропия этой системы в итоге необратимого и неравновесного выравнивания температур увеличится. Тела  $A$  и  $B$  могут обмениваться внутренней энергией путем теплообмена и, вообще говоря, производить работу друг над другом. В силу равенства действия и противодействия  $\delta A_A = -\delta A_B$ , где  $\delta A_A$  — работа тела  $A$  над телом  $B$ , а  $\delta A_B$  — работа тела  $B$  над телом  $A$ . В жесткой адиабатической оболочке изменения внутренних энергий тел связаны соотношением  $dU_A = -dU_B$ , но тогда и  $\delta Q_A = -\delta Q_B$ . При этом  $\delta Q_A < 0$ , а  $\delta Q_B > 0$  (тело  $B$  поглощает тепло, а тело  $A$  отдает).

К каждому из тел применимо неравенство Клаузиуса (процесс выравнивания температур необратим):

$$\Delta S_A > \int \frac{\delta Q_A}{T_A}; \quad \Delta S_B > \int \frac{\delta Q_B}{T_B}.$$

Складывая эти неравенства, получим, что изменение энтропии системы равно

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B > \int \frac{\delta Q_A}{T_A} + \int \frac{\delta Q_B}{T_B} = \int \delta Q_B \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right). \quad (4.35)$$

Поскольку  $\delta Q_B > 0$  и  $T_A > T_B$ , то тогда  $\Delta S > 0$ , т. е. энтропия действительно растет.

Надо сказать, что при кратковременном тепловом контакте тел, обменивающихся только теплом (в этом случае  $\Delta T \ll T_A, T_B$ ), изменение энтропии подчиняется неравенству

$$\Delta S > \delta Q_B \frac{T_A - T_B}{T_A T_B} \approx \delta Q_B \frac{\Delta T}{T^2}. \quad (4.36)$$

Для вычисления  $\Delta S$  надо знать начальное и конечное состояния тел  $A$  и  $B$ .

## 4.18. Максимальная работа, производимая адиабатически изолированной системой над внешними телами

Рассмотрим теплоизолированную от внешней среды систему, состоящую из нескольких тел, не находящихся в тепловом равновесии; при этом объем системы остается постоянным (рис. 4.25).

Оставаясь теплоизолированной ( $Q = 0$ ), система может совершать механическую работу над внешними телами. Наша задача — определить, при каких условиях эта работа может достигать максимального значения. Понятно, что эта работа должна совершаться при переходе системы к состоянию термодинамического равновесия. Переход к равновесию системы может идти по-разному (различными термодинамическими процессами). При этом конечные значения внутренней энергии  $U$  и энтропии  $S$  будут различными, зависящими от пути.

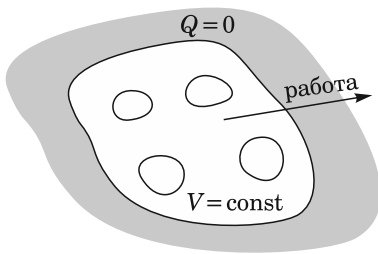


Рис. 4.25.

Полная работа  $A$ , которая может быть получена от неравновесной системы, будет зависеть от способа установления равновесия. Заметим, что неизменность объема системы ( $V = \text{const}$ ) установлена нами для того, чтобы не учитывать работу по расширению системы.

Пусть  $U_0$  — начальная внутренняя энергия этой неравновесной системы, а  $U(S)$  — конечная внутренняя энергия, зависящая от пути (от процессов, приводящих систему к равновесию). Так как  $Q = 0$ , то очевидно, что

$$A = U_0 - U(S).$$

Продифференцируем это равенство по энтропии:

$$\frac{\delta A}{\delta S} = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -T < 0.$$

Здесь использовано известное термодинамическое равенство  $dU = TdS - PdV$ , из которого следует  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ .

Мы получили, что  $\frac{\delta A}{\delta S} < 0$ . Это означает, что работа системы с ростом энтропии уменьшается. Но энтропия теплоизолированной системы убывать не может. Она или растет, или остается постоянной. Чем больше ее рост, тем меньше получаемая работа. Отсюда следует однозначный вывод:

$$A = A_{\max}, \quad \text{если} \quad S = \text{const},$$

а это возможно только тогда, когда работа совершается в обратимых процессах.

Возьмем для простоты систему, состоящую только из двух тел с разными начальными температурами:  $T_1$  и  $T_2 > T_1$ . Если бы мы просто привели два таких тела в тепловой контакт, то система пришла бы к равновесию без совершения работы ( $A = 0$ ), и энтропия системы при этом возросла (см. § 4.17).

Чтобы систему привести к равновесию, да еще с совершением работы при постоянстве энтропии, необходимо ввести в рассмотрение рабочее тело, совершающее круговой процесс между двумя телами, начальные температуры которых равны  $T_1$  и  $T_2$ . Эти тела надо рассматривать как тепловые резервуары с конечными теплоемкостями. Так как их теплоемкости конечны, то тепловая машина, работающая между двумя этими телами, должна многократно совершать круговые процессы, уменьшая всякий раз температуру  $T_2$  и увеличивая температуру  $T_1$ . В дальнейшем рабочее тело учитывать не надо, так как за один цикл оно возвращается к исходному состоянию.

Горячее тело (нагреватель) теряет количество теплоты  $\delta Q_H = T_H dS_H$  (рабочее тело это тепло получает). Здесь  $T_H$  — температура горячего тела в этом конкретном цикле,  $\delta Q_H < 0$ . Холодное тело в этом цикле принимает количество теплоты  $\delta Q_X = T_X dS_X > 0$  (рабочее тело это тепло ему же и отдает).

Энтропия системы этих двух тел неизменна:

$$dS_H + dS_X = 0, \quad \text{т. е.} \quad dS_X = -dS_H.$$

Максимальная работа цикла

$$\delta A_{\max} = |\delta Q_X + \delta Q_H| = |T_X dS_X + T_H dS_H| = (T_H - T_X) |dS_H|.$$

Если сюда подставить  $|\delta Q_H| = T_H |dS_H|$ , то

$$\delta A_{\max} = \frac{T_H - T_X}{T_H} |\delta Q_H|.$$

КПД этого процесса  $\eta = \frac{\delta A_{\max}}{|\delta Q_H|} = \frac{T_H - T_X}{T_H}$ , как видно, равно КПД цикла Карно, т. е. это — наибольший возможный КПД. Совершенная работа производилась обратимо, поэтому энтропия системы оставалась неизменной:  $S = \text{const}$ .

Заметим, что вопрос о максимальной работе будет рассмотрен еще и в другой постановке далее в § 4.22.

Приведем два примера, где используется полученный результат.

**Пример 1** (задача, предложенная К. М. Крымским). Теплоизолированный сосуд объемом 12 л разделен теплоизолированным по-

движным поршнем на две части. В каждой части находится по одному молю идеального трехатомного газа. В исходном состоянии объемы частей сосуда равны, а давления в них разные:  $P_1 = 4$  атм,  $P_2 = 9$  атм. Найти максимальную работу  $A_{\max}$ , которую можно получить от системы при переводе системы в равновесное состояние с применением некоторого внешнего устройства, использующего сосуд как единственный источник энергии.

**Решение.** Максимальная работа от теплоизолированной от внешней среды системы равна

$$A_{\max} = U_{\text{н}} - U_{\text{к}} = C_V \frac{P_1 V/2}{R} + C_V \frac{P_2 V/2}{R} - 2C_V \frac{P V/2}{R},$$

Здесь  $U_{\text{н}}$  и  $U_{\text{к}}$  — начальная и конечная внутренние энергии этой системы;  $P$  — конечное давление газа слева и справа от подвижного поршня. Учтено также, что после достижения равновесия поршень разделит объем пополам. Таким образом,

$$A_{\max} = \frac{C_V V}{2R} (P_1 + P_2 - 2P).$$

Максимальная работа достигается в обратимых процессах при неизменной энтропии системы:  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ . Из уравнения состояния для газа слева  $T_{\text{к}}/T_1 = P/P_1$ , поэтому изменение энтропии

$$\Delta S_1 = C_P \ln \frac{T_{\text{к}}}{T_1} - R \ln \frac{P}{P_1} = C_V \ln \frac{P}{P_1}.$$

Аналогично,  $\Delta S_2 = C_V \ln \frac{P}{P_2}$ . Отсюда  $C_V \ln \frac{P}{P_1} + C_V \ln \frac{P}{P_2} = 0$ , т. е.  $\ln \frac{P}{P_1 P_2} = 0$ ,  $P = \sqrt{P_1 P_2}$ .

Максимальная работа при этом равна

$$A_{\max} = \frac{C_V}{R} \frac{V}{2} (P_1 + P_2 - 2\sqrt{P_1 P_2}) = \frac{V}{2(\gamma-1)} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})^2 = 1800 \text{ Дж},$$

где  $\gamma = 4/3$  — показатель адиабаты для трехатомного газа.

**Пример 2.** В объеме  $V_1 = 3$  л находится  $\nu_1 = 0,5$  моль кислорода  $\text{O}_2$ . В объеме  $V_2 = 2$  л находится  $\nu_2 = 0,5$  моль азота  $\text{N}_2$  при температуре 300 К в обоих объемах. Найти максимальную работу, которая может быть произведена за счет адиабатически обратимого смешивания этих газов в объеме  $V_1 + V_2$ .

**Решение.** Максимальная работа в данном случае равна разности внутренних энергий газов до и после смешивания:

$$A_{\max} = -\Delta U = U_{\text{нач}} - U_{\text{кон}}.$$

Газы находятся при разных начальных давлениях, поэтому есть запас энергии. Кроме того, теплоемкости обоих газов одинаковы и равны  $C_V$ . Запишем энтропии системы в начале и в конце процесса смешивания:

$$S_I = (\nu_1 + \nu_2)C_V \ln T_1 + R \left( \nu_1 \ln \frac{V_1}{\nu_1} + \nu_2 \ln \frac{V_2}{\nu_2} \right) + S_0;$$

$$S_{II} = (\nu_1 + \nu_2)C_V \ln T_2 + R \left( \nu_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{\nu_1} + \nu_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{\nu_2} \right) + S_0.$$

Энтропия системы остается неизменной ( $S_I - S_{II} = 0$ ), откуда после простых преобразований получим

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{5/2} = \ln \frac{\sqrt{V_1 V_2}}{V_1 + V_2}; \quad T_2 = T_1 \left( \frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{1/5} = 225,5 \text{ К.}$$

Максимальная работа

$$A_{\max} = (\nu_1 + \nu_2)C_V(T_1 - T_2) = 1546 \text{ Дж.}$$

#### 4.19. Вычисление изменения энтропии в необратимых процессах

Пусть  $\nu$  молей идеального газа с температурой  $T_1$  необратимо расширяются с совершением адиабатической работы (например, расширяются на лопатках турбины, вращая при этом ротор и соединенный с ним электрический генератор). После этого отработавший газ оказывается в состоянии 2 с температурой  $T_2$ . Подсчет изменения энтропии  $\Delta S_{12}^H$  может быть совершен, если необратимый процесс 1–2 заменить каким-либо обратимым. Состояние 2, конечно же, адиабатически недостижимо. Имеется в виду адиабатически обратимый процесс Пуассона, в котором изменение энтропии было бы равно нулю ( $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ ). Однако можно провести адиабату 1–3 и изотерму 3–2, переводящие газ из состояния 1 в состояние 2 обратимо (рис. 4.26). Если, допустим, в процессе

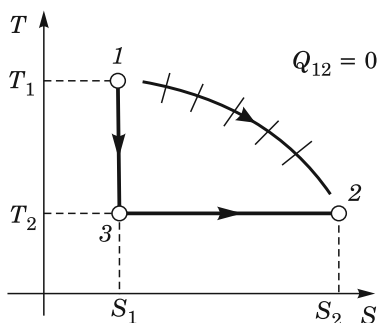


Рис. 4.26.



1-3-2 известна работа газа  $A_{132} = A$ , то можно легко подсчитать  $\Delta S = \Delta S_{1-3-2}$ .

На адиабате Пуассона 1-3

$$Q_{13} = 0 = \nu C_V (T_3 - T_1) + A_{13},$$

откуда

$$A_{13} = \nu C_V (T_1 - T_3) = \nu C_V (T_1 - T_2).$$

На изотерме 3-2

$$\Delta U = 0; \quad Q_{32} = A_{32} = A - A_{13} = A - \nu C_V (T_1 - T_2).$$

Таким образом, искомое изменение энтропии

$$\Delta S_{12}^H = \Delta S_{1-3-2} = \frac{Q_{32}}{T_2} = \frac{A}{T_2} - \nu C_V \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

**Пример 1.** Найти суммарное изменение энтропии  $\Delta S$  (воды и железа) при погружении  $m = 100$  г железа, нагретого до температуры  $t = 300^\circ\text{C}$ , в воду, взятую при температуре  $t_0 = 14^\circ\text{C}$ . Удельная теплоемкость железа  $c = 0,11$  кал/(г $\cdot^\circ\text{C}$ ).

**Решение.** Масса воды не задана. Поэтому, если предположить, что воды так много, что ее температура практически не изменилась, то тогда количество тепла, отданное железом, равно

$$Q_{\text{ж}} = mc(T_0 - T),$$

а количество тепла, поглощенное водой,

$$Q_{\text{в}} = -Q_{\text{ж}} = mc(T - T_0).$$

Найдем изменение энтропии железа

$$\Delta S_{\text{ж}} \geq \int \frac{\delta Q_{\text{ж}}}{T} = mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_0}{T}$$

и изменение энтропии воды

$$\Delta S_{\text{в}} \geq \frac{Q_{\text{в}}}{T_0} = mc \frac{T - T_0}{T_0},$$

тогда

$$\Delta S \geq mc \left( \ln \frac{T_0}{T} + \frac{T - T_0}{T_0} \right) = 3,3 \text{ кал}/^\circ\text{C}.$$

Если теперь предположить, что масса воды ограничена и равна, например,  $M = 10$  кг, то, используя уравнение теплового баланса, можно подсчитать конечную температуру системы:

$$mc(t - t_k) = Mc_B(t_k - t_0),$$

откуда

$$t_k = \frac{mct + Mc_B t_0}{mc + Mc_B} = 14,3^\circ\text{C}.$$

Эта температура мало отличается от  $t_0 = 14^\circ\text{C}$ . Также незначительно будет отличаться от вышеприведенного ответа и изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{ж}} \geq mc_{\text{ж}} \ln \frac{T_k}{T} = -7,59 \text{ кал}/^\circ\text{C};$$

$$\Delta S_{\text{в}} \geq mc_{\text{в}} \ln \frac{T_k}{T} = 10,79 \text{ кал}/^\circ\text{C};$$

и в итоге

$$\Delta S = \Delta S_{\text{ж}} + \Delta S_{\text{в}} \geq 3,2 \text{ кал}/^\circ\text{C}.$$

**Пример 2.** Вычислим изменение энтропии 1 моля воды, взятой в метастабильном состоянии, например, при  $t_1 = -10^\circ\text{C}$  (переохлажденная вода), при ее неравновесном превращении в лед с той же температурой:  $t_2 = t_1 = -10^\circ\text{C}$ . При этом будем полагать известными теплоемкости воды и льда ( $C_P^{\text{в}} = 75 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ ;  $C_P^{\text{л}} = 37,5 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ ), а также теплоту плавления льда  $q_{\text{пл}} \approx 6000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ .

**Решение.** Переохлажденная вода — весьма неустойчивое состояние воды, однако оно характеризуется вполне конкретными параметрами (состояние 1). Лед, взятый при той же температуре, находится в другом состоянии 2. Оба состояния имеют конкретные значения энтропии. Хотя переход 1–2 и неравновесный, но разность энтропий  $S_2 - S_1$  вполне конкретна. Для ее нахождения разумно взять три обратимых процесса, переводящих воду из состояния 1 в лед, находящийся в состоянии 2:

1) обратимый нагрев переохлажденной воды при постоянном давлении от  $t_1 = -10^\circ\text{C}$  до  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ;

2) обратимое замерзание воды при постоянном давлении и при  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ;

3) обратимое охлаждение льда от  $t_0 = 0^\circ\text{C}$  до  $t_2 = t_1 = -10^\circ\text{C}$  при том же постоянном давлении.

Запишем сразу суммарное изменение энтропии в этих трех процессах:

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= C_P^B \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} - \frac{q_{пл}}{T_0} + C_P^L \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = \\ &= (C_P^B - C_P^L) \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{q_{пл}}{T_0} = -20,6 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}. \end{aligned}$$

Обращает на себя внимание знак ответа: энтропия уменьшилась ( $\Delta S < 0$ ). Но удивительного тут ничего нет. Отрицательный знак  $\Delta S$  говорит лишь о том, что кроме необратимого процесса ледообразования из переохлажденной воды (когда  $S$  возрастает) есть процесс охлаждения льда до  $-10^\circ\text{C}$  (когда  $S$  убывает).

На самом деле предоставленная самой себе переохлажденная вода неравновесно и необратимо переходит в стабильное двухфазное состояние вода–лед с температурой  $0^\circ\text{C}$  (при нормальном давлении). Определим количество образовавшегося льда из 1 моля переохлажденной воды из уравнения теплового баланса. Пусть  $x$  — доля льда в двухфазной системе вода–лед (в общем количестве  $\nu = 1$  моль):

$$C_P^L(T_0 - T_1) = xq_{пл},$$

откуда  $x = \frac{C_P^{(L)} \Delta T}{q_{пл}}$ . Тогда изменение энтропии уже в таком процессе окажется равным

$$\Delta S = C_P^B \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} - \frac{xq_{пл}}{T_0} = C_P^B \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{C_P^L \Delta T}{T_0} = 0,23 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.$$

Вот здесь, как и положено в необратимом процессе,  $\Delta S > 0$ .

## 4.20. Формулировки второго начало термодинамики

Сейчас уместно подвести некоторый итог изложенному об энтропии. Но прежде вспомним формулировку I начала термодинамики: у всякой равновесной системы существует однозначная функция ее состояния, называемая внутренней энергией системы  $U(T, V)$ , которая изменяется только под влиянием внешних воздействий. И еще: вечный двигатель первого рода невозможен.

Говоря о втором начале термодинамики, напомним его формулировку в форме Клаузиуса–Кельвина: *невозможен круговой про-*

цесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения какого-либо тела (теплового резервуара). Другими словами, невозможна тепловая машина Томсона (вечный двигатель второго рода).

Обобщая вышесказанное, можно эквивалентно сформулировать второе начало термодинамики подобно первому еще и так: *у всякой равновесной системы существует функция состояния — энтропия  $S(T, V)$ , которая не убывает при любых процессах в изолированных и адиабатически изолированных системах.* И еще: *вечный двигатель второго рода Томсона—Планка невозможен.*

## 4.21. Термодинамический потенциалы

Все равновесные внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров и температуры. Это утверждение является постулатом термодинамики. В простой термодинамической системе, где внутренним параметром является давление  $P$ , а внешним — объем  $V$ , давление  $P = P(T, V)$ . То же можно сказать и о внутренней энергии  $U = U(T, V)$  и энтропии  $S = S(T, V)$ . В силу уравнения состояния  $f(P, V, T) = 0$  можно установить и такие зависимости, как  $U(T, P)$ ,  $S(T, P)$ ,  $U(S, V)$  и другие. То есть все эти величины — функции двух переменных.

Вообще говоря, полный дифференциал функции двух переменных  $f(x, y)$ , как известно, равен

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy.$$

Точно так же можно записать полные дифференциалы и для функций состояния в термодинамике:  $dU$  и  $dS$ . Например, из (4.30) следует, что

$$dU = T dS - P dV.$$

При этом очевидно, что  $U = U(S, V)$ , а частные производные  $\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$  и  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$  являются просто параметрами системы, соответственно  $T$  и  $-P$ . Такая зависимость называется *канонической*. Если же рассматривать внутреннюю энергию как  $U(T, V)$  или  $U(T, P)$ , то в этих случаях полный дифференциал будет выглядеть гораздо сложнее.

Для решения многочисленных задач, возникающих в термодинамике, искусственно вводятся дополнительные (кроме внутрен-

ней энергией  $U$ ) функции состояния, имеющие размерность энергии. Их общее название — термодинамические потенциалы. Кроме внутренней энергии сюда относят уже знакомую энтальпию  $I$ , а также свободную энергию  $\Psi$  и термодинамический потенциал Гиббса  $\Phi$ . При этом энтропия  $S$ , не имеющая размерность энергии, относится к категории параметров системы.

Итак, термодинамическими потенциалами называются такие однозначные функции состояния, частные производные которых определяют все другие характеризующие систему величины и убыль которых при соответствующих условиях равна работе системы.

Выделим четыре параметра. Три из них — измеряемые (это  $P$ ,  $V$  и  $T$ ); четвертый параметр (энтропия  $S$ ) — величина неизмеряемая.

1. *Внутренняя энергия*  $U(V, S)$ :

$$dU(V, S) = T dS - P dV.$$

Такая зависимость (в данном случае от параметров  $V$  и  $S$ ) как уже указывалось, является канонической.

Коэффициентами при приращениях этих параметров служат два других параметра. В данном случае, очевидно, что

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (4.37)$$

Изменение внутренней энергии равно адиабатической работе над системой или теплоте, полученной системой в изохорическом процессе.

2. *Энтальпия*  $I(P, S) = U + PV$ . В силу (4.30) получим

$$dI = d(U + PV) = T dS + V dP. \quad (4.38)$$

Зависимость энтальпии от  $S$  и  $P$  также является канонической;

$$T = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_P; \quad V = \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_S. \quad (4.39)$$

Изменение энтальпии равно теплоте, полученной системой в изобарическом процессе.

Кроме того, энтальпию можно рассматривать как энергию так называемой *расширенной системы*:  $E = U + PV$ . Под расширенной системой понимают вертикальный цилиндр с массивным поршнем, имеющим потенциальную энергию  $P\sigma h = PV$ , где  $\sigma$  —

сечение поршня, а  $h$  — высота заполненной газом части цилиндра. Поскольку  $E = I$ , то  $dE = TdS + VdP$ . При адиабатических процессах убыль энергии системы равна  $-(dE)_S = -VdP$ . С другой стороны, эта убыль энергии есть работа такой системы. Таким образом, работа расширенной системы

$$\delta A_{\text{расш}} = -VdP = -(dI)_S.$$

3. *Свободная энергия*  $\Psi(T, V) \equiv F(T, V) = U - TS$ .

В силу (4.30) приращение свободной энергии

$$d\Psi(T, V) = d(U - TS) = -SdT - PdV. \quad (4.40)$$

Зависимость свободной энергии от  $T$  и  $V$  — каноническая:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V = -S; \quad V = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (4.41)$$

Изменение свободной энергии при постоянной температуре равно изотермической работе над системой.

4. *Термодинамический потенциал Гиббса*  $\Phi(T, P) = U + PV - TS$ .

В силу (4.30) приращение этого потенциала

$$d\Phi(T, P) = d(U + PV - TS) = -SdT + VdP. \quad (4.42)$$

Зависимость термодинамического потенциала от  $T$  и  $P$  — каноническая:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (4.43)$$

Весь этот математический аппарат вокруг термодинамических потенциалов был развит для того, чтобы выявить канонические зависимости. Для всех четырех потенциалов:  $U$ ,  $I$ ,  $\Psi$  и  $\Phi$  они обнаружены. Коэффициентами при  $dT$ ,  $dV$ ,  $dP$  и  $dS$  являются все те же  $T$ ,  $V$ ,  $P$  и  $S$ . Но если  $T$ ,  $V$  и  $P$  — параметры измеряемые, то энтропия — нет! Таким образом, возникает возможность неизмеряемые величины свести к измеряемым. Сделать это достаточно легко, рассматривая вторые производные потенциалов.

Используя тот факт, что вторые смешанные частные производные этих функций состояния не зависят от порядка дифференцирования, можно найти важные термодинамические тождества. Например, из отношений (4.41) следует

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

т. е. получаем важное тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (4.44)$$

Заметим еще раз, что энтропия — величина неизмеряемая, тогда как  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  легко измерить.

Из соотношений (4.42), (4.43) с помощью взятия вторых смешанных производных легко получить

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

т. е.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.45)$$

Согласно определению понятия «термодинамический потенциал», данному выше, убыль термодинамического потенциала Гиббса  $\Phi$  при определенных условиях должна быть равна некоторой работе. В самом деле, если рассматривать расширенную систему — вертикальный цилиндр с массивным поршнем (см. выше п. 2), то для нее элементарная работа

$$\delta A_{\text{расш}} = -V dP.$$

А из того, что согласно (4.42)  $d\Phi = -S dT + V dP$ , сразу следует, что в изотермическом процессе убыль термодинамического потенциала  $-(d\Phi)_T = -V dP$ , а эта величина как раз и есть элементарная работа расширенной системы, т. е.

$$-(d\Phi)_T = \delta A_{\text{расш}}.$$

Покажем, как получить еще ряд практически важных соотношений (кроме (3.3)) для разности теплоемкостей  $C_P - C_V$ . Запишем общее выражение для дифференциалов энтропии  $dS(T, V)$  и  $dS(T, P)$ :

$$dS(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \quad (4.46)$$

Здесь использовано тождество (4.44), а также производная  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ , которая следует из соотношения  $\delta Q_V = C_V dT = T dS_V$ .

Совершенно аналогично получим

$$dS(T, P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (4.47)$$

Выражение (4.46) разделим на  $dT$ . Если теперь сделать постоянным давление системы, то можно получить частную производную

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

Отсюда и следует искомая формула

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (4.48)$$

Используя тождества (4.44) и (4.45), получаем

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (4.49)$$

Если теперь вспомнить формулу (3.3)

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

то, сравнивая ее (4.48), получим еще одно тождество:

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (4.50)$$

Используя соотношение (2.10) для частных производных функций двух переменных, получим

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2. \quad (4.51)$$

Следует запомнить наиболее часто употребляемые соотношения (4.44), (4.45) и (4.50). Многие другие соотношения довольно легко получить, используя приведенную выше технику.

## 4.22. Максимальная работа при контакте тела с термостатом. Максимальная полезная работа

В § 4.18 мы уже рассматривали задачу о максимальной работе, совершаемой теплоизолированной системой над внешними объектами, не входящими в систему.



Теперь рассмотрим другую постановку задачи. Пусть наша подсистема теперь уже находится в тепловом контакте с внешней средой, имеющей неизменную температуру  $T_0$  и давление  $P_0$ , т.е. с термостатом. Температура  $T$  и давление  $P$  подсистемы, вообще говоря, отличаются от  $T_0$  и  $P_0$ . Подсистема может совершать работу над некоторым объектом, который теплоизолирован как от среды, так и от подсистемы.

Среда вместе с подсистемой и внешним объектом работы образует замкнутую систему.

Пусть подсистема совершает работу над средой и объектом работы, переходя из состояния 1 в состояние 2. По первому началу термодинамики

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

Поскольку теплообмен происходит только со средой, то согласно неравенству Клаузиуса изменение энтропии подсистемы

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Big|_{T_0} = \frac{Q}{T_0} = \frac{U_2 - U_1 + A_{12}}{T_0}.$$

Отсюда работа  $A_{12}$  подсистемы

$$\begin{aligned} A_{12} &\leq U_1 - U_2 + T_0 S_2 - T_0 S_1 = \\ &= (U_1 - T_0 S_1) - (U_2 - T_0 S_2). \end{aligned} \quad (4.52)$$

Если процесс совершения работы — квазистатический и обратимый, то температура подсистемы всегда равна температуре среды  $T_0$ , и неравенство Клаузиуса становится равенством. При этом работа  $A_{12}$  — максимальная. Тогда из (4.52)

$$A_{12} = A_{\max} = \Psi_1 - \Psi_2, \quad (4.53)$$

т.е. максимальная работа в изотермическом процессе равна убыли свободной энергии подсистемы.

Наряду с максимальной работой выделяют так называемую *полезную работу*. С самого начала мы выделили внешнюю среду и объект работы, который теплоизолирован как от среды, так и от подсистемы. Так вот, полезную работу совершает подсистема над объектом работы, т.е.

$$A_{12} = A_{\text{полезн}} + A_{\text{сред.}}$$

Работу над средой вычислить легко, так как температура  $T_0$  и давление  $P_0$  среды не меняются. Поэтому

$$A_{\text{сред}} = P_0(V_2 - V_1),$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы подсистемы в начале и в конце процесса.

$$\begin{aligned} A_{\text{полез}} = A_{12} - A_{\text{сред}} &\leq (U_1 - T_0 S_1) - (U_2 - T_0 S_2) - P_0(V_2 - V_1) = \\ &= (U_1 + P_0 V_1 - T_0 S_1) - (U_2 + P_0 V_2 - T_0 S_2). \end{aligned}$$

Если процесс совершения работы — квазистатический, то у подсистемы  $T = T_0$ ,  $P = P_0$ , и тогда выражение в скобках — это термодинамический потенциал Гиббса подсистемы в состояниях 1 и 2, и неравенство переходит в равенство:

$$A_{\text{полез}}^{\text{max}} = \Phi_1 - \Phi_2. \quad (4.54)$$

Таким образом, в обратимом процессе полезная работа максимальна и равна убыли термодинамического потенциала Гиббса.

### 4.23. Условия термодинамического равновесия и устойчивости при контакте тела с термостатом

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом по образцу теории устойчивости Лагранжа в механике, конкретно в статике, где Лагранжем был разработан метод виртуальных перемещений. Не вдаваясь в терминологию Лагранжа–Гиббса, мы все же качественно приведем рассуждения Гиббса.

В § 4.15 уже было показано, что условием устойчивого равновесия адиабатически изолированной системы является максимальность ее энтропии.

Рассмотрим теперь систему, находящуюся в термостате под постоянным внешним давлением ( $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ ). Термодинамический потенциал Гиббса системы  $\Phi = U - TS + PV$ , откуда

$$d\Phi = dU - T dS - S dT + V dP + P dV. \quad (4.55)$$

Воспользуемся основным неравенством термодинамики

$$T dS > dU + P dV. \quad (4.56)$$

Из (4.56) и (4.55) путем простых преобразований получаем неравенство, приведенное к переменным  $T$  и  $P$ :

$$d\Phi < -S dT + V dP.$$

Поскольку наша система находится в термостате с постоянными температурой и давлением, то, очевидно,

$$d\Phi < 0.$$

Таким образом, в такой системе при необратимых процессах термодинамический потенциал убывает и имеет минимум в состоянии равновесия, т. е. в состоянии равновесия первая вариация термодинамического потенциала Гиббса  $\delta\Phi = 0$ , а вторая вариация  $\delta^2\Phi > 0$  (положительна).

Состояние системы в термостате с постоянными  $T$  и  $P$ , а также с экстенсивными параметрами  $V$  и  $S$  является устойчивым, если при небольшом спонтанном изменении  $V$  и  $S$  ее термодинамический потенциал возрастет, т. е.  $d\Phi = \Phi' - \Phi > 0$ . Подробнее:

$$U' - TS' + PV' - U + TS - PV = U' - U - T(S' - S) + P(V' - V) > 0.$$

Здесь начальное состояние равновесно при параметрах системы  $U, T, S, P, V$ . Новое состояние неравновесно — его внутренняя энергия  $U'$ , объем  $V'$ , энтропия  $S'$ .

Пусть теперь термостат и наша система имеют постоянными и другие параметры:  $P'$  и  $T'$ , и система устойчива, если ее объем равен  $V'$ , внутренняя энергия  $U'$  и энтропия  $S'$ . Состояние системы в этом случае устойчиво, если

$$U - U' - T'(S - S') + P'(V - V') > 0.$$

Складывая оба неравенства и обозначая  $\Delta T = T' - T$ ;  $\Delta S = S' - S$ ;  $\Delta P = P' - P$ ,  $\Delta V = V' - V$ , получим

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0. \quad (4.57)$$

Это соотношение можно красиво записать в виде детерминанта так называемой *матрицы устойчивости*

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta P \\ \Delta V & \Delta S \end{vmatrix} > 0. \quad (4.58)$$

С помощью неравенства (4.57) можно получить совершенно конкретные условия устойчивости для нашей системы. Разделим неравенство (4.57) сначала на  $(\Delta V)^2$  при постоянном значении температуры, а затем на  $(\Delta S)^2$  при постоянном давлении. Тогда для справедливости сложного неравенства (4.57) необходимо выполнение следующих двух простых неравенств:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta V}\right)_T < 0; \quad \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_P > 0.$$

Это означает, что для устойчивости системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия в термостате при постоянстве  $T$  и  $P$  при любых небольших изменениях объема  $V$  и энтропии  $S$  должны выполняться неравенства

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} > 0. \quad (4.59)$$

Если же неравенство (4.57) разделить сначала на  $(\Delta V)^2$  при постоянном  $S$ , а потом на  $(\Delta S)^2$  при постоянстве объема  $V$ , то получим еще два простых неравенства:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_V > 0; \quad \left(\frac{\Delta P}{\Delta V}\right)_S < 0.$$

Отсюда получаем также еще и такие условия устойчивости системы:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0. \quad (4.60)$$

Первое, что мы видим, — в состоянии устойчивого равновесия  $C_P > 0$  и  $C_V > 0$ . Кроме того, неравенство  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$  качественно совершенно очевидно для однородной системы. Заметим, что при его выполнении изотермическая сжимаемость

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

Это тоже одно из условий устойчивости равновесия в нашей системе. Но из того, что  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0$ , сразу следует, что и адиабатическая сжимаемость

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

Кроме того, вспомнив (см. (4.51)), что

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

в силу того, что  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ , получим, что  $C_P > C_V$ . А поскольку  $C_V > 0$ , то показатель адиабаты  $\gamma = C_P/C_V > 1$ .

Смысл условий устойчивости можно качественно объяснить так. Представим себе невозможное (или крайне маловероятное), что  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ . Предположим на мгновение, что объем нашей системы возрос, т. е.  $\Delta V > 0$ . Но тогда и  $\Delta P > 0$ , т. е. давление уве-

личится, и этот процесс остановиться не может, давление будет расти. Те же соображения можно привести и при уменьшении объема (в этом случае согласно нашему допущению давление начнет падать). Таким образом, среда с таким свойством механически неустойчива.

Такие же рассуждения можно провести и с другими условиями устойчивости.

#### 4.24. Что происходит с энтропией при температуре $T \rightarrow 0$ ? Третье начало термодинамики

В 1906 г. Э. Нернст в результате серии экспериментальных исследований поведения различных веществ при низких температурах, проведенных в том числе и им самим, сформулировал утверждение, называемое *третьим началом термодинамики*:\*)

*Энтропия всякой равновесной системы по мере приближения температуры к абсолютному нулю в изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе при  $T \rightarrow 0$  принимает для всех систем одну и ту же постоянную величину, которую можно считать равной нулю.*

Математически это утверждение можно записать так:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0, \quad (4.61)$$

где  $X$  — любой термодинамический параметр (давление  $P$ , объем  $V$ , ...)

Совершенно очевидно, что постоянство энтропии ( $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ ) означает, что изотермический процесс  $T = 0$  К является одновременно и изоэнтропным, а значит, и адиабатическим. Таким образом, по третьему началу термодинамики нулевая изотерма совпадает и с нулевой изоэнтропой (адиабатой). Отсюда следует, что на  $TS$ -диаграмме при  $T = 0$  К энтропийная ось становится точкой. Поэтому эту ось, вообще говоря, следовало бы проводить при  $T > 0$  К.

Надо сказать, что существует ряд веществ, для которых условие (4.61) не выполняется. Это глицерин, СО, ряд сплавов. Связано это с тем, что замораживание застывает их в метастабильных, неупорядоченных, неравновесных состояниях, т. е. это стек-

---

\*) Это утверждение часто называют «теорема Нернста».

лоподобные вещества. Однако, как показали измерения, после их выдержки в течение длительного времени (от нескольких дней до нескольких лет) эти вещества переходят в равновесные состояния, и условие (4.61) все же начинает выполняться.

Третье начало термодинамики позволяет определить аддитивные постоянные в выражениях для энтропии, которые невозможно определить каким-либо другим термодинамическим способом.

Из третьего начала вытекают очень важные следствия. Прежде всего, появляется возможность разрешить вопрос, которым занимались в начале XX века Дебай, Эйнштейн, Борн и другие физики: о поведении теплоемкостей твердых тел при низких температурах. Из очевидных соотношений

$$\delta Q_V = T(dS)_V = C_V dT \quad \text{и} \quad \delta Q_P = T(dS)_P = C_P dT \quad (4.62)$$

следует, что

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT \quad \text{и} \quad S(T, P) = \int_0^T \frac{C_P(T)}{T} dT. \quad (4.63)$$

Поскольку энтропия при  $T \rightarrow 0$  стремится к конечному пределу (нулю), то интегралы (4.63) должны быть сходящимися. Если же взять идеальный газ, то для него как  $C_V$ , так и  $C_P$  — постоянные величины. Это означает, что при  $T \rightarrow 0$  интегралы (4.63) расходятся. Значит, идеальный газ при  $T \rightarrow 0$  не существует. Впрочем, это видно из выражений (4.17) и (4.18), где для одного моля

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \quad \text{и} \quad S(T, P) = C_P \ln T - R \ln P + S'_0.$$

Здесь  $S$  при  $T \rightarrow 0$  стремится к  $-\infty$ , а вовсе не к постоянной величине, как того требует третье начало термодинамики. Такое поведение идеального газа некоторые авторы называют *вырождением* идеального газа.\*)

В реальности никакого вырождения нет. Просто вещества при  $T \rightarrow 0$  конденсируются, что обусловлено взаимодействием атомов и молекул. При этом проявляется квантовая природа строения вещества, вопросами которой занимается квантовая макрофизика. Как показал опыт, интегралы (4.63) действительно не расходятся, поскольку  $C_V(T)$  и  $C_P(T)$  для кристаллических решеток зависят

---

\*) И. П. Базаров. Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1991.

от температуры как  $T^3$  (см. также формулу (4.25)):

$$C_P(T) \approx C_V(T) = \alpha(V)T^3, \quad (4.64)$$

где  $\alpha(V)$  — коэффициент, зависящий от объема  $V$  кристалла или числа атомов  $N$ , включенных в его кристаллическую решетку. Что касается отличия  $C_P$  от  $C_V$  при  $T \rightarrow 0$ , то термодинамика и здесь дает ответ:  $(C_P - C_V) \rightarrow 0$  как  $T^7$  для кристаллических решеток, что можно доказать, используя термодинамические выражения для этой разности. В самом деле, при низких температурах в соответствии с (4.49)

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \propto T^7.$$

Важным следствием третьего начала термодинамики является *недостижимость абсолютного нуля температур*. В качестве доказательства приведем следующие соображения.

Изобразим на  $ST$ -диаграмме две изохоры с объемами  $V_1$  и  $V_2$  ( $V_2 > V_1$ ) (см. рис. 4.27).

При  $T = 0$  согласно третьему началу термодинамики энтропия стремится к своему конечному значению  $S_0$  (в частности,  $S_0$  может быть и нулем). Изохора — это монотонно возрастающая кривая, поскольку  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} > 0$  (см. (4.64)). Пусть  $V_2$  — максимальный объем системы, а  $V_1$  — минимальный. Рассмотрим изоэнтропу 1–2 — адиабатически обратимый процесс расширения. Поскольку  $\delta Q = 0$ , то в этом процессе  $\delta A = -dU$ , т.е. охлаждение происходит за счет совершения системой работы. Изотермическим сжатием можно перевести систему из состояния 2 в состояние 1' с объемом  $V_1$ . Далее, по существу, следует продолжить охлаждение системы, повторив изоэнтропный процесс охлаждения системы: 1'–2'. И так далее: 1''–2''. Этот процесс не имеет своего завершения, поскольку изохора  $V_2$  всегда выше изохоры  $V_1$ . Очевидно, что прямая, параллельная оси абсцисс и проходящая через точку  $(T = 0, S = S_0)$ , пересекает изохору с объемом  $V_1$  только один раз, и в этой точке. Это и доказывает утверждение о недостижимости абсолютного нуля температур.

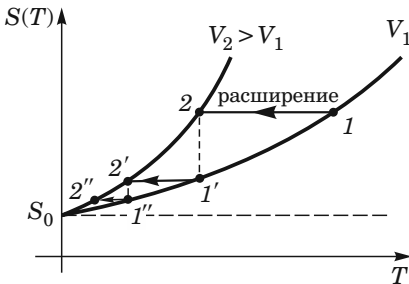


Рис. 4.27.

---

**НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ****5.1. Термические коэффициенты**

До сих пор единственной моделью вещества для нас являлся идеальный газ, уравнение состояния которого хорошо известно. И то, как работают начала (постулаты) термодинамики и разработанный на их основе математический аппарат, мы проверяли всякий раз именно на этой модели. Однако газ реален, есть еще жидкости, твердые тела, и найти для них уравнения, описывающие систему в состоянии равновесия, весьма затруднительно.

Именно потому, что для многих реальных систем отсутствуют уравнения состояния, в термодинамике используется их своеобразная замена — термические коэффициенты, которые позволяют находить тепловые эффекты в процессах как с неидеальными газами, так и с жидкими и твердыми телами.

Термические коэффициенты определяются при нормальных условиях, т. е. при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм ( $V_0$  — соответствующий объем), следующими соотношениями:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — коэффициент объемного расширения;} \quad (5.1)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ — изотермическая сжимаемость;} \quad (5.2)$$

$$\gamma = \frac{1}{P_0} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ — термический коэффициент давления.} \quad (5.3)$$

Заметим, что термические коэффициенты положительны по знаку. Именно поэтому в (5.2) мы обнаруживаем минус перед частной производной. Однако существуют такие состояния вещества, когда, например, коэффициент объемного расширения  $\alpha$  отрицателен. Так, обычная вода при температуре от  $0^\circ\text{C}$  до  $4^\circ\text{C}$  называется аномальной не только потому, что в этом диапазоне температур она становится более плотной, но и потому, что  $\alpha < 0$ .



Кроме изотермической сжимаемости, иногда используется величина, ей обратная:

$$K = -V_0 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (5.4)$$

называемая изотермическим модулем всестороннего сжатия.

Используя уравнение состояния идеального газа  $PV = \nu RT$ , определим все термические коэффициенты для идеального газа:

$$\alpha = \frac{1}{T_0}; \quad \beta_T = \frac{1}{P_0}; \quad \gamma = \frac{1}{T_0}; \quad K = P_0. \quad (5.5)$$

Напомним, что коэффициент объемного расширения упоминался при определении температуры по идеально-газовой шкале Кельвина в соотношении (2.4). Там эта величина использовалась для идеального газа при нормальных условиях, т. е. при  $t = 0^\circ\text{C}$ . Для идеального газа она постоянна и равна  $\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}$ .

Подобно трем термическим коэффициентам (5.1)–(5.3) употребляются также три *термодинамических коэффициента*:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P; \quad \beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ и } \gamma = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

а также *адиабатическая сжимаемость*, определяемая подобно изотермической:

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

Определим связь между термическими коэффициентами:

$$\frac{\alpha}{\beta_T} = -\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \gamma P, \quad (5.6)$$

где использовано известное соотношение (2.10) между частными производными функции двух переменных. Формула (5.6) часто используется при решении различных задач.

## 5.2. Уравнение состояния упругого стержня

Наглядным примером использования аппарата термодинамики является обычный упругий стержень, растяжение и сжатие которого происходит в области упругих деформаций. Состояние равновесия стержня характеризуется тремя параметрами: растягивающим

усилием  $F$ , температурой  $T$  и длиной  $L$ . Поэтому длина стержня  $L = L(T, F)$ , а усилие  $F = F(T, L)$ .

Пусть  $F = 0$ . Тогда стержень может свободно удлиняться (или сокращаться в длине) при нагревании (охлаждении). Запишем известное соотношение для длины стержня в зависимости от температуры:

$$L = L(T, 0) = L_0(1 + \alpha(T - T_0)). \quad (5.7)$$

Здесь  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения, зависящий от материала стержня, аналог коэффициента объемного расширения (5.1);  $L_0$  и  $T_0$  — начальные длина и температура.

Еще одна закономерность известна нам из механики — это закон Гука, который дан при постоянной температуре;  $E$  — модуль Юнга материала стержня:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L(T, F) - L(T, 0)}{L(T, 0)} = \frac{F}{ES}. \quad (5.8)$$

Подставив в (5.8) соотношение (5.7), получим

$$F = ES \left[ \frac{L}{L_0(1 + \alpha(T - T_0))} - 1 \right] \approx ES \left[ \frac{L}{L_0} (1 - \alpha(T - T_0)) - 1 \right]. \quad (5.9)$$

Уравнение (5.9) и есть уравнение состояния стержня. Его можно переписать еще и в виде  $L = L(T, F)$ :

$$L = L_0 \left( \frac{F}{ES} + 1 \right) [1 + \alpha(T - T_0)]. \quad (5.10)$$

При выводе уравнений состояния (5.9) и (5.10) использовалась малость тепловой деформации:  $\alpha(T - T_0) \ll 1$ .

Стержень называют идеальным, если его характеристики  $\alpha$  и  $E$  можно считать постоянными.

### 5.3. Адиабатическое растяжение упругого стержня

Будем считать известными характеристики стержня:  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения; плотность  $\rho$ ; удельную теплоемкость материала стержня  $c$ . Пусть стержень имеет начальную длину  $L$  при температуре  $T$  в недеформированном состоянии. Площадь поперечного сечения стержня  $\sigma$  будем считать неизменной в силу малости возникающих деформаций под воздействием силы  $F$ . Как изменится температура стержня, если считать стержень адиабатически изолированным?

Все термодинамические соотношения, полученные нами ранее в гл. 4, написаны для систем, находящихся под давлением  $P$ . В данном случае изначально стержень находится в свободном состоянии. Более того, он подвергается растяжению постоянной силой  $F$ . Поэтому в формулах термодинамики сделаем замену:

$$P = -\frac{F}{\sigma} \quad \text{и} \quad dP_S = -\frac{dF_S}{\sigma}. \quad (5.11)$$

Вспомним дифференциал энтропии как функции  $T$  и  $P$  для систем в самом общем виде (4.47):

$$dS(T, P) = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

В обратимом адиабатическом процессе  $dS = 0$ , тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (5.12)$$

Из определения коэффициента объемного расширения (5.1)  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  следует, что  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V = \alpha \sigma L$ . Кроме того, в (5.12) теплоемкость  $C_P$  — это теплоемкость всего стержня, равная  $C_P = \sigma L \rho$ . Подставляя все это в (5.12), получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{\sigma L \rho} = \frac{T \alpha}{c \rho}. \quad (5.13)$$

В формуле (5.13) слева присутствует давление  $P$ . Применим к формуле (5.13) соотношение (5.11):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_S = \frac{T \alpha}{c \rho}.$$

Далее, полагая изменение температуры  $\Delta T_S \ll T$ , окончательно можно записать

$$\Delta T_S = -\frac{\alpha T F}{\sigma \rho c} < 0. \quad (5.14)$$

Таким образом, мы видим, что стержень охлаждается при его упругом адиабатическом растяжении под воздействием силы  $F$ .

Заметим также, что в выкладках для теплоемкости «исчез» индекс  $P$  — постоянного давления. Для твердых тел  $C_P \approx C_V = C$ . Как не раз отмечалось, разность теплоемкостей  $C_P - C_V$  всегда мала и вообще при  $T \rightarrow 0$  стремится к нулю как  $T^7$ .

## 5.4. Растяжение резины

Еще один интересный пример применения термодинамики — это растяжение резинового стержня (резинового жгута). При растяжении резины область ее упругих деформаций простирается вплоть до относительного удлинения на 10%. Поэтому резина охлаждается ( $\Delta T_S < 0$ ) при растяжении до  $\Delta L/L_0 \simeq 0,1$ , как и положено упругому стержню.

При дальнейшем растяжении  $\Delta T_S > 0$ , т. е. температура растет. В отличие от обычных твердых тел, резина — это полимер, состоящий из макромолекул. Эти макромолекулы представляют собой длинные гибкие цепочки, которые могут иметь форму как изогнутых линий, так и свернутых клубков. При растяжении клубки вытягиваются в жгуты примерно параллельно друг другу. В обычном состоянии макромолекулы колеблются практически независимо друг относительно друга, поэтому недеформированная резина изотропна. На каждую макромолекулу приходится энергия, соответствующая ее числу степеней свободы. При растяжении макромолекулы выстраиваются в цепочки в виде жгутов, и часть степеней свободы этих молекул «замораживается», так что теплоемкость резины падает.

Внутренняя энергия резины при деформации не меняется, о чем свидетельствует соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0. \quad (5.15)$$

Здесь уместно вспомнить закон Джоуля для идеального газа  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ . В этом, как ни странно, заключается некоторое сходство резины и идеального газа.

Рассмотрим термодинамическое тождество (4.50), которое в случае резины дает равенство

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

Если в этом равенстве заменить  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  на  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  в соответствии с тождеством (4.44), то получим, что для резины

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

Как это делалось выше (см. (5.11)), от давления перейдем к растягивающему усилию  $F$ , а объем при этом запишем как  $V = \sigma L$ , где  $\sigma$  — сечение жгута. Отсюда получим важное соотношение:

$$F = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T. \quad (5.16)$$

Из него видно, что при растяжении резины, когда  $F > 0$ , энтропия должна уменьшиться, а вместе с ней уменьшается и теплоемкость резины. Поэтому в случае адиабатической изоляции совершаемая при деформации механическая работа приводит к *увеличению температуры*, так как внутренняя энергия измениться не может (5.15).

Уменьшение энтропии можно объяснить также, исходя из статистического смысла энтропии как меры беспорядка. При растяжении клубки молекул вытягиваются в жгуты, направленные вдоль оси стержня (полосы). Тем самым увеличивается порядок, т. е. энтропия уменьшается.

На лекциях часто показывают интересный и на первый взгляд неожиданный по результатам опыт. Если вдоль растянутой резиновой полосы разместить нагреватель, то при включении нагрева резина начинает не растягиваться, а наоборот, сжиматься. Объясняется это соотношением

$$\delta Q = dU - F dL = -F dL > 0,$$

в котором, для того чтобы выполнялось  $\delta Q > 0$ , нужно, чтобы  $dL < 0$ .

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РАВНОВЕСИЯ

### 6.1. Фазы вещества

Нам давно известны такие термины, как испарение, конденсация, кристаллизация, плавление, возгонка... Все это — процессы, именуемые в физике фазовыми переходами (или превращениями). Состояния вещества, между которыми происходит фазовый переход, называются фазами.

Дадим более общее определение: *фаза — это гомогенная часть гетерогенной системы*, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком меняются какие-либо параметры. При этом фаза может быть извлечена из системы механическим путем.

В качестве очевидного примера можно привести обычную воду. У воды возможно одновременное существование сразу трех фаз, трех агрегатных состояний: жидкая вода, лед и пар. Правда, такое состояние уникально, оно возможно при строго определенных давлении и температуре системы. Это так называемая *тройная точка*, о которой мы уже несколько раз упоминали в начале книги.

Конечно, понятие «фаза» — более широкое, чем в приведенном примере. К примеру, целый ряд веществ в пределах одного и того же агрегатного состояния может существовать в различных *кристаллических модификациях*. Это явление носит название *полиморфизм*. Примеров очень много: графит и алмаз (углерод); сера (могут быть ромбические и моноклинные кристаллы); кремнезем (кварц, тридимит, кристобалит); железо и т. д.

При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут неограниченно долго находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой. Например, жидкая и газообразная фазы, твердая и жидкая, твердая и газообразная. Такие состояния вещества называются двухфазными. Равновесие

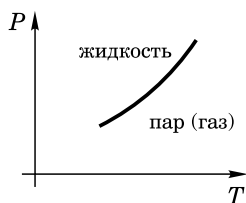


Рис. 6.1.

двух фаз может наблюдаться только в определенном диапазоне температур и давлений системы. На рис. 6.1 показана фазовая  $PT$ -диаграмма состояний некоторой двухфазной системы. Собственно кривая  $P(T)$  задает область двухфазных состояний. При отклонении от нее как давления, так и температуры в любую сторону система переходит в область однофазных состояний. Выше этой кривой располагается область, в которой система находится в жидком состоянии, ниже — в газообразном.

Самый главный признак фазового перехода — это скачкообразное изменение некоторых параметров. Так, при испарении скачком изменяется плотность вещества (удельный или молярный объем), его внутренняя энергия, энтропия, энтальпия. Для осуществления испарения необходимо подводить к системе тепло. При этом давление  $P$  и температура  $T$  во время испарения не изменяются. Именно поэтому теплота, подводимая к веществу для фазового перехода, называется *скрытой теплотой* испарения, плавления или возгонки.

Надо сказать, что существуют фазовые переходы, при которых переход не сопровождается поглощением или выделением тепла. Это так называемые *фазовые переходы второго рода*. Тем не менее, некоторые параметры, характеризующие состояние фаз, меняются скачком. Таким переходом является, например, переход вещества из обычного в сверхпроводящее состояние. В этом случае скачком изменяется теплоемкость вещества.

## 6.2. Химический потенциал и его непрерывность при фазовых переходах

Прежде чем приступить к изучению двухфазных систем и их равновесия, необходимо вспомнить некоторые определения.

*Экстенсивные термодинамические параметры* — это величины, пропорциональные объему подсистемы. Прежде всего, это собственно объем  $V$ , внутренняя энергия  $U$  и энтропия  $S$ . В самом деле, если рассматриваемая система состоит из двух фаз (например, жидкость и ее насыщенный пар), то энтропия системы  $S = S' + S''$ , так же как и внутренняя энергия  $U = U' + U''$ , и уже без сомнения  $V = V' + V''$  (объем).

*Интенсивные параметры системы* — это параметры, характеризующие как систему, так и ее подсистемы одновременно, и не зависящие от объема. Конечно, это температура  $T$  и давление  $P$ .

Химический потенциал  $\mu$  — величина, определяющая изменение энергии системы при добавлении к ней одной частицы веще-

ства:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN, \quad \text{т. е.} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}. \quad (6.1)$$

В силу этого совершенно так же можно записать приращения (дифференциалы) энтальпии  $I \equiv H$ , свободой энергии  $\psi \equiv F$  и термодинамического потенциала Гиббса  $\Phi \equiv G \equiv Z$ :

$$\begin{aligned} dI &= T dS + V dP + \mu dN; \\ d\psi &= -S dT - P dV + \mu dN; \\ d\Phi &= -S dT + V dP + \mu dN. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Интенсивные параметры  $P$  и  $T$  не зависят от числа частиц  $N$ , а экстенсивные пропорциональны  $N$ . Тогда

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, N) = N u(s, U), \quad \text{где} \quad s = \frac{S}{N}; \quad v = \frac{V}{N}; \\ I &= I(S, P, N) = N i(s, P); \\ \Psi &= \Psi(T, V, N) = N \psi(T, v); \\ \Phi &= \Phi(T, P, N) = N \mu(T, P); \end{aligned} \quad (6.3)$$

где  $\mu = \Phi/N$  — это *химический потенциал*. При этом  $\mu = \mu(P, T) = \Phi/N$  — это *термодинамический потенциал Гиббса в расчете на одну частицу*.

Надо сказать, что в термодинамике наряду с химическим потенциалом используется *удельный термодинамический потенциал Гиббса*

$$\varphi = \frac{\Phi}{m}. \quad (6.4)$$

Это потенциал Гиббса в расчете на единицу массы вещества (в отличие от  $\mu$ ). Удельные величины часто удобнее с практической точки зрения и используются в технической термодинамике:

$$i = \frac{I}{m}; \quad s = \frac{S}{m}; \quad v = \frac{V}{m}; \quad u = \frac{U}{m}. \quad (6.4')$$

Определим условия, при которых система, состоящая из двух (или более) фаз, находится в состоянии равновесия. При этом под равновесием понимается отсутствие фазовых переходов, т. е. количества вещества, находящиеся в разных фазах, не изменяются во времени. При этом надо рассматривать не только тепловое, но и механическое равновесие.

Для теплового равновесия необходимо равенство температур всех фаз.



Для механического равновесия, казалось бы, достаточно потребовать равенства давлений в соприкасающихся фазах. Однако это справедливо только для плоских границ раздела фаз. Если границы кривые, то необходимо учитывать силы поверхностного натяжения, которые могут довольно существенно смещать равновесие фаз (об этом будет особо сказано ниже).

Заметим, что равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, поскольку в системе может осуществляться фазовый переход (при этом и давление, и температура системы не изменяются). Однако во время фазового перехода масса одной фазы увеличивается, а другой — уменьшается вплоть до полного исчезновения. Поэтому в условие равновесия следует включить постоянство масс каждой из фаз системы.

Рассмотрим в качестве примера изолированную двухфазную систему вода–пар, находящуюся в равновесии.

Если обозначить энтропию воды  $S'$ , а водяного пара  $S''$ , то энтропия равновесной системы  $S = S' + S''$  остается постоянной, и тогда общее условие равновесия

$$dS = dS' + dS'' = 0. \quad (6.5)$$

Каждая из фаз — это однокомпонентная система с переменным числом частиц. Второе начало термодинамики для них дает

$$\begin{aligned} \delta Q' &= T' dS' = dU' + P' dV' - \mu' dN'; \\ \delta Q'' &= T'' dS'' = dU'' + P'' dV'' - \mu'' dN''. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Подставим в (6.5)  $dS'$  и  $dS''$  из (6.6):

$$\frac{dU' + P' dV' - \mu' dN'}{T'} + \frac{dU'' + P'' dV'' - \mu'' dN''}{T''} = 0. \quad (6.7)$$

Система изолирована. Поэтому ее экстенсивные параметры остаются постоянными, так же как и энтропия:

$$\begin{aligned} U &= U' + U'' = \text{const}; \\ V &= V' + V'' = \text{const}; \\ N &= N' + N'' = \text{const}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Отсюда следует, что  $dU'' = -dU'$ ;  $dV'' = -dV'$ ;  $dN'' = -dN'$ . Если подставить эти значения в (6.7), получим

$$\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)dU' + \left(\frac{P'}{T'} - \frac{P''}{T''}\right)dV' - \left(\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''}\right)dN' = 0.$$

Поскольку  $dU'$ ,  $dV'$  и  $dN'$  — величины независимые, то отсюда следуют условия фазового равновесия двухфазной изолированной системы:

$$T' = T''; \quad P' = P''; \quad \mu' = \mu''. \quad (6.9)$$

Как уже было сказано выше, вместо химического потенциала в условиях фазового равновесия можно использовать удельный термодинамический потенциал Гиббса. Тогда в качестве условия равновесия (помимо равенства температур и давлений в фазах) может быть записано следующее равенство:

$$\varphi'(T, P) = \varphi''(T, P). \quad (6.10)$$

### 6.3. Фазовый переход вода–пар (испарение)

Рассмотрим систему, не очищенную от посторонних вкраплений. Для газовой системы под такими вкраплениями следует понимать пылинки, мельчайшие капельки жидкости, очень маленькие взвешенные кристаллики и т. п. В жидкости также существует много посторонних, часто невидимых глазу вкраплений. Это также песчинки, мельчайшие пузырьки воздуха и др. Наличие таких включений обеспечивает «своевременное» начало фазового перехода. Если добиться идеальной чистоты однофазной системы (часто добиться этого непросто), то это может привести к задержке ожидаемого перехода. Так может появиться перегретая жидкость (например, перегретая свыше  $100^\circ\text{C}$  — до  $110^\circ\text{C}$ , а иногда и выше, — не кипящая вода), перенасыщенный пар, переохлажденная жидкость. Об этих состояниях мы особо расскажем ниже.

Итак, условие фазового равновесия (6.10) показывает, что при равновесии двух фаз одного и того же вещества давление является однозначной функцией температуры  $P = P(T)$ , т. е. параметры системы перестают быть независимыми. Это, в свою очередь, означает, что все экстенсивные параметры двухфазной системы становятся функциями одной переменной — температуры  $T$  (или давления  $P$ ) в отличие от однородной равновесной однофазной системы. Если рассматривать удельные (или молярные) величины, такие как объем  $v$ , внутреннюю энергию  $u$ , энтропию  $s$  и энтальпию  $i$ , то можно утверждать, что  $v = v(T)$ ;  $u = u(T)$ ;  $s = s(T)$ ;  $i = i(T)$ .

Рассмотрим изотермический процесс сжатия некоторой массы  $m$  водяного пара, взятого вдали от конденсации.

Вначале ход изотермы (рис. 6.2) ничем не отличается от изотермы идеального газа. Ведь пар — это тот же газ, только взятый при таком начальном давлении и такой температуре, что его при

изотермическом сжатии можно превратить в жидкость.\*) Однако в некоторой точке  $A$  изотермы с объемом  $V_{\text{п}} = mv_{\text{п}}$  процесс роста давления приостанавливается и изотерма становится также еще и изобарой. Начинается процесс конденсации. При конденсации выделяется теплота, но она тут же поглощается термостатом. Почему

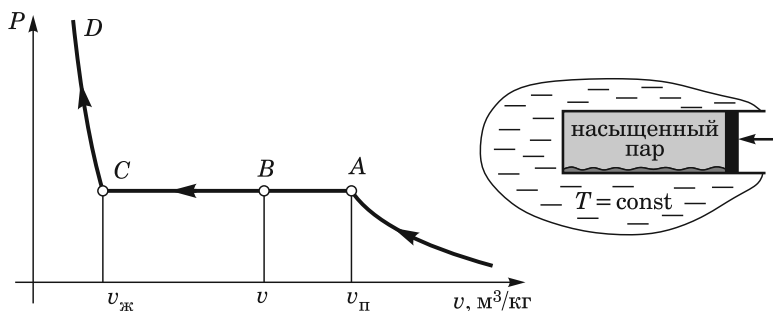


Рис. 6.2.

же давление при сжатии двухфазной системы не изменяется? Причина в том, что при малейшем уменьшении объема под поршнем некоторая масса пара превращается в жидкость. А удельный объем жидкости  $v_{\text{ж}}$  много меньше  $v_{\text{п}}$  — удельного объема пара. Так, для воды при  $P = 1 \text{ атм}$  и  $t = 100^\circ\text{C}$ :  $v_{\text{ж}} \approx 1 \text{ см}^3/\text{г}$ , а  $v_{\text{п}} \approx 1670 \text{ см}^3/\text{г}$ .

При конденсации скачком изменяется объем некоторой массы пара, а поршень тут же «подбирает» этот освободившийся объем. В результате изотерма становится также изобарой, что мы и наблюдаем на рис. 6.2 (участок изотермы  $ABC$  — при постоянном давлении) вплоть до окончания процесса конденсации, т. е. полного превращения пара в жидкость.

Далее изотерма становится почти отвесно идущей вверх кривой  $CD$ , что связано с тем, что полученная при конденсации жидкость практически несжимаема.

Надо заметить, что описанный процесс — квазистатический и обратимый, т. е. его можно повернуть в противоположную сторону, превращая жидкость в пар в изотермическом процессе рас-

\*) Термин «пар» возник еще в те времена, когда считалось, что пар может быть превращен в жидкость, а газ — нет. Такая двойственность закрепилась в традициях языка, как научного, так и технического. Например, никогда не употребляется словосочетание «насыщенный газ» или «водяной газ», хотя пар — это газ, и часто допустимо считать его идеальным газом. На самом деле эта двойственность давно потеряла смысл с тех пор, как стало известно, что любой газ может быть сконденсирован.

ширения. В любой точке  $B$  с удельным объемом  $v$  (давление  $P$ , температура  $T$ ) двухфазной системы (рис. 6.2) этот объем делится на две зримых части — объем, занимаемый паром, и объем, занимаемый жидкостью. Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным паром*.

Пусть в некоторой точке  $B$  двухфазной системы  $x$  — доля насыщенного пара, а величина  $(1-x)$  — доля жидкости. Тогда удельный объем в точке  $B$

$$v = xv_{\text{п}} + (1-x)v_{\text{ж}}, \quad (6.11)$$

откуда следует, что

$$x = \frac{v - v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}}; \quad 1 - x = \frac{v_{\text{п}} - v}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}}.$$

Отношение этих величин

$$\frac{x}{1-x} = \frac{v - v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v} = \frac{BC}{AB},$$

где  $BC$  и  $AB$  — отрезки на  $Pv$ -диаграмме (рис. 6.2).

В термодинамике фазовых переходов воды величину  $x$  также называют *степенью сухости* насыщенного водяного пара. При  $x = 1$  — пар насыщенный без примесей жидкой фазы; при  $x = 0$  — это уже не пар, а жидкость с температурой и давлением, соответствующим фазовому переходу.

Совершенно очевидно, что найденное соотношение можно записать и так:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{BC}{AB} = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{ж}}}, \quad (6.12)$$

где  $m_{\text{п}}$  — масса пара, а  $m_{\text{ж}}$  — масса жидкой фазы в точке  $B$  на изотерме-изобаре  $ABC$ . Полученный результат называют «*правилом рычага*».

Заметим, что впервые такой ход изотермы был обнаружен в конце XVIII века голландским ученым Мартином ван Марумом. Ван Марум, проверяя закон Бойля–Мариотта, изотермически сжимал аммиак. При давлении в 7 атм давление неожиданно переставало расти и начинался процесс ожижения аммиака. После Ван Марума многие исследователи пытались превратить в жидкость различные газы, но делали это «вслепую», наугад. Какие-то газы превращались в жидкость, но многие — нет. Ситуация прояснилась лишь после работ Томаса Эндрюса, выполненных в 1861–1869 гг. Эндрюс, исследуя ход изотерм углекислоты  $\text{CO}_2$  при разных температурах, обнаружил *критическую точку* для  $\text{CO}_2$  ( $t_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}$  при давлении  $P_{\text{кр}} = 72,9$  атм). Оказалось, что изотермы при  $t > 31^\circ\text{C}$  имеют монотонно убывающий (почти обычный, как для идеального газа) вид.

## 6.4. Равновесие в двухфазных системах. Скрытая теплота перехода

Вернемся к рис. 6.2. Пусть  $m$  — масса содержимого под поршнем. При этом пусть система двухфазна, т. е. в ней содержится как жидкость, так и ее насыщенный пар. Во время испарения, т. е. начиная с точки  $C$  и кончая точкой  $A$ , масса системы не изменяется, однако масса пара  $m_{\text{п}}$  увеличивается за счет уменьшения массы жидкости:

$$m = m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = \text{const.}$$

Но тогда  $dm_{\text{п}} = -dm_{\text{ж}}$ . Обозначим  $dm_{\text{п}} = dm$ . Запишем объем  $V$ , внутреннюю энергию  $U$ , энтальпию  $I$ , энтропию  $S$  и термодинамический потенциал Гиббса  $\Phi$  двухфазной системы, находящейся в равновесии:

$$\begin{aligned} V &= m_{\text{п}}v_{\text{п}} + m_{\text{ж}}v_{\text{ж}}; \\ U &= m_{\text{п}}u_{\text{п}} + m_{\text{ж}}u_{\text{ж}}; \\ I &= m_{\text{п}}i_{\text{п}} + m_{\text{ж}}i_{\text{ж}}; \\ S &= m_{\text{п}}s_{\text{п}} + m_{\text{ж}}s_{\text{ж}}; \\ \Phi &= m_{\text{п}}\varphi_{\text{п}} + m_{\text{ж}}\varphi_{\text{ж}}. \end{aligned} \tag{6.13}$$

Если теперь изменить объем системы, увеличив его на малую величину  $dV$ , то это приведет к изменению экстенсивных параметров (6.13) за счет испарения малой части жидкой фазы:

$$V + dV = (m_{\text{п}} + dm)v_{\text{п}}(T) + (m_{\text{ж}} - dm)v_{\text{ж}}(T).$$

Учитывая (6.13), получим

$$dV = dm(v_{\text{п}}(T) - v_{\text{ж}}(T)), \tag{6.14}$$

где  $v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}$  — скачок удельного объема испаряемой жидкости. Так же ведут себя и остальные экстенсивные параметры. Наблюдается их скачкообразное изменение:

$$\begin{aligned} dU &= dm(u_{\text{п}}(T) - u_{\text{ж}}(T)); \\ dI &= dm(i_{\text{п}}(T) - i_{\text{ж}}(T)); \\ dS &= dm(s_{\text{п}}(T) - s_{\text{ж}}(T)). \end{aligned} \tag{6.15}$$

А вот с приращением потенциала Гиббса совсем не так же:

$$d\Phi = dm(\varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{ж}}) = 0.$$

Причина этого уже была установлена. В соответствии с условием равновесия двухфазной системы (6.10)

$$\varphi_{\text{п}} = \varphi_{\text{ж}}.$$

Количество тепла, поглощаемое при испарении единицы массы жидкости, называется удельной теплотой испарения  $\lambda$ . Ее также называют *скрытой теплотой парообразования*, поскольку во время этого процесса тепло к системе подводится, а температура ее не изменяется. Для определения  $\lambda$  запишем I начало термодинамики с учетом (6.15):

$$\lambda = \frac{\delta Q}{dm} = \frac{1}{dm}(dU + P dV) = u_{\text{п}}(T) - u_{\text{ж}}(T) + P(v_{\text{п}}(T) - v_{\text{ж}}(T)). \quad (6.16)$$

Как видим, в выражение (6.16) входят два скачка интенсивных параметров: скачок удельной внутренней энергии и скачок удельного объема. Кроме того, учитывая, что удельная энтальпия  $i = u + Pv$ , получим в дополнение к (6.16)

$$\lambda = i_{\text{п}} - i_{\text{ж}} = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}), \quad (6.16a)$$

т. е. на самом деле удельная теплота испарения равна скачку энтальпии, а также связана со скачком энтропии.

Совершенно так же можно получить выражение и для удельной теплоты плавления  $q_{\text{пл}}$  и удельной теплоты возгонки  $\lambda_{\text{возг}}$ :

$$\begin{aligned} q_{\text{пл}} &= i_{\text{ж}} - i_{\text{тв}} = T(s_{\text{ж}} - s_{\text{тв}}); \\ \lambda_{\text{возг}} &= i_{\text{п}} - i_{\text{тв}} = T(s_{\text{п}} - s_{\text{тв}}), \end{aligned} \quad (6.17)$$

или то же самое в общем виде:

$$q_{12} = i_2 - i_1 = T(s_2 - s_1), \quad (6.17a)$$

понимая, что  $q_{12}$  — скрытая удельная теплота перехода вещества от фазы 1 к фазе 2.

Заметим, что существуют и обратные переходы от фазы 2 к фазе 1. Они также сопровождаются тепловым эффектом. Только здесь тепло выделяется, а не поглощается, как в предыдущем случае; поэтому  $q_{21} = -q_{12}$ . Это теплота конденсации, теплота кристаллизации и теплота в процессе, обратном возгонке.

## 6.5. Фазовые диаграммы жидкость–пар

Если на  $Pv$ -диаграмме вода–пар изобразить семейство изотерм, то получится довольно интересная картина. Дело в том, что с ростом температуры очередная изотерма поднимается над предыдущей, поскольку фазовый переход при более высокой температуре происходит при более высоком давлении. Кроме того, сам фазовый переход (участок  $AC$  на рис. 6.2) становится с ростом температуры короче, т. е. уменьшается скрытая теплота перехода  $q_{21}$ . Именно это и показано на рис. 6.3. Точка начала конденсации смещается влево. Существует некоторая точка  $K$ , в которой  $dP/dv = 0$  (везде на соответствующей изотерме  $dP/dv < 0$ ). Эта предельная точка на-

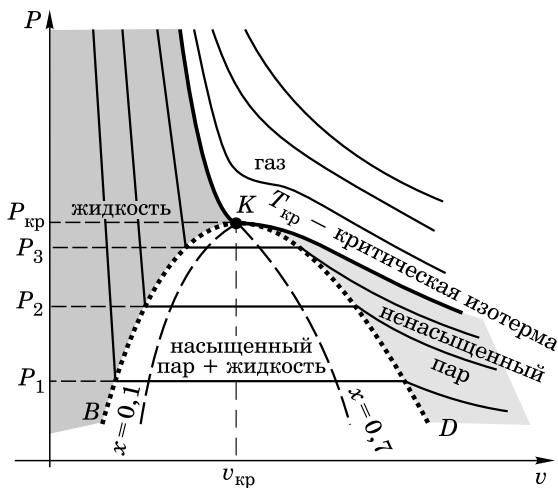


Рис. 6.3.

зывается критической. Ей соответствуют так называемые критические параметры. Так, для воды параметры критической точки таковы:

$$T_{кр} = 647,3 \text{ К}; \quad P_{кр} = 218,3 \text{ атм}; \quad v_{кр} = 3,1 \frac{\text{см}^3}{\text{г}};$$

$$\rho_{кр} = 0,32 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}; \quad V_{кр} = 56,3 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}.$$

При температурах изотермы  $T < T_{кр}$  на графике есть горизонтальный участок. Начиная с  $T = T_{кр}$ , он исчезает. При  $T > T_{кр}$  изотерма монотонно убывает ( $dP/dv < 0$ ), ее плавные изгибы постепенно с ростом температуры также исчезают. На рис. 6.3 под кривой  $BKD$ , имеющей максимум в точке  $K$ , размещается область двухфазных состояний: насыщенный пар+жидкость. Левее

кривой  $BK$  и ниже критической изотермы серым фоном выделена область жидкого состояния. Правее кривой  $KD$  и ниже критической изотермы более светлым фоном выделена область ненасыщенного пара. Незакрашенная область выше критической изотермы «принадлежит» газу.

На рис. 6.3 также приведены для примера две штриховые линии в области насыщенного пара и жидкости. Это линии, объединяющие точки с долей сухого насыщенного пара (если это вода) в двухфазной системе со «степенью сухости»  $x = 0,1$  и  $x = 0,7$ . Именно так это отмечается на диаграммах вода–пар в технической термодинамике.

Приведенное на рис. 6.3 семейство изотерм носит общий характер. Однако так было не всегда. Некогда проводилось четкое разделение между «парами» и «газами» или даже подчеркнуто «постоянными газами». Оно основывалось на том, что для одних веществ (вода, эфир, спирт) изотермы имели вид типа рис. 6.2. Для других веществ (воздух, кислород, водород и т. п.) — однофазные изотермы, как у идеального газа.

Однако еще Фарадей высказал мысль, что это различие — кажущееся и появившееся из-за недостатка информации, отсутствия подробных исследований поведения различных веществ при изменении их параметров состояния. Решающую роль

в этом вопросе сыграли работы Д. И. Менделеева, показавшего, что при определенной температуре поверхностное натяжение жидкости должно исчезнуть, а также исследования Т. Эндрюса, снявшего подробную карту изотерм для  $\text{CO}_2$  (рис. 6.4).

И тогда стало понятно, что критическая температура есть та температура, выше которой не существует двухфазных состояний и, следовательно, конденсация и испарение невозможны. Чтобы получить, например, жидкий азот, его нужно охладить до температуры ниже критической и, кроме того, подвергнуть достаточному давлению (для азота  $T_{\text{кр}} = 126,25 \text{ К}$ ;  $P_{\text{кр}} = 33,55 \text{ атм}$ ).

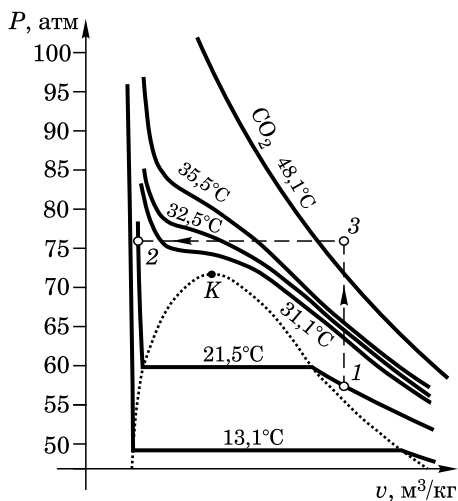


Рис. 6.4.



Так Л.-П. Кайете в Париже, а Р. Пикте в Женеве в 1877 г. получили жидкий кислород, а в 1908 г. Х. Камерлинг-Оннес получил жидкий водород и жидкий гелий (гелий:  $T_{кр} = 5,2 \text{ К}$ ;  $P_{кр} = 2,26 \text{ атм}$ ).

На рис. 6.4, как уже было сказано, изображено семейство изотерм, снятых Эндрюсом. Критические параметры для углекислого газа  $\text{CO}_2$ :  $T_{кр} = 304,15 \text{ К}$ ;  $P_{кр} = 72,9 \text{ атм}$ ;  $v_{кр} = 2,14 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $V_{кр} = 94 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

При этом Эндрюс установил, что из точки 1 физически однородного состояния  $\text{CO}_2$  можно попасть в точку 2 на той же изотерме также физически однородного, но жидкого состояния  $\text{CO}_2$ , минуя

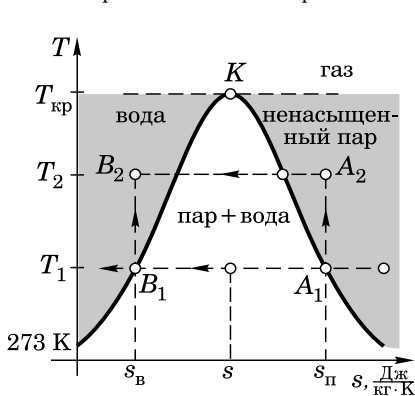


Рис. 6.5.

двухфазный переход, — например, через точку 3 (рис. 6.4). Нигде на этом пути 1–3–2 не будет фазового расслоения вещества. Это говорит о непрерывности жидкого и газообразного состояний вещества. Заметим также, что в приведенных  $Pv$ -диаграммах по оси абсцисс откладывается удельный объем  $v$ , являющийся уже интенсивным параметром.

Таким же параметром является и удельная энтропия  $s$ . Как выглядит соответствующая фазовая  $Ts$ -диаграмма для системы

вода–пар? В значительной степени она повторяет  $Pv$ -диаграмму, так как энтропия также испытывает скачкообразное изменение, например, при фазовом переходе из парообразного в жидкое состояние. На рис. 6.5 изображена  $Ts$ -диаграмма для системы вода–пар. На рисунке проведены три изотермы:  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_{кр}$ . Темным фоном выделены области жидкого состояния (воды) и ненасыщенного пара. Не выделена фоном область двухфазных состояний и газа (выше критической изотермы).

Если насыщенный пар в состоянии  $A_1$  (без примесей воды) адиабатически сжать, подняв его температуру от  $T_1$  до  $T_2$ , то состояние в точке  $A_2$  будет отвечать ненасыщенному пару. Совершенно так же можно совершить адиабатически обратимый переход  $B_1$ – $B_2$ .

В практической термодинамике, где приходится рассчитывать такие технические устройства, как паровые котлы и паровые турбины, с XIX века используется чрезвычайно удобная диаграмма

вода–пар в координатах энтальпия–энтропия ( $i, s$ ). На рис. 6.6 изображен вид  $is$ -диаграммы.

Как и на  $Pv$ - и  $Ts$ -диаграммах, на  $is$ -диаграмме кривая  $OKA$  ограничивает под собой область двухфазных состояний. Критическая точка  $K$  здесь оказывается несколько смещенной. Кривая  $OK$  — это место окончания конденсации в изотермическом процессе (или начало испарения). На ней доля насыщенного пара (степень сухости) равна нулю:  $x = 0$ . Кривая  $KA$  — это система точек начала конденсации (конца процесса испарения). Она обозначена как  $x = 1$ . Обычно проводят серию кривых  $x = \text{const}$ . Изобары в двухфазной области совпадают с изотермами, а в области перегретого пара — расходятся. Кроме того, на этой диаграмме изображают семейство изохор. Сама диаграмма представляет собой большой по площади лист бумаги с нанесенными на нем, как на миллиметровке, значениями энтальпии и энтропии.

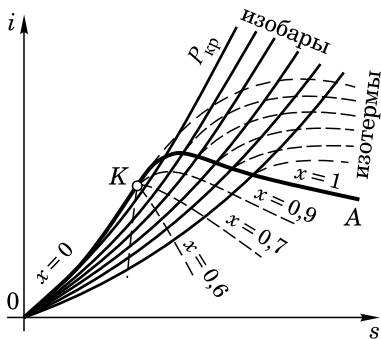


Рис. 6.6.

Все названные процессы изображены в цвете, поэтому легко найти точку, отвечающую за любое равновесное состояние, и провести от нее любой интересующий расчетчика процесс, тут же определив с достаточной точностью изменение энтропии и энтальпии.

## 6.6. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. $P$ - $T$ -диаграмма. Тройная точка

Мы уже установили, что условием равновесия двух фаз двухфазной системы является равенство химических потенциалов (6.9) или удельных термодинамических потенциалов Гиббса (6.10). Отсюда следует, что давление системы во время фазовых переходов есть однозначная функция их температур, т. е.  $P = P(T)$ .

Это означает, что на диаграмме  $P$ - $T$  область двухфазных состояний — это просто кривая  $P(T)$  (рис. 6.7). Существуют подробнейшие экспериментальные таблицы этой функции для разнообразных органических и неорганических веществ. Найдем эту зависимость аналитически. Напомним извест-

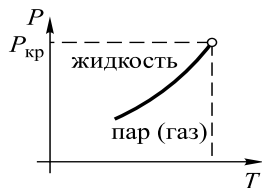


Рис. 6.7.

ное термодинамическое тождество (4.44), справедливость которого не вызывает сомнений:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Поскольку для двухфазных систем давление — однозначная функция состояния, то частная производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{dP}{dT}$ . Частная производная  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  во время фазового перехода превращается просто в отношение скачков энтропии и объема. Таким образом, справедливым является соотношение, записанное, например, для перехода воды (жидкость) в пар:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}}. \quad (6.18)$$

Это и есть дифференциальное уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

Заметим, что соотношение (6.18) следует сразу из условия равновесия (6.10) двухфазной системы:

$$\varphi_{\text{ж}}(T, P) = \varphi_{\text{п}}(T, P).$$

Если продифференцировать обе части этого уравнения по температуре

$$\frac{\partial \varphi_{\text{ж}}}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_{\text{ж}}}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \varphi_{\text{п}}}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_{\text{п}}}{\partial P} \frac{dP}{dT}$$

и использовать тождество  $d\varphi = -s dT + v dP$ , то получится

$$-s_{\text{ж}} + v_{\text{ж}} \frac{dP}{dT} = -s_{\text{п}} + v_{\text{п}} \frac{dP}{dT},$$

что соответствует уже полученному уравнению (6.18). Если теперь воспользоваться выражением (6.17) для скрытой теплоты перехода  $\lambda = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}})$ , то получим альтернативное (6.18) уравнение

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}. \quad (6.19)$$

Эта формула удобнее, поскольку в ней исключен неизмеряемый параметр энтропия. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (6.19) можно решить лишь приближенно. Дело в том, что скрытая теплота парообразования  $\lambda$  хоть и является функцией температуры, но он не выражается математически в виде некоторой известной функции, а представляется в виде экспериментально полученной таблицы данных с достаточно подробным разбиением и точностью.

Поэтому и функция  $P(T)$  может быть представлена достаточно точно только в виде таблицы.

Тем не менее, если допустить в некоторых пределах постоянство величины  $\lambda$ , то уравнение (6.19) легко можно проинтегрировать вдали от температуры  $T_{\text{кр}}$ . В самом деле, при  $T \ll T_{\text{кр}}$  можно считать, что удельный объем пара существенно больше удельного объема жидкости, т. е.  $v_{\text{п}} \ll v_{\text{ж}}$ . Например, вода при давлении  $P = 1$  атм и температуре  $T = 373,15$  К имеет удельные объемы  $v_{\text{п}} = 1677 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $v_{\text{ж}} = 1,043 \text{ см}^3/\text{г}$ . При этом  $\lambda = 2,26 \cdot 10^{10} \text{ эрг/г} = 2260 \text{ Дж/г}$ . Подсчет по формуле (6.19) дает  $dP/dT = 3,62 \cdot 10^4 \text{ дин}/(\text{см}^2 \cdot \text{К}) = 27 \text{ мм рт. ст./К}$ . Вблизи этой точки уравнение (6.19) можно проинтегрировать. Для этого надо воспользоваться условием  $v_{\text{п}} \gg v_{\text{ж}}$ , а удельный объем пара выразить через уравнение состояния идеального газа, написанное для единицы массы:

$$P v_{\text{п}} = \frac{1}{\mu} RT. \quad (6.20)$$

Тогда легко разделить переменные  $P$  и  $T$  для интегрирования:

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\lambda}{T v_{\text{п}}} \approx \frac{\lambda \mu P}{RT^2}, \quad \text{или} \quad \frac{dP}{P} \approx \frac{\lambda \mu}{RT^2} dT.$$

Решение можно представить в виде

$$P(T) = P_0 \exp \frac{\lambda \mu (T - T_0)}{RT T_0}, \quad \text{где} \quad P_0 = P(T_0). \quad (6.21)$$

Из этой формулы следует известная формула Кирхгофа, справедливая вдали от критической точки:

$$\ln P = A - \frac{B}{T}, \quad (6.22)$$

где  $A$  и  $B$  — некоторые экспериментальные константы.

Если говорить о реальной функции  $P(T)$ , то она представляет собой кусочки экспонент с изменяющимся значением удельной теплоты парообразования  $\lambda$ .

Следует заметить, что если использовать не удельные, а молярные величины, то уравнение Клапейрона–Клаузиуса несколько изменится:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Lambda}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}, \quad \text{где} \quad [\Lambda] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; \quad [V] = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Можно сделать еще одно существенное замечание по поводу решения уравнения Клапейрона–Клаузиуса (6.21). Экспонента

здесь совершенно не случайна. Полученная формула говорит о связи с распределением Больцмана. В самом деле, для перехода каждой молекулы из жидкой фазы в газообразную необходимо преодолеть один и тот же потенциальный барьер, затрачивая энергию  $\Lambda/N_A$ , где  $\Lambda$  — молярная теплота испарения. Согласно распределению Больцмана отношение вероятности обнаружения молекулы в газообразном состоянии к вероятности ее нахождения в жидкой фазе равно

$$\frac{w_2}{w_1} \propto \exp\left(-\frac{\Lambda/N_A}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Lambda}{RT}\right),$$

что соответствует соотношению (6.21).

Уравнение Клапейрона (6.18) и (6.19), записанное для фазового перехода жидкость–пар, справедливо и для двух других фазовых переходов, имеющих скрытую теплоту. Это плавление и возгонка. Так, переход твердое тело–жидкость на примере лед–вода описывается уравнением

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_B - s_L}{v_B - v_L} = \frac{q_{пл}}{T(v_B - v_L)}. \quad (6.23)$$

Параметры фазового перехода лед–вода при  $P = 1$  атм и  $T = 273,15$  К

$$v_L = 1,0907 \frac{\text{см}^3}{\text{г}};$$

$$v_B = 1,00013 \frac{\text{см}^3}{\text{г}} < v_L;$$

$$q_{пл} = 80 \frac{\text{кал}}{\text{г}} \approx 335 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}.$$

В этих условиях

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{пл}}{T(v_B - v_L)} = -1,35 \cdot 10^8 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \cdot \text{К}} = -134 \frac{\text{атм}}{\text{К}}.$$

Полученная производная отрицательна, т. е. с ростом давления на лед температура фазового перехода падает, что делает воду почти уникальным веществом в этом смысле ( $v_B < v_L$ ). Есть еще ряд веществ с таким редким свойством (Ge, Bi, Ga и некоторые другие), но все они экзотичны по сравнению с распространенностью воды.

Третий фазовый переход — возгонка (сублимация) — также описывается уравнением (6.18) и (6.19):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{возг}}{T(v_{п} - v_{т})}. \quad (6.24)$$

Здесь  $v_{п}$  и  $v_{т}$  — удельные объемы вещества в газообразном и твердом состояниях.

Если все кривые  $P(T)$  трех фазовых переходов нанести на одну фазовую плоскость ( $P, T$ ), то получим, что три эти кривые встретятся в одной точке, называемой *тройной*. Для воды фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма изображена на рис. 6.8.

Параметры тройной точки для воды

$$\begin{cases} P_{\text{тр}} = 4,58 \text{ мм рт. ст.} = 609 \text{ Па;} \\ T_{\text{тр}} = 273,16 \text{ К } (0,01^\circ\text{C}). \end{cases}$$

Интересно, что в тройной точке можно провести круговой изотермический процесс в виде замкнутого цикла, не изменяя при этом ни температуру ( $T = T_{\text{тр}}$ ), ни давление ( $P = P_{\text{тр}}$ ). Так, если взять 1 кг льда при этих условиях, то, подводя к нему тепло, равное  $q_{\text{пл}}$ , можно расплавить его, не изменяя температуру. Далее, также подводя тепло, равное величине  $\lambda$  — теплоте испарения, можно изотермически превратить эту воду в пар. Третьим этапом,

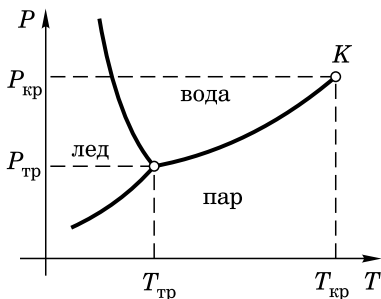


Рис. 6.8.

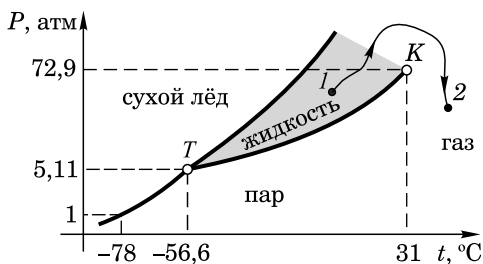


Рис. 6.9.

закрывающим круговой процесс, должен быть процесс, обратный возгонке, в результате которого снова появился бы лед в том же количестве. При этом необходимо отвести от этой системы теплоту, равную теплоте возгонки  $\lambda_{\text{обр. возг.}} = -\lambda_{\text{возг.}}$ . Сумма всех теплот равна нулю:

$$q_{\text{пл}} + \lambda + \lambda_{\text{обр. возг.}} = 0.$$

Из этого соотношения следует, что

$$q_{\text{пл}} + \lambda = \lambda_{\text{возг.}} \quad (6.25)$$

Это соотношение справедливо не только для тройной точки, но и вблизи нее.

На рис. 6.9 изображена фазовая плоскость для фазовых переходов углекислого газа  $\text{CO}_2$ .

Параметры критической и тройной точки для  $\text{CO}_2$ :

$$\begin{cases} P_{\text{кр}} = 72,9 \text{ атм}, & t_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}; \\ P_{\text{тр}} = 5,11 \text{ атм}, & t_{\text{тр}} = -56,6^\circ\text{C}. \end{cases}$$

Особенностью этой диаграммы является то, что для фазового перехода жидкость–твердое тело, в отличие от воды, производная  $dP/dT > 0$ , поскольку  $v_{\text{л}} - v_{\text{т}} > 0$  (см. (6.24)). Вся область существования жидкой фазы находится при давлениях, превышающих 5 атм. При атмосферном давлении равновесие между сухим льдом и газом  $\text{CO}_2$  наблюдается при температуре  $-78^\circ\text{C}$ . Поэтому сухой лед в обычных условиях испаряется и активно используется как охладитель, не вызывающий никаких неудобств, при хранении, например, мороженого.

На лекциях иногда показывают эффектный опыт образования сухого снега, который возникает при открытии крана углекислотного огнетушителя. Из раструба огнетушителя, находящегося под давлением, вылетает струя, состоящая из хлопьев «снега». Приведенный опыт иллюстрирует процесс Джоуля–Томсона (дросселирования), в результате которого выходящий в атмосферу при открытии крана газ так сильно охлаждается, что превращается в сухой лед в виде «снега».

Заметим также еще раз, что из жидкого состояния в газообразное можно перейти, минуя фазовый переход, как показано на рис. 6.9 (процесс 1–2). Это говорит о том, что отличие жидкой фазы от газообразной носит количественный, но не качественный характер. Дело в том, что оба эти состояния изотропны. А кристаллическое состояние характерно наличием именно анизотропии кристаллов. Переход из кристаллического состояния в изотропное (жидкое или газообразное) всегда происходит с разрушением кристаллической решетки, что, в свою очередь, сопровождается скачкообразным изменением параметров. Кривая фазовых переходов из твердого состояния в жидкое ничем не ограничена, даже при  $P \rightarrow \infty$  и  $T \rightarrow \infty$ , а переход жидкости в газ всегда ограничен критической точкой.

## 6.7. Зависимость удельной теплоты фазового перехода испарения жидкости и сублимации от температуры

Как уже было сказано выше, удельная теплота испарения  $\lambda$  есть функция температуры и давления. Рассматривать эту зависимость следует вдоль кривой фазового равновесия  $P(T)$ . Рассчитаем пол-

ную производную  $d\lambda/dT$ , полагая, что  $\lambda = \lambda(T, P)$ :

$$\frac{d\lambda}{dT} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial P}\right)_T \frac{\lambda}{T(v'' - v')}. \quad (6.26)$$

Здесь в формуле Клапейрона–Клаузиуса  $v''$  — удельный объем газообразной фазы, а  $v'$  — удельный объем жидкой или твердой фазы.

Скрытая теплота перехода  $\lambda = i'' - i'$ , а дифференциал энтальпии

$$di = d(u + Pv) = Tds + v dP. \quad (6.27)$$

Рассматриваемый переход — это изотермический и одновременно изобарный процесс. Поэтому

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}(i'' - i')_P = c''_P - c'_P; \quad (6.28)$$

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}(i'' - i')_T = T \frac{\partial}{\partial P}(s'' - s')_T + v'' - v'.$$

Последнее соотношение можно преобразовать, используя известное термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\alpha v,$$

где  $\alpha$  — объемный коэффициент теплового расширения  $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ , откуда и следует замена

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \alpha v.$$

Итак, частная производная

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial P}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial P}(s'' - s')_T + v'' - v' = -T(v''\alpha'' - v'\alpha') + v'' - v'. \quad (6.29)$$

Подставляя (6.28) и (6.29) в выражение (6.26), получим

$$\frac{d\lambda}{dT} = c''_P - c'_P - \frac{\lambda(v''\alpha'' - v'\alpha')}{(v'' - v')} + \frac{\lambda}{T}. \quad (6.30)$$

Это выражение существенно упрощается, если вторую фазу вдали от критической точки считать идеальным газом (это пар,



полученный как при испарении, так и сублимации). Действительно, если  $v'' \gg v'$ , то для идеального газа  $\alpha'' = 1/T$ . Тогда после сокращений

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p'' - c_p'. \quad (6.31)$$

## 6.8. Теплоемкость насыщенного пара

По определению теплоемкостью системы называется количество теплоты, которое требуется сообщить системе, чтобы изменить ее

температуру на 1 К. При этом процесс подвода теплоты должен быть конкретным. В данном случае требуется выполнить условие: пар должен оставаться насыщенным. Изменить состояние насыщенного пара, подняв его температуру, можно, изменив его объем. И тут возможны варианты, которые можно проиллюстрировать на  $Pv$ -диаграмме.

При сжатии насыщенного пара в любом случае выделяется тепло, если процесс адиабатический. Только ход адиабаты может лежать выше кривой, отделяющей область двухфазных состояний от перегретого пара, или ниже нее. Эта кривая — кривая насыщенного пара, которую мы обозначили как  $x = 1$ .

На рис. 6.10 изображены две изотермы-изобары с температурами  $T_1 = T$  и  $T_2 = T + dT$ . Из состояния 1, лежащего на кривой  $x = 1$  и изотерме  $T_1$  с объемом  $v$ , переходим в состояние 2, также лежащее на кривой  $x = 1$ , но и на изотерме  $T_2$ .

При этом объем в точке 2 равен  $v - dv$ . В состояние 2 можно попасть тремя различными путями, изображенными на рис. 6.10а, б, в.

а) Если в адиабатическом процессе сжатия  $1-2'$  выделяется слишком много тепла, то насыщенный пар окажется перегретым (адиабата  $1-2'$  будет лежать выше кривой  $x = 1$ ). Чтобы вернуться на кривую  $x = 1$ , надо отвести некоторое количество тепла  $\delta Q$

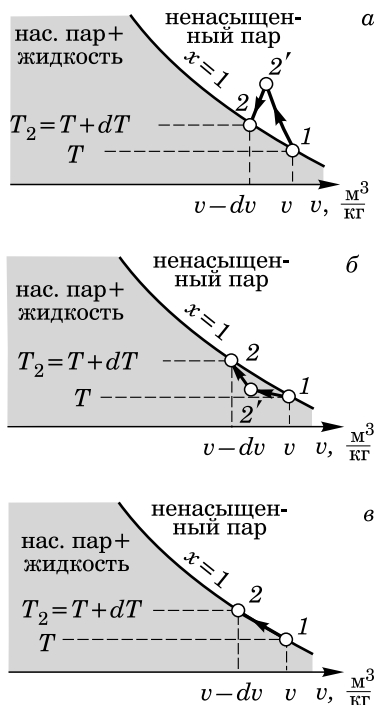


Рис. 6.10.

в процессе  $2'-2$ . Тогда окажется, что теплоемкость насыщенного пара  $C_{\text{н. п.}} < 0$ .

б) Если в адиабатическом процессе  $1-2'$  тепла выделяется слишком мало, то адиабата ляжет ниже кривой насыщенного пара  $x = 1$ , т.е. некоторое количество пара сконденсируется, и пар станет «влажным». Чтобы попасть в состояние 2, надо подвести определенное количество тепла, и тогда окажется, что теплоемкость  $C_{\text{н. п.}} > 0$ .

в) И наконец, если адиабата  $1-2$  совпадает с ходом пограничной кривой  $x = 1$ , то  $C_{\text{н. п.}} = 0$ .

Количественно этот подсчет можно выполнить так. Запишем изменение удельной энтальпии насыщенного пара:

$$di = d(u + Pv) = du + P dv + v dP = \delta Q + v dP,$$

откуда следует, что

$$\delta Q = di - v dP.$$

Если теперь разделить это равенство на  $dT$ , то при условии, что все производные берутся вдоль кривой равновесия двухфазной системы  $P(T)$ , а  $v$  — это удельный объем насыщенного пара, получим

$$c_{\text{н. п.}} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{н. п.}} = c_P - v \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{н. п.}} = c_P - v \frac{\lambda}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}.$$

Полагая, как и раньше, что  $v_{\text{п}} \gg v_{\text{ж}}$ , получаем окончательно

$$c_{\text{н. п.}} = c_P - \frac{\lambda}{T}. \quad (6.32)$$

Совершенно очевидно, что  $c_{\text{н. п.}}$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной, и даже нулем.

Выражение (6.32) можно легко получить иначе, используя известное термодинамическое соотношение

$$c_{\text{н. п.}} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\text{равн.}}$$

Здесь уже показано, что производная  $\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\text{равн.}}$  берется вдоль кривой равновесия  $P(T)$ . Пар надо по-прежнему считать идеальным газом:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\text{равн.}} = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Используя термодинамическое тождество  $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \equiv -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ , а также уравнение состояния идеального газа  $Pv = \frac{1}{\mu}RT$ , получим выражение (6.32):

$$c_{н.п.} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{\lambda}{Tv} = c_P - T \frac{v}{T} \frac{\lambda}{Tv} = c_P - \frac{\lambda}{T}.$$

## 6.9. Цикл паросиловой установки Ренкина

Рассмотрим предельно упрощенную схему получения электрической энергии на тепловой электростанции, т. е. схему паросиловой установки (рис. 6.11), работающей по замкнутому циклу. В паровой котел *ПК* поступает вода под достаточно высоким давлением, создаваемым насосом *Н*. Вся поступающая вода в *ПК* испаряется, а затем еще и перегревается в пароперегревателе *ПП*.

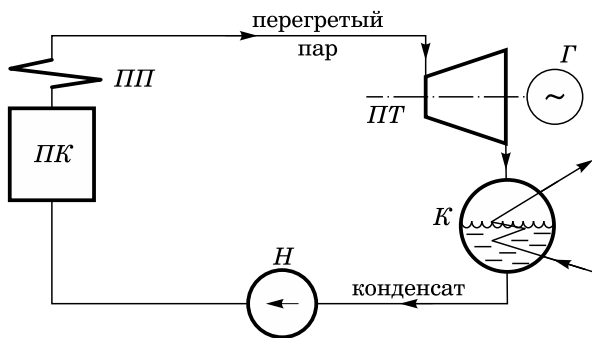


Рис. 6.11.

Далее перегретый до температур порядка  $700 \div 800$  К под давлением  $150 \div 200$  атм пар поступает в паровую турбину *ПТ*, где, расширяясь на лопатках турбины, совершает механическую работу, которая тут же превращается в генераторе *Г* в электрическую энергию. Электроэнергия в виде переменного тока передается потребителям. Отработанный пар под давлением ниже атмосферного поступает в конденсатор *К*, где конденсируется в жидкую воду (конденсат). Конденсатор представляет собой теплообменник, в котором холодная вода уносит теплоту конденсации отработанного пара. Обычно эта теплота рассеивается в атмосфере. Конденсат откачивается из конденсатора насосом, повышающим его давление до рабочих значений цикла ( $150 \div 200$  атм).

Все описанные процессы можно отобразить на  $Pv$ - и  $Ts$ -диаграммах (рис. 6.12). Описанный цикл называется циклом Ренкина.

Процесс  $1-2$  — практически изохорный в силу несжимаемости воды. Он осуществляется в насосе, питающем котел. Поскольку

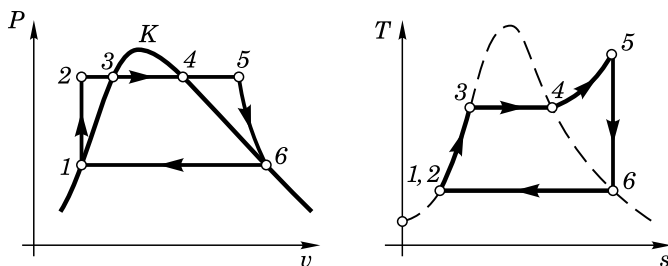


Рис. 6.12.

поверхность корпуса насоса незначительна, а температура сконденсированной воды мало отличается от температуры окружающего воздуха, то потери тепла здесь незначительны, и этот процесс допустимо также считать адиабатическим; поэтому на  $Ts$ -диаграмме он отображается совмещенными точками  $1, 2$ . Далее идут процессы  $2-3-4-5$ , проходящие при постоянном давлении в паровом котле и пароперегревателе. Процесс  $5-6$  приближенно можно считать адиабатическим. Это процесс расширения пара в соплах и затем на лопатках турбины. Конечно, он необратим и неквазистатичен, но в расчетах представляется именно обратимым адиабатическим процессом. Эти сильно упрощающее дело соображения делают цикл Ренкина идеальным. Процесс  $6-1$  — это процесс превращения пара в конденсат при постоянном низком давлении. Точка  $6$  лежит в области насыщенного пара с очень малой примесью жидкой фазы в виде мельчайших капелек воды.

Многочисленные потери тепла, неизбежные при производстве больших количеств энергии, конечно, в реальности искажают описанный круговой процесс. Однако даже идеализированный цикл Ренкина позволяет качественно отобразить работу паросиловой установки и даже приближенно рассчитать ее.

## 6.10. Фазовые переходы первого и второго рода

В §6.1 уже отмечалось, что фазовые переходы подразделяются на два типа переходов, отличающихся друг от друга наличием или отсутствием скрытой теплоты перехода. Но это было лишь поверхностное рассмотрение вопроса.

Главным признаком любого фазового перехода является скачкообразное изменение некоторых параметров, характеризующих свойства вещества. До сих пор мы видели, что при фазовых переходах скачком изменяется удельный объем и выделяется (или поглощается) скрытая теплота  $\lambda = T(s'' - s')$ . Объем  $V$  и энтропия  $S$  выражаются через первые производные термодинамического потенциала Гиббса:

$$V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T; \quad S = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P.$$

Исходя из этого, Эренфест предложил классификацию фазовых переходов, согласно которой порядок фазового перехода определяется *порядком производных* термодинамического потенциала Гиббса, испытывающих скачки при фазовом переходе.

Согласно Эренфесту все выше рассмотренные фазовые переходы являются переходами I рода. Если теперь рассмотреть вторые производные удельного термодинамического потенциала Гиббса, то мы получим:

$$\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P = - \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - \frac{c_P}{T}; \quad (6.33)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T = \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\beta_T v, \quad (6.34)$$

где  $\beta_T$  — изотермическая сжимаемость вещества (5.2)

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

Вторая смешанная производная

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \alpha v_0, \quad (6.35)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения вещества (5.1)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Если некий фазовый переход сопровождается скачкообразным изменением параметров, связанных со вторыми производными термодинамического потенциала Гиббса (или химического потенциала), такими как теплоемкость, сжимаемость и коэффициент теплового расширения (формулы (6.33)–(6.35)), то такой фазовый переход называется фазовым переходом II рода. При этом первые

производные остаются непрерывными (это удельный объем  $v$  и энтропия  $s$ ).

Известны несколько фазовых переходов II рода. Это, прежде всего, превращение ферромагнетика в парамагнетик, которое происходит при строго определенной температуре, называемой температурой Кюри. К ферромагнетикам относятся железо, кобальт, никель и их сплавы. При обычных комнатных температурах, которые ниже температуры Кюри, эти материалы имеют непростую структуру. Объем, занимаемый таким материалом, разбит на небольшие области, называемые доменами. Каждый из доменов намагничен по-своему. Ориентации в пространстве векторов намагниченности каждого из доменов имеют хаотичный характер. Однако под воздействием внешнего магнитного поля домены могут быть сориентированы в одном направлении — по направлению внешнего магнитного поля. Если снять внешнее магнитное поле, то образец может очень долго сохранять свою намагниченность. При увеличении температуры образца границы доменов полностью разрушаются при температуре Кюри. Измерения подтверждают, что в точке Кюри такие параметры вещества, как теплоемкость, сжимаемость и коэффициент теплового расширения (6.33)–(6.35) изменяются скачком при фазовом переходе ферромагнетик–парамагнетик. При этом энтропия и удельный объем (плотность) скачка не претерпевают, а значит, скрытой теплоты перехода нет.

Очень похожие фазовые переходы претерпевают некоторые диэлектрики. Их называют сегнетоэлектриками. Эти вещества обладают спонтанной поляризацией, которая разрушается также при нагревании. При этом сегнетоэлектрик превращается в обычный параэлектрик. Самый распространенный пример — сегнетова соль.

Интересно, что переход вещества из обычного проводящего электрический ток состояния в сверхпроводящее и наоборот также является фазовым переходом II рода. Оказалось, что при таком переходе скачком изменяется теплоемкость образца.

Сверхпроводимость была обнаружена голландским физиком Х. Камерлинг-Оннесом в 1911 г. Открытие этого явления стало возможным благодаря тому, что Камерлинг-Оннес в 1908 г. получил жидкий гелий, который кипит при температуре 4,2 К. Как выяснилось при последующих экспериментах, для обнаружения и исследования сверхпроводимости необходимы очень низкие температуры. Камерлинг-Оннес в 1914 г. доказал, что ток, однажды возбужденный в сверхпроводящем кольце, не затухает со временем. В настоящее время установлено, что удельное сопротивление сверхпроводника составляет величину, меньшую  $10^{-23}$  Ом · см, что на 17 порядков меньше удельного сопротивления меди. Время за-

тухания тока в кольце составляет как минимум 100 000 лет, т. е. сверхпроводимость — это не приближенный эффект, а вполне реальное физическое явление.

На рис. 6.13 показан ход изменения сопротивления образца ртути в зависимости от температуры, полученный самим Камерлинг-Оннесом в 1911 г.

До 1933 г. (до работ Эренфеста о фазовых переходах) считалось, что сверхпроводники представляют собой просто идеальные

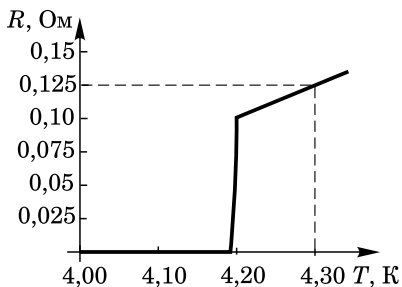


Рис. 6.13.

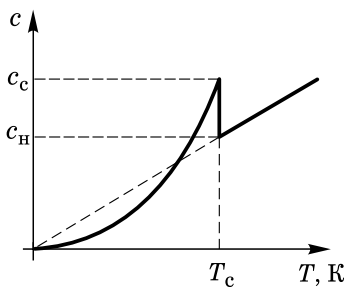


Рис. 6.14.

проводники с бесконечной проводимостью. Однако измерения показали, что это далеко не так. Явление оказалось гораздо более интересным и глубоким. Сверхпроводник выталкивает из себя внешнее магнитное поле подобно тому, как проводники выталкивают внешнее электрическое поле. При этом по поверхности образца текут сверхпроводящие токи. Выяснилось также, что теплоемкость образца при переходе в сверхпроводящее состояние претерпевает существенный скачок при температуре сверхпроводящего перехода. В качестве примера приведем олово:  $T_c = 3,73$  К,  $\Delta C_{\text{эксп}} = C_c - C_n = 12,15 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$  (рис. 6.14).

Измерения также показывают, что, как и положено при фазовых переходах II рода, скачком изменяются коэффициенты теплового расширения и изотермическая сжимаемость образцов.

Еще один пример фазового перехода II рода связан со свойствами жидкого гелия вблизи абсолютного нуля. На рис. 6.15 показан фрагмент фазовой диаграммы  $P(T)$  для гелия-4. Гелий может существовать в твердом состоянии при давлениях, превышающих примерно 25 атм. При атмосферном давлении гелий может находиться в двух жидких модификациях: He-I и He-II. Уникальность He-II состоит в том, что он может существовать в жидком состоянии вплоть до абсолютного нуля температур (единственная жидкость в природе). Между He-I и He-II существует фазовый

переход II рода. На рис. 6.15 это отрезок  $AB$ . Температура этого перехода в зависимости от давления изменяется от значения  $T_\lambda = 2,17$  К (точка  $A$ ) до значения  $T'_\lambda = 1,78$  К (точка  $B$ ).

Гелий-I — это обычный гелий — испаряется по кривой равновесия  $AK$ , где  $K$  — критическая точка гелия ( $T_{кр} = 5,2$  К,

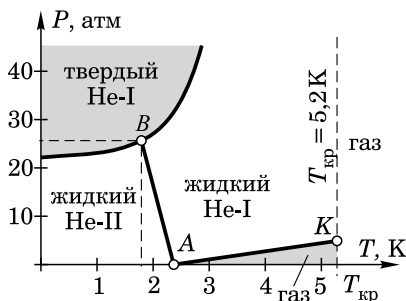


Рис. 6.15.

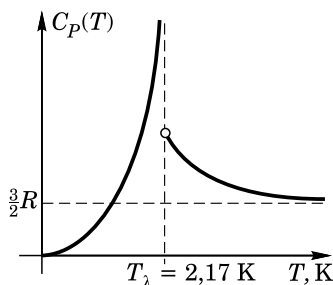


Рис. 6.16.

$P_{кр} = 2,26$  атм). Гелий-II существует только в жидком состоянии. Заметим, что на рис. 6.15 отсутствует кривая возгонки твердого гелия, поскольку возгонки у гелия просто нет.

Кривая зависимости теплоемкости жидкого гелия от температуры  $C_P(T)$  приведена на рис. 6.16. Ход этого графика вблизи температуры фазового перехода He-I–He-II имеет вид греческой буквы  $\lambda$ . Именно поэтому точки на прямой  $AB$  (рис. 6.15) называются  $\lambda$ -точками. Заметим, что скачок теплоемкости в  $\lambda$ -точке стремится к бесконечности.

Гелий-II представляет собой уникальное в физике явление — «квантовую жидкость». Ее свойства никак не могут быть объяснены в рамках классических представлений, как, впрочем, и сверхпроводимость. Сам факт существования жидкого He-II при абсолютном нуле выделяет его из всех прочих веществ. Отметим самое необычное свойство этой жидкости. Это сверхтекучесть, открытая П. Л. Капицей (здесь речь идет об отсутствии вязкости жидкого гелия-II).

Широко известен опыт, в котором He-II протекает по очень узкой щели между двумя шлифованными стеклянными дисками (рис. 6.17). Расстояние между ними около 0,5 мкм. Обычная жид-

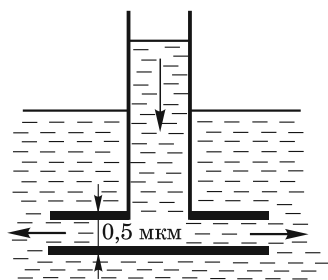


Рис. 6.17.



кость не способна преодолеть такой зазор. В другом эффектном опыте образуется так называемая «ползущая пленка» (рис. 6.18).

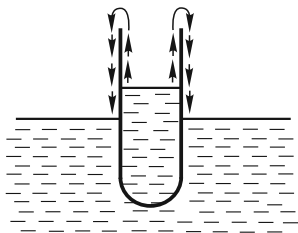


Рис. 6.18.

Уровни жидкого гелия, налитого в два разделенных перегородкой сосуда, с течением времени самопроизвольно выравниваются. Ползущая пленка образуется из-за сверхтекучести очень быстро. Ее скорость достигает несколько десятков см/с. Толщина пленки порядка нескольких сотен ангстрем. По существу образуется своеобразный сифон, в котором жидкость перетекает, как это показано на рис. 6.18.

Теорию сверхтекучести разработал Л. Д. Ландау. Качественное описание этого явления содержится в книге Л. Д. Ландау, А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц. *Механика и молекулярная физика*. — Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2017.

## 6.11. Метастабильные состояния

В § 6.3 уже рассмотрели изотермический процесс сжатия пара, открытый еще Ван Марумом в конце XVIII века. Тогда на обычной изотерме процесса Бойля–Мариотта открылся горизонтальный участок (изобара).

На рис. 6.19 изображена изотерма-изобара  $EF$ , соответствующая двухфазным состояниям пар–жидкость. однако оказалось, что процесс  $A E F D$  наблюдается далеко не всегда. В некоторых случаях конденсация, которая должна была бы начаться в точке  $E$ , не начиналась, а продолжался обычный гиперболический ход изотермы, который все же прерывался в точке  $B$ . Что же это за состояния, лежащие на участке изотермы  $EB$ ?

Пар, находящийся по-прежнему при температуре  $T$ , но давлении, превышающем давление насыщенного пара (соответствующего температуре  $T$ ), называется перенасыщенным. В этом паре по каким-то причинам не начиналась конденсация.

Такой причиной является прежде всего отсутствие центров конденсации. Речь идет о мельчайших частичках, всегда присутствующих в неочищенном воздухе, а также об ионах (ионизированных атомах). Если пар подвергнуть тщательной фильтрации, то участок изотермы  $EB$  вполне осуществим.

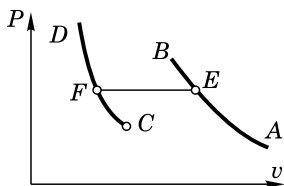


Рис. 6.19.

Центры конденсации еще называют зародышами капель. Образование капли носит также и вероятностный характер. В процессе сжатия пара вероятность того, что в одной точке пространства окажется одновременно сразу много молекул, растет с повышением давления (и концентрации молекул). Существует некий критический размер капли. Если радиус образовавшейся капли превышает этот критический размер, то на поверхности капли начинается конденсация окружающего ее пара. Если нет — капля распадается.

Особую роль играют заряженные капли-зародыши. Их центрами обычно являются ионы. Электрический заряд на поверхности капли может ослабить действие сил поверхностного натяжения, стягивающих каплю. В результате существенно смещается в сторону уменьшения критический радиус капли-зародыша.

Если провести обратный процесс изотермического расширения жидкости, то вовсе нельзя гарантировать ход изотермы  $D F E A$  с горизонтальным участком  $F E$  постепенного испарения жидкости (рис. 6.19), т.е. наличием двухфазных состояний. Довольно просто получить изотерму  $D F C$  без фазового перехода. Участок этой изотермы  $F C$  характерен тем, что жидкость хоть и имеет температуру  $T$ , но ее давление меньше давления насыщенного пара  $P_{н.п.}$  при данной температуре. Жидкость, находящаяся на участке  $F C$  изотермы, называется перегретой жидкостью. Перегретая жидкость не может закипеть по причине отсутствия зародышей пузырьков — центров парообразования внутри жидкости. Такими центрами могут служить песчинки, почти всегда присутствующие в жидкости. Энергетически более выгодным является испарение в пузырек (зародышем которого и является песчинка), нежели испарение с плоской поверхности жидкости. Зародышем пузырька для испарения мог бы послужить и воздушный пузырек, коих в жидкости всегда немало. Однако при приближении к температуре кипения растворимость газов в жидкости стремится к нулю, т.е. все пузырьки воздуха всплывают и постепенно исчезают, о чем свидетельствует шумящий чайник перед началом кипения.

Перегретую жидкость (воду) легко получить, если перед нагревом ее отфильтровать и налить в чистую стеклянную колбу. Стоящая на плите такая колба является отличной демонстрацией этого явления. Вода в колбе может быть перегрета до  $110^{\circ}\text{C}$ . Если в нее бросить щепотку соли, то наблюдается активный выброс избытка энергии в виде пара.

Заметим, что точка  $F$  на  $PV$ -диаграмме (рис. 6.19) не есть точка кипения, и  $F E$  — это не кипение, а плавный, квазистатический и обратимый изотермический процесс расширения, сопровождающийся испарением жидкости. Кипение, о котором шла речь выше,

процесс неравновесный и необратимый. Это процесс образования пара по всему объему жидкости.

Оба состояния вещества, описанных выше, — пар на участке  $EB$  и жидкость на участке  $FC$  (рис. 6.19) — называются метастабильными, или по-русски, малоустойчивыми. Перенасыщенный пар нашел свое применение в приборе для регистрации заряженных элементарных частиц. Это камера Вильсона. Камера Вильсона заполняется неконденсирующимся газом (гелий, азот, аргон...) и ненасыщенными парами некоторых жидкостей (например, вода или этиловый спирт). Одна из стенок камеры выполняется в виде поршня, что позволяет менять объем камеры, делая насыщенный пар пересыщенным (расширяя содержимое камеры). Заряженная частица, попав в объем камеры, создает на своем пути цепочку ионов. Если пар в камере пересыщенный, то эти ионы становятся центрами конденсации. Возникает след от пролета частицы в виде цепочки капелек. Этот след называют треком частицы. Полученный трек может быть сфотографирован, а снимок подвержен качественному анализу. Измерения длины трека и его кривизны в известном магнитном поле, пронизывающем камеру, дают информацию о параметрах заряженной ионизирующей частицы.

Полный перечень метастабильных состояний вещества не ограничивается двумя этими примерами: пересыщенный пар и перегретая жидкость. Существуют и другие малоустойчивые состояния вещества. Это переохлажденная жидкость и метастабильные кристаллические модификации твердых тел.

Если взять воду, лишенную всевозможных посторонних вкраплений, т.е. тщательно отфильтрованную, то, постепенно охлаждая ее, можно получить воду, имеющую температуру значительно меньше температуры затвердевания. Вполне возможна вода при  $-10^{\circ}\text{C}$ . Кроме чистоты воды, этот опыт должен проходить так, чтобы исключить сотрясения жидкости.

Если в переохлажденную воду ввести зародыш (льдинку) или сотрясти сосуд, то можно наблюдать крайне быстрый процесс затвердевания — очень эффектный опыт. Заметим, что скорость затвердевания зависит от степени переохлаждения воды. При больших переохлаждениях зародыши появляются самопроизвольно.

Интересным примером сильно переохлажденной жидкости является обычное стекло, находящееся в аморфном состоянии. Процессы кристаллизации в нем идут, но крайне медленно, столетиями. Со временем стекло мутнеет, идет так называемый процесс «расстекловывания».

## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Модель идеального газа далеко не всегда удовлетворительно описывает поведение реальных газов. Более или менее правильно уравнение Клапейрона  $PV = \nu RT$  работает для достаточно разреженного газа. Отступление от идеальности начинается с повышением плотности газа. Кроме того, идеальный газ не может быть сконденсирован. Уже отмечалось его неправильное поведение при  $T \rightarrow 0$  (см. § 4.24).

Для описания реальных газов было установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов является уравнение Ван-дер-Ваальса. Оно в какой-то мере даже качественно правильно описывает переход газов в жидкое состояние и обратно. В количественном отношении уравнение Ван-дер-Ваальса довольно приближенное.

### 7.1. Модель Ван-дер-Ваальса

В модели идеального газа взаимодействие между молекулами газа отсутствует. Однако в реальности, даже если газ состоит из электрически нейтральных молекул, они все-таки взаимодействуют друг с другом. На больших расстояниях между молекулами возникают силы притяжения. Эти силы называются силами Ван-дер-Ваальса. Связано это с тем, что внутри атома или молекулы центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают в одной точке, что приводит к наличию вокруг атома, несмотря на его нейтральность, электрического поля. Возникает поляризация молекул, а полярные молекулы взаимодействуют друг с другом.

Если расстояние между молекулами велико по сравнению с их размерами, то такие силы взаимодействия — это силы притяжения. Они убывают обратно пропорционально седьмой степени расстояния. На близких расстояниях электронные оболочки взаимодействующих молекул начинают перекрываться, и силы молекулярного протяжения переходят в силы отталкивания, которые растут с уменьшением расстояния как  $1/r^{13}$ .

Потенциальная энергия взаимодействия двух нейтральных молекул описывается так называемым потенциалом Леннарда-Джонса

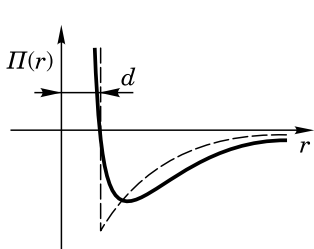


Рис. 7.1.

$$\Pi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}. \quad (7.1)$$

Отсюда сила взаимодействия

$$F(r) = -\frac{\partial \Pi}{\partial r} = -\frac{12A}{r^{13}} + \frac{6B}{r^7}.$$

Зависимость  $\Pi(r)$  изображена на рис. 7.1. На этом же рисунке штриховой линией показана аппроксимация взаимодействия молекул, примененная в модели Ван-дер-Ваальса. Кривая в области отталкивания заменена на вертикальную прямую, отстоящую от  $r=0$  на величину диаметра  $d$  молекулы. Ближе расстояния  $d$  молекулы сойтись не могут, т.е. в модели Ван-дер-Ваальса используется модель твердых упругих шаров, между которыми, однако, есть силы притяжения.

## 7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Построить уравнение состояния идеального газа Ван-дер-Ваальса довольно просто. За основу надо взять уравнение Клапейрона–Клаузиуса для одного моля идеального газа  $PV = RT$  и сделать две поправки: на объем и на давление.

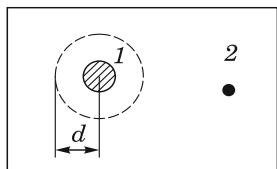


Рис. 7.2.

Поправка на объем должна учесть размер молекул. В модели твердых упругих шаров следует уменьшить реальный объем сосуда на объем, занимаемый самими молекулами, который будем считать недоступным. В самом деле, разделим множество всех молекул на две равные части (рис. 7.2). Половина молекул  $N_A/2$  будет неподвижна, их радиус равен диаметру молекул  $d$  — они дадут недостижимый объем. Вторую половину молекул  $N_A/2$  представим себе как «точечные», не имеющие размера, зато подвижные. В них должна быть сосредоточена кинетическая энергия всех  $N_A$  молекул. Обозначим недоступный объем буквой  $b$ , как у Ван-дер-Ваальса:

$$b = \frac{N_A}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{2\pi}{3} N_A d^3.$$

Далее учтем вышесказанное. Поскольку подвижными является только половина молекул, то их концентрация равна  $n' = \frac{N_A/2}{V-b}$ , а температура в силу того, что вся кинетическая энергия молекул сосредоточена только в этой половине,  $T' = 2T$ . Подставим это в уравнение состояния для движущихся молекул типа 2 на рис. 7.2 (для них открыт объем  $V - b$ )  $P = n'kT'$ , тогда

$$P = \frac{N_A/2}{V-b} k \cdot 2T, \quad P(V-b) = N_A kT = RT.$$

Вторая поправка имеет отношение к давлению. Давление газа определяется столкновениями его молекул со стенками сосуда. В силу того, что между молекулами газа действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса, молекулы, оказавшиеся вблизи стенки (а именно такие и ударяются в нее), как бы оттягиваются глубинными молекулами внутрь сосуда. Таким образом, сила удара молекул о стенку ослабляется, а значит, уменьшается и давление на стенки сосуда. Число ударов молекул о стенку пропорционально их концентрации. Сила, действующая на одну молекулу у стенки сосуда, также пропорциональна концентрации. Таким образом, поправка на давление пропорциональна  $n^2$ . Поскольку концентрация обратно пропорциональна объему, то поправка имеет вид  $a/V^2$ .

Запишем окончательно для одного моля газа уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (7.2)$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (7.3)$$

В этих формулах  $V$  — это объем одного моля (молярный объем). Если в объеме  $V$  находится  $\nu$  молей, то в этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса приобретает вид

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT. \quad (7.4)$$

Постоянные Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  не зависят от  $T$  и  $P$ , но различаются для разных газов. Они вычисляются из экспериментальных данных при умеренных давлениях и температурах, когда отклонения от идеальности уже заметны, но не слишком велики.

Для жидкостей уравнение Ван-дер-Ваальса сильно расходится с опытными данными. Чтобы получить совпадение с этими данными, приходится изменять значения  $a$  и  $b$  в разных интервалах температуры и давления, т. е. фактически делать константы  $a$  и  $b$

зависящими от  $T$  и  $P$ . При этом эта зависимость очень сложная. Поэтому в области жидких состояний уравнение Ван-дер-Ваальса в количественном смысле весьма приближенное.

### 7.3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Внутренняя энергия, вообще говоря, есть функция температуры и внешнего параметра — объема, т. е.  $U = U(T, V)$ . Внутренняя энергия идеального газа от объема не зависит (закон Джоуля). Для газа Ван-дер-Ваальса это уже не так.

Выражение для  $U = U(T, V)$  легко получить методами термодинамики, исходя из уравнения состояния (7.2). Воспользуемся термодинамическим тождеством (4.50). Сразу же подставим туда (7.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\frac{R}{V-b} - P = \frac{a}{V^2}. \quad (7.5)$$

Интегрированием полученного соотношения определим  $U = U(T, V)$  с точностью до функции от температуры, имея в виду, что  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  все-таки частная производная:

$$U = U(T, V) = \int dU = \int \frac{a}{V^2} dV + f(T) = -\frac{a}{V} + f(T). \quad (7.6)$$

Чтобы определить эту неизвестную функцию  $f(T)$ , воспользуемся тем, что, вообще говоря,  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T, V)$ . Для начала докажем, что для газа Ван-дер-Ваальса теплоемкость  $C_V = C_V(T)$ , т. е. не зависит от объема. Математически это выражается соотношением  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$ . Конечно, надо просто взять эту производную, сделав довольно очевидные преобразования:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{\partial}{\partial T}\left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, мы получили, что  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T)$ , т. е. теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса есть функция только температуры. Проинтегрируем это соотношение с точностью до аддитивной функции  $F(V)$ , поскольку мы интегрируем частную производную:

$$U(T, V) = \int C_V dT + F(V). \quad (7.7)$$

Сравнивая (7.6) и (7.7), получаем окончательно

$$U(T, V) = -\frac{a}{V} + \int C_V(T) dT. \quad (7.8)$$

Из опыта известно, что в некоторых определенных температурных пределах теплоемкость  $C_V = \text{const}$ . Поэтому в таких случаях выражение для  $\nu$  молей газа Ван-дер-Ваальса

$$U(T, V) = \nu \left( C_V T - \frac{a}{V/\nu} \right) = \nu C_V T - \frac{a\nu^2}{V}. \quad (7.9)$$

Из соотношения (7.9) сразу следует, что при расширении моля газа Ван-дер-Ваальса от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , температура газа падает:

$$\Delta U(T, V) = 0, \quad \text{т. е.} \quad T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0.$$

Заметим, что выражение (7.6) можно получить из совершенно других соображений. Часть внутренней энергии, зависящая от объема, обусловлена потенциальной энергией взаимодействия частиц газа. Рассчитаем ее, исходя из потенциальной энергии по Леннард-Джонсу (7.1). Если потенциальная энергия взаимодействия двух молекул  $\Pi_{\text{вз}}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$ , то потенциальная энергия взаимодействия  $N_A$  молекул, содержащихся в моле газа Ван-дер-Ваальса,

$$U_{\text{вз}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Pi(r_{ij}).$$

В этой формуле коэффициент  $1/2$  исключает двойной учет одного и того же взаимодействия между  $i$ -й  $j$ -й молекулами. Справедливо полагая, что молекулы газа равномерно распределены по объему, суммирование здесь можно заменить интегрированием по  $r$ . Кроме того, считая, что число частиц в элементарном объеме  $dV$  еще достаточно велико ( $dN = n dV$ ) и сам элементарный объем представим как сферический слой  $dV = 4\pi r^2 dr$ , получим

$$\begin{aligned} U_{\text{вз}} &= N_A \cdot \frac{1}{2} \int \Pi(r) n dV = \frac{N_A n}{2} \int_d^\infty \left( \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right) 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{2\pi N_A^2}{V} \int_d^\infty \left( \frac{A}{r^{10}} - \frac{B}{r^4} \right) dr = -\frac{2\pi}{3} N_A^2 \left( \frac{B}{d^3} - \frac{A}{3d^9} \right) \frac{1}{V} = -\frac{a}{V}, \end{aligned}$$



где константа Ван-дер-Ваальса оказалась равной

$$a = \frac{2\pi}{3} N_A^2 \left( \frac{B}{d^3} - \frac{A}{3d^9} \right). \quad (7.10)$$

## 7.4. Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

Согласно (4.46) выражение для дифференциала энтропии как функции  $T$  и  $V$  с учетом (7.9):

$$dS(T, V) = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV.$$

Интегрированием найдем и само выражение для энтропии  $\nu$  молей газа Ван-дер-Ваальса:

$$S(T, V) = \nu \left( C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V}{\nu} - b \right) + S_0 \right). \quad (7.11)$$

Заметим интересную особенность. Энтропия этого газа зависит от константы  $b$  газа Ван-дер-Ваальса и не зависит от  $a$ , в отличие от внутренней энергии (7.9).

Приведем также (без вывода) выражение для политропы газа Ван-дер-Ваальса:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)^n = \text{const}, \quad (7.12)$$

где показатель политропы

$$n = \frac{C - C_V - R}{C - C_V}. \quad (7.13)$$

При этом разность теплоемкостей  $C_P - C_V \neq R$ . Эту разность мы приведем также без вывода, поскольку получение этой формулы — хорошее упражнение для читателя:

$$C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}. \quad (7.14)$$

## 7.5. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Перепишем уравнение состояния одного моля газа Ван-дер-Ваальса в виде кубического (по объему) полинома

$$V^3 - \left( b + \frac{RT}{P} \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0. \quad (7.15)$$

При  $T = \text{const}$  — это кубическое уравнение, которое при конкретном значении давления  $P$  дает до трех действительных корней в виде значений объемов при этих  $T$  и  $P$ .

Легко понять, как выглядит график функции  $P(V)$  при заданном значении  $T$ . Это и есть изотерма Ван-дер-Ваальса. На рис. 7.3 изображены три типа возможных изотерм. Самая характерная  $ACEG$  с двумя экстремумами. Напомним, что еще раньше на рис. 6.4 мы изобразили экспериментальные изотермы Эндрюса для  $\text{CO}_2$ . Монотонные зависимости без экстремумов типа  $OM$  и  $LKP$  там тоже присутствуют. Они показывают, что эти изотермы лежат в области температур, где нет фазовых переходов.

Однако изотерма  $LKP$  имеет особую точку  $K$ , где производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ . Это критическая точка, о которой уже много сказано. Таким образом,  $LKP$  — критическая изотерма  $T = T_k$ . При температурах  $T < T_k$  должен возникать горизонтальный участок, где изотерма становится еще и изобарой. Этот участок соответствует двухфазному состоянию пар–жидкость. Однако такой изотермы на рис. 7.3 мы не наблюдаем.

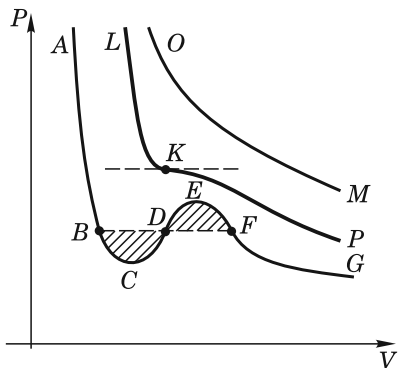


Рис. 7.3.

Изобару и одновременно изотерму искусственно провести можно. Для кривой типа  $ACEG$  можно провести множество изобар, проходящих через точки от  $C$  до  $E$ . Наиболее характерна изобара типа  $BDF$ . Какая из них одновременно является еще и изотермой?

Для обратимого процесса энтропийный интеграл по замкнутому контуру должен быть равен нулю. Такой контур есть. Это  $BCDEFDB$  — сложная изотерма с самопересечением. По ней  $\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \oint \delta Q = 0$ . Для этого замкнутого контура  $\oint dU = 0$ , т. е.  $\oint \delta Q = \oint \delta A = 0$ , откуда следует выделить интеграл работы, который равен нулю:  $\oint P dV = 0$ .

Замкнутый контур  $BCDEFDB$  на рис. 7.3 состоит из двух: контура  $BCDB$ , который обходится против часовой стрелки, и контура  $DEFD$ , который обходится по часовой стрелке. Суммарная площадь внутри этого большого контура с учетом направлений обходов контуров равна нулю. Отсюда очевидно, что площади

внутри контуров  $BCDB$  и  $DEFD$  равны. Таким образом, мы получили *правило Максвелла*. Изотерма  $ABDFG$  — реальная, имеющая горизонтальный участок двухфазных состояний.

Участок  $BC$  соответствует перегретой жидкости, а  $EF$  — перенасыщенному пару, о чем подробно уже было рассказано в § 6.11.

Вернемся, однако, к изотерме типа  $ABCDEFGF$ . Очевидно, участок  $ABC$  соответствует жидким состояниям газа Ван-дер-Ваальса, участок  $EFG$  — газообразным состояниям при данной температуре. А вот участок  $CDE$  — весьма странный, совершенно не соответствующий реальности. На нем  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ . Не существует веществ, давление которых растет при увеличении объема, т. е. правильно, когда  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ .\*) Такой участок на изотерме Ван-дер-Ваальса свидетельствует о несовершенстве модели и должен быть исключен из рассмотрения.

Критическая изотерма, как уже было описано ранее, является пограничной изотермой, отделяющей область существования газа на  $PV$ -диаграмме от области, где есть фазовые переходы. Если смотреть на кубическое уравнение (7.15) с точки зрения поиска корней этого уравнения (при заданных значениях  $T$  и  $P$ ), то в критической точке, т. е. при  $T = T_k$  и  $P = P_k$ , это уравнение должно иметь три одинаковых действительных корня. При  $T > T_k$  — уже один действительный и два мнимых. При  $T < T_k$  (и  $P < P_k$ ) — три разных значения объема: в точках  $B$ ,  $D$  и  $F$ .

При  $T = T_k$  и  $P = P_k$  объем имеет единственное значение  $V = V_k$ , поэтому кубическое уравнение типа (7.15) должно иметь вид

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V^2V_k + 3VV_k^2 - V_k^3 = 0. \quad (7.16)$$

Сравнивая (7.15) и (7.16), легко установить значение критических параметров  $V_k$ ,  $P_k$  и  $T_k$ . Опуская простые алгебраические выкладки, запишем:

$$V_k = 3b; \quad P_k = \frac{a}{27b^2}; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (7.17)$$

Любая изотерма при  $T < T_k$  имеет вид  $A12A'$  на рис. 7.4, где точки 1 и 2 поставлены в экстремумах функции  $P(V)$ . В этих точках  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ . Из этого соотношения легко найти зависимость  $P_{\text{экстр}}(V)$ . Сделаем это, исходя из уравнения Ван-дер-Ваальса (7.2)

---

\*) См. также § 4.23 об условиях термодинамического равновесия при контакте тела с термостатом и формулу (4.59).

для одного моля:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0,$$

откуда

$$P_{\text{экстр}}(V) = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}.$$

Это выражение удобнее представить в другом виде:

$$P_{\text{экстр}}(V) = \frac{a(V-2b)}{V^3}. \quad (7.18)$$

Если рассматривать множество изотерм Ван-дер-Ваальса, то возникает кривая, проходящая через экстремумы изотерм. Такая кривая описывается уравнением (7.18) и называется *спинодаль*. На рис. 7.4 ее ход показан штриховой линией. Очевидно, что максимум этой кривой лежит в критической точке  $K$ :

$$\frac{dP_{\text{экстр}}}{dV} = -\frac{2a}{V^3} + \frac{6ab}{V^4} = 0,$$

откуда  $V_K = 3b$ .

Подставляя в (7.18)  $V = V_K = 3b$ , тут же получаем критическое давление  $P_K = \frac{a}{27b^2}$ . Из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса получаем критическую температуру  $T_K = \frac{8a}{27Rb}$ . Конечно, полученные таким образом значения критических параметров совпадают с (7.17).

Заметим также, что при  $V < 2b$  спинодаль уходит в отрицательную область давлений. Уравнение Ван-дер-Ваальса допускает и такое отклонение от действительности. И тем не менее, эта модель имеет и практическое значение. В подробных таблицах физических величин можно найти значения поправок  $a$  и  $b$  для различных веществ.

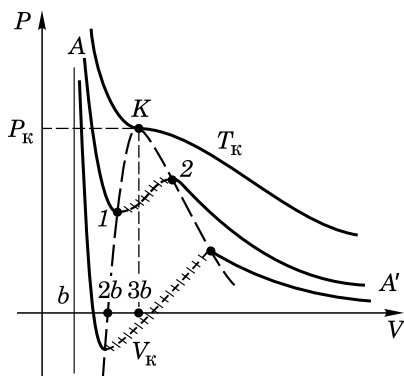


Рис. 7.4.

## 7.6. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса (7.2) или (7.3) можно переписать и в несколько другой, часто более удобной форме. Для этого необходимо перейти от обычных параметров  $P, V, T$  к безразмерным,

так называемым приведенным. Это приведенный объем  $\varphi$ , приведенное давление  $\pi$  и приведенная температура  $\tau$ , которые даются соотношениями

$$\varphi = \frac{V}{V_k}; \quad \pi = \frac{P}{P_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \quad (7.19)$$

После несложных преобразований легко получить аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (7.20)$$

Уравнение состояния (7.20) называется приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса. На рис. 7.4 участок  $A-I$  соответствует жидким состояниям некоторого конкретного вещества. При этом для него  $\varphi = \varphi_{\text{ж}}$ .

Та же самая изотерма имеет участок  $2-A'$ , соответствующий газообразному состоянию этого же вещества. При этом  $\varphi = \varphi_{\text{п}}$ . Очевидно, что это две ветви одной и той же изотермы. Они отличаются только приведенными объемами. Это позволяет записать (7.20) виде системы из двух уравнений:

$$\begin{aligned} \left(\pi + \frac{3}{\varphi_{\text{ж}}^2}\right)(3\varphi_{\text{ж}} - 1) &= 8\tau; \\ \left(\pi + \frac{3}{\varphi_{\text{п}}^2}\right)(3\varphi_{\text{п}} - 1) &= 8\tau. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса следует *закон соответственных состояний*. Если для различных веществ из трех параметров  $\varphi$ ,  $\pi$ ,  $\tau$  совпадают значения каких-либо двух, то будут совпадать и значения третьего параметра. Говорят, что эти вещества находятся в соответственных состояниях.

## 7.7. Свойства вещества в критическом состоянии

Еще Эндрюс в 1869-м году (см. § 6.5) обнаружил критическое состояние вещества и достаточно подробно его изучил, определив параметры критической точки на  $PV$ -диаграмме для  $\text{CO}_2$ . Еще раньше критическое состояние было отмечено Каньяр де ля Туром и Д. И. Менделеевым. Менделеев в 1860 г. установил, что при некоторой температуре поверхностное натяжение жидкости исчезает. Эту температуру он назвал температурой «абсолютного

кипения». Начиная с 1873 г., группа киевских физиков во главе с М. П. Авенариусом целенаправленно исследовала это явление.

Кроме того, Дж. Гиббс (1867 г.) и независимо от него А. Г. Столетов (1879 г.) также исследовали это явление. По Гиббсу–Столетову критическое состояние представляет собой предельный случай двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными.

Согласно Менделееву газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления, если его температура выше температуры «абсолютного кипения».

Мы уже определили критическую точку как точку перегиба критической изотермы, в которой  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ . Именно так и искал Эндрю критические параметры в поисках критической изотермы для  $\text{CO}_2$ . Этот метод очень кропотлив и громоздок. В то же время весьма наглядным является метод «исчезновения мениска», который предложил еще Каньяр де ля Тур. Нужно взять прозрачную стеклянную ампулу с достаточно толстыми стенками и исследуемой жидкостью и в незапаянной ампуле нагреть ее до кипения. При кипении воздух вытесняется из ампулы парами жидкости, и в этот момент ампулу запаивают. При исходном давлении  $P_0$  и температуре  $T_0$  надо постараться залить в ампулу столько жидкости, чтобы при дальнейшем нагревании в точности попасть в критическую точку  $K$ . Это исходная точка 1 на рис. 7.5. При нагревании ампулы граница раздела жидкой и газообразной фаз, называемая *мениском*, исчезает. При этом сам мениск при подходе к критической точке становится плоским, поскольку поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю. Исчезает он, не добравшись до верхней (или нижней) точки ампулы, смещаясь из изначального положения незначительно.

Если в ампулу изначально залить жидкости чуть больше (точка 2 на рис. 7.5), то при нагревании мениск ползет вверх, и в конце концов в ампуле останется только жидкость. Заметим, что в ампуле идет практически изохорный процесс нагревания 2–2'. Если же в ампулу изначально залить чуть меньше жидкости (точка 3 на рис. 7.5), то мениск станет опускаться, и в итоге в ампуле окажется один газ. Это изохорный процесс 3–3'.

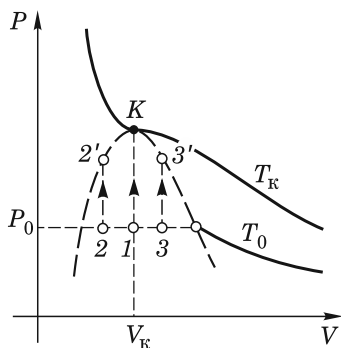


Рис. 7.5.

В лекционный практике показывают именно такой опыт: берут три специально подобранных ампулы (они обычно заполнены легко испаряющейся жидкостью, например, эфиром) и нагревают их. Средняя ампула демонстрирует критическое состояние.

Не менее интересно наблюдать обратный процесс охлаждения. Если в ампулах типа 2 и 3 рис. 7.5) мениск появляется соответственно вверху и внизу, то в средней можно наблюдать появление мениска где-то в центре ампулы.

Метод исчезновения мениска использовался для точных измерений критической температуры; по ней определялось и критическое давление. А вот измерить критическую плотность было довольно сложно. Для этого брали целый ряд ампул с различным начальным наполнением, запаивали, как рассказано выше, и нагревали. Далее отслеживали момент, когда мениск в каждой из ампул достигал или вершины, или дна ампулы (в эти моменты

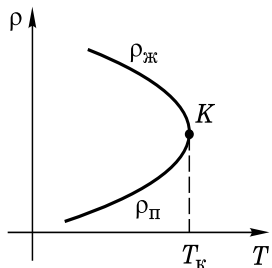


Рис. 7.6.

в ампуле или только жидкость, или только насыщенный пар). Если разделить массу вещества на объем ампулы в такие моменты, то мы получим значение или плотности жидкости  $\rho_{\text{ж}}$ , или плотности пара  $\rho_{\text{п}}$ . На основании результатов опытов строилась кривая (рис. 7.6). Тут же можно было определить и критическую температуру  $T_{\text{к}}$ .

Как уже отмечалось, в критической точке исчезает поверхностное натяжение, и мениск при приближении к критической точке становится плоским. Кроме того, в точке перегиба производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ . Это приводит к тому, что сжимаемость  $\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \rightarrow \infty$ .

Как следствие, можно отметить, что разность теплоемкостей  $C_P - C_V$  в критической точке также обращается в бесконечность. В самом деле, из (4.51) это и следует:

$$C_P - C_V = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Big|_{T=T_{\text{к}}} \rightarrow \infty. \quad (7.22)$$

Надо сказать, что в двухфазном состоянии вещества теплоемкость  $C_P = \infty$ , что достаточно очевидно. Поэтому и в пределе  $T = T_{\text{к}}$  разность  $C_P - C_V$  также бесконечна.

На рис. 6.5 изображена  $TS$ -диаграмма для системы вода–пар. На ней критическая точка показана как вершина кривой, отделяющей двухфазную область от чистой жидкой фазы и от ненасы-

щенного пара. Частная производная  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}\Big|_{T=T_k} = 0$ , так же как и  $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = 0$  тоже.

В критической точке не только изотермическая сжимаемость, но и адиабатическая сжимаемость  $\beta_S$  также стремится к бесконечности. Согласно опыту производная  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\Big|_{T \rightarrow T_k} \rightarrow 0$ . Отсюда интересный вывод — скорость звука в критической точке также равна нулю:

$$v_{зв} = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S} = V \sqrt{-\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} \Big|_{T=T_k} = 0. \quad (7.23)$$

## 7.8. Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона

Эффектом Джоуля–Томсона называется изменение температуры газа при его адиабатическом дросселировании. Процесс дросселирования — это медленное протекание газа через дроссель под воздействием перепада давления. Дросселем можно назвать препятствие потоку газа в трубе в виде, например, пористой перегородки. Почти полностью закрытый и слегка пропускающий газ кран также можно считать дросселем. Пористой перегородкой может служить диск из керамики или пористого стекла. При дросселировании температура газа может как увеличиваться, так и уменьшаться. Очевидно, что такой процесс необратим. Рассмотрим его подробнее.

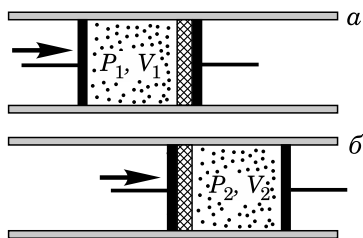


Рис. 7.7.

На рис. 7.7 изображена адиабатически изолированная труба с пористой перегородкой и двумя поршнями в два момента времени: а) перед началом продавливания; б) после окончания процесса, когда левый поршень упрется в перегородку.

Заметим, что разность давлений всегда  $P_2 - P_1 = \Delta P < 0$ , что говорит о существенной необратимости этого процесса. В силу его адиабатичности можно записать очевидное равенство

$$Q = 0 = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1.$$



Здесь работа внешних сил равна  $P_1 V_1 < 0$ , а  $P_2 V_2$  — работа самого газа, она положительна. Отсюда следует, что

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2, \quad \text{т. е.} \quad I_1 = I_2. \quad (7.24)$$

Значит, процесс дросселирования происходит при постоянстве энтальпии. Заметим, что при рассмотрении постоянного дросселирования газа через препятствие из-за перепада давления следовало бы, конечно, учитывать изменение кинетической энергии потока газа как целого. Да и потери на трение в пористой перегородке тоже есть. Однако далее мы все же не будем учитывать все эти факторы, полагая, что скорость потока мала и потери несущественны.\*)

В качестве характеристики процесса дросселирования введем величину, называемую коэффициентом Джоуля–Томсона  $\mu = \Delta T / \Delta P$ , которая определяет эффект Джоуля–Томсона количественно. Поскольку для идеального газа энтальпия — однозначная функция температуры, то в связи с постоянством энтальпии для идеального газа  $\Delta T = 0$ , т. е. и  $\mu = 0$ . Конечно, для реального газа это уже далеко не так.

Сначала рассмотрим так называемый дифференциальный эффект Джоуля–Томсона, т. е. эффект при малом перепаде давления на дросселе. По сути требуется найти  $\mu = \left( \frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_I \approx \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_I$ .

Запишем дифференциал энтальпии как функцию  $T$  и  $P$ :

$$dI(T, P) = \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_T dP = 0.$$

Отсюда частная производная

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = \mu = - \frac{\left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_P} = - \frac{1}{C_P} \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_T. \quad (7.25)$$

Известна каноническая зависимость энтальпии от температуры и энтропии

$$dI = T dS + V dP,$$

---

\*) Отсюда, кстати говоря, можно было бы сделать заключение, что практически квазистатический процесс существенно необратим. И это могло бы быть примером квазистатического необратимого процесса (см. § 1.6). Однако все дело, по-видимому, в слове «практически».

откуда при постоянной температуре искомая частная производная  $\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$  может быть выражена так:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V. \quad (7.26)$$

Подставляя ее в (7.25), получим общее выражение для коэффициента Джоуля–Томсона при малом перепаде давления:

$$\mu \approx \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \quad (7.27)$$

Как и положено,  $\mu = 0$  для идеального газа, в чем легко убедиться, подставив в (7.26) значение  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T}$ .

Теперь из общего выражения (7.27) найдем коэффициент Джоуля–Томсона для газа Ван-дер-Ваальса. Для этого надо продифференцировать уравнение Ван-дер-Ваальса (7.3) по температуре, считая давление  $P$  постоянным:

$$-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P(V-b) + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R.$$

Искомая частная производная равна

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a(V-b)}{V^3}} = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a(V-b)^2}{V^3}}. \quad (7.28)$$

Для начала будем считать газ не очень плотным. Кроме того, пренебрежем величинами второго порядка относительно поправок  $b$  и  $a$ . Тогда

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{V-b}{1 - \frac{2a}{RTV}} \approx (V-b)\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx V + \frac{2a}{RT} - b. \quad (7.29)$$

Если подставить (7.29) в формулу для эффекта Джоуля–Томсона (7.27), получим окончательно:

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}. \quad (7.30)$$

Из этого выражения для  $\mu$  сразу видно, что изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при необратимом расширении определяется поправками  $a$  и  $b$ . При  $a=b=0$   $\mu=0$ . Кроме того, поправки  $a$  и  $b$  по-разному влияют на знак эффекта. Если силы взаимодействия между молекулами велики и преобладает поправка

на давление, то можно считать  $b=0$ , и тогда  $\mu > 0$ , т.е.  $\Delta T < 0$  (газ охлаждается). Если силы взаимодействий малы и  $a \rightarrow 0$ , то преобладает поправка на объем  $b$ . В этом случае  $\mu < 0$ , и газ нагревается, т.е.  $\Delta T > 0$  ( $\Delta P < 0$ ).

При некоторой температуре  $T_{\text{инв}}$   $\mu = 0$ , т.е. газ в процессе Джоуля–Томсона ведет себя как идеальный. Из (7.27) следует, что в общем случае должно выполняться соотношение

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = 0. \quad (7.31)$$

Если газ Ван-дер-Ваальса не очень плотный,

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4}T_{\text{к}}. \quad (7.32)$$

Эта температура называется *температурой инверсии*. При этой температуре меняется знак эффекта. Так, при

$$\begin{cases} T < T_{\text{инв}} & \mu > 0, \quad \Delta T < 0 \quad (\text{газ охлаждается}); \\ T > T_{\text{инв}} & \mu < 0, \quad \Delta T > 0 \quad (\text{газ нагревается}). \end{cases} \quad (7.33)$$

Заметим, что температура инверсии у всех газов лежит значительно выше критической, что следует из (7.32).

Самая низкая температура инверсии у гелия при атмосферном давлении:  $T_{\text{инв}} = 23,75 \text{ К}$  ( $-249,4^\circ\text{С}$ ). У водорода  $T_{\text{инв}} = 216 \text{ К}$  ( $-57^\circ\text{С}$ ). Поэтому эти газы, взятые при обычных условиях в эффекте Джоуля–Томсона, нагреваются. Остальные газы имеют довольно высокую  $T_{\text{инв}}$ , превышающую комнатную температуру, поэтому при дросселировании они охлаждаются.

Вернемся к выражению (7.28) для  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ . Если не пренебрегать величинами второго порядка относительно поправок для  $a$  и  $b$  (случай плотных газов), то выражение для температуры инверсии будет несколько иным. Для плотных газов проявляется зависимость от объема

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \frac{(V-b)^2}{V^2}. \quad (7.34)$$

Это уравнение на  $TV$ -диаграмме дает кривую, называемую кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. Обычно эту кривую изображают, переходя к приведенным параметрам  $\tau$ ,  $\varphi$ . В этих переменных (7.34) имеет вид

$$\tau_{\text{инв}} = \frac{27}{4} \left( \frac{\varphi - \frac{1}{3}}{\varphi} \right)^2. \quad (7.35)$$

В переменных  $\tau$ ,  $\pi$  уравнение кривой инверсии

$$\pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27, \quad (7.36)$$

или

$$\tau = 3\left(1 \pm \frac{1}{6}\sqrt{9-\pi}\right)^2. \quad (7.37)$$

Уравнения (7.36) и (7.37) легко получить из (7.35), используя уравнение соответственных состояний (7.20).

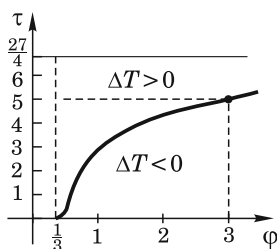


Рис. 7.8.

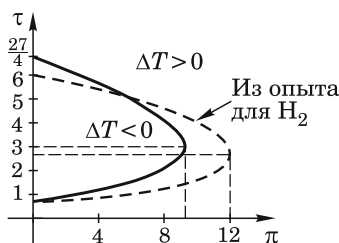


Рис. 7.9.

На рис. 7.8 построена кривая инверсии  $\tau(\varphi)$  (7.35). Видно, что с ростом объема температура инверсии растет, достигая в пределе значения  $27/4$ , т. е.  $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$  (7.32). Именно это значение мы получили, пренебрегая величинами второго порядка относительно  $a$  и  $b$ . Исходный молярный объем обычно сильно превышает поправку  $b$  ( $\varphi \gg 1/3$ ). Мы назвали температуру  $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$  просто температурой инверсии. На самом деле она является предельной температурой инверсии.

По кривой инверсии  $\tau(\pi)$  (7.37) на рис. 7.9 виден диапазон изменения переменных для газа Ван-дер-Ваальса:  $3/4 \leq \tau \leq 27/4$ ;  $0 \leq \pi \leq 9$ . При каждом значении давления, пока оно не превосходит предела 9 ( $\pi < 9$ ), существуют две точки инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. Температура падает ( $\Delta T < 0$ ) ниже верхней и выше нижней точек инверсии. Для сравнения на рис. 7.9 штриховой линией показана экспериментальная кривая инверсии водорода. Заметим, что процесс Джоуля–Томсона хоть и адиабатический, но необратимый. Поэтому в нем энтропия возрастает. Проверить факт роста энтропии в этом случае предлагается читателю в качестве простого упражнения.

## 7.9. Интегральный эффект Джоуля–Томсона

Интегральный эффект Джоуля–Томсона — это эффект изменения температуры газа при его дросселировании через кран (вентиль), когда по обе стороны от крана поддерживается большой перепад давлений. В этом случае

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P} dP. \quad (7.38)$$

Здесь величина  $\Delta T$  также может быть как положительной, так и отрицательной. Например, если на протяжении всего перепада давления от  $P_1$  до  $P_2$  дифференциальный эффект был положительным, т. е. коэффициент Джоуля–Томсона  $\mu = dT/dP > 0$  и, следовательно,  $dT < 0$ , то и полный перепад температур также будет отрицательным.

На самом деле все, конечно, происходит несколько сложнее. Тем не менее для понимания подробно рассмотрим предельно упрощенный случай интегрального эффекта.

Если в состоянии 1 газ считать достаточно плотным (подчиняющимся уравнению Ван-дер-Ваальса), а в состоянии 2 — разреженным (т. е. подчиняющимся законам для идеальных газов), то сохранение энтальпии даст такое уравнение для моля дросселируемого газа:

$$I_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = I_2 = (C_V + R) T_2. \quad (7.39)$$

Если теперь в (7.39) подставить значение  $P_1$  из (7.2), то после простых преобразований получим

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left( \frac{b R T_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (7.40)$$

Температура инверсии интегрального эффекта в этом случае равна

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \frac{V - b}{V}. \quad (7.41)$$

Поскольку уравнение (7.41) определяет зависимость температуры инверсии от объема в интегральном эффекте, то, переходя к приведенным параметрам  $\tau$  и  $\varphi$ , получим кривую инверсии (7.35) интегрального эффекта  $\tau(\varphi)$ :

$$\tau = \frac{27}{4} \frac{\varphi - \frac{1}{3}}{\varphi}. \quad (7.42)$$

Вид этой кривой весьма схож с кривой инверсии (7.35) для дифференциального эффекта (рис. 7.8). Однако интересней и нагляднее кривая инверсии для интегрального эффекта в сравнении с дифференциальным выглядит в приведенных координатах  $\tau$  и  $\pi$ :

$$\tau = \frac{3}{4}\sqrt{81 - 3\pi}. \quad (7.43)$$

На рис. 7.10 показаны обе кривые инверсии: для интегрального (сплошная линия) и для дифференциального эффекта (штриховая линия). В отличие от дифференциального эффекта интегральный эффект Джоуля–Томсона для каждого значения давления имеет только одну точку инверсии. Здесь  $\pi < 27$ .

В формуле (7.39) конечное давление  $P_2$  в технике обычно принимают равным атмосферному. Если продифференцировать (7.39) по давлению  $P_1$ , то получим, что интегральный эффект *максимален* при начальном давлении, определяемом из уравнения  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = 0$ , т. е. начальное состояние  $(P_1, T_1)$  лежит на кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.

Для большинства газов, как уже указывалось, температура инверсии выше комнатной, и поэтому при дросселировании они охлаждаются. Так, например, иногда в лаборатории можно видеть на баллоне с  $\text{CO}_2$  за редуктором, понижающим давление с 50 атм до почти атмосферного, наледь, которая образуется из сконденсировавшихся водяных паров воздуха.

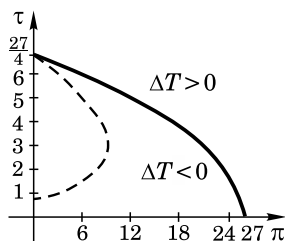


Рис. 7.10.

## 7.10. Получение низких температур

Поскольку при дросселировании почти всегда газы охлаждаются, то этот эффект используется для получения низких температур; правда, как правило в сочетании с другими, более эффективными методами. Один из эффективных методов охлаждения — обратимое адиабатическое расширение газа с совершением работы. Устройство в холодильных машинах, где производится эта работа, называется *детандером*. Его главная часть — поршень — приводится в движение охлаждаемым газом.

П. Л. Капица в 1935 г. разработал турбодетандер по типу водяной турбины с КПД более 85%. Турбодетандеры заменили гораздо

менее эффективные поршневые детандеры. Теорию турбодетандеров также предложил П. Л. Капица.

Найдем изменение температуры при обратимом адиабатическом расширении. Поскольку процесс обратимый, то изменение энтропии газа равно нулю. Запишем  $S$  как функцию  $T$  и  $P$  (4.47):

$$dS(T, P) = \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = 0,$$

откуда

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P} \approx \frac{V}{C_P} > 0, \quad (7.44)$$

поскольку для всех газов  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$ . Поэтому при обратимом расширении (так как  $dP < 0$ ) всегда  $dT < 0$ , т. е. газ всегда охлаждается, в отличие от необратимого расширения при дросселировании, где есть инверсия и область с повышением температуры. Приближенное равенство в (7.44) переходит в точное, если газ идеальный. Рекомендуется сравнить (7.44) с (7.27) для дифференциального эффекта Джоуля–Томсона. Технически этот метод достаточно сложен, поэтому для *сжижения газов*, несмотря на неэффективность, все еще используется необратимое расширение газов в сочетании с турбодетандером.

Получение более низких температур основано на процессе испарения жидкости. При этом необходимо производить быструю откачку паров вакуумным насосом. Таким способом можно получать температуры порядка десятых долей кельвина.

Еще более низкие температуры получают методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей, а также при растворении  $^3\text{He}$  в сверхтекучем  $^4\text{He}$ . Такими способами можно получить температуру порядка  $10^{-3}$  К.

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Рассматривая равновесие соприкасающихся фаз гетерогенной системы, следует учитывать свойства поверхностей раздела и их влияние на равновесие систем.

Поверхность раздела фаз — далеко не только геометрическое понятие. Здесь необходимо рассматривать некоторый поверхностный слой молекул. На рис. 8.1 показано, что если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия  $r$  (так называется некоторое расстояние, в пределах которого молекулы действуют друг на друга), то силы этого действия в среднем уравниваются. Однако на молекулы, находящиеся в поверхностном слое, действует результирующая сила  $\mathbf{f}$ , направленная внутрь жидкости, поскольку сумма сил не равна нулю. Толщина этого поверхностного слоя равна радиусу сферы молекулярного действия  $r$ .

Поскольку молекулы поверхностного слоя втягиваются внутрь жидкости, то на ее поверхности оказывается некий уплотненный слой, обладающий избыточной энергией. Основная величина, характеризующая это явление, называется коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$  (или часто просто поверхностным натяжением).

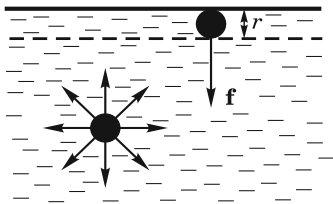


Рис. 8.1.

В пределах данной главы при описании поверхностного натяжения мы будем обозначать площадь поверхности буквой  $F$ . Если оставаться в пределах объема  $V$ , занимаемого жидкостью в изотермических условиях опыта, то очевидно, что элементарная работа по увеличению поверхности жидкости за счет внутренних молекул — это работа внешних сил. Она пропорциональна  $dF$ . Коэффициент этой пропорциональности и называется коэффициентом поверхностного натяжения:

$$\delta A_{T,V} = -\sigma dF. \quad (8.1)$$

Как видно, знак «минус» в выражении (8.1) делает работу внешних сил отрицательной. Здесь нет противоречия, поскольку в случае,



когда жидкость предоставлена сама себе, она будет стремиться уменьшить свою поверхность, и работа внешних сил будет положительной.

Для выяснения смысла величины  $\sigma$  рассмотрим также рамку с подвижной перемычкой длиной  $l$  (рис. 8.2), на которую нанесена мыльная пленка. Пленка имеет две стороны, т. е. два поверхностных слоя. Сила  $f_{\text{внеш}}$ , действующая на перемычку, уравновешивает силу  $2f_{\text{пов}}$ , действующую на перемычку со стороны пленки. Элементарная работа внешней силы  $f_{\text{внеш}}$  против сил поверхностного натяжения по растяжению пленки  $\delta A = -2f_{\text{пов}} \Delta x$ . Увеличение поверхности пленки с обеих сторон  $\Delta F = 2l \Delta x$ . По определению поверхностного натяжения (8.1)  $\delta A = -\sigma \Delta F = -\sigma 2l \Delta x$ . Эта же работа равна  $-2f_{\text{пов}} \Delta x$ . Приравнявая, получим

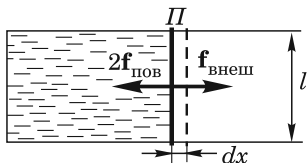


Рис. 8.2.

$$\sigma = \frac{f_{\text{пов}}}{l} = \frac{f_{\text{внеш}}}{2l}. \quad (8.2)$$

Пленка находится в состоянии натяжения. В таком же состоянии натяжения находится поверхность любой жидкости. Увеличение поверхности пленки может происходить за счет молекул, приходящих изнутри жидкости.

## 8.1. Термодинамика поверхностного слоя

Как известно, в изотермическом процессе работа идет на изменение свободной энергии системы. В самом деле, так как  $\Psi = U - TS$ , то  $d\Psi = -S dT - \delta A$ . Свободная энергия данного объема  $V$  жидкости, ограниченного поверхностью  $F$ , может быть разбита на две части:

$$\Psi = \Psi_{\text{об}} + \Psi_{\text{пов}},$$

где  $\Psi_{\text{об}}$  — объемная часть свободной энергии,  $\Psi_{\text{об}} \propto V$ ;  $\Psi_{\text{пов}}$  — поверхностная энергия,  $\Psi_{\text{пов}} \propto F$ . Поэтому

$$d\Psi = -S dT - P dV + \sigma dF. \quad (8.3)$$

Поверхностным натяжением  $\sigma \left[ \frac{\text{дин}}{\text{см}} \equiv \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} \right]$  называется изотермическая работа, которую надо затратить, не меняя объема жидкости, чтобы увеличить поверхность на единицу. Из (8.3):

$$\sigma = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial F} \right)_{T,V}, \quad \text{или} \quad \Psi_{\text{пов}} = \sigma F. \quad (8.4)$$

Из соотношения (8.3) также следует, что энтропия системы

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{F,V} = -\frac{\partial}{\partial T}(\sigma F)_{F,V} = -F \frac{d\sigma}{dT}. \quad (8.5)$$

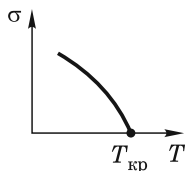
Опыт показывает, что поверхностное натяжение не зависит от площади пленки, падает с ростом температуры (рис. 8.3) и при  $T = T_{\text{кр}}$  становится равным нулю, т. е.  $\sigma = \sigma(T)$  — однозначная функция температуры.

Внутренняя энергия поверхностного слоя жидкости

$$U_{\text{пов}} = \Psi_{\text{пов}} + TS. \quad (8.6)$$

Если подставить в (8.6) равенства (8.4) и (8.5), получим

$$U_{\text{пов}} = \sigma F + T\left(-F \frac{d\sigma}{dT}\right) = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) F. \quad \text{Рис. 8.3} \quad (8.7)$$



Поскольку процесс расширения пленки изотермический, то теплота, сообщаемая пленке при ее расширении от площади  $F_1$  до  $F_2$ , равна

$$Q_T = T[S(T, F_2) - S(T, F_1)] = -T \frac{d\sigma}{dT}(F_2 - F_1).$$

Теплота, сообщенная единице поверхности пленки при ее изотермическом расширении,

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (8.8)$$

называется *теплотой образования единицы поверхности пленки*.

## 8.2. Поверхностное давление

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз, разделенных поверхностью раздела. Ранее (см. выражение (6.9)) мы уже сформулировали условия равновесия в двухфазной системе одного и того же вещества без учета поверхностного слоя. Обозначим жидкость в этой системе буквой «ж», а пар — «п», тогда условиями равновесия являются

$$T_{\text{ж}} = T_{\text{п}}; \quad P_{\text{ж}} = P_{\text{п}}; \quad \mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}}. \quad (8.9)$$

При учете влияния поверхностного слоя жидкости придется принять во внимание наличие силы поверхностного натяжения;

и тогда, вообще говоря,  $P_{\text{ж}} \neq P_{\text{п}}$ . Найдем для этого случая условия механического равновесия в системе жидкость–пар, исходя из минимума свободной энергии системы при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ .

Дифференциал свободной энергии системы из жидкости, ее пара и поверхностной пленки жидкости при одинаковых температурах и химических потенциалах в фазах

$$d\Psi = -P_{\text{ж}} dV_{\text{ж}} - P_{\text{п}} dV_{\text{п}} + \sigma dF = 0. \quad (8.10)$$

Поскольку объем системы  $V = V_{\text{п}} + V_{\text{ж}} = \text{const}$ , то  $dV_{\text{п}} = -dV_{\text{ж}}$ ; с учетом этого

$$(P_{\text{п}} - P_{\text{ж}}) dV_{\text{ж}} + \sigma dF = 0, \quad P_{\text{ж}} = P_{\text{п}} + \sigma \frac{dF}{dV_{\text{ж}}}.$$

Разность давлений  $P_{\text{ж}} - P_{\text{п}} = P_{\text{Л}}$  называется *поверхностным, или лапласовским давлением*.

Величина  $\frac{dF}{dV_{\text{ж}}}$  определяет кривизну поверхности раздела фаз. В частности, если поверхность раздела сферическая, то

$$\frac{dF}{dV_{\text{ж}}} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}. \quad (8.11)$$

Если же поверхность не сферическая, то для определения кривизны в данной точке поверхности проводят через эту точку два взаимно перпендикулярных сечения, которые имеют два значения радиуса кривизны, т. е.

$$\frac{dF}{dV_{\text{ж}}} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

откуда

$$P_{\text{Л}} = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (8.12)$$

Радиус кривизны считается положительным, если центр кривизны поверхности находится внутри жидкости. В противоположном случае  $r < 0$ . Очевидно, что для плоской поверхности  $r \rightarrow \infty$ , кривизна равна нулю, а лапласовское давление отсутствует.

Обычно сечение выбирают с учетом симметрии пленки. Так, для цилиндрической поверхности удобно рассмотреть осевое сечение (в нем  $r = \infty$ ) и перпендикулярное ему сечение, в котором  $r$  — радиус цилиндра. Поэтому в случае цилиндрической пленки лапласовское давление  $P_{\text{Л}} = \sigma/r$ .

Заметим, что давление  $P_{\text{ж}}$  внутри сферической капли, так же как и давление  $P_{\text{п}}$  внутри пузырька, больше давления в окружающей их среде на величину лапласовского давления  $P_{\text{л}}$  (рис. 8.4). Все это не противоречит формулам для давления Лапласа, поскольку кривизна поверхности вычисляется по отношению к жидкости. Поэтому кривизна капли  $2/r > 0$ , а кривизна пузырька  $2/r < 0$ .

Из (8.9) следует, что при постоянном объеме капли  $V_{\text{ж}} = \text{const}$  ее равновесная форма определяется минимумом поверхности ( $\sigma dF = 0$ ). Таким образом, капля, находящаяся под воздействием силы поверхностного натяжения, принимает форму с минимально возможной для данного объема площадью поверхности — форму шара.

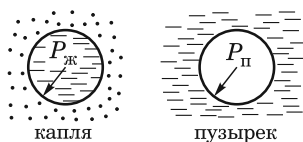


Рис. 8.4.

### 8.3. Краевой угол

Рассмотрим жидкость, налитую в сосуд (рис. 8.5). Обратим внимание на то, что в местах касания жидкости со стенками сосуда происходит соприкосновение трех сред: твердой (стенка сосуда), жидкой (сама жидкость) и газообразной (воздух). На рис. 8.5 эти среды обозначены буквами «Т», «Ж» и «Г». При внимательном рассмотрении места соприкосновения можно заметить, что непосредственно около стенки сосуда поверхность жидкости искривляется. Такие явления называются капиллярными. На рис. 8.5а, б показаны два типа этих явлений: на рис. 8.5а изображен случай смачивающей жидкости, на рис. 8.5б — несмачивающей.

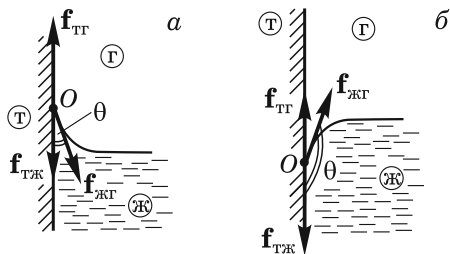


Рис. 8.5.

К линии соприкосновения трех сред (эта линия перпендикулярна плоскости рисунка, поэтому на рис. 8.5 она изображена в виде точки  $O$ ) приложены три силы поверхностного натяжения. Каждая из них направлена по касательной к поверхности жидкости и внутрь соприкосновения соответствующих двух сред. Эти силы, отнесенные к единице длины линии соприкосновения, равны соответствующим коэффициентам поверхностного натяжения  $\sigma_{\text{ТЖ}}$ ,  $\sigma_{\text{ТГ}}$ ,

$\sigma_{жг}$ . Обозначим угол между касательной к линии соприкосновения жидкости и вертикальной стенкой сосуда как  $\theta$ . Этот угол называется *краевым углом*. Поскольку этот угол можно выбрать двояко, особо подчеркнем, что он всегда «включает в себя» жидкость.

В состоянии равновесия поверхность жидкости устанавливается так, чтобы равнодействующая всех этих сил  $\mathbf{f}_{тж}$ ,  $\mathbf{f}_{тг}$ ,  $\mathbf{f}_{жг}$  не имела вертикальной составляющей. При этом горизонтальная составляющая уравнивается сопротивлением твердой стенки. Условия равновесия жидкости у вертикальной стенки:

$$f_{тг} = f_{тж} + f_{жг} \cos \theta, \quad (8.13)$$

откуда краевой угол

$$\cos \theta = \frac{f_{тг} - f_{тж}}{f_{жг}} = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}. \quad (8.14)$$

Как видим, краевой угол не зависит от формы сосуда и силы тяжести, а зависит лишь от природы трех соприкасающихся сред. Важно отметить, что на результаты измерений (если таковые делать) сильно влияет чистота стенки и самой жидкости.

Ранее мы уже упоминали понятия «смачивание» и «несмачивание». Если краевой угол  $\theta < \pi/2$  (острый), т.е.  $\cos \theta > 0$ , то говорят, что такая поверхность смачивается жидкостью. Если  $\theta > \pi/2$  (угол  $\theta$  — тупой и  $\cos \theta < 0$ ), то такая поверхность жидкостью не смачивается.

В зависимости от коэффициента поверхностного натяжения и, соответственно, краевого угла форма мениска в капилляре может быть как вогнутой (смачивание), так и выпуклой (несмачивание), см. рис. 8.5а,б.

На рис. 8.6 показано поведение смачивающей и несмачивающей жидкостей на горизонтальной твердой поверхности. В случае а жидкость как бы растекается по поверхности; в случае б жидкость «поджимается», стремясь уменьшить площадь своего соприкосновения с поверхностью.

В случае  $\sigma_{тг} - \sigma_{тж} > \sigma_{жг}$  (т.е. формально  $\cos \theta > 1$ ) наблюдается полное растекание жидкости по поверхности твердого тела. При этом считается, что краевой угол  $\theta = 0$ . Такая поверхность в случае контакта с водой называется *гидрофильной*. Толщина пленки жидкости на полностью смачиваемой поверхности определяется порядком величины радиуса действия ван-дер-ваальсовых сил и

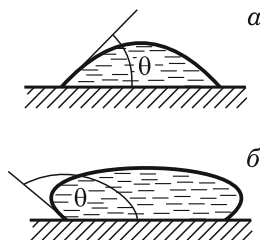


Рис. 8.6.

составляет  $10^{-5} \div 10^{-7}$  см. Надо сказать, что понятие полного смачивания связано также с конденсацией пара на поверхности твердого тела. Если ван-дер-ваальсовы силы, действующие со стороны твердого тела, будут преобладать над такими же, действующими между молекулами пара, то конденсация на твердую поверхность может начаться даже раньше точки росы, еще в условиях ненасыщенного пара. Пленка утолщается при приближении пара к насыщению.

В капиллярах при полном смачивании край жидкости непрерывно переходит в образующуюся на стенке пленку, т. е. краевой угол  $\theta = 0$ .

Иногда может сложиться такое соотношение сил поверхностного натяжения, когда формально  $\cos\theta < -1$ . В этом случае говорят о полном несмачивании, и считается, что  $\theta = 180^\circ$ . Такую поверхность называют *лиофобной* (в общем случае) или *гидрофобной* в случае соприкосновения с водой. Часто можно слышать, что ртуть полностью не смачивает стекло. Однако это не так. Краевой угол в этом случае равен  $150^\circ$ , и лишь приближенно считается, что краевой угол между стеклом и ртутью около  $180^\circ$ .

## 8.4. Капиллярные силы

Ярким примером проявления сил поверхностного натяжения является демонстрация подъема (или опускания) жидкости в капиллярах. Рассчитаем высоту подъема жидкости в цилиндрическом капилляре радиусом  $r$ .

Пусть жидкость будет частично смачивать стенки капилляра, так что краевой угол  $\theta < \pi/2$ , т. е. мениск имеет вогнутую форму. На рис. 8.7 подробно изображена геометрия такого случая. Мениск имеет форму сферы с центром, лежащим на оси капилляра в области газа,  $R$  — радиус этой сферы. Краевой угол, как видно из рисунка, определяется соотношением  $\cos\theta = r/R$ .

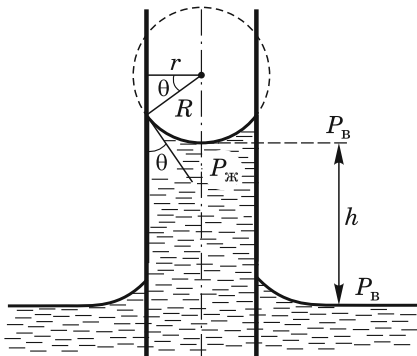


Рис. 8.7.

Согласно Лапласу поверхностное давление  $P_{\text{Л}} = P_{\text{в}} - P_{\text{ж}} > 0$ , поскольку давление под вогнутой поверхностью  $P_{\text{ж}}$  меньше атмо-

сферного давления окружающего воздуха  $P_{\text{в}}$ . Именно поэтому и происходит капиллярный подъем. Лапласовское давление уравновешивается давлением столбика жидкости высотой  $h$ :  $P_{\text{в}} - P_{\text{ж}} = \rho gh$ . По Лапласу

$$P_{\text{Л}} = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta = \rho gh,$$

откуда высота капиллярного подъема

$$h = \frac{2\sigma}{\rho gr} \cos \theta. \quad (8.15)$$

Если жидкость не смачивает капилляр, то мениск выпуклый и  $\cos \theta < 0$  вплоть до  $-1$ . В этом случае жидкость в капилляре не поднимается, а опускается, т.е. высота подъема становится отрицательной. Так происходит с ртутью в стеклянном капилляре.

## 8.5. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности

Представим себе закрытый сосуд с налитой в него водой (рис. 8.8). В сосуде кроме жидкой воды есть насыщенный пар. Система находится в состоянии равновесия. Внесем в атмосферу насыщенного пара капельку воды радиусом  $r$ . Какова судьба этой капельки?

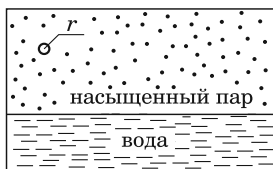


Рис. 8.8.

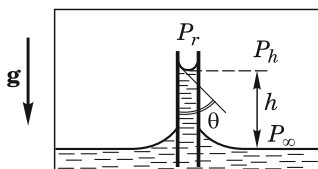


Рис. 8.9.

Останется с тем же радиусом  $r$ ? Испарится? Начнет расти? Если задать этот вопрос студентам, слушающим этот курс, то большинство из них обычно отвечает неправильно. Хотя бы потому, что вариантов ответа три. Правильный ответ: капля испарится. И произойдет это потому, что для капли окружающий ее пар — ненасыщенный.

Разместим в закрытом сосуде с жидкостью в атмосфере ее насыщенного пара капилляр радиусом  $r$ . Под воздействием силы Лапласа жидкость поднимется на высоту  $h$  (рис. 8.9), при этом краевой угол будет равен  $\theta$ .

Давление пара в капилляре непосредственно над мениском  $P_r$  несколько отличается от давления жидкости под мениском на величину лапласовского давления. Это отличие крайне мало, но оно есть. Очевидно, что давление пара на высоте  $h$  над плоской поверхностью жидкости  $P_h$  равно давлению пара  $P_r$ . Однако давление  $P_h$  несколько меньше, чем  $P_\infty$  — давление непосредственно над плоской поверхностью (индекс  $\infty$  подчеркивает, что поверхность жидкости плоская):

$$P_r = P_h = P_\infty \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (8.16)$$

Формула (8.16) — формула Больцмана (об этом мы будем говорить дальше) — казалось бы, здесь неуместна. Уж очень малые высоты  $h$ . Так оно и есть именно в этом рассматриваемом случае. И экспоненту следовало бы разложить:  $\exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \approx 1 - \frac{mgh}{kT}$ . Чуть позже мы так и сделаем. Но сначала рассмотрим случай, с которого мы начали: мельчайшая капелька в атмосфере насыщенного пара. Поэтому пока оставим экспоненту при определении  $P_r$ . В показатель экспоненты подставим высоту капиллярного подъема (8.15):

$$h = \frac{2\sigma}{\rho_{\text{ж}} g r} \cos \theta \quad \text{и} \quad P_\infty = n_{\text{п}} k T, \quad \rho_{\text{п}} = \frac{P_\infty \mu}{RT}.$$

Тогда

$$P_r = P_\infty \exp\left(-\frac{2\sigma}{P_\infty r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}} \cos \theta\right) = P_\infty \exp\left(-\frac{2\sigma \mu \cos \theta}{\rho_{\text{ж}} R T r}\right). \quad (8.17)$$

Пользоваться формулой (8.17) имеет смысл при крайне малых радиусах капель (мы проиллюстрируем это в примере, приведенном в конце данного параграфа).

Если считать  $h$  достаточно малой величиной, то, раскладывая экспоненту (или сразу, не используя формулу Больцмана),

$$P_\infty - P \approx \rho_{\text{п}} g h = \rho_{\text{п}} g \frac{2\sigma}{\rho_{\text{ж}} g r} \cos \theta = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}} \cos \theta. \quad (8.18)$$

Исследуем полученную формулу (8.18). Рассмотрим два крайних случая.

1) *Пузырек пара в жидкости.* Это крайний случай вогнутого мениска в капилляре, когда краевой угол  $\theta = 0$ ,  $\cos \theta = 1$  (рис. 8.10):

$$P_r = P_\infty - \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}} \cos \theta = P_\infty - \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}. \quad (8.19)$$



В этом случае давление насыщенного пара в пузырьке меньше  $P_\infty$ . Именно поэтому при кипении жидкость интенсивно испаряется в пузырьки, образующиеся по всему объему кипящей жидкости. Для образования пузырьков необходимо присутствие в жидкости мельчайших песчинок (что обычно и бывает в воде). Выпуклая сама для себя песчинка представляет вогнутую для испарения жид-

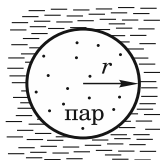


Рис. 8.10.

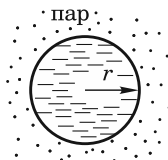


Рис. 8.11.

кости поверхность. Такие песчинки являются зародышами пузырьков. Кроме того, зародышами могут быть незначительные выпуклые неровности на дне или стенках сосуда.

2) *Капля* в атмосфере насыщенного для плоской поверхности пара (рис. 8.11). Этот случай можно также рассмотреть как предельный при полном несмачивании в капилляре. Здесь краевой угол  $\theta = 180^\circ$ ,  $\cos\theta = -1$ ; тогда давление насыщенного пара над каплей радиусом  $r$ :

$$P_r = P_\infty + \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}. \quad (8.20)$$

Это давление больше, чем  $P_\infty$ . Этим и объясняется причина испарения капли в случае, изображенном на рис. 8.8.

Всякая выпуклая пылинка в области насыщенного пара (или даже ион какой-нибудь молекулы газа) может стать центром конденсации, как бы зародышем капли в атмосфере насыщенного пара. Отсутствие таких зародышей как в насыщенном паре, так и в кипящей жидкости приводит к появлению перегретой жидкости или перенасыщенного пара, о чем мы уже говорили выше.

Конечно, при сжатии насыщенного пара в отсутствие центров конденсации рано или поздно начнется образование капель жидкости. Капельки образуются, но в начале сжатия их радиус так мал, что они благополучно распадаются.

Существует некий критический радиус капли, когда энергетически более выгодным будет процесс конденсации пара на ее поверхность. Такие скопления новой фазы, обладающие минимальными размерами, и называются зародышами.

Теперь заметим, что полученная нами формула (8.20) не совсем точна. В действительности

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}} = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}}. \quad (8.21)$$

Эту формулу, называемую формулой Вильяма Томсона,<sup>\*)</sup> можно получить при более аккуратном выводе. Отличие от (8.20) здесь количественно столь мало, что (8.21) практически никогда не используется. Тем не менее приведем вывод этой формулы.

Пусть капля жидкости находится в состоянии равновесия и имеет форму шара радиусом  $r$ . Тогда разность давлений в капле  $P_{\text{ж}}$  и в окружающем ее насыщенном паре определяется лапласовской формулой

$$P_{\text{ж}} - P_{\text{п}} = \frac{2\sigma}{r}.$$

При термодинамическом равновесии должны быть равны удельные термодинамические потенциалы жидкости и пара:

$$\varphi_{\text{ж}}(P_{\text{ж}}, T) = \varphi_{\text{п}}(P_{\text{п}}, T). \quad (8.22)$$

Если поверхность раздела плоская и давление насыщенного пара на ней равно  $P_{\infty}$ , то условие равновесия имеет вид

$$\varphi_{\text{ж}}(P_{\infty}, T) = \varphi_{\text{п}}(P_{\infty}, T). \quad (8.23)$$

Вычтем из (8.22) равенство (8.23). Тогда

$$\varphi_{\text{ж}}(P_{\text{ж}}, T) - \varphi_{\text{ж}}(P_{\infty}, T) = \varphi_{\text{п}}(P_{\text{п}}, T) - \varphi_{\text{п}}(P_{\infty}, T). \quad (8.24)$$

Мы уже знаем, что разности давлений  $P_{\text{ж}} - P_{\infty}$  и  $P_{\text{п}} - P_{\infty}$  весьма малы, поэтому из (8.24) следует

$$\left(\frac{\partial \varphi_{\text{ж}}}{\partial P}\right)_T (P_{\text{ж}} - P_{\infty}) = \left(\frac{\partial \varphi_{\text{п}}}{\partial P}\right)_T (P_{\text{п}} - P_{\infty}). \quad (8.25)$$

Дифференциал удельного термодинамического потенциала Гиббса

$$d\varphi = -s dT + v dP.$$

---

<sup>\*)</sup> В ряде источников она называется формулой Уильяма Томсона (Кельвина), или просто формулой Кельвина. Мы будем придерживаться транскрипции, использованной в общем курсе физики Д. В. Сивухина.

Поскольку процесс изотермический, то частные производные  $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)_T = v$  — это удельные объемы соответственно жидкости и пара. Поэтому из (8.25)

$$v_{\text{ж}}(P_{\text{ж}} - P_{\infty}) = v_{\text{п}}(P_{\text{п}} - P_{\infty}).$$

Кроме того, по Лапласу  $P_{\text{ж}} - P_{\text{п}} = 2\sigma/r$ . Опуская простые преобразования, получим искомое соотношение (8.21):

$$P_{\text{п}} - P_{\infty} = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}} \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}.$$

Заметим, что попутно при выполнении условия  $v_{\text{п}} \gg v_{\text{ж}}$  тут получается равенство

$$P_{\text{ж}} - P_{\infty} = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \approx \frac{2\sigma}{r}.$$

**Пример.** Оценить, во сколько раз давление насыщенного пара над ртутью в виде капель радиусом  $r = 10^{-6}$  см больше, чем над плоской поверхностью. При  $T = 293$  К коэффициент поверхностного натяжения ртути  $\sigma = 487$  дин/см, молярная масса ртути  $\mu = 200,6$  г/моль, плотность ртути  $\rho = 13,55$  г/см<sup>3</sup>.

**Решение.** Поскольку радиус капелек крайне мал, то пользоваться следует формулой (8.17):

$$\frac{P_r}{P_{\infty}} = \exp\left(-\frac{2\sigma\mu\cos\theta}{\rho_{\text{ж}}RT r}\right) = \exp\left(-\frac{2 \cdot 487 \cdot 200,6}{13,55 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot 10^{-6}}\right) = 1,8.$$

Если же произвести подсчет по обычной (приближенной) формуле (8.20), то получим несколько другой результат, который можно считать неправильным:

$$\frac{P_r}{P_{\infty}} = 1 + \frac{2\sigma\mu}{\rho_{\text{ж}}RT r} = 1,59.$$

---

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

### 9.1. Некоторые сведения из теории вероятностей

Физические величины, которыми мы пользовались в термодинамике, — температура, давление, плотность, концентрация и т. п. — с точки зрения молекулярного строения вещества на самом деле являются средними величинами. Эти величины подчиняются закономерностям, являющимся следствием коллективного, совокупного действия колоссального количества частиц. Такие закономерности называются *статистическими*, или *вероятностными*. Теория вероятностей (или теория случайных процессов) отвлекается от физической подоплеки явлений и смотрит на них с чисто математической точки зрения.

*Случайным событием* мы назовем событие, которое в конкретных условиях может произойти, а может и не произойти.

*Вероятностью* называют степень возможности наступления случайного события. Математически вероятность определяется отношением числа благоприятных исходов (событие произошло) к общему числу равновозможных исходов.

*Случайной* называется величина, принимающая в зависимости от случайного исхода испытания то или иное значение с определенной вероятностью.

*Дискретная случайная величина* — это случайная величина, которая может принимать дискретный набор значений  $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  с вероятностями  $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ .

Остановимся на конкретном (уже знакомом из физического практикума) опыте. Речь идет о счетчике Гейгера, примененном к исследованию космического фона. Каждые 10 с наблюдатель отсчитывает количество частиц фона, попавших в счетчик. Событием здесь является фиксация счетчиком одной частицы. За 10 с этот счетчик может зарегистрировать любое не ограниченное сверху число частиц. Например, две, пять, ноль, 15, .... Обозначим это возможное число событий как  $n = (0, 1, 2, 3, \dots, n_i, \dots)$ . Допустим, что за время лабораторной работы вы сняли 400 таких показаний счетчика. Обозначим это как полное число отсчетов  $N$ . Из этих

400 отсчетов по вашей таблице 0 частиц появилось два раза, одна частица — семь раз, ...,  $n_i$  частиц —  $N_i$  раз. Очевидно, что  $N = \sum_i N_i$ . Вероятность того, что счетчик за установленные 10 с «посетит»  $n_i$  частиц (например, 5 или 7) по определению равна

$$p_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N}.$$

Наибольший интерес в этом опыте представляет среднее число частиц, попавших в счетчик за эти 10 с:

$$\bar{n} = \frac{\sum n_i N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum n_i N_i}{N} = \sum_i p_i n_i.$$

На рис. 9.1 изображена *гистограмма* нашего опыта, где графически показано распределение числа отсчетов счетчика.

Перейдем теперь к понятию непрерывной случайной величины. Такая величина принимает любые значения в пределах заданного интервала возможных изменений этой величины  $[0, \infty]$ .

Пусть некоторая случайная величина  $x$  принимает значения от 0 до  $\infty$  (рис. 9.2). В этом случае  $x$  может принять любое значение из всего континуума значений. Поскольку их бесконечно много,

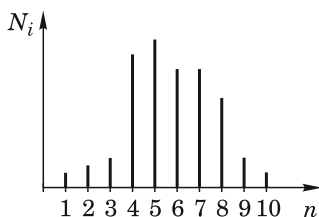


Рис. 9.1.

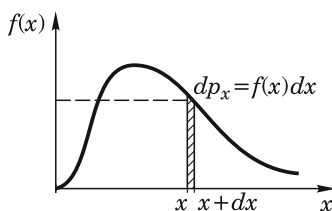


Рис. 9.2.

то вероятность принять *конкретное* значение из этого интервала равна нулю. А вот вероятность этой величины принять значение из интервала  $(x, x + dx)$  будет уже ненулевой. Обозначим ее как  $dp_x$ . В непрерывном случае также можно говорить о гистограмме, аналогичной рис. 9.1. Только в этом случае она называется *функцией распределения вероятностей*  $f(x)$ , или *плотностью вероятности* случайной величины  $x$  (рис. 9.2). Площадь столбика на рис. 9.2 есть вероятность случайной величины  $x$  попасть в интервал  $(x, x + dx)$ , т. е.  $dp_x = f(x) dx$ . Совершенно очевидным

является интеграл

$$\int_a^b dp_x = \int_a^b f(x) dx = 1.$$

Такой интеграл называется *нормировочным*, или *условием нормировки*. В непрерывном случае для случайной величины  $x$  можно говорить также о ее среднем значении, которое мы будем обозначать чертой или угловыми скобками:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \frac{\int_a^b x dp_x}{\int_a^b dp_x} = \int_a^b x f(x) dx.$$

Более того, если говорить о некоторой функции  $\xi(x)$ , интегрируемой на этом отрезке, то среднее значение этой функции определяется соотношением

$$\overline{\xi(x)} = \frac{\int_a^b \xi(x) f(x) dx}{\int_a^b f(x) dx}, \quad \text{и} \quad \overline{\xi(x)} = \int_a^b \xi(x) f(x) dx,$$

если функция распределения вероятностей отнормирована.

*Дисперсией случайной величины  $x$*  называется среднее значение квадрата ее отклонения от среднего значения. Обозначается она обычно  $\sigma^2$ :

$$\sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \int_a^b (x - \bar{x})^2 f(x) dx.$$

Приведем еще несколько важных определений.

*Суммой двух событий  $A$  и  $B$*  называется событие, состоящее в появлении либо события  $A$ , либо события  $B$  (без указания, какого именно).

*Произведением событий  $A$  и  $B$*  называется событие, состоящее в появлении как события  $A$ , так и события  $B$ .

События  $A, B, C, \dots$  называются *несовместимыми*, если появление одного из них исключает появление любого из остальных.

Два события *равновероятны*, если нет никаких оснований ожидать, что при испытаниях одно из них будет появляться чаще другого.

*Теорема сложения вероятностей* заключается в том, что вероятность суммы несовместимых событий равна сумме вероятностей этих событий:

$$p(A + B + C + \dots) = p(A) + p(B) + p(C) + \dots$$

*Теорема умножения вероятностей* заключается в том, что вероятность произведения *двух независимых событий* равна произведению их вероятностей:

$$p(AB) = p(A)p(B).$$

Заметим, что *независимыми*, или *статистически независимыми* событиями являются два таких события  $A$  и  $B$ , если вероятность каждого из них не зависит от того, произошло или нет второе событие.

Так или иначе мы будем пользоваться этими определениями.

Наконец, нам понадобятся некоторые элементарные сведения (тоже определения) из комбинаторики.

1) *Перестановки*. Это соединения элементов, отличающиеся порядком расположения.

Приведем обычный в таких случаях пример. Пусть есть три элемента:  $a, b, c$ . Их перестановки представляются в виде

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

Число перестановок равно 6, оно записывается так:  $P_3 = 3! = 6$ . Достаточно очевидно, что общая формула по числу перестановок  $N$  элементов

$$P_N = N!$$

2) *Размещения*. Это соединения, отличающиеся друг от друга как самими элементами, так и их порядком. Например, все те же  $(a, b, c)$ . Здесь 3 элемента, а размещать их будем парами:

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

Получилось 6 пар. Выражается это так  $A_3^2 = \frac{3!}{(3-2)!} = 6$ .

Общая формула в этом случае

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

3) Сочетания. Это такие соединения, которые отличаются только элементами, но не их порядком.

Пусть по-прежнему у нас три элемента  $(a, b, c)$ .

Число сочетаний по два:

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

Всего три сочетания. Обозначается это  $C_3^2 = 3$ .

Общая формула числа сочетаний по  $n$  из  $N$  элементов.

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

4) Размещения по ячейкам. Если есть  $N$  различных элементов, которые требуется разместить по  $m$  ячейкам, причем в первую ячейку надо поместить  $N_1$  элемент, во вторую  $N_2$  элементов и т. д., в  $m$ -ю ячейку  $N_m$  элементов, то число таких размещений равно

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

Понять это соотношение легко. Каждая  $i$ -я ячейка уменьшает число эффективных перестановок  $N!$  в  $N_i!$  раз.

## 9.2. Биномиальное распределение

Теперь рассмотрим такую задачу. Пусть в сосуде объемом  $V$  содержится  $N$  молекул идеального газа. Мысленно разделим сосуд на две части с объемами  $V_1$  и  $V_2$ , при этом  $V = V_1 + V_2$ . Нужно найти вероятность того, что в объеме  $V_1$  окажется  $N_1$  молекул, а в объеме  $V_2$  —  $N_2$  молекул. При этом, конечно,  $N_1 + N_2 = N$ .

Если в объеме  $V_1$  находится  $N_1$  молекул, то очевидно, что любые их перестановки внутри этого объема не меняют состояния газа. Число таких перестановок  $N_1!$ . То же самое можно сказать и для объема  $V_2$ , в котором находится  $N_2$  молекул: число перестановок там  $N_2!$ . Таким образом, число различных размещений молекул по объемам  $V_1$  и  $V_2$  равно

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

Любая молекула может попасть как в объем  $V_1$ , так и в объем  $V_2$ . Вероятность того, что молекула попала в объем  $V_1$ , равна  $p = V_1/V$ . Вероятность того, что она попала в объем  $V_2$ , равна  $q = V_2/V$ . События попадания каждой из молекул в тот или иной



объем сосуда независимы, поэтому вероятность того, что в первом объеме находится  $N_1$  молекул, равна  $p^{N_1}$ , а вероятность того, что в объеме  $V_2$  находятся оставшиеся  $N_2$  молекул, равна  $q^{N_2}$ . Отсюда следует, что вероятность разместить  $N_1$  молекул в  $V_1$  и  $N_2$  в  $V_2$  равна произведению этих вероятностей, т. е.  $p^{N_1} q^{N_2}$ . Число способов, которыми можно таким образом разместить  $N$  молекул, —  $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ . Поэтому вероятность данного распределения молекул по объемам равна

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

при этом  $N = N_1 + N_2$  и  $p + q = 1$ . Если теперь обозначить  $N_1 = n$ ,  $N_2 = N - n$  и записать  $q = 1 - p$ , то окончательно получим выражение, называемое биномиальным распределением:

$$w_N(n) = \frac{N!}{n! (N - n)!} p^n (1 - p)^{N - n}. \quad (9.1)$$

### 9.3. Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла)

**Постановка задачи.** Задача о распределении молекул по скоростям была поставлена и решена Максвеллом в 1859 г. Начнем с постановки задачи.

Пусть в некотором сосуде содержится  $N$  молекул идеального газа при постоянной температуре  $T$ . В состоянии равновесия все возможные направления скоростей равновероятны. Это означает, что в сосуде нет никаких выделенных направлений движения молекул, хотя бы потому, что в этом случае центр масс газа начал бы перемещаться в этом направлении.

Абсолютные величины скоростей молекул при равновесии никак не могут быть одинаковыми. Молекулы при столкновении (а мы их считаем в идеале упругими гладкими шариками, взаимодействующими только при столкновениях) в любом случае изменяют не только направление своего движения, но и величины скоростей (этому нас учит механика столкновений).

Итак, газ, находящийся в состоянии статистического равновесия, находится в состоянии хаоса. Пространство внутри сосуда можно считать изотропным. Поэтому безразлично, как внутри сосуда направить оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  трех взаимно перпендикулярных направлений.

Поставленную задачу удобно решать в трехмерном пространстве скоростей  $v_x, v_y, v_z$ . Вектор скорости какой либо молекулы  $\mathbf{v}$  с координатами  $v_x, v_y, v_z$  изображен на рис. 9.3. Мы будем искать число частиц  $dN_{v_x, v_y, v_z} = dN_v$ , имеющих скорости, лежащие в интервале  $(v_x, v_x + dv_x)$ ,  $(v_y, v_y + dv_y)$ ,  $(v_z, v_z + dv_z)$ . На рис. 9.3 показан параллелепипед бесконечно малого объема  $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ . Именно в него попадают концы векторов скоростей молекул из этого интервала. Количество таких молекул  $dN_{v_x, v_y, v_z}$ . Надо сказать, что этот объем лишь условно бесконечно малый. Он должен быть все же достаточно большим, чтобы в нем число  $dN_{v_x, v_y, v_z}$  было стабильным и не зависящим от времени. То есть здесь речь

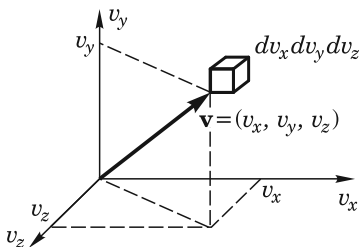


Рис. 9.3.

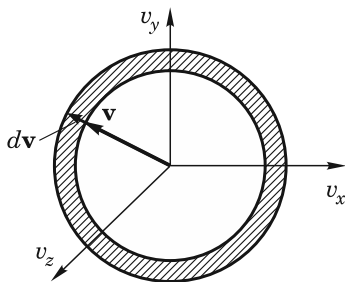


Рис. 9.4.

идет о некотором среднем значении  $\langle dN \rangle$ . Малость этого объема должна быть такой, чтобы величины  $dv_x, dv_y$  и  $dv_z$  можно было считать бесконечно малыми и обращаться с ними как с дифференциалами.

Величина  $dN_{v_x, v_y, v_z}/N$  есть вероятность того, что  $dN_{v_x, v_y, v_z}$  концов векторов скоростей молекул  $\mathbf{v}$  попали в объем  $d^3v$ . С другой стороны, эта вероятность в соответствии с определением функции распределения равна  $f(v) dv_x dv_y dv_z$ , где  $f(v) = f(v_x, v_y, v_z)$  — искомая функция распределения вероятности молекулы попасть в указанный интервал скоростей. Таким образом,

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (9.2)$$

Кроме такой постановки задачи может быть и другая. Речь идет о поиске функции распределения молекул по абсолютным значениям скоростей  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . В пространстве скоростей проведем сферу радиусом  $v$ . Это геометрическое место точек, имеющих одинаковую скорость  $v$  при всех возможных направлениях вектора  $\mathbf{v}$ . На рис. 9.4 проведена еще одна сфера, концентрическая

данной, радиусом  $v+dv$ . Требуется определить число частиц, которые имеют скорость в интервале  $(v, v+dv)$ .

Здесь, в этом распределении, нужно заменить объем  $d^3v = dv_x dv_y dv_z$  на равный ему объем шарового слоя  $4\pi v^2 dv = d^3v$ . Именно внутрь этого объема попадут  $dN_{|v|} = dN_v$  концов векторов скоростей молекул из интервала от  $v$  до  $v+dv$ .

Аналогично равенству (9.2) число молекул, имеющих значения скоростей из этого интервала, можно записать так:

$$dN_v = NF(v) dv,$$

где  $F(v)$  — искомая функция распределения молекул по абсолютным значениям скорости. Если приравнять объемы  $d^3v = dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$ , то можно будет связать функции распределения  $F(v)$  и  $f(v_x, v_y, v_z)$ , которую мы записывали для краткости как  $f(v)$ :

$$dN_v = NF(v) dv = Nf(v) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (9.3)$$

Как уже указывалось, функции распределения следует нормировать, т. е. потребовать, чтобы интегралы от них по области определения скорости были равны 1:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1; \quad \int_0^{\infty} F(v) dv = 1. \quad (9.4)$$

**Решение задачи Максвелла.** Для решения поставленной задачи Максвеллу потребовалось прежде всего воспользоваться свойствами хаоса. В состоянии равновесия проекции векторов скоростей молекул  $v_x, v_y, v_z$  статистически независимы, и это уже отмечалось в начале курса:  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ . По теореме Пифагора  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , поэтому  $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$ .

Из-за независимости компонент вектора скорости функция распределения  $f(v_x, v_y, v_z)$  распадается на произведение трех одинаковых функций распределения по компонентам скорости:

$$f(v_x, v_y, v_z) \equiv f(v) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z). \quad (9.5)$$

Прологарифмируем (9.5):

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z), \quad (9.6)$$

а затем продифференцируем (9.6) по компонентам скорости  $v_x$ :

$$\frac{1}{f(v)} \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{\varphi(v_x)} \frac{\partial \varphi}{\partial v_x}. \quad (9.7)$$

Производная  $\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$ . Подставляя ее значение в (9.7), легко получить уравнение, где после группировки переменных левая часть зависит от трех компонент скорости  $v$ :  $v_x, v_y, v_z$ , а правая — только от ее компоненты  $v_x$ :

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x}. \quad (9.8)$$

Такое равенство возможно в единственном случае: если приведенные отношения равны постоянной величине. Обозначим эту пока неизвестную константу как  $-2\gamma$ :

$$\frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x} = -2\gamma, \quad \text{т. е.} \quad \frac{d\varphi}{\varphi} = -2\gamma v_x dv_x. \quad (9.9)$$

Решением дифференциального уравнения (9.9) является экспонента

$$\varphi(v_x) = Ae^{-\gamma v_x^2}.$$

Совершенно очевидно точно так же определяются и две другие функции распределения по компонентам скорости  $v_y$  и  $v_z$ .

Константу интегрирования  $A$  легко определить из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1, \quad \text{т. е.} \quad A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma v_x^2} dv_x = 1.$$

Полученный интеграл не так прост. Он называется интегралом Пуассона–Лапласа. Обозначим его как  $\mathcal{I}$ :

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}. \quad (9.10)$$

Таким образом, нормировочная константа  $A = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}$  и  $\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} e^{-\gamma v_x^2}$ .

Осталась еще одна не определенная константа:  $\gamma$ . Для ее определения воспользуемся таким свойством функции распределения вероятностей, как усреднение.

Найдем среднее значение части кинетической энергии молекул  $\langle mv_x^2/2 \rangle$ . Из закона распределения энергии по степеням свобо-

ды известно, что на каждую степень свободы приходится энергия, равная  $kT/2$ . Поэтому

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} e^{-\gamma v_x^2} dv_x = \frac{m}{2} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\gamma v_x^2} dv_x. \quad (9.11)$$

Этот интеграл легко найти дифференцированием по параметру  $\gamma$  интеграла Пуассона–Лапласа (9.10):

$$\frac{d\mathcal{J}}{d\gamma} = \frac{d}{d\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx = - \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx, \quad \text{т. е.} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx = -\frac{d\mathcal{J}}{d\gamma}.$$

Поскольку  $\mathcal{J} = \sqrt{\pi/\gamma}$ , то дифференцированием определяем, что  $\frac{d\mathcal{J}}{d\gamma} = -\frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$ . Окончательно

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}.$$

Вернемся к (9.11):

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \cdot \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = \frac{m}{4\gamma} = \frac{kT}{2},$$

откуда  $\gamma = \frac{m}{2kT}$ . Таким образом, окончательно

$$\varphi(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \quad (9.12)$$

Вид этой функции показан на рис. 9.5. Это симметричная с максимумом при  $v_x = 0$  колоколообразная функция. Поскольку  $\varphi(v_y)$

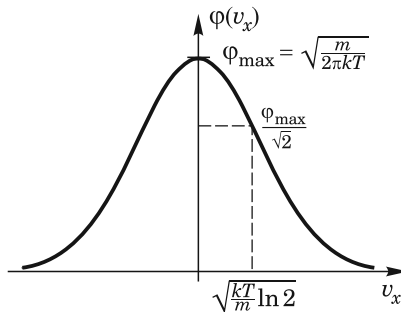


Рис. 9.5.

и  $\varphi(v_z)$  определяются так же, то можно записать выражение распределения молекул по скоростям:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Запишем также и функцию распределения молекул по абсолютным значениям скорости:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (9.13)$$

График этой функции изображен на рис. 9.6.

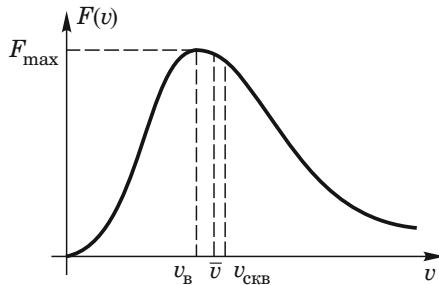


Рис. 9.6.

На графике по оси абсцисс мы указали три значения скорости:  $v_B$ ,  $v_{СКВ}$ ,  $\bar{v}$ . Скорость, соответствующая максимуму функции, называется *наивероятнейшей*:

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (9.14)$$

Вторая хорошо известная нам скорость

$$v_{СКВ} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1,22v_B \quad (9.15)$$

называется среднеквадратичной.

Однако средняя скорость молекул по распределению (9.13) не равна ни  $v_B$ , ни  $v_{СКВ}$ . Определим ее:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1,13v_B. \quad (9.16)$$

Для облегчения расчетов и удобства читателей приведем часто встречающиеся интегралы типа Пуассона–Лапласа:

$$\begin{aligned}
 1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}; & 4) \int_0^{\infty} x e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{2\gamma}; \\
 2) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}; & 5) \int_0^{\infty} x^3 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{2\gamma^2}; \\
 3) \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{3}{4\gamma^2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}; & 6) \int_0^{\infty} x^5 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{\gamma^3}.
 \end{aligned} \tag{9.17}$$

**Границы применимости распределения Максвелла.** Распределение Максвелла было получено по существу для идеального газа (или для газа молекул, взаимодействием которых можно пренебречь).

Однако далеко не всякий газ идеален. Например, газ свободных электронов в металлах или фотонный газ далеки от идеальности. Каковы же критерии применимости распределения Максвелла?

В микромире молекулы, атомы, электроны и все другие микрочастицы не являются частицами в классическом понимании этого слова. Так, классическая частица имеет конкретную траекторию, и всегда можно указать ее положение во времени и пространстве. Но реальные микрочастицы, согласно опыту, ведут себя вовсе не так. В курсе квантовой микро- и макрофизики вы рассмотрите это более подробно; сейчас же скажем лишь, что в соответствии с гипотезой, выдвинутой в начале XX века Луи де Бройлем и впоследствии получившей блестящее опытное подтверждение, микрочастицы проявляют как корпускулярные, так и волновые свойства. Поэтому для описания поведения микрочастиц в квантовой механике свободно движущейся частице ставится в соответствие плоская волна (называемая волной де Бройля), а взаимодействия частиц друг с другом носят, в зависимости от условий, как корпускулярный, так и волновой характер.

Длина волны де Бройля свободно движущейся частицы вычисляется по формуле

$$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}, \quad \text{где } v = v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Здесь  $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка.

Две частицы считаются невзаимодействующими, если среднее расстояние  $l$  между ними значительно превышает длину волны де Бройля  $\lambda_{\text{дБ}}$ . Среднее расстояние между частицами  $l \simeq n^{-1/3}$ . Поэтому условия применимости распределения Максвелла

$$\lambda_{\text{дБ}} \ll n^{-1/3}.$$

Кроме того, есть и ограничения другого плана. Дело в том, что импульс в релятивистской механике зависит от скорости нелинейно, и компоненты скорости  $v_x, v_y, v_z$  при приближении к скорости света перестают быть независимыми. Поэтому здесь еще накладывается и ограничение сверху:  $v \ll c$ .

Приведем примеры: один — для случая практически идеального газа, другой — для газа свободных электронов в типичном металле.

**Пример 1.** Рассмотрим гелий при нормальных условиях. Концентрация молекул He в этом случае равна числу Лошмидта  $n \approx 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Отсюда среднее расстояние между молекулами  $l \simeq n^{-1/3} \approx 33 \text{ \AA}$ . Найдем длину волны де Бройля молекулы гелия:

$$\lambda_{\text{He}} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} = 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,9 \text{ \AA} \ll l = 33 \text{ \AA}.$$

Таким образом, гелий при нормальных условиях подчиняется распределению Максвелла.

**Пример 2.** Газ свободных электронов в типичном металле (медь, Cu). Масса электрона в 1836 раз меньше массы протона, т. е. примерно в 7300 раз меньше массы атома He. Отсюда при той же температуре (273 K) дебройлевская длина волны электрона

$$\lambda_{\text{эл}} \simeq 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \sqrt{7300} \approx 80 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 80 \text{ \AA}.$$

Среднее расстояние между свободными электронами в меди примерно равно периоду кристаллической решетки атомов в кристалле меди, т. е. около  $3 \text{ \AA}$  (медь — одновалентный металл). Таким образом,  $\lambda_{\text{дБ}} \gg l$ , и газ свободных электронов — далеко не идеальный. У них свое распределение, сильно отличающееся от распределения Максвелла.

**Среднее число ударов молекул о стенку.** Рассмотрим столкновения молекул с неподвижной стенкой. Для начала выберем мо-



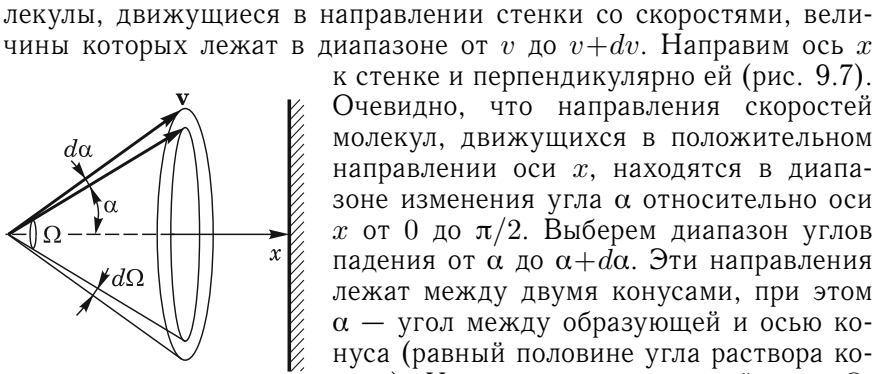


Рис. 9.7.

Очевидно, что направления скоростей молекул, движущихся в положительном направлении оси  $x$ , находятся в диапазоне изменения угла  $\alpha$  относительно оси  $x$  от 0 до  $\pi/2$ . Выберем диапазон углов падения от  $\alpha$  до  $\alpha + d\alpha$ . Эти направления лежат между двумя конусами, при этом  $\alpha$  — угол между образующей и осью конуса (равный половине угла раствора конуса). Угол  $\alpha$  задает телесный угол  $\Omega$ . Конус с телесным углом  $\Omega$  захватывает часть пространства из  $4\pi$  (телесный угол, охватывающий все пространство). Между обычным углом  $\alpha$  и соответствующим телесным углом  $\Omega$  есть простая геометрическая связь:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\alpha).$$

Телесный угол  $d\Omega$  между двумя конусами с углами  $\Omega$  и  $\Omega + d\Omega$  определяется дифференцированием  $\Omega$ :  $d\Omega = 2\pi \sin\alpha d\alpha$ .

Количество молекул, летящих по направлению к стенке, векторы которых направлены под углом к оси  $x$  в пределах от  $\alpha$  до  $\alpha + d\alpha$ , равно

$$dN_\alpha = N \frac{d\Omega}{4\pi} = N \frac{2\pi \sin\alpha d\alpha}{4\pi} = \frac{N}{2} \sin\alpha d\alpha.$$

Если разделить это количество на объем сосуда, получим  $dn_\alpha = \frac{n}{2} \sin\alpha d\alpha$ , где  $n$  — концентрация молекул в сосуде. Подчеркнем, что мы рассматриваем сейчас группу молекул, скорости которых лежат в пределах  $(v, v + dv)$ .

Число ударов молекул этой группы о  $1 \text{ см}^2$  стенки за 1 с:

$$dv_{\alpha,v} = v_x dn_\alpha = v \cos\alpha dn_\alpha = \frac{1}{2} nv \sin\alpha \cos\alpha d\alpha.$$

Однако скорости молекул распределены по Максвеллу, так что вероятность молекул попасть в эту группу равна  $F(v) dv$ . Тогда число ударов молекул этой группы

$$\begin{aligned} dv_{\alpha,v} &= \frac{1}{2} nv \sin\alpha \cos\alpha d\alpha F(v) dv = \\ &= 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \right) \sin\alpha \cos\alpha d\alpha. \end{aligned}$$

Интегрированием определим полное число ударов молекул об 1 см<sup>2</sup> стенки за 1 с:

$$\begin{aligned} \nu &= 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \int_0^{\pi/2} \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = \\ &= \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}}. \end{aligned} \quad (9.18)$$

**Средняя кинетическая энергия молекул, вылетающих через малое отверстие в вакуум.** Для ответа на вопрос о средней кинетической энергии молекул воспользуемся формулой (9.18).

Пусть  $dn$  — число молекул в расчете на 1 см<sup>3</sup> объема одноатомного идеального газа, скорости которых в сосуде лежат в интервале от  $v$  до  $v+dv$ :  $dn = nF(v) dv$ .

За 1 с через очень малое отверстие вылетает  $\frac{1}{4} dn \cdot v$  молекул. Малость отверстия подразумевает, по существу, «поштучное» вытекание молекул в телесный угол за сосудом, примерно равный  $2\pi$ .

Молекулы выделенной группы унесут кинетическую энергию  $\frac{mv^2}{2} \cdot \frac{1}{4} dn v$ . Тогда полная энергия, уносимая молекулами,

$$\mathcal{E}_{\text{полн}} = \int \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{1}{4} dn v = \int_0^\infty \frac{1}{4} \frac{mv^2}{2} v n F(v) dv.$$

Число вылетающих за 1 с молекул через 1 см<sup>2</sup> малого отверстия

$$\nu = \int_0^\infty \frac{1}{4} n v F(v) dv, \quad \text{где} \quad F(v) = A \cdot 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Таким образом, средняя энергия, уносимая одной молекулой за 1 с,

$$\overline{\mathcal{E}_{\text{выл}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{полн}}}{\nu} = \frac{m}{2} \frac{\int_0^\infty v^5 e^{-\gamma v^2} dv}{\int_0^\infty v^3 e^{-\gamma v^2} dv} = \frac{m}{2} \frac{1/\gamma^3}{1/(2\gamma^2)} = \frac{m}{\gamma} = 2kT. \quad (9.19)$$

Заметим, что средняя энергия одноатомных молекул в сосуде равна  $3kT/2$ . Таким образом, в среднем каждой молекулой уносится на  $kT/2$  бо́льшая энергия.

Кстати, легко определить, что величина  $kT/2$  не зависит от атомности молекулы. Точный расчет показывает, что средняя энергия, уносимая через малое отверстие из сосуда молекулами двухатомного газа, равна  $3kT$ . В результате такого процесса газ в сосуде охлаждается.

## 9.4. Распределение Больцмана

Мы уже знаем, что в отсутствие внешних полей концентрация молекул в сосуде в равновесной системе всюду одинакова. Однако

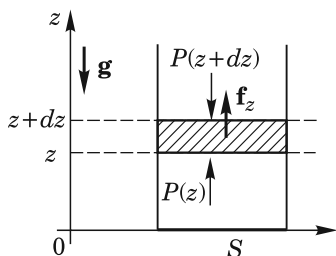


Рис. 9.8.

интуитивно понятно, что если сосуд находится, например, в гравитационном поле, то концентрация молекул (а с ней и давление) газа внизу сосуда должно быть больше, чем наверху.

Рассмотрим идеальный газ в изотермической атмосфере в однородном поле тяжести, т. е. ускорение свободного падения (напряженность гравитационного поля) всюду одинакова и равна  $\mathbf{g}$  (рис. 9.8). В состоянии термодинамического равновесия температура также

должна быть одинаковой всюду, т. е.  $T = \text{const}$ . Если бы это было не так, то возникали бы потоки тепла и не было бы состояния термодинамического равновесия.

Проведем ось  $z$  в изотермической атмосфере идеального газа вертикально вверх. При  $z = 0$  считаем, что давление равно  $P_0$ , соответственно концентрация молекул равна  $n_0$  и плотность газа  $\rho_0$ . Выделим мысленно некоторый столб газа с площадью основания  $S$  (рис. 9.8). В этом столбе на высотах  $z$  и  $z + dz$  мысленно проведем два горизонтальных сечения, выделяющих тонкий слой газа толщиной  $dz$ . Давление на этот слой сверху  $P(z + dz)$ , снизу  $P(z)$ . Разность этих давлений в условиях механического равновесия компенсируется силой веса слоя.

$$F(z + dz) - F(z) = f_z = -dmg = -\rho Sg dz,$$

откуда следует, что  $dP = P(z + dz) - P(z) = -\rho g dz$ . Если воспользоваться уравнением состояния идеального газа  $P\mu = \rho RT$ , то  $dP = -\rho g dz$ , т. е. получаем дифференциальные уравнения для плотности, давления и концентрации:

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{\mu g}{RT} dz; \quad \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dz; \quad \frac{dn}{n} = -\frac{\mu g}{RT} dz. \quad (9.20)$$

Решения этих уравнений и представляют собой барометрическую формулу в трех вариантах записи:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}; \quad P = P_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}; \quad n = n_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}. \quad (9.21)$$

Если в сосуде находится смесь газов, то концентрация тяжелого газа внизу больше концентрации легкого. На рис. 9.9а приведена кривая статистического распределения молекул газа по высоте. Если бы отсутствовало тепловое движение ( $T=0$ ), то все бы молекулы покоились на высоте  $z=0$ , а концентрация была бы равна нулю ( $n=0$ ) всюду при  $z>0$ . Если бы  $g=0$ , то молекулы распределились равномерно по высоте. Распределение (9.20) есть компромисс, который устанавливается между тепловым движением и действием тяжести. На рис. 9.9б представлены кривые распределения молекул по высоте, соответствующие различным значениям  $\mu g/(RT)$  и одному и тому же общему числу молекул. Чем больше масса молекул, тем большее их число оказывается внизу и тем меньшее — наверху.

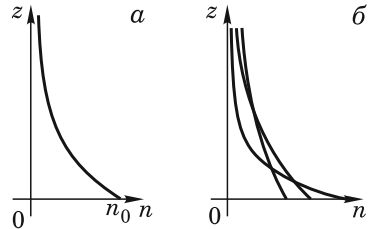


Рис. 9.9.

Барометрическая формула является частным случаем более общего распределения Больцмана. Поле, в котором находится столб идеального газа (рис. 9.8), должно быть постоянным и потенциальным. Только в этом случае возможно механическое равновесие. Сила  $\mathbf{f}_z$  на рис. 9.8 — это сила, действующая со стороны поля в расчете на одну частицу (например,  $m\mathbf{g}$  в случае гравитационного поля). Условие механического равновесия теперь запишем так:

$$F(z) + f_z n S dz - F(z + dz) = 0,$$

откуда

$$[P(z + dz) - P(z)]S = f_z n S dz, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\partial P}{\partial z} = f_z n. \quad (9.22)$$

Поскольку сила  $f_z$  — потенциальная, то она выражается через градиент потенциальной энергии поля:

$$f_z = -\frac{\partial \Pi(z)}{\partial z}.$$

Подставляя это в (9.22), получим

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\partial \Pi(z)}{\partial z} n = -\frac{P}{kT} \frac{\partial \Pi(z)}{\partial z}. \quad (9.23)$$

Уравнение (9.23) можно записать так:

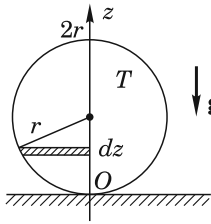
$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Pi(z)}{\partial z} = \frac{\partial(\ln P)}{\partial z}. \quad (9.24)$$

Решением дифференциального уравнения (9.24) является функция  $P(z)$ :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{\Pi(z)}{kT}}. \quad (9.25)$$

Соотношение (9.25) есть распределение Больцмана для идеального газа в поле потенциальных сил.

Еще раз отметим, что барометрическая формула справедлива в изотермической атмосфере, т. е. температура всюду должна быть одинаковой. При невыполнении этого условия распределение плотности газа по высоте, конечно, будет другим.



Пусть поле тяжести однородно ( $g = \text{const}$ ) и пусть в каждом слое газа толщиной  $dz$  наблюдается свое равновесие (этого всегда можно достичь, выбирая  $dz$  достаточно малым). Из (9.20) для давления можно записать

Рис. 9.10.

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT(z)} dz,$$

откуда следует, что распределение давления газа по высоте можно вычислить по формуле

$$P = P_0 \exp \left( -\frac{mg}{k} \int_0^z \frac{dz}{T(z)} \right).$$

Заметим также, что вид распределения по высоте существенно зависит от формы сосуда, в котором содержится газ. Так, например, в сосуде сферической формы (газгольдер) радиусом  $r$  при температуре газа  $T$  функция распределения вероятностей газа по высоте при  $z \leq r$  (см. рис. 9.10)

$$dw \propto e^{-\frac{mgz}{kT}} dV = e^{-\frac{mgz}{kT}} [r^2 - (r - z)^2] dz = e^{-\frac{mgz}{kT}} (2rz - z^2) dz,$$

т. е. концентрация частиц с точностью до нормировочной константы

$$dn(z) = A e^{-\frac{mgz}{kT}} (2rz - z^2) dz.$$

В качестве примера применения распределения Больцмана определим теплоемкость одного моля идеального газа, находящегося в однородном поле тяжести в вертикальном цилиндрическом сосуде с неограниченными по высоте стенками. Температура газа по всей высоте одна и та же. Давление и плотность газа распределены по Больцману (9.21):

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}; \quad \rho(z) = \rho_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}.$$

Если  $S$  — сечение сосуда, то потенциальная энергия 1 моля газа в цилиндре будет зависеть от температуры:

$$\Pi(T) = \int dm g z = \int_0^{\infty} \rho S dz g z = \rho_0 S g \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu g z}{RT}} z dz. \quad (9.26)$$

Интеграл в (9.26) легко находится:  $\int_0^{\infty} z e^{-\beta z} dz = 1/\beta^2$  (берется по частям), поэтому из (9.26) сразу можно получить формулу для потенциальной энергии.

Но мы поступим несколько иначе. Рассмотрим интеграл  $\int_0^{\infty} \rho S dz$ , который равен массе газа в сосуде, т. е. молярной массе:

$$\int_0^{\infty} \rho S dz = \mu = \rho_0 S \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu g z}{RT}} dz = \rho_0 S \frac{RT}{\mu g}. \quad (9.27)$$

Получим удобную свертку для расчета потенциальной энергии. Продолжим (9.26), и в силу (9.27)

$$\Pi(T) = \rho_0 S g \int_0^{\infty} e^{-\beta z} dz = \rho_0 S g \frac{1}{\beta^2} = \rho_0 S g \left( \frac{RT}{\mu g} \right)^2 = RT.$$

При нагревании сообщенная газу теплота идет не только на увеличение его внутренней энергии, но и на увеличение его потенциальной энергии. Здесь еще надо совершить работу по подъему вверх центра масс газа. Полная энергия газа складывается из его внутренней и потенциальной энергий:

$$\mathcal{E} = U(T) + \Pi(T) = U(T) + RT.$$

Таким образом, теплоемкость газа формально оказывается равной его теплоемкости при постоянном давлении:

$$C = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + R = C_V + R = C_P. \quad (9.28)$$

Приведем еще один пример использования распределения Больцмана.

**Пример.** Найти среднюю потенциальную энергию молекул идеального газа в потенциальном поле  $\Pi(x) = ax^2$ .

**Решение.** Чисто формально запишем

$$\overline{\Pi(x)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} ax^2 e^{-\frac{ax^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{ax^2}{kT}} dx}.$$

Оба интеграла типа Пуассона–Лапласа (9.17), поэтому

$$\overline{\Pi(x)} = a \frac{\frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}} = \frac{kT}{2}.$$

Потенциальное поле  $ax^2$  — это поле осциллятора (потенциальная энергия деформированной пружины с жесткостью  $\kappa$  равна  $\kappa x^2/2$ ). Вспоминаем закон равномерного распределения энергии по степеням свободы: на каждую степень свободы приходится средняя энергия  $kT/2$ . Осциллятор обладает еще и кинетической энергией, и на эту степень свободы также приходится  $kT/2$ . В итоге получаем, что средняя полная энергия  $\overline{\mathcal{E}}$  осциллятора равна:  $\overline{\mathcal{E}} = \overline{\Pi} + \overline{K} = kT$ . На практике этот результат относят к так называемой «колебательной» степени свободы.

## 9.5. Распределение Максвелла–Больцмана

Рассмотрим теперь задачу в постановке Максвелла, несколько ее изменив. Поместим сосуд с идеальным газом, содержащий  $N$  молекул при температуре  $T$ , в однородное поле тяжести  $\mathbf{g}$ . Тогда полная энергия молекул будет складываться из их кинетической

и потенциальной энергий. Первая является функцией только скоростей, вторая только координат. В статистической физике применяется шестимерное пространство координат-скоростей. Вероятность частице оказаться в ячейке этого пространства с координатами  $(x, x+dx)$ ,  $(y, y+dy)$ ,  $(z, z+dz)$  и скоростями  $(v_x, v_x+dv_x)$ ,  $(v_y, v_y+dv_y)$ ,  $(v_z, v_z+dv_z)$  равна

$$dw = \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z}{\int e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z},$$

где  $\mathcal{E} = \frac{mv^2}{2} + \Pi(x, y, z)$  — полная энергия частицы, попавшей в соответствующую ячейку пространства. Число частиц в такой ячейке

$$dN = A e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} dV d^3v, \quad (9.29)$$

где  $A$  — нормировочная постоянная;  $dV = dx dy dz$ . Формула (9.29) есть распределение Максвелла–Больцмана.

## 9.6. Энтропия и вероятность. Статистический смысл энтропии.

Как мы уже видели, все процессы в замкнутой системе происходят в направлении возрастания энтропии вплоть до достижения ею максимального значения в состоянии термодинамического равновесия. При этом в феноменологической термодинамике считается, что в состоянии равновесия все процессы прекращаются. Однако на самом деле согласно молекулярно-кинетическим представлениям происходит самопроизвольное отклонение физических величин (параметров системы) от их средних значений, обусловленное тепловым движением молекул. Такие отклонения называются флуктуациями. Для обычных систем, состоящих из огромного числа частиц, флуктуации крайне малы. Они становятся заметными, если число частиц в системе достаточно мало.

Пусть  $V$  — объем всего сосуда,  $v$  — объем его малой части. Очевидно, что вероятность одной конкретной молекуле попасть в объем  $v$  равна  $w = v/V$ . Поскольку молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом, то вероятность оказаться в одном объеме двум молекулам одновременно равна произведению отдельных вероятностей (такие события независимы), т. е.  $w = (v/V)^2$ . Аналогично (тоже в силу независимости событий) вероятность то-



го, что в объеме  $v$  окажутся  $N$  молекул, равна

$$w = \left(\frac{v}{V}\right)^N. \quad (9.30)$$

Надо сказать, что система, пришедшая в состояние равновесия, находится в наиболее вероятном состоянии. Как уже было сказано, флуктуации системы со значительным числом частиц чрезвычайно малы. При флуктуации система выходит из состояния термодинамического равновесия и переходит в состояние с меньшей энтропией (при этом говорят — в менее вероятное состояние). Сразу же начинается процесс самопроизвольного восстановления равновесия, сопровождающийся ростом энтропии, что следует из формулировки второго начала термодинамики. Если искусственно нарушить равновесие в системе, то и в этом случае она будет самопроизвольно переходить в равновесное, т. е. в наиболее вероятное состояние.

Рассуждения об энтропии и вероятности приводят к заключению, что между ними должна быть однозначная универсальная функциональная связь. Такую гипотезу и высказал Л. Больцман:

$$S = f(w). \quad (9.31)$$

Предположение (9.31) называют также принципом Больцмана.

Для нахождения вида функции (9.31) последуем рассуждениям М. Планка. Пусть система состоит из двух частей (подсистем), тогда для каждой из них  $S_1 = f(w_1)$ ;  $S_2 = f(w_2)$ . Энтропия аддитивна, и поэтому энтропия системы равна сумме энтропий подсистем:

$$S = S_1 + S_2 = f(w_1) + f(w_2) = f(w).$$

Для независимых подсистем  $w = w_1 w_2$ . Отсюда следует функциональное уравнение

$$f(w_1) + f(w_2) = f(w_1 w_2).$$

Чтобы найти вид функции  $f$ , продифференцируем уравнение  $f(w) = f(w_1 w_2)$  по вероятностям  $w_1$  и  $w_2$ :

$$\frac{df}{dw_1} = \frac{df(w)}{dw} \frac{dw}{dw_1} = \frac{df}{dw} w_2; \quad \frac{df}{dw_2} = \frac{df}{dw} w_1,$$

откуда найдем

$$\frac{f'(w_1)}{f'(w_2)} = \frac{w_2}{w_1},$$

или

$$w_1 f'(w_1) = w_2 f'(w_2). \quad (9.32)$$

Поскольку в равенстве (9.32) слева стоит функция только от аргумента  $w_1$ , а справа — та же функция от  $w_2$ , то это означает, что функция вида  $w f'(w)$  — постоянная величина (константа). Обозначим ее как  $k$  (Планк назвал ее постоянной Больцмана):

$$w \frac{df}{dw} = k,$$

т. е.

$$df = k \frac{dw}{w}. \quad (9.33)$$

Решением дифференциального уравнения (9.33) является логарифмическая функция

$$S = f(w) = k \ln w. \quad (9.34)$$

Определим ее величину, воспользовавшись моделью идеального газа.

Один моль идеального газа при одной и той же температуре, имея различные объемы  $V_1$  и  $V_2$ , имеет и разные энтропии. Разность энтропий газа в этих двух состояниях в соответствии с формулой (4.17) равна

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9.35)$$

С другой стороны, если в объеме  $V$  выделен объем  $v$ , то вероятность того, что в нем окажется число Авогадро  $N_A$  молекул, равна  $w = (v/V)^{N_A}$ . Понятно, что взяв  $v = V_1$ , получим  $w_1 = (V_1/V)^{N_A}$ , а взяв  $v = V_2$ , получим  $w_2 = (V_2/V)^{N_A}$ . Тогда отношение вероятностей

$$\frac{w_2}{w_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A}. \quad (9.36)$$

В соответствии с (9.34) разность энтропий газа в этих двух состояниях равна

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} = k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A} = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9.37)$$

Сравнивая между собой соотношения (9.35) и (9.37), находим, что универсальная газовая постоянная  $R = k N_A$ , откуда искомая константа Больцмана

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}. \quad (9.38)$$

## 9.7. Термодинамическая вероятность (статистический вес)

Мы видели, что, как правило, физический смысл имеет лишь разность энтропий состояний термодинамической системы, а не абсолютное ее значение, известное с точностью до аддитивной постоянной (4.16) (как, впрочем, и всякая функция состояния или термодинамический потенциал), которая определяется третьим началом термодинамики. В связи с этим при пользовании формулой Больцмана (9.34) должны определяться не сами вероятности, а их отношения в различных состояниях. Поэтому вероятности состояний можно определять и так, как мы это уже сделали, и по-другому.

В рассмотренных примерах было использовано математическое определение вероятности. Поскольку вероятность обнаружить в выделенном объеме  $v$  единственную частицу, содержащуюся в сосуде объемом  $V$ , равна  $w_1 = v/V$ , то в оставшемся объеме  $V - v$  вероятность обнаружения этой частицы равна  $w_2 = (V - v)/V$ . Очевидно, что вероятность обнаружения частицы при  $v = V$  равна  $w_0 = 1$ , поэтому  $w_1 < 1$  и  $w_2 < 1$ , а значит, энтропия каждого из этих состояний согласно формуле (9.34) отрицательна. А это и неудобно, и не соответствует термодинамическому определению энтропии.

Умножение всех вероятностей на один и тот же постоянный множитель не изменяет величину  $\Delta S$ , но изменит лишь начало отсчета энтропии, а это никак не противоречит третьему началу термодинамики. Поскольку физический смысл имеют только отношения вероятностей состояния, то гораздо более удобной является нормировка функции  $f(w)$ , предложенная М. Планком. Ее выбирают таким образом, чтобы все вероятности выражались целыми положительными числами. Отнормированную таким образом вероятность называют *статистическим весом*  $G$ , или *термодинамической вероятностью состояния*. При этом формула Больцмана (9.34) принимает вид

$$S = k \ln G. \quad (9.39)$$

Рассмотрим подробнее, что же такое статистический вес. Пусть некая термодинамическая система состоит из  $N$  невзаимодействующих частиц, каждая из которых в данный момент времени имеет вполне конкретную энергию. Тогда полная энергия  $i$ -й частицы

$$\epsilon_i = \epsilon_i^{\text{кин}} + \epsilon_i^{\text{пот}}.$$

Поскольку импульс частицы равен  $\mathbf{p}_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$ , то  $\epsilon_i^{\text{кин}} = \frac{1}{2m}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$ . Если система находится в поле сил (например, в поле тяжести), то ее потенциальная энергия зависит от координат этой частицы  $(x_i, y_i, z_i)$ . Таким образом, мгновенное состояние частицы в данный момент определяют шесть чисел. Если ввести 6-мерное пространство координат и импульсов (фазовое пространство), то состояние каждой из  $N$  частиц будет задано в нем в виде точки с определенными координатами. Тем самым будет описано *микросостояние системы*.

Разобьем теперь 6-мерное пространство значений координат и импульсов частиц на  $m$  ячеек, каждой из которых присвоим конкретное значение полной энергии, и перенумеруем их (можно и упорядочить):

$$\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 < \dots \epsilon_i \dots < \epsilon_m.$$

При таком разбиении частицы, отображаемые точками в фазовом пространстве, попадут в те или иные ячейки. В результате мы получим распределение частиц по ячейкам, которое называется *макросостоянием системы*:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ячейка 1: } N_1 \text{ частиц;} \\ \text{ячейка 2: } N_2 \text{ частиц;} \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{ячейка } m: N_m \text{ частиц.} \end{array} \right. \quad (9.40)$$

Для макросостояния совершенно безразлично, какие конкретно частицы попали в какую ячейку, тем более что они физически совершенно неразличимы (тождественны).

Статистическим весом называется число микросостояний, реализующих это макросостояние. Подсчитать это число довольно легко. Полное число перестановок частиц, не меняющих данное макросостояние, равно  $N!$ . Однако так было бы, если бы в каждой ячейке размещалось по одной частице. Но при приведенном определении макросостояния (9.40) будет много повторов, т.е. нам необходимо учесть число перестановок внутри каждой ячейки (равное  $N_i!$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ ), не меняющих макросостояние. Это приводит к соотношению

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} \quad (9.41)$$

Если говорить о математической вероятности данного макросостояния, то в соответствии с (9.30) оно, очевидно, равно произведению

$$\left(\frac{v_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{v_2}{V}\right)^{N_2} \dots \left(\frac{v_m}{V}\right)^{N_m}, \quad (9.42)$$

где  $v_1, v_2, \dots, v_m$  — объемы соответствующих ячеек в фазовом 6-мерном пространстве координат-импульсов частиц, а  $V$  — полный объем доступных состояний системы. Отношение  $v_i/V$  — это вероятность конкретной частице попасть в  $i$ -ю ячейку, а  $(v_i/V)^{N_i}$  — вероятность того, что в  $i$ -й ячейке окажется  $N_i$  частиц.

*Термодинамической вероятностью макросостояния* называют произведение

$$w = G \left(\frac{v_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{v_2}{V}\right)^{N_2} \dots \left(\frac{v_m}{V}\right)^{N_m}. \quad (9.43)$$

Выражение (9.43) существенно упростится, если фазовое пространство разбить на равные по объему ячейки (что обычно и делается). Поскольку  $v_1 = v_2 = \dots = v_m = v$ , то в силу того, что  $\sum_{i=1}^m N_i = N$ , формула (9.43) запишется уже так:

$$w = G \left(\frac{v}{V}\right)^N.$$

Однако величина  $(v/V)^N$  является уже общей постоянной для любого макросостояния данной системы (любого распределения частиц по равным ячейкам). Формально энтропия данной системы в этом макросостоянии равна

$$S = k \ln w = k \ln \left[ G \left(\frac{v}{V}\right)^N \right]. \quad (9.44)$$

При подсчете изменений энтропии эта общая константа сокращается, т. е.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{G_2}{G_1}. \quad (9.45)$$

В силу того, что эта константа никак не меняет изменение энтропии, а меняет лишь начало ее отсчета, то, как правило, ее не учитывают и полагают  $S = k \ln G$  (см. (9.39)).

Приведем пример, иллюстрирующий применение статистического определения энтропии.

**Пример.** Согласно одной из моделей плавления (Леннард-Джонса–Девоншира) двухфазную систему, состоящую из твердого тела и жидкости, можно рассматривать как систему, содержащую  $N$  одинаковых атомов и  $2N$  мест ( $N$  мест в твердой фазе и  $N$  мест в жидкой). При температурах ниже температуры плавления все атомы расположены в твердой фазе (составляют твердое тело). В какой-то момент плавления  $N/4$  атомов уже перешли из твердой фазы в жидкую. Определить, как при этом изменилась энтропия системы при температуре, равной температуре плавления, если полное число частиц  $N = N_A$  (число Авогадро)\*).

**Решение.** Изменение энтропии  $\Delta S = k \ln \frac{w}{w_0} = k \ln \frac{G}{G_0}$ , где  $G_0 = 1$  — статистический вес, соответствующий твердому состоянию всего кристалла.

При температуре плавления число возможных способов перехода  $N/4$  атомов из  $N$  мест в твердой фазе (первый множитель) и распределение их среди  $N$  мест в жидкой фазе (второй множитель) определяет статистический вес искомого состояния:

$$G = \frac{N!}{\frac{N}{4}! \frac{3N}{4}!} \cdot \frac{N!}{\frac{3N}{4}! \frac{N}{4}!} = \left( \frac{N!}{\frac{N}{4}! \frac{3N}{4}!} \right)^2.$$

Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = k \ln G = 2k \ln \left( \frac{N!}{\frac{N}{4}! \frac{3N}{4}!} \right).$$

Подсчет под знаком логарифма можно провести по приближенной формуле Стирлинга

$$N! \approx \left( \frac{N}{e} \right)^N \sqrt{2\pi N}, \quad (9.46)$$

откуда логарифмированием получаем

$$\ln N! \approx \left( N + \frac{1}{2} \right) \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi} \approx N \ln N - N.$$

---

\*) Автор задачи Э. В. Прут.

Отсюда

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \ln G = 2k \ln \left( \frac{N!}{\left(\frac{N}{4}\right)! \left(\frac{3N}{4}\right)!} \right) \approx \\ &\approx 2k \left( N \ln N - N - \frac{N}{4} \ln \frac{N}{4} + \frac{N}{4} - \frac{3N}{4} \ln \frac{3N}{4} + \frac{3N}{4} \right) = \\ &= 2k N_A \left( \ln 4 - \frac{3}{4} \ln 3 \right) = 2R \left( 2 \ln 2 - \frac{3}{4} \ln 3 \right) \approx 1,125 R.\end{aligned}$$

### 9.8. Закон возрастания энтропии. Аддитивность энтропии

В замкнутой системе, как уже не раз было сказано, энтропия стремится к своему максимальному значению  $S_{\max}$ . При этом в максимуме  $dS/dt = 0$ . Если говорить на языке вероятностей, то  $S_{\max}$  соответствует максимуму статистического веса, или наибольшему значению термодинамической вероятности состояния системы. Сам процесс роста энтропии характеризуется производной энтропии по времени, т. е.  $dS/dt \geq 0$ .

Когда система достигает экстремального значения, это совсем не означает, что далее так и будет  $S = S_{\max}$ . Вполне возможно (и даже наверняка) энтропия уменьшится. Это уменьшение, конечно, невелико, и после него система вновь уйдет в максимум энтропии. Возникают небольшие колебания — флуктуации энтропии — относительно равновесного значения.

Покажем *аддитивность энтропии* со статистической точки зрения. Разобьем мысленно нашу систему на две подсистемы. Поскольку речь идет о слабо взаимодействующих частицах, составляющих эту систему, то и подсистемы практически не взаимодействуют друг с другом, так что микросостояния подсистем не зависят друг от друга. Отсюда следует, что статистический вес всей системы равен произведению статвесов двух подсистем ( $G = G_1 G_2$ ), поэтому

$$S = k \ln G = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

Таким образом, энтропия системы равна сумме энтропий ее частей. Это свойство называется свойством *аддитивности энтропии*. Если разбить систему на  $m$  одинаковых подсистем, то энтропия одной подсистемы будет равна  $S/m$ .

## 9.9. Распределение Гиббса как наиболее вероятное распределение

Пусть в закрытом сосуде объемом  $V$  с жесткими теплонепроницаемыми стенками содержится  $N$  молекул идеального газа (точнее, газа слабо взаимодействующих частиц). У такого газа можно пренебречь энергией взаимодействия частиц по сравнению с их полной энергией.

Состояние этой системы полностью характеризуется  $6N$  числами ( $3N$  координат и  $3N$  импульсов).

В фазовом  $6N$ -мерном пространстве текущее состояние системы отображается точкой. Со временем эта точка перемещается, описывая фазовую траекторию системы. Интересно, что траектория не может иметь самопересечений. Дело в том, что состояние системы в данный момент времени однозначно определяет ее состояние в последующий момент. Таким образом, пересечение указывало бы на неоднозначность хода развития состояний системы.

Состояние одной частицы полностью характеризуется заданием ее положения в пространстве  $(x_i, y_i, z_i)$  и компонент ее скорости  $(v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})$ . Если по осям некоторого шестимерного пространства откладывать именно эти величины, то это будет фазовое пространство одной частицы. Точка в этом пространстве отражает состояние этой частицы в данный момент. Со временем эта точка перемещается вдоль *фазовой траектории частицы*. В этом же шестимерном пространстве можно откладывать фазовые траектории всех остальных частиц нашей системы.

Если мгновенное состояние системы — это точка в  $6N$ -мерном фазовом пространстве системы, то в 6-мерном фазовом пространстве ее состояние определяется положением  $N$  точек.

Такое описание системы слишком детально. Поэтому разобьем 6-мерное пространство доступных значений координат импульсов на  $m$  равных по объему ячеек, как это мы уже делали в § 9.7. Если в ячейке №1 содержится  $N_1$  частиц, в ячейке №2 —  $N_2$  частиц, ..., в  $m$ -й ячейке —  $N_m$  частиц, то тогда число микросостояний системы из  $N$  частиц, соответствующее рассматриваемому макросостоянию (статистический вес) определяется формулой (9.41)

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

Мы уже говорили о том, что вероятность попадания частицы в  $i$ -ю ячейку равна  $p_i$ . По условию нормировки  $p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots + p_m = 1$ . Термодинамическая вероятность рассматриваемого макросостояния определяется формулой (9.43). С учетом того, что



объемы всех ячеек одинаковы,

$$w = G p_1^{N_1} p_2^{N_2} \dots p_m^{N_m} = G p^N = G \left( \frac{v}{V} \right)^N. \quad (9.47)$$

В статистической физике прежде всего определяется, что есть фазовая ячейка 6-мерного пространства. Квантовая механика дает на это ответ в виде соотношения неопределенностей Гейзенберга  $\delta x \delta p_x \geq h$ , где  $h$  — постоянная Планка  $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$  эрг · с;  $\delta x$  — неопределенность координаты;  $\delta p_x$  — неопределенность импульса.

Не вдаваясь сейчас в детали того, что есть соотношение неопределенностей Гейзенберга, скажем, что существует естественное ограничение на объем фазовой ячейки. Он равен  $h^3$ . Итак, минимальный естественный объем ячейки 6-мерного фазового пространства координат-импульсов  $v_{\min} = h^3$ .

Нам нужно найти наиболее вероятное распределение  $N$  частиц системы по ячейкам, т. е. найти максимум термодинамической вероятности (9.47). Только это не совсем экстремум функции, это — условный экстремум.

Прежде чем написать условия экстремума, надо перенумеровать ячейки. Сделаем это так же, как в § 9.7. Для определенности дадим ячейкам номера по возрастанию величин энергии, т. е. каждой ячейке пусть соответствует конкретная энергия частиц, находящихся в ней:

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \leq \varepsilon_i \leq \dots$$

Теперь определим дополнительные условия.

1.  $N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots = N = \text{const}$ , т. е. число молекул газа в системе неизменно и равно  $N$ .

2.  $N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots + N_i \varepsilon_i + \dots = \mathcal{E} = \text{const}$ . Это условие выражает постоянство полной энергии.

Только микросостояния, удовлетворяющие этим условиям, являются допустимыми, только они берутся в расчет. Остальные микросостояния являются невозможными.

Будем также предполагать, что числа  $N_1, \dots, N_i, \dots$  по ячейкам очень велики, так же как и полное число частиц  $N$ . Число  $N$ , хоть и велико, но конечно. Поскольку все эти числа велики, то для расчета их факториалов можно воспользоваться непрерывными функциями по формуле Стирлинга, которую мы уже использовали в § 9.7 (9.46). Приведем эту формулу в упрощенном варианте, который справедлив при очень больших  $N$ :

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left( \frac{N}{e} \right)^N \approx \left( \frac{N}{e} \right)^N. \quad (9.48)$$

Для поиска экстремального значения статистического веса (9.41) удобнее сначала прологарифмировать  $G$ , т. е. исследовать на максимум логарифмическую производную. Мы уже вычислили  $\ln N!$  (9.46) в случае  $N \geq 1$ :  $\ln N! \approx N \ln N - N$ . Тогда

$$\begin{aligned} \ln G &\approx (N \ln N - N) - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = \\ &= \sum_i N_i \ln N - \sum_i N_i \ln N_i = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N}. \end{aligned} \quad (9.49)$$

Здесь мы учли условие 1:  $\sum_i N_i = N$ . Теперь можно записать дифференциал выражения (9.49) и приравнять его к нулю. Это и даст условие экстремальности  $G$ :

$$d \ln G = - \sum_i dN_i \ln N_i = 0. \quad (9.50)$$

Кроме этого необходимо выполнение условий 1 и 2, которые в данном случае лучше переписать в виде

$$\sum_i dN_i = 0 \quad \text{и} \quad \sum_i \epsilon_i dN_i = 0. \quad (9.51)$$

Для поиска условных экстремумов применяется метод Лагранжа, который использует так называемые лагранжевы множители  $\alpha$  и  $\beta$  к условиям (9.51), не зависящие от всех переменных  $N_i$ :

$$\sum_i (\ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i) dN_i = 0.$$

Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  выбираются так, чтобы коэффициенты при  $dN_1$  и  $dN_2$  обратились в ноль. Но тогда будут равны нулю и коэффициенты при всех остальных  $dN_i$ , так как переменные можно принять за независимые. Таким образом,

$$\ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0, \quad (9.52)$$

откуда следует, что  $N_i = \exp(-\alpha - \beta \epsilon_i)$ . Введем новую постоянную  $N_0$ :  $N_0 = e^{-\alpha}$ , тогда

$$\overline{N_i} = N_0 e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (9.53)$$

Черту над  $N_i$  мы поставили для того, чтобы напомнить, что здесь речь идет о средних значениях чисел в  $i$ -ячейке, об их значении в наиболее вероятном состоянии.

Для определения константы  $\beta$  заменим теплоизолированные стенки сосуда, в котором находится  $N$  слабо взаимодействующих молекул газа, теплопроводящими стенками. При этом объем сосуда предполагается неизменным. Температура  $T$  среды, окружающей сосуд, теперь определяет температуру газа  $T$ . Будем бесконечно медленно изменять температуру окружающей среды. По условию объем системы не меняется, поэтому и работа не совершается: это изохорный процесс, в котором  $\delta Q = d\mathcal{E} = T dS$ .

Энергии в ячейках  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  неизменны. Зато в ячейках начнет изменяться количество молекул. Согласно формуле Больцмана (9.39)  $S = k \ln G$ . При этом  $\ln G = -\sum_i \bar{N}_i \ln \bar{N}_i + N \ln N$ . Таким образом,

$$S = -k \sum_i \bar{N}_i \ln \bar{N}_i + S_0.$$

$$\text{Дифференциал энтропии } dS = -k \sum_i d\bar{N}_i \ln \bar{N}_i.$$

Из соотношения (9.52)  $\ln \bar{N}_i = -\alpha - \beta \epsilon_i$ . Подставив это в дифференциал энтропии, получим

$$dS = k\beta \sum_i \epsilon_i d\bar{N}_i.$$

Кроме того,  $d\mathcal{E} = \sum_i \epsilon_i d\bar{N}_i$ , откуда  $dS = k\beta d\mathcal{E}$ .

Выше было показано, что в изохорном процессе  $d\mathcal{E} = T dS$ . Подставив сюда  $dS = k\beta d\mathcal{E}$ , получим для коэффициента  $\beta$  выражение

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (9.54)$$

Это приводит к такому виду распределения:

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}. \quad (9.55)$$

Константу  $N_0$  определим из условия нормировки  $\sum_i \bar{N}_i = N$ , т. е.

$$N_0 = \frac{N}{\sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}.$$

Уже отнормированное распределение

$$\bar{N}_i = \frac{N \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}. \quad (9.56)$$

Таким образом, мы получили среднее число частиц в  $i$ -й ячейке с энергией  $\epsilon_i$ , соответствующее максимуму  $G$ , т. е. в наиболее вероятном состоянии. Полученное распределение называется распределением Гиббса (1951 г.).

Мы получили распределение Гиббса, следуя динамическому описанию классической механики, сознательно его огрубляя, вводя дискретные ячейки. Полученное распределение формально совпадает с распределением Максвелла–Больцмана (9.29).

Однако распределение Гиббса распространяется и на квантово-механические системы. Квантовая механика допускает дискретные состояния частиц.

Если в классическом случае частица находится в  $i$ -й ячейке с энергией  $\epsilon_i$ , то в квантово-механическом случае частица находится в  $i$ -м квантовом состоянии с энергией  $\epsilon_i$ . Причем квантово-механическое описание предельно подробное, а классическое — достаточно грубое с его ячейками.

Полученное распределение Гиббса (9.56) обладает большей общностью, чем распределение Максвелла–Больцмана, распространяясь и на квантово-механическое описание систем слабо взаимодействующих частиц.

## 9.10. Статистическая температура

Рассмотрим два тела, находящихся в тепловом равновесии друг с другом. Оба тела составляют единую замкнутую систему. Общая энтропия системы имеет максимальное значение  $S$ , а энергия системы  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ . При этом и энтропия системы равна сумме энтропий этих тел (подсистем):

$$S = S_1(\mathcal{E}_1) + S_2(\mathcal{E}_2).$$

Поскольку  $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E} - \mathcal{E}_1$ , то  $S$  есть функция одной независимой переменной  $\mathcal{E}_1$ . Запишем условие максимума энтропии системы:

$$\frac{dS}{d\mathcal{E}_1} = \frac{dS_1}{d\mathcal{E}_1} + \frac{dS_2}{d\mathcal{E}_2} \frac{d\mathcal{E}_2}{d\mathcal{E}_1} = \frac{dS_1}{d\mathcal{E}_1} - \frac{dS_2}{d\mathcal{E}_2} = 0.$$

Отсюда следует равенство производных:

$$\frac{dS_1}{d\mathcal{E}_1} = \frac{dS_2}{d\mathcal{E}_2}.$$

В принципе, этот результат легко обобщается на любое число подсистем, для которых производная  $\frac{dS}{d\mathcal{E}}$  есть одна и та же величина.

на. Величину, обратную  $\frac{dS}{d\mathcal{E}}$ , называют абсолютной температурой:

$$\frac{dS}{d\mathcal{E}} = \frac{1}{T}. \quad (9.57)$$

Достаточно просто убедиться в том, что в распределение Гиббса входит именно так определенная температура. В предыдущем параграфе мы получили

$$dS = -k \sum_i d\bar{N}_i \ln \bar{N}_i.$$

Подставим в эту формулу распределение Гиббса (9.56), записанное в форме

$$\bar{N}_i = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}}, \quad \text{где} \quad Z = \sum_i e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}}.$$

Тогда

$$\ln \bar{N}_i = \ln \frac{N}{Z} - \frac{\mathcal{E}_i}{kT}.$$

Таким образом, приращение энтропии

$$dS = -k \sum_i dN_i \ln \frac{N}{Z} + k \sum_i \frac{dN_i \mathcal{E}_i}{kT} = \frac{1}{T} \sum_i \mathcal{E}_i dN_i.$$

Здесь было учтено, что  $\sum_i dN_i = 0$ . Кроме того,  $d\mathcal{E} = \sum_i \mathcal{E}_i dN_i$  — это изменение энергии системы при изменении равновесных значений  $N_i$  на  $dN_i$ .

В итоге получаем:

$$dS = \frac{d\mathcal{E}}{T}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{dS}{d\mathcal{E}} = \frac{1}{T}.$$

Приведенный пример показывает эквивалентность обоих типов температур. Одна была определена как термодинамическая, а другая — исходя из статистического смысла энтропии. Кроме того, в замкнутой системе постоянного объема подведенная к ней теплота  $\delta Q = dU = T dS$ , откуда  $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$ , т. е. энтропии, введенные в статфизике и в термодинамике, совпадают.

## НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

### 10.1. Статистическая сумма.

#### Средние величины энергии подсистем

Согласно распределению Гиббса (9.56) вероятность того, что молекула окажется в квантовом состоянии с энергией  $\varepsilon_i$  (или попала в ячейку с энергией  $\varepsilon_i$ ),

$$w_i \propto e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Из условия нормировки  $\sum_i w_i = 1$  следует, что

$$w_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (10.1)$$

Собственно, (10.1) также можно назвать распределением Гиббса. Величина  $Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$  в формуле (10.1) называется *статистической суммой* (или статсуммой).

Выделим в некоторой системе подсистему, состоящую из  $N$  молекул одноатомного идеального газа, и найдем ее среднюю энергию:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i w_i = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Обозначим  $\frac{1}{kT} = \lambda$ , тогда  $d\lambda = -\frac{1}{kT^2} dT$ , откуда

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}. \quad (10.2)$$

Продифференцируем статсумму  $Z = \sum_i e^{-\lambda \varepsilon_i}$  по  $\lambda$ :

$$\frac{dZ}{d\lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \sum_i e^{-\lambda \varepsilon_i} \right) = - \sum_i \varepsilon_i e^{-\lambda \varepsilon_i},$$

тогда

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\lambda} = -\frac{d}{d\lambda} (\ln Z(\lambda)) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z). \quad (10.3)$$

Совершенно аналогично вычислим средний квадрат энергии подсистемы

$$\overline{\varepsilon^2} = \sum_i \varepsilon_i^2 w_i = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda^2} \quad (10.4)$$

и рассчитаем дисперсию ее энергии (среднеквадратичное отклонение от среднего):

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\lambda^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\lambda} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right) = -\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \lambda} = kT^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T}. \quad (10.5)$$

Поскольку подсистема состоит из  $N$  молекул одноатомного идеального газа, то, как известно, средняя энергия молекул этого газа равна  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$ . Таким образом, дисперсия этой энергии равна

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \frac{3}{2}k^2T^2. \quad (10.6)$$

Приведем пример подсчета статистической суммы для некоторого количества идеального газа.

**Пример.** Вычислить поступательную статистическую сумму моля азота  $N_2$ , взятого при нормальных условиях.

**Решение.** При нормальных условиях 1 моль идеального газа занимает объем  $V = 22,4$  л. Число минимальных ячеек в шестимерном пространстве координат-импульсов молекул, имеющих импульсы из диапазона  $(p, p+dp)$ , равно

$$dN = \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3}, \quad (10.7)$$

где  $h^3$  — это минимальный фазовый объем ячейки (см. об этом подробнее в § 9.9). Согласно распределению Гиббса вероятность молекуле занять место в ячейке

$$dw \propto e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{p^2}{2mkT}}.$$

Статистическая сумма, т. е. полное число мест в ячейках,

$$Z = \int_0^\infty \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp.$$

Получившийся интеграл — табличный (см. (9.17)), вычислим его:

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{4\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = \frac{mkT}{2} \sqrt{2\pi mkT}.$$

Тогда искомая статистическая сумма (полное число мест в ячейках)

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} = 2,82 \cdot 10^{30}.$$

Заметим, что в одном моле  $6 \cdot 10^{23}$  молекул, т. е. далеко не все ячейки заполнены.

## 10.2. Флуктуации

Мы уже не раз говорили о том, что физические величины, характеризующие макроскопическое тело, находящееся в равновесии, с очень большой точностью равны своим средним значениям. Однако отклонения от средних значений все же происходят.

Случайные отклонения физических величин от их средних значений называются *флуктуациями*.

Пусть  $f$  — физическая величина,  $\bar{f}$  — ее среднее значение, тогда отклонение от средней величины  $\Delta f = f - \bar{f}$ . Очевидно, что  $\overline{\Delta f} = 0$ , поэтому она не может характеризовать флуктуацию. А вот величина  $\sigma = \sqrt{(f - \bar{f})^2} \neq 0$ , и она называется *среднеквадратичной флуктуацией* физической величины  $f$ . Она же есть и дисперсия случайной величины  $f$ .

Величина

$$\eta = \frac{\sigma}{\bar{f}} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\bar{f}}$$

называется относительной среднеквадратичной флуктуацией случайной величины  $f$ .

Во многих практически важных случаях флуктуации случайных физических величин имеют гауссово распределение. Обозначим флуктуацию физической величины  $\Delta f = x$ . Тогда вероятность флуктуации

$$dw(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) dx. \quad (10.8)$$

**Распределение Гаусса.** Откуда следует распределение (10.8)? Для прояснения этого вопроса рассмотрим энтропию  $S(f)$  системы, находящейся в состоянии, близком к равновесию. Поскольку отклонение одного из параметров системы  $f$  от среднего  $x = f - \bar{f}$ , то энтропия также есть функция  $x$ :  $S(x)$ .

Вероятность величине  $x$  иметь значение в интервале  $(x, x+dx)$  согласно Больцману пропорциональна  $e^{S(x)/k}$ . Можно даже запи-



сать

$$w(x) dx = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{S(x)}{k}\right) dx. \quad (10.9)$$

В состоянии равновесия параметр системы  $f = \bar{f}$ , а энтропия системы максимальна и равна  $S_{\max}$ .

Если в результате флуктуации  $f$  отклоняется относительно среднего значения на величину  $x = f - \bar{f}$ , то

$$S(x) = S_{\max} - \frac{\lambda}{2} x^2 + \dots \quad (10.10)$$

Мы записали разложение (10.10), имея в виду, что вблизи максимума

$$\left. \frac{\partial S}{\partial f} \right|_{f=\bar{f}} = 0, \quad \text{а} \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial f^2} \right|_{f=\bar{f}} = -\lambda < 0.$$

Подставив (10.10) в (10.9), получим

$$w(x) dx = A e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx,$$

где  $A$  — нормировочная постоянная. Проведем нормировку:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}.$$

Получаем распределение Гаусса (10.8) в виде

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

Используя это распределение, вычислим среднеквадратичную флуктуацию параметра  $f$ , определив заодно константу разложения  $\lambda$ :

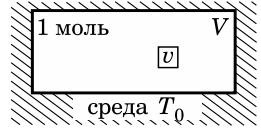
$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\lambda x^2/2} dx = \frac{1}{\lambda} = \sigma^2.$$

Таким образом, уже полностью подтверждаем справедливость (10.8):

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

**Флуктуация температуры.** Пусть в объеме  $V$  в равновесии с окружающей средой, имеющей температуру  $T_0$ , находится 1 моль идеального газа. Мысленно выделим в объеме  $V$  очень маленький объем  $v \ll V$  (рис. 10.1). Газ в этом «объемчике» является подсистемой общей системы. Пусть в этом объемчике в результате

флуктуации температура изменилась на величину  $\Delta T_1$ . Поскольку система находится в равновесии со средой, ее внутренняя энергия не изменится. Но тогда температура в остальной части объема  $V - v$  должна измениться на величину  $\Delta T_2$ . В объеме  $v$  находится  $\nu = v/V$  молей газа, так как  $V$  — это молярный объем. Отсюда



$$\Delta U_{\text{сист}} = \nu C_V \Delta T_1 + (1 - \nu) C_V \Delta T_2 = 0,$$

Рис. 10.1.

откуда

$$\Delta T_2 = -\frac{\nu}{1 - \nu} \Delta T_1.$$

Запишем изменение энтропии системы. Поскольку объемы  $v$  и  $V$  не изменились, то

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{сист}} &= \nu C_V \ln \frac{T_1}{T_0} + (1 - \nu) C_V \ln \frac{T_2}{T_0} = \\ &= \nu C_V \ln \left( 1 + \frac{\Delta T_1}{T_0} \right) + (1 - \nu) C_V \ln \left( 1 + \frac{\Delta T_2}{T_0} \right). \end{aligned}$$

Очевидно, что  $\Delta T_1 \ll T_0$  и  $\Delta T_2 \ll T_0$ , поэтому

$$\Delta S_{\text{сист}} \approx \nu C_V \left[ \frac{\Delta T_1}{T_0} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta T_1}{T_0} \right)^2 \right] + (1 - \nu) C_V \left[ \frac{\Delta T_2}{T_0} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta T_2}{T_0} \right)^2 \right].$$

Здесь нам пришлось разложить логарифм до второго порядка малости, так как если бы мы ограничились только первым порядком, то получили бы ноль, поскольку разложение производится вблизи максимума энтропии. Подставив сюда выражение для  $\Delta T_2$ , получим ( $\Delta T_1 = \Delta T$ ):

$$\Delta S_{\text{сист}} = -\frac{\nu C_V}{2} \left( \frac{\Delta T}{T_0} \right)^2. \quad (10.11)$$

Вероятность флуктуации через формулу Больцмана

$$w(\Delta T) \propto e^{\Delta S/k} = \exp \left( -\frac{\nu C_V (\Delta T)^2}{2kT_0^2} \right).$$

Сравним полученное выражение с распределением Гаусса (10.8):

$$w(\Delta T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_T^2}} \exp \left( -\frac{(T - T_0)^2}{2\sigma_T^2} \right).$$

Из сравнения видно, что среднеквадратичная флуктуация температуры

$$\sigma_T^2 = \frac{kT_0^2}{vC_V}. \quad (10.12)$$

Этот же результат можно получить, используя выражение (10.5) для среднеквадратичной дисперсии энергии подсистемы. В самом деле,

$$\overline{(\Delta \mathcal{E})^2} = kT^2 \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dT} = kT^2 vC_V,$$

где  $vC_V$  — это теплоемкость идеального газа нашей подсистемы. Если подсистема в результате флуктуации получила некоторое малое количество тепла  $\delta Q$ , то  $\Delta T = \frac{\delta Q}{vC_V}$ . Поскольку объем подсистемы  $v$  не изменяется, то и работа не совершается. Поэтому  $\overline{(\delta Q)^2} = \overline{(\Delta \mathcal{E})^2}$ . Тогда

$$\overline{\Delta T^2} = \overline{\left(\frac{\delta Q}{vC_V}\right)^2} = \frac{\overline{(\Delta \mathcal{E})^2}}{(vC_V)^2},$$

откуда

$$\overline{(\Delta \mathcal{E})^2} = kT^2 vC_V = \overline{\Delta T^2} (vC_V)^2.$$

Таким образом, флуктуация температуры

$$\overline{(\Delta T)_V^2} = \sigma_T^2 = \frac{kT^2}{vC_V},$$

что совпадает с формулой (10.12).

### Изотермическая и адиабатическая флуктуации объема.

Пусть некоторая порция газа или жидкости находится в цилиндрическом сосуде под поршнем (рис. 10.2). Поршень может свободно без трения перемещаться вдоль стенок. Стенки и сам поршень идеально проводят тепло. Запертую под поршнем систему окружает среда, температура которой постоянна,  $T = \text{const}$ .

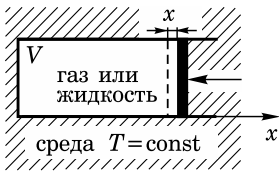


Рис. 10.2.

Наблюдается равновесие. Казалось бы, поршень неподвижен. Однако это не так. Поршень совершает малые колебания относительно положения равновесия.

Если поршень сместить на малое расстояние  $x$ , то равновесие нарушится и возникнет возвращающая сила

$$F = S \underbrace{\frac{\partial P}{\partial x}}_{\Delta P} x = S^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T x = -\kappa x, \quad (10.13)$$

где  $\kappa = -S^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$  — модуль упругости, соответствующий смещению поршня.

Поршень в этих условиях можно рассматривать как гармонический осциллятор. Среднее значение его потенциальной энергии при смещении относительно положения равновесия на  $x$  равно

$$\overline{\Pi(x)} = \frac{\kappa x^2}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (10.14)$$

Здесь мы применили закон о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. У гармонического осциллятора средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной, т. е.  $\overline{K} = \overline{\Pi}$ .

Если изменение объема  $\Delta V = Sx$ , то тогда  $\overline{(\Delta V^2)_T} = S^2 \overline{x^2}$ . Из (10.14)  $\overline{x^2} = kT/\kappa$ . Подставляя сюда значение  $\kappa$ , окончательно получим

$$\overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (10.15)$$

Применим полученное выражение к идеальному газу. Из уравнения состояния Клапейрона–Менделеева  $PV = NkT$  вычислим частную производную  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{kTN}{V^2}$ . Подставим в нее (10.15):

$$\overline{(\Delta V)_T^2} = -\frac{kT}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \frac{V^2}{N}.$$

Отсюда относительная флуктуация объема в случае идеального газа

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)^2}}}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (10.16)$$

Заметим, что флуктуировать может и объем жидкости. Для описания состояния жидкости используют термические коэффициенты. Так, изотермическая сжимаемость  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ . Из формулы (10.15) сразу получим

$$\overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = kTV\beta_T. \quad (10.17)$$

Чтобы понять масштаб этой величины, сделаем расчет флуктуации объема капельки ртути радиусом  $r = 10^{-3}$  см при  $T = 300$  К,  $\beta_T = 3,9 \cdot 10^{-6}$  атм $^{-1}$ :

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta V)_T^2}}}{V} = \sqrt{\frac{kT\beta_T}{V}} \simeq 6 \cdot 10^{-9}.$$

В принципе, можно *сразу же* написать адиабатическую флуктуацию объема  $V$ . Формулы идентичны. Нужно только изотермические процессы заменить на адиабатические, т. е.

$$\overline{(\Delta V)_S^2} = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = kTV\beta_S. \quad (10.18)$$

И тем не менее, найдем адиабатическую флуктуацию объема на следующем примере.

**Пример.** Теплоизолированный цилиндр, наполненный идеальным одноатомным газом, герметически разделен на два равных объема  $V_0$ . Определить относительную флуктуацию каждого из них, если полное число частиц в цилиндре равно  $N$ .

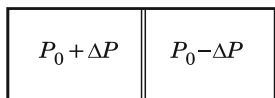


Рис. 10.3.

Решение. Если поршень сместится, например, влево (рис. 10.3) на  $x$  относительно равновесного положения, то давление слева увеличится на  $\Delta P$ , а справа уменьшится на эту же величину. Таким образом, возникает возвращающая сила  $F = (P_2 - P_1)S = 2 \Delta P S$ . Найдем величину  $\Delta P$ , считая процесс обратимым и адиабатическим. Из уравнения адиабаты  $PV^\gamma = \text{const}$

$$\frac{\Delta P}{P_0} + \gamma \frac{\Delta V}{V_0} = 0,$$

откуда  $\Delta P = -\gamma P_0 \frac{\Delta V}{V_0}$ .

Механическое уравнение движения поршня массой  $m$

$$m\ddot{x} = 2\Delta P S = -2\gamma P_0 \frac{\Delta V}{V_0} S.$$

Поскольку  $\Delta V = Sx$ , получим уравнение колебаний поршня

$$\ddot{x} + 2\gamma P_0 \frac{S^2}{mV_0} x = 0.$$

Полагая, что коэффициент при  $x$  — это  $\omega^2$ , получим, что кинетическая энергия поршня при его отклонении на  $x$  равна

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{\gamma P_0 S^2}{V_0} x^2.$$

Согласно закону о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия таких колебаний поршня

$$\overline{K} = \frac{\gamma P_0 S^2}{V_0} \overline{x^2} = \frac{kT}{2}.$$

Таким образом, средний квадрат изменения объема

$$\overline{\Delta V^2} = S^2 \overline{x^2} = \frac{kTV_0}{2\gamma P_0}; \quad \frac{\overline{\Delta V^2}}{V_0^2} = \frac{kT}{2\gamma P_0 V_0}.$$

Если воспользоваться уравнением состояния газа  $P_0 V_0 = \frac{N}{2} kT$ , то  $\frac{\overline{\Delta V^2}}{V_0^2} = \frac{3}{5N}$ , и относительная флуктуация равна

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta V^2}}}{V_0} = \sqrt{\frac{3}{5N}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

**Флуктуация числа частиц в выделенном объеме.** Еще раз запишем изотермическую флуктуацию объема (10.15):

$$\overline{(\Delta V)_T^2} = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Эта формула определяет флуктуацию объема некоторой части тела (системы), содержащей определенное число частиц  $N$ . Если равенство разделить на  $N^2$ , то получим флуктуацию объема, приходящегося на одну частицу:

$$\left[ \Delta \left( \frac{V}{N} \right) \right]^2 = -\frac{kT}{N^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (10.19)$$

Из соотношения (10.19) можно найти флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном (выделенном в системе) постоянном объеме. В самом деле, флуктуация (10.19) не может зависеть от того, какую мы задачу решаем: ищем ли флуктуацию в постоянном объеме или флуктуацию объема при постоянном числе частиц.

Пусть  $V$  — заданный объем, тогда

$$\Delta \left( \frac{V}{N} \right) = V \cdot \Delta \left( \frac{1}{N} \right) = -\frac{V}{N^2} \Delta N.$$

Подставим это в (10.19):

$$\overline{\left[ \Delta \left( \frac{V}{N} \right) \right]^2} = \frac{V^2}{N^4} \overline{(\Delta N)^2} = -\frac{kT}{N^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

откуда получаем искомую флуктуацию

$$\overline{(\Delta N)^2} = -\frac{kTN^2}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (10.20)$$

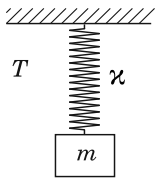
Для идеального газа  $V = \frac{NkT}{P}$ . Поэтому (10.20) легко упрощается:

$$(\overline{\Delta N})^2 = N, \quad (10.21)$$

и относительная флуктуация числа частиц в выделенном объеме системы равна

$$\frac{\sqrt{(\overline{\Delta N})^2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (10.22)$$

**Влияние флуктуаций на чувствительность пружинных весов.** Предел чувствительности пружинных весов ограничивается



тепловым движением механизма весов. Нашей задачей является поиск той предельно малой массы, которая может быть определена при *однократном* взвешивании на этих весах.

Рис. 10.4.

Пусть коэффициент упругости пружины равен  $\kappa$ , а окружающая температура среды равна  $T$ . Всякая масса, подвешенная на пружине, определяется из условия равновесия  $mg = \kappa x$  (рис. 10.4). Уменьшая измеряемую массу, можно достигнуть такого предельного значения, когда тепловые флуктуации, изменяющие длину пружины на  $x$ , будут того же порядка, что и растяжение пружины под влиянием груза  $x_{\text{гр}}$ . Обозначим через  $x$  тепловое удлинение пружины, а искомый предел найдем из равенства  $x_{\text{гр}} \sim \sqrt{x^2}$ .

Найдем средний квадрат теплового удлинения:

$$\overline{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\kappa x^2}{2kT}\right) dx}. \quad (10.23)$$

Казалось бы, бесконечные пределы интегрирования делают (10.23) бессмысленным. Однако экспонента так стремительно приближается к нулю, что бесконечности в интегралах не играют никакой роли, но зато можно воспользоваться табличными значениями (10.23) интегралов типа Пуассона–Лапласа:

$$\overline{x^2} = \frac{\frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}} = \frac{1}{2\gamma} = \frac{1}{2} \frac{2kT}{\kappa} = \frac{kT}{\kappa}. \quad (10.24)$$

Искомая предельно измеряемая масса равна

$$m \sim \frac{\kappa}{g} \sqrt{\frac{kT}{\kappa}} = \frac{\sqrt{\kappa kT}}{g}. \quad (10.25)$$

### 10.3. Теория теплоемкости

**Равномерное распределение энергии по степеням свободы.** В § 2.3 (см. формулу (2.6)) было введено понятие газокинетической температуры и получена формула для средней кинетической энергии поступательного движения молекул:

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

В силу того, что  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$ , получается, что на одну степень свободы приходится энергия  $kT/2$ .

Сразу скажем, что это — *частный случай* общей закономерности: *на каждую степень свободы приходится кинетическая энергия, равная  $kT/2$ .*

Чтобы хоть как-то показать общность этого утверждения, рассмотрим цилиндрический сосуд с массивным поршнем массой  $M$  (рис. 10.5). Слева от него находится газ, находящийся в состоянии равновесия. Газ удерживается поршнем с помощью постоянной силы  $F$ . Поршень может перемещаться только вдоль оси  $x$ , поэтому нас будут интересовать только  $x$ -компоненты скорости молекул. Поскольку газ находится в состоянии равновесия, то средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул  $mv_x^2/2 = kT/2$ . Обозначим ее для простоты

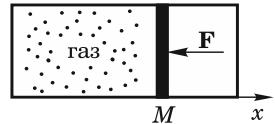


Рис. 10.5.

как  $mv^2/2$  без индекса и рассмотрим абсолютно упругий удар о поршень молекулы, имеющей при подлете к поршню скорость  $v$ . Пусть скорость поршня перед ударом равна  $u$ . Нам нужно найти среднеквадратичную энергию поршня.

Обозначим скорости молекулы и поршня после удара как  $v'$  и  $u'$  (все вдоль оси  $x$ ). Из законов сохранения импульса и энергии найдем сначала  $v'$ :

$$\begin{cases} mv + Mu = mv' + Mu', \\ mv^2 + Mu^2 = mv'^2 + Mu'^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m(v - v') = M(u' - u), \\ m(v^2 - v'^2) = M(u'^2 - u^2). \end{cases}$$



Опуская элементарные выкладки, получим

$$v' = \frac{2Mu - (M-m)v}{M+m}.$$

После соударения  $\overline{v'^2} = \overline{v^2}$ , поскольку система находится в равновесии. Поэтому

$$\overline{v'^2} = \overline{v^2} = \frac{4M^2\overline{u^2} + (M-m)^2\overline{v^2}}{(M+m)^2}.$$

Здесь мы сразу учли, что  $\overline{uv} = 0$ , поскольку эти величины статистически независимы. Раскрывая скобки получаем, что  $M\overline{u^2} = m\overline{v^2}$ . Теперь можно окончательно заключить, что

$$\frac{\overline{Mu^2}}{2} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (10.26)$$

Если теперь немного усложнить ситуацию, сказав, что силу  $F$  справа на рис. 10.5 создает другой газ, масса молекул которого  $m'$  отличается от массы молекул слева  $m$ , то без особых усилий, рассматривая удары о поршень справа, получим тот же результат:

$$\frac{\overline{m'v'^2}}{2} = \frac{\overline{Mu^2}}{2} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (10.27)$$

Покажем теперь, что на каждую вращательную степень свободы в среднем также приходится энергия  $kT/2$ . Если рассматривать молекулу как твердое тело с главными моментами инерции  $I_x, I_y, I_z$ , то можно записать энергию вращения молекулы:

$$\mathcal{E}_{\text{вр}} = \frac{I_x\omega_x^2}{2} + \frac{I_y\omega_y^2}{2} + \frac{I_z\omega_z^2}{2}. \quad (10.28)$$

Распределение Гиббса в этом случае

$$dw = A \exp\left(-\frac{I_x\omega_x^2 + I_y\omega_y^2 + I_z\omega_z^2}{2kT}\right) d\omega_x d\omega_y d\omega_z$$

распадается на три: по осям  $x, y$ , и  $z$ .

Найдем среднее значение, например,  $\overline{\omega_x^2}$ :

$$\overline{\omega_x^2} = \frac{\int_0^\infty \omega_x^2 \exp\left(-\frac{I_x\omega_x^2}{2kT}\right) d\omega_x}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{I_x\omega_x^2}{2kT}\right) d\omega_x} = \frac{1}{2\gamma} = \frac{kT}{I_x}. \quad (10.29)$$

При вычислении выражения (10.29) использовались формулы (9.17) с их обозначениями.

Аналогично получаем  $\overline{\omega_y^2} = kT/I_y$  и  $\overline{\omega_z^2} = kT/I_z$ . Таким образом,  $\overline{\mathcal{E}_{\text{вр}}} = \frac{3}{2} kT$ .

Если рассматривать двухатомную молекулу, то у нее  $I_x = 0$ , а  $I_y = I_z = I$ . Отсюда получаем

$$\overline{\mathcal{E}_{\text{вр}}} = \overline{\mathcal{E}_{\text{вр}y}} + \overline{\mathcal{E}_{\text{вр}z}} = kT. \quad (10.30)$$

До сего момента мы обсуждали равномерное распределение кинетической энергии по степеням свободы. Оказывается, это распространяется и на потенциальную энергию. Речь идет о так называемых колебательных степенях свободы. При гармонических колебаниях осциллятора его средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной. Например, таким осциллятором является двухатомная молекула. Поскольку полная энергия колебаний складывается из кинетической и потенциальной, то на одну колебательную степень свободы приходится энергия  $kT$ .

Итак, основная теорема, применимая к классическим системам, состоит в том, что в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы в среднем приходится одна и та же *кинетическая энергия*, равная  $kT/2$ . Мы рассмотрели лишь частные случаи. Общее доказательство приводится в курсах теоретической физики.

Заметим, что мы косвенно получили (но не отметили) еще один важный результат. Макроскопическое тело (пылинка в газе, мельчайшая капелька в атмосфере насыщенного пара) совершает свое тепловое движение в атмосфере газа равноправно с молекулами этого газа. Средняя кинетическая энергия этого тела также равна  $3kT/2$ .

**Закон Дюлонга–Пти.** Атомы, из которых состоит кристаллическая структура твердого тела, «привязаны» к своим местам внутри кристалла упругими связями. При этом атомы совершают колебания в окрестности своего положения равновесия в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. каждый атом имеет три колебательных степени свободы. На каждую, как мы уже выяснили, приходится энергия, равная  $kT$ , — всего  $3kT$ . Для одного моля вещества твердого тела энергия колебаний кристаллической решетки составляет  $\mathcal{E} = 3kTN_A = 3RT$ . Таким образом, теплоемкость кристалла  $C_V \approx C_P = 3R$ . Это закон Дюлонга–Пти, установленный экспериментально в 1819 г. При комнатных температурах у очень многих элементов и простых соединений практически получает-

ся именно этот результат. Однако при понижении температуры до  $T \approx 0$  К теплоемкость твердого тела (речь идет только о кристаллической решетке) падает вплоть до нуля по закону  $C \propto T^3$ . Об этом уже было сказано в начале нашего курса.

**Классические теплоемкости газов.** Мы уже хорошо знаем, что теплоемкость газа зависит от числа атомов в молекуле, т. е. от числа степеней свободы  $i$  молекулы:

$$C_V = \frac{i}{2}R; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}.$$

В то же время известно, что  $N$ -атомная молекула имеет  $3N$  степеней свободы. Из них: 3 поступательные степени свободы молекулы; 3 вращательные степени свободы молекулы (кроме линейных молекул, у них 2 вращательные степени свободы);  $3N-6$  степеней свободы связаны с колебаниями атомов в молекуле (у линейных молекул  $3N-5$  колебательных степеней свободы).

*Особый пример:* молекула  $\text{CO}_2$ . Она линейна. Определим согласно классическим представлениям молярную теплоемкость углекислого газа:

$$\overline{\mathcal{E}} = \overline{\mathcal{E}}_{\text{пост}} + \overline{\mathcal{E}}_{\text{вр}} + \overline{\mathcal{E}}_{\text{кол}} = 3 \frac{kT}{2} + 2 \frac{kT}{2} + (3 \cdot 3 - 5)kT = \frac{13}{2}kT.$$

Таким образом, молярная теплоемкость  $\text{CO}_2$

$$C_V = \frac{13}{2}R. \quad (10.31)$$

Если же, к примеру, взять молекулу воды, то средняя энергия нелинейной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

$$\overline{\mathcal{E}} = \overline{\mathcal{E}}_{\text{пост}} + \overline{\mathcal{E}}_{\text{вр}} + \overline{\mathcal{E}}_{\text{кол}} = 3 \frac{kT}{2} + 3 \frac{kT}{2} + (3 \cdot 3 - 6)kT = 6kT.$$

Отсюда молярная теплоемкость водяного пара

$$C_V = 6R. \quad (10.32)$$

Надо сказать, что вычисленные значения теплоемкостей, особенно для 3-атомных газов, сильно отличаются от экспериментальных данных. Связано это с тем, что колебательные степени свободы «включаются» при очень высоких температурах. При комнатных температурах они почти не действуют. Некоторое отличие наблюдается и у двухатомных молекул.

**Квантовая теория теплоемкости. Модель Эйнштейна.** Как уже было сказано, в соответствии с законами классической механики на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится энергия  $kT/2$ . В пересчете на моль вещества теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы, равна  $R/2$ . Таким образом, например, для моля двухатомного идеального газа

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\text{пост}} + \underbrace{\frac{2}{2}R}_{\text{вр}} + \underbrace{\left(\frac{R}{2} + \frac{R}{2}\right)}_{\text{кол}} = \frac{7}{2}R.$$

Согласно этой формуле теплоемкость постоянна и не должна зависеть от температуры. Однако в действительности это далеко не так. Теплоемкость двухатомного газа зависит от температуры. Качественный характер этой зависимости представлен на (рис. 10.6).

Только при достаточно высоких температурах величина теплоемкости достигает классического значения  $\frac{7}{2}R$ . Если начать уменьшать температуру газа, то теплоемкость плавно уменьшается, уходя от «плато»  $\frac{7}{2}R$ . Объясняется это тем, что у некоторых молекул начинают «выключаться» колебательные степени свободы (говорят — «замораживаются»). По достижении знакомого нам плато с постоянной теплоемкостью  $\frac{5}{2}R$  практически у всех молекул колебательные степени свободы уже заморожены. При дальнейшем понижении температуры теплоемкость уменьшается вплоть до  $\frac{3}{2}R$ . В этом случае замораживаются вращательные степени свободы.

Температуры, при которых начинают «замерзать» колебательные степени свободы, —  $T \sim 10^3 \div 10^4$  К, вращательные — при температурах порядка 100 К.

Описанное поведение двухатомной молекулы может быть объяснено только средствами квантовой механики. Альберт Эйнштейн предложил модель, объясняющую, как включаются (или выключаются) колебательные степени свободы. В модели Эйнштейна двухатомная молекула при не слишком высоких температурах рассматривается как одномерный гармонический осциллятор. Согласно квантовой механике, если частота колебаний классического гармонического осциллятора равна  $\omega$  ( $\omega^2 = k/\mu$ , где  $k$  — упругость связи,  $\mu$  — приведенная масса), то полная энергия колебаний такого осциллятора может принимать только дискретный

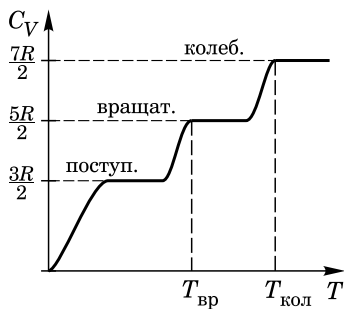


Рис. 10.6.

набор значений

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (10.33)$$

где  $\hbar = h/(2\pi) \approx 1,054 \cdot 10^{-27}$  эрг·с — тоже постоянная Планка ( $h\nu = \hbar\omega$ ).

На рис. 10.7 показана зависимость потенциальной энергии осциллятора  $\Pi(x) = kx^2/2$ . Тут же показаны уровни полной энергии осциллятора. Если в классике полная энергия может быть любой (в определенных пределах), то в квантовой механике — нет. Мы наблюдаем систему эквидистантных уровней, если их отсчитывать от  $n = 0$ .

Согласно распределению Гиббса вероятность того, что полная энергия молекулы равна  $\varepsilon_n$ ,

$$w_n = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}. \quad (10.34)$$

Если, как и раньше, обозначить  $\frac{1}{kT} = \lambda$ , то в знаменателе (10.34) мы видим статсумму  $Z(\lambda)$ :

$$Z(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda\varepsilon_n} = e^{-\lambda\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\lambda\hbar\omega n}.$$

Среднее значение полной энергии молекулы

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} w_n \varepsilon_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\lambda\varepsilon_n} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln Z).$$

Вычислим логарифм статсуммы:

$$\ln(Z(\lambda)) = -\frac{\lambda\hbar\omega}{2} + \ln \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\lambda\hbar\omega})^n \right].$$

Перед нами бесконечная геометрическая прогрессия со знаменателем  $q = e^{-\lambda\hbar\omega}$ . Таким образом,

$$\ln(Z(\lambda)) = -\frac{\lambda\hbar\omega}{2} + \ln \frac{1}{1-q} = -\frac{\lambda\hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\lambda\hbar\omega}).$$

И наконец, средняя энергия молекулы

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\lambda\hbar\omega}}{1 - e^{-\lambda\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}.$$

В расчете на 1 моль таких молекул

$$\overline{\mathcal{E}} = N_A \frac{\hbar\omega}{2} + N_A \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}. \quad (10.35)$$

Для молярной колебательной теплоемкости газа двухатомных молекул получаем выражение

$$C_V^{\text{кол}} = \left( \frac{\partial \overline{\mathcal{E}}}{\partial T} \right)_V = R \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (10.36)$$

Напомним, что двухатомная молекула рассматривалась как одномерный гармонический осциллятор.

Мы уже говорили о том, что каждый атом в составе кристаллической решетки твердого тела имеет три колебательных степени свободы, поэтому для молярной теплоемкости кристалла достаточен полученный в (10.36) результат утроить:

$$C_V = 3R \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (10.37)$$

Полученная формула называется *формулой Эйнштейна*. На самом деле она не совсем точно отражает поведение теплоемкости в зависимости от температуры, однако при  $T \rightarrow 0$  теплоемкость, как и положено, уходит в ноль, а при  $T \rightarrow \infty$  мы получим знакомый закон Дюлонга–Пти, т. е.  $C_V \rightarrow 3R$ .

Рассмотрим (10.36) более детально. Если  $kT \gg \hbar\omega$ , то тогда экспоненту можно разложить:  $e^x \approx 1 + x$ . После простых преобразований получим  $C_V^{\text{кол}} \approx R$ . Это классическое значение для колебательной теплоемкости газа одномерных гармонических осцилляторов.

Если, наоборот,  $kT \ll \hbar\omega$ , то это уже другой случай, сугубо квантовый — случай низких температур:

$$C_V^{\text{кол}} \approx R \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (10.38)$$

При низких температурах в колебания вовлечена малая доля молекул газа, поэтому колебательная добавка мала по сравнению с  $R$ . Заметим также, что при низких температурах, даже при  $T = 0$  К, молекулы совершают колебания, называемые *нулевыми*. Энергия этих колебаний при  $n=0$  равна  $\hbar\omega/2$ . Это не тепловые колебания.

Колебания в молекуле считаются возбужденными, если молекула перешла с уровня  $n=0$  на уровень  $n=1$ . Энергия, необходимая для такого перехода, равна  $\hbar\omega$  (рис. 10.7).

Температура, при которой большая часть молекул газа совершит такой переход, называется характеристической колебательной:

$$T_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega}{k}. \quad (10.39)$$

При  $T \ll T_{\text{кол}}$  колебательные степени свободы молекул заморожены, а при  $T \gg T_{\text{кол}}$  — активны. Во многих случаях  $T_{\text{кол}} \sim 10^3 \div 10^4$  К.

**Квантовый ротатор.** Помимо колебательных степеней свободы газ двухатомных молекул имеет еще и вращательные степени свободы. Они также могут быть не только возбуждены, но и заморожены, что отражено уже на рис. 10.6.

Согласно квантовой механике линейная молекула, называемая *ротатор*, имеет серию дискретных вращательных уровней.

Пусть двухатомная молекула (рис. 10.8), состоящая из двух атомов с массами  $m$  и  $M$ , имеет межатомное расстояние  $d$ . Тогда приведенная масса молекулы  $\mu = \frac{mM}{M+m}$ , а момент инерции молекулы  $I = \mu d^2$ . Согласно квантовой механике момент импульса молекулы квантуется, т. е. его проекция может принимать только дискретный набор значений. Дискретный набор значений принимает также и квадрат момента импульса  $L^2$ :

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1),$$

где  $l = 0, 1, 2, \dots$  — вращательные квантовые числа. Энергия вращения ротатора также квантуется:

$$\varepsilon_l = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}. \quad (10.40)$$

При этом вращательному уровню энергии с номером  $l$  в двухатомной молекуле соответствует  $2l+1$  состояние с одной и той же энергией. Число состояний частицы, имеющих одну и ту же энергию, называется *кратностью вырождения*. Здесь  $2l+1$  есть кратность вырождения уровня с энергией  $\varepsilon_l$ .

В соответствии с распределением Гиббса вероятность молекуле оказаться в квантовом состоянии с энергией  $\varepsilon_l$  равна (с точностью до нормировки)

$$w_l \propto (2l+1) e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}. \quad (10.41)$$

Вращательная статсумма определяется так:

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2kTl} l(l+1) \right]. \quad (10.42)$$

Вращательные степени свободы молекулы возбуждаются при условии, если  $T \gg T_{\text{вр}}$ , где  $T_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2kI}$  — характеристическая вращательная температура. Обычно эта температура равна нескольким десяткам кельвинов, т. е.  $T_{\text{вр}} \sim 100$  К. При  $T < T_{\text{вр}}$  молекула не вращается, но газ таких молекул совершает поступательное движение без вращений молекул. При этом скорости такого поступательного движения молекул достигают нескольких сотен м/с.

Приведем пример, иллюстрирующий вышесказанное.

**Пример.** При температуре  $T = 276$  К наибольшую заселенность имеет уровень с  $l=7$  в молекуле NO. Определить межатомное расстояние  $d$  молекулы.

**Решение.** Отношение числа молекул, имеющих квантовый вращательный уровень  $l$ , к общему числу молекул газа в соответствии с (10.41) равно

$$\frac{N_l}{N_0} = (2l+1) \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2kTl} l(l+1) \right].$$

Обозначая  $\Theta = \frac{\hbar^2}{2Ik}$  (это вращательная характеристическая температура), получим

$$N_l = N_0 (2l+1) \exp \left[ -l(l+1) \frac{\Theta}{T} \right].$$

По условию максимальная заселенность достигается при  $l=7$ . Поэтому

$$\frac{dN_l}{dl} = 0 = 2 - (2l+1)^2 \frac{\Theta}{T},$$

откуда  $\Theta = \frac{2T}{(2l+1)^2} = 2,45$  К.

Момент инерции молекулы  $I = \mu d^2$ . В нашем случае приведенная масса  $\mu = 12,4 \cdot 10^{-24}$  г. Тогда, поскольку  $I = \frac{\hbar^2}{2k\Theta}$ ,

$$d = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2k\Theta\mu}} = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 1,15 \text{ \AA}.$$

**Свойства двухуровневой системы. Инверсная заселенность.** Представим себе систему «элементарных магнитов», т. е.



частиц, имеющих собственный магнитный момент. Прежде всего, магнитным моментом обладает магнитная стрелка, которая поворачивается определенным образом в магнитном поле, т. е. в магнитном поле на стрелку действует вращающий механический момент. Кроме того (и это главное), вращающий механический момент действует и на виток с электрическим током. Магнитным моментом  $\mu$  витка с током называется произведение тока  $\mathcal{I}$  на площадь витка  $S$  (рис. 10.9). При этом направление вектора  $\mu$  соответствует «правилу буравчика». Итак,  $\mu = \mathcal{I}S$  (формула написана в СИ, что существенно!).

Впрочем, сейчас все это не так важно. Главное, что следует понимать, — магнитным моментом обладают многие частицы: например, электроны, атомы, ядра. И в магнитном поле эти частицы поворачиваются определенным образом подобно магнитным стрелкам.

Магнитным стрелкам энергетически выгодно поворачиваться так, чтобы вектор  $\mu$  был направлен по полю. Для того чтобы повернуть стрелку в противоположную сторону, нужно совершить механическую работу. Величина этой работы  $A = 2\mu B$ , где  $B$  — магнитная индукция. Почему это так — вопрос, подробно изучаемый в курсе электродинамики.

Двухуровневая система частиц — это система, имеющая только два дискретных уровня энергии, которые возникают, если система

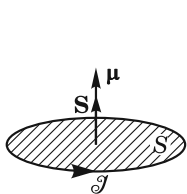


Рис. 10.9.

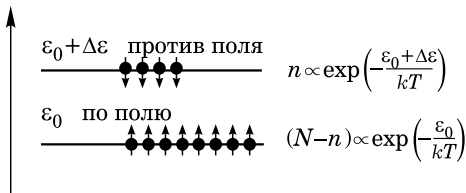


Рис. 10.10.

находится во внешнем магнитном поле с индукцией  $\mathbf{B}$ . Конечно, система находится в тепловом равновесии со средой, имеющей температуру  $T$ . У такой системы частицы с магнитным моментом  $\mu$  могут находиться только в двух энергетических состояниях (рис. 10.10). Их магнитные моменты во внешнем магнитном поле  $\mathbf{B}$  могут ориентироваться только по полю или против поля. Пусть частицы, ориентированные по полю, имеют энергию  $\epsilon_0$ , которую, в принципе, можно считать равной нулю. Тогда частицы, ориентированные против поля, имеют энергию, повышенную относительно  $\epsilon_0$  на величину  $\Delta\epsilon = 2\mu B$ , т. е. их энергия равна  $\epsilon_0 + \Delta\epsilon$ . На

верхний уровень частица может попасть в результате теплового движения, т. е. количество частиц на верхнем уровне зависит от температуры. Если предположить, что частицы не взаимодействуют друг с другом, то можно точно сказать, что частицы на этих уровнях распределены по Больцману.

Пусть полное число частиц системы равно  $N$ . Тогда при температуре системы  $T$  число возбужденных частиц, оказавшихся на верхнем уровне, с точностью до нормировочной постоянной равно  $n \propto \exp\left(-\frac{\epsilon_0 + \Delta\epsilon}{kT}\right)$ , а на нижнем уровне число частиц равно  $(N - n) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right)$ .

Отсюда

$$\frac{n}{N - n} = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right).$$

Решим это уравнение:

$$n = N \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right)}. \quad (10.43)$$

Рассмотрим наиболее важный случай, когда  $\Delta\epsilon \ll kT$ . Тогда экспоненты можно разложить:

$$n \approx N \frac{1 - \frac{\Delta\epsilon}{kT}}{2 - \frac{\Delta\epsilon}{kT}} \approx \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\Delta\epsilon}{2kT}\right). \quad (10.44)$$

Здесь можно определить внутреннюю энергию такой системы как

$$U = n\Delta\epsilon = \frac{N\Delta\epsilon}{2} \left(1 - \frac{\Delta\epsilon}{2kT}\right). \quad (10.45)$$

При  $T \rightarrow \infty$  мы получаем конечную внутреннюю энергию системы, равную  $N\Delta\epsilon/2$ . При этом частицы будут распределены по уровням поровну.

При  $T \rightarrow 0$  соотношение (10.44) уже не годится. Однако согласно (10.43)  $n \rightarrow N$ , т. е. все частицы находятся на нижнем уровне. Это довольно очевидно. Так и должно быть.

Поскольку внутренняя энергия *конечна* при  $T = \infty$ , то возникает соблазн ее увеличить, подводя тепло, с тем чтобы число частиц на верхнем уровне превысило число частиц на нижнем. Однако в этом случае возникает естественный вопрос о температуре.

И это далеко не единственный вопрос, связанный с возможностью реализации такой системы. Но здесь мы не будем останавливаться на тонкостях и деталях такой реализации.

Допустим, что все преодолено, и система с *инверсной заселенностью* реализована. Для описания таких систем было предложено дополнить определение абсолютной температуры, добавив к обычным положительным значениям отрицательные.\*)

Для случая инверсной заселенности верхнего уровня отрицательные абсолютные температуры можно ввести чисто формально. Зависимость от температуры внутренней энергии системы, способной находиться в состоянии с отрицательной абсолютной температурой, показана на рис. 10.11, где обозначено  $\epsilon_{\text{гр}}$  — граничное значение энергии при  $T \rightarrow \infty$  и  $\epsilon_{\text{max}} = 2\epsilon_{\text{гр}}$  при  $T = -0$ . Здесь приходится писать  $-0$ , имея в виду, что это вообще максимальное (но конечное) значение внутренней энергии достигается при полностью занятом верхнем уровне.

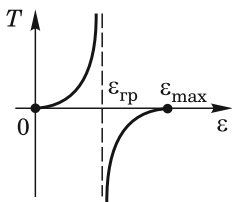


Рис. 10.11.

Строго говоря, температура — это характеристика теплового равновесия. Сказать, что в инверсном состоянии система находится в равновесии, вряд ли возможно. Поэтому употребление термина «температура» при инверсных заселенностях энергетических уровней — понятие условное.

И все же равновесная система с отрицательной абсолютной температурой была реализована. Это впервые удалось Э. Перселлу и Р. Паунду в 1981 г. в результате экспериментов по изучению свойств системы ядерных спинов в очень чистых кристаллах фтористого лития LiF.

---

\*) Вопросу об отрицательных абсолютных температурах посвящена целая глава в книге И. П. Базарова «Термодинамика» (М.: Высшая школа, 1991).

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

До сих пор мы изучали равновесные состояния различных систем. Даже если мы рассматривали переходы систем из одного равновесного состояния в другое, мы совершенно не заостряли внимание на том, как именно происходит тот или иной переход. Все такого рода процессы осуществляются через столкновения молекул. В этой главе мы рассмотрим три основных типа процессов переноса: во-первых, это диффузия, в процессе которой происходит перенос вещества; во-вторых, это теплопроводность; и в третьих, это процесс переноса импульса, который осуществляется за счет внутреннего трения, т. е. через вязкость веществ.

### 11.1. Столкновение молекул. Длина свободного пробега молекулы

Мы уже знаем, что средние скорости молекул системы, находящейся в равновесии, составляют сотни и даже тысячи метров в секунду. Однако если мы в комнате без сквозняков нанесем каплю духов на какую-либо поверхность и отойдем на несколько метров, то почувствуем запах далеко не сразу, а лишь спустя определенное время (несколько секунд, минут, а то и десятков минут). Это говорит о том, что прежде чем молекулы духов доберутся до наших рецепторов, они испытают огромное множество ударов и преодолеют расстояние, значительно превосходящее эти метры.

На рис. 11.1 изображены три одинаковые молекулы, соприкасающиеся друг с другом (в этой модели мы их представляем упругими шариками). Пусть средняя молекула  $A$  движется со средней скоростью движения молекул, а две крайних молекулы неподвижны. Считается, что удар произошел, если молекула  $A$  соприкоснулась с молекулой  $B$ . Из рис. 11.1 видно, что если центр молекулы  $B$  лежит внутри коридора сечением  $\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$ , то столкновение неизбежно. Если центр молекулы  $B$  вне этого коридора, то столкновения нет.

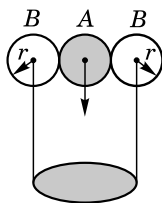


Рис. 11.1.

Теперь, прежде чем написать все положенные здесь формулы, определим рамки описания столкновений молекул, т. е. уточним модель столкновений:

1) длина свободного пробега молекулы (среднее расстояние, преодолеваемое ей от удара до удара) таково, что время этого пробега  $t$  много больше времени удара  $\tau$  ( $t \gg \tau$ );

2) учитываются только парные удары;

3) рассмотренная в § 9.6 длина волны де Бройля, сопоставляемая свободно перемещающейся молекуле, много меньше среднего расстояния между молекулами:  $\lambda_{\text{дБ}} \ll l_{\text{ср}} = n^{-1/3}$ . Это условие идеальности газа, т. е. невзаимодействия молекул.

Сечение свободного коридора  $\sigma = 4\pi r^2$  называется *эффективным газокинетическим сечением столкновений*. Отметим также величину сечения столкновений для случая разных молекул. Если молекулы имеют разные радиусы  $r_1$  и  $r_2$ , то  $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$ , что достаточно очевидно.

Длина свободного пробега есть длина пустого коридора пролета молекулы от удара до удара. Если концентрация молекул в сосуде равна  $n$ , то  $\lambda \sigma n = 1$ . Единица — это та единственная молекула, которая оборвала свободный полет «нашей» выделенной молекулы. Произведение  $\lambda \sigma$  — это объем пустого коридора. Отсюда почти готовый ответ:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{4\pi r^2 n}. \quad (11.1)$$

Для простых оценок формула (11.1) вполне годится. Однако напомним, что в нашей модели двигалась только одна частица; остальные были неподвижны. На самом деле в движении участвуют все.

Рассмотрим две частицы. Пусть у одной вектор скорости  $\mathbf{v}$ , а у другой —  $\mathbf{v}'$ . Их относительная скорость  $\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$ . Средний квадрат относительной скорости равен

$$\overline{v_{\text{отн}}^2} = \overline{v^2 + v'^2 - 2(\mathbf{v}\mathbf{v}')} = \overline{v^2} + \overline{v'^2} = 2\overline{v^2}.$$

Здесь была учтена независимость скоростей двух частиц: в среднем  $(\overline{\mathbf{v}\mathbf{v}'}) = 0$ .

Таким образом, средняя относительная скорость практически равна  $\overline{v_{\text{отн}}} \approx \sqrt{2} \bar{v}$ , где  $\bar{v}$  — это средняя скорость частиц в газе. Очевидно, что  $\overline{v_{\text{отн}}}$  определяет время свободного полета молекулы

$$\tau = \frac{\lambda}{\overline{v_{\text{отн}}}} = \frac{1}{n\sigma \overline{v_{\text{отн}}}} = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}\bar{v}}.$$

За время  $\tau$  молекула пролетает путь  $\lambda = \bar{v}\tau$ . Столкновения выбранной молекулы можно рассматривать, считая, что она движется со скоростью  $\bar{v}_{\text{отн}}$ , а все другие молекулы неподвижны. Поэтому уточненное значение длины свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 4\pi r^2 n}. \quad (11.2)$$

Теперь заметим, что если молекулы (частицы) распространяются в среде, состоящей из тяжелых неподвижных или медленно движущихся рассеивающих центров, то длина свободного пробега частиц вычисляется по формуле (11.1). Кроме сказанного отметим зависимость длины свободного пробега от давления и температуры в идеальном газе. Поскольку  $P = nkT$ , то  $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}P\sigma}$ , т. е. при  $T = \text{const}$   $\lambda \propto 1/P$ ; и наоборот, при  $P = \text{const}$   $\lambda \propto T$ .

Полезно знать длину свободного пробега молекулы при комнатных условиях  $P = 1$  атм;  $T = 300$  К. Будем считать радиус молекулы  $r \sim 10^{-8}$  см. Тогда средняя длина свободного пробега

$$\lambda \simeq \frac{kT}{P\sigma} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300}{10^6 \cdot 12 \cdot 10^{-16}} \simeq 2 \cdot 10^{-5} \text{ см.}$$

Не менее интересен вопрос, сколько столкновений происходит между молекулами газа каждую секунду в  $1 \text{ см}^3$  газа. Эта величина  $\nu [ \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} ]$  называется частотой столкновений. Рассчитаем ее для кислорода, газокINETический диаметр молекул которого  $d = 3,1 \text{ \AA}$  (газ находится при нормальных условиях).

Итак, за время  $dt$  одна молекула пробегает путь  $\bar{v} dt$ , при этом столкнется  $\bar{v} dt / \lambda$  раз. Всего в  $1 \text{ см}^3$   $n$  штук молекул, поэтому

$$\nu dt = \frac{\bar{v} dt}{\lambda} n.$$

Здесь мы поделили на 2, чтобы снять двойной учет одного и того же удара. Таким образом,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\sqrt{2}\bar{v}n^2}{2} = \frac{\pi d^2 n^2}{\sqrt{2}} \bar{v} = \pi d^2 \sqrt{\frac{8kT}{2\pi m}} \frac{P^2}{k^2 T^2} = \\ &= 2 \sqrt{\frac{\pi}{m}} \frac{P^2 d^2}{(kT)^{3/2}} = 6,4 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}. \end{aligned}$$

До сих пор мы полагали, что газокINETический диаметр молекулы — некоторая константа, не зависящая от температуры газа (в нашей модели молекулы — это упругие твердые шарики). Однако, если рассматривать газ все же взаимодействующих друг с другом молекул, то необходимо вспомнить модель Ван-дер-Ваальса,

в которой потенциальная энергия зависит от расстояния между молекулами, как это еще раз показано на рис. 11.2. В нем  $d$  — газокинетический диаметр молекул.

Если учитывать взаимодействие (притяжение) молекул, то по сравнению с рис. 11.1 сечение столкновения увеличится, что отра-

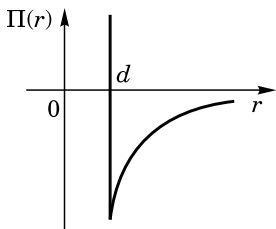


Рис. 11.2.

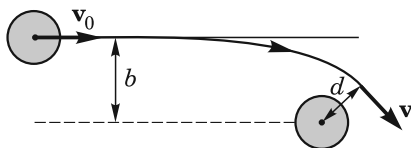


Рис. 11.3.

жено на рис. 11.3. Расстояние  $b$  называется *прицельным параметром*. Это, по существу, плечо момента импульса налетающей частицы.

В момент наибольшего сближения частиц предельное расстояние между центрами молекул равно газокинетическому диаметру молекул  $d$  (рис. 11.3). Из закона сохранения момента импульса следует, что  $bv_0 = dv$ , где  $v$  — относительная скорость в момент столкновения. Обозначим сечения столкновения как  $\sigma = \pi b^2$  и  $\sigma_0 = \pi d^2$ , тогда  $\sigma = \sigma_0 (v/v_0)^2$ . Теперь воспользуемся законом сохранения энергии. Обозначим кинетическую энергию относительного движения молекул в начале процесса столкновения как  $\mathcal{E}_0 = \mu v_0^2/2$ , в конце столкновения как  $\mathcal{E} = \mu v^2/2$ , а работу сил притяжения как  $A$ . Таким образом,  $\mathcal{E}_0 + A = \mathcal{E}$ , а также  $\sigma/\sigma_0 = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ , поэтому

$$\sigma \mathcal{E}_0 = \sigma_0 (\mathcal{E}_0 + A) \quad \text{и} \quad \sigma = \sigma_0 \left( 1 + \frac{A}{\mathcal{E}_0} \right).$$

Усреднение по скоростям молекул даст  $\overline{\sigma} \propto T$ . Тогда получим окончательно

$$\sigma = \sigma_0 \left( 1 + \frac{s}{T} \right). \quad (11.3)$$

Это формула Сёзерленда (1893 г.), а  $s$  — постоянная Сёзерленда.\*)

---

\*) William Sutherland (1859–1911), австралийский физик; в некоторых источниках приводится транскрипция Сазерленд.

## 11.2. Распределение молекул по длинам свободного пробега

Пусть в газе с концентрацией молекул  $n$  распространяется параллельный пучок молекул с плотностью потока  $j$ . *Плотностью потока* называется число молекул, пересекающих единичную площадку, перпендикулярную потоку, за единицу времени. Вообще говоря, плотность потока  $\mathbf{j}$  — вектор. Сама величина имеет размерность  $[j] = \text{частиц}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , но возможны и другие размерности:  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  и  $\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ .

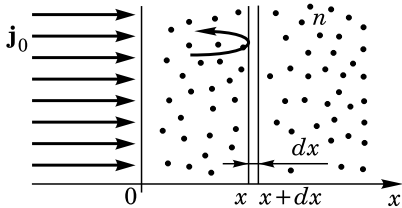


Рис. 11.4.

Из-за столкновений частиц пучка с молекулами газа ряд частиц выбывает из потока (это показано на рис. 11.4). Пусть  $j(x)$  — плотность потока частиц на некотором расстоянии  $x$  от начала рассеяния. Число выбывших из потока частиц, очевидно, пропорционально  $j(x)$ :

$$dj(x) = -j(x) \frac{dx}{\lambda}, \quad (11.4)$$

где  $dx/\lambda$  — вероятность частице столкнуться с молекулой газа,  $1/\lambda$  — коэффициент рассеяния, т. е. вероятность рассеяться на единице длины. Легко видеть, что, так как  $\lambda \sigma n = 1$ , то

$$dj(x) = -j(x) n \sigma dx, \quad \text{или} \quad \frac{dj}{j} = -\frac{dx}{\lambda} = -n \sigma dx.$$

Решение этого дифференциального уравнения

$$j(x) = j_0 e^{-x/\lambda} = j_0 e^{-n \sigma x}. \quad (11.5)$$

Пусть начальное число частиц в потоке равно  $N_0$  (т. е. мы фактически проводим  $N_0$  испытаний по столкновениям частиц потока с молекулами газа). На расстоянии  $x$  от начала рассеяния в прежнем направлении продолжит двигаться

$$N(x) = N_0 e^{-x/\lambda} \text{ частиц.}$$

На длине  $dx$  их убыль составит

$$dN_{\text{расс}} = -dN = N_0 e^{-x/\lambda} \frac{dx}{\lambda}.$$

Вероятность того, что молекула пройдет путь  $x$  в газе и не рассеется,

$$dw(x) = \frac{dN_{\text{расс}}}{N_0} = e^{-x/\lambda} \frac{dx}{\lambda}. \quad (11.6)$$



Поэтому функцией распределения молекул по длинам свободного пробега с точностью до нормирующей постоянной можно считать

$$f(x) \propto e^{-x/\lambda}. \quad (11.7)$$

Определим средний путь, пройденный частицами без столкновений:

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\infty} x e^{-x/\lambda} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} dx} = \frac{\lambda^2}{\lambda} = \lambda, \quad (11.8)$$

т.е. введенная нами в формулах (11.1), (11.2) величина  $\lambda$  имеет смысл средней длины свободного пробега частицы в газе.

Для вычисления дисперсии распределения (11.7) найдем вначале  $\overline{x^2}$ :

$$\overline{x^2} = \frac{\int_0^{\infty} x^2 e^{-x/\lambda} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} dx} = \frac{2\lambda^3}{\lambda} = 2\lambda^2,$$

откуда средний квадрат отклонения (т.е. дисперсия)

$$\sigma_x^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = 2\lambda^2 - \lambda^2 = \lambda^2.$$

Таким образом, относительная флуктуация длины свободного пробега

$$\frac{\sqrt{\Delta x^2}}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\lambda^2}}{\lambda} = 1.$$

Подчеркнем еще раз: длина свободного пробега  $\lambda$ , введенная формулами (11.1), (11.2), является *средней длиной свободного пробега*.

### 11.3. Диффузия. Закон Фика

**Самодиффузия. Первый закон Фика.** Представим себе длинный сосуд постоянного сечения, разделенный пополам перегородкой (рис. 11.5). Слева и справа от перегородки находятся два разных газа — газ 1 и газ 2 — при одинаковых давлении и температуре. Если перегородку аккуратно убрать, то начнется процесс взаимопроникновения молекул газа 1 в газ 2 и, наоборот, — газа 2 в газ 1. Через некоторое время все перемешается и получится газовая смесь.

Процесс взаимопроникновения газов за счет теплового движения молекул называется диффузией. Причем в случае, изображенном на рис. 11.5, диффузия сугубо нестационарна.

Если газы 1 и 2 тождественны, то диффузия, конечно, все равно будет идти, но зарегистрировать ее будет невозможно. Если же газы *почти* тождественны, т.е. их молекулы имеют одинаковые массы и практически одинаковые размеры, то процесс перемешивания называется самодиффузией. Практически это можно осуществить, если один из газов является радиоактивным изотопом другого (такие молекулы называют «мечеными»). Еще пример похожих молекул: CO и N<sub>2</sub>. Их массы равны, а размеры практически одинаковы.

Обратимся к процессу самодиффузии CO и N<sub>2</sub> в случае, показанном на рис. 11.5б, после того, как перегородку убирают. Пусть концентрация молекул CO (газ 1) в некотором сечении, перпендикулярном оси  $x$ , равна  $n_1$ , а концентрация молекул N<sub>2</sub> (газ 2) —  $n_2$ . Понятно, что суммарная концентрация молекул  $n = n_1(x) + n_2(x)$  не изменяется вдоль оси  $x$ ; поскольку температура смеси газов постоянна, то и давление всюду одно и то же. Таким образом, перемешивание молекул будет происходить только за счет диффузии.

Рассмотрим два потока частиц: поток частиц газа 1 в газ 2 с плотностью потока  $j_1$  и поток частиц газа 2 в газ 1 с плотностью потока  $j_2$ . Плотности потока частиц  $j_1$  и  $j_2$  пропорциональны производным  $dn_1/dx$  и  $dn_2/dx$  соответственно, а их сумма должна быть равна нулю для любого сечения:

$$j_1 = -D \frac{dn_1}{dx}; \quad j_2 = -D \frac{dn_2}{dx} \quad \text{и} \quad j_1 = -j_2. \quad (11.9)$$

Величина  $dn/dx$  называется *градиентом концентрации*, и по знаку она отрицательна. Коэффициент  $D$  называется *коэффициентом диффузии*. Он имеет размерность см<sup>2</sup>/с. Соотношения (11.9) обычно называют *первым законом Фика*, который формулируют так: *диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации*.

Как уже было сказано, диффузия (в данном случае — самодиффузия), вообще говоря, нестационарна. Можно привести хорошо известный пример стационарной диффузии. Если опустить в воду трубку (рис. 11.6), а верхнюю ее часть обдувать сухим воздухом,

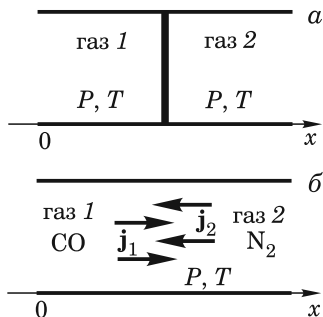


Рис. 11.5.

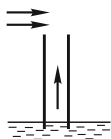


Рис. 11.6.

то в трубке возникнет стационарный поток молекул воды за счет градиента концентрации от  $n_{\text{нас}}$  до 0.

**Нестационарная диффузия. Второй закон Фика.** В случае нестационарной диффузии (точнее, самодиффузии), которую, собственно, мы и рассматриваем (рис. 11.5), концентрация «меченых» частиц  $n_1$  является функцией не только координат, но и времени.

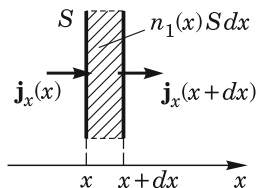


Рис. 11.7.

На рис. 11.7 показан поток меченых частиц, распространяющийся вдоль по оси  $x$ . Выделим две площадки площадью  $S$ , перпендикулярно рассекающих поток: одну на уровне  $x$ , вторую на уровне  $x + dx$ . Скорость изменения количества меченых частиц в выделенном объеме  $Sdx$  определяется разностью втекающего в этот объем потока и вытекающего из него:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1 S dx) = S j_x(x) - S j_x(x + dx),$$

откуда после простых преобразований получим

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_x}{\partial x}. \quad (11.10)$$

Поскольку  $j_x = -D \frac{\partial n_1}{\partial x}$  (см. (11.9)), то, подставляя это значение в (11.10), получим дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}. \quad (11.11)$$

Выражение (11.11) представляет собой *второй закон Фика*. Решением уравнения (11.11) является функция двух переменных  $n_1(x, t)$ .

**Коэффициент диффузии.** Процесс самодиффузии — очень медленный, несмотря на достаточно большие скорости молекул. Путь молекулы крайне запутан и далеко не прямолинеен. Оценим величину коэффициента диффузии  $D$ . Будем полагать, что градиент концентрации меченых молекул вдоль по оси  $x$   $\partial n / \partial x = \text{const}$ , а также будем считать известными длину свободного пробега частиц в газе  $\lambda$  и их среднюю скорость  $\bar{v}$ . Поставим перпендикулярно оси  $x$  три площадки площадью  $S$  на наименьшем возможном расстоянии друг от друга, равном длине свободного пробега  $\lambda$ . Среднюю площадку назовем мерной, т. е. на ней будем сводить баланс приходящих и уходящих частиц (рис. 11.8).

Здесь уместно напомнить известный факт, что среднее число ударов молекул о единичную площадку за 1 с в идеальном газе, находящемся в равновесии, равно  $n\bar{v}/4$ . Конечно, здесь эта формула не работает, поскольку никакого равновесия нет, а идет процесс диффузии вдоль оси  $x$ . Поэтому мы в нашем случае сделаем оценку потока, исходя из соображений, аналогичных использованным при выводе формулы  $n\bar{v}/4$ .

Разделим все частицы газа на три группы. Направление движения одной трети частиц — вдоль оси  $y$ ; второй — вдоль оси  $z$ ; третьей — вдоль оси  $x$ , при этом в положительном направлении оси  $x$  движется, очевидно, только половина от этих частиц. Таким образом, плотность потока меченых молекул, распространяющихся вдоль положительного направления оси  $x$ , равна  $n\bar{v}/6$ . Этих соображений вполне достаточно, чтобы решить поставленную задачу.

За время  $dt$  через мерную площадку пройдет поток плотностью

$$j_x = \frac{1}{6} (n' - n'')\bar{v},$$

где  $n'$  — концентрация меченых частиц слева от мерной площадки, а  $n''$  — справа. С другой стороны,

$$j_x = -D \frac{\partial n}{\partial x} = -D \frac{n'' - n'}{2\lambda} = \frac{1}{6} (n' - n'')\bar{v}.$$

Отсюда получаем выражение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}. \quad (11.12)$$

Выясним, как коэффициент диффузии зависит от температуры. Будем считать постоянными давление газа  $P$  и сечение столкновений  $\sigma$ . Тогда

$$D \propto \frac{1}{n\sigma} \bar{v} \propto \frac{T}{P\sigma} T^{1/2} = \frac{T^{3/2}}{P\sigma} \propto T^{3/2}.$$

**Подвижность частицы. Связь подвижности и коэффициента диффузии.** Рассмотрим плоский конденсатор, заполненный частично ионизованным газом. Газ находится под воздействием

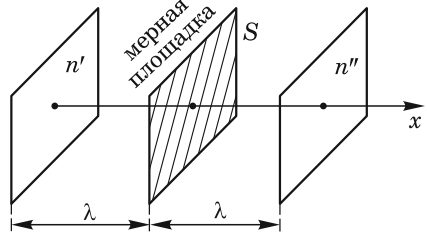


Рис. 11.8.

электрического поля, создаваемого заряженными пластинами конденсатора (рис. 11.9). На однократно заряженный ион со стороны поля напряженностью  $\mathbf{E}$  действует постоянная сила  $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$ , где  $e$  — положительный заряд иона. Кроме того, ион совершает тепловые движения, сталкиваясь с окружающими молекулами и другими ионами. Если бы поле отсутствовало, то движение иона было бы полностью беспорядочным. Однако в присутствии поля у него появляется преимущественное направление движения по оси  $x$ . Обозначим среднюю скорость продвижения иона в этом направлении как  $\mathbf{u}$ . По сути,  $\mathbf{u} = \bar{\mathbf{v}}$ . Эта скорость при не очень больших полях постоянна и пропорциональна напряженности поля  $\mathbf{E}$ .

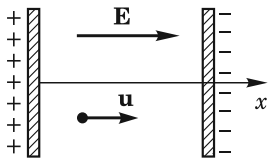


Рис. 11.9.

Коэффициент пропорциональности  $\mu$  называется *подвижностью* заряженной частицы:

$$\mathbf{u} = \mu \mathbf{E}. \quad (11.13)$$

Если частица не заряжена, а сила, действующая на частицу, все же есть (например,  $\mathbf{F} = m\mathbf{g}$  — сила тяжести), то подвижность обозначается как  $B$ :

$$\mathbf{u} = B\mathbf{F}. \quad (11.14)$$

Но вернемся к иону и рис. 11.9. Потенциальная энергия частицы в силовом поле

$$\Pi(x) = -Fx = -eEx. \quad (11.15)$$

Очевидно, что состояние газа в этом опыте стационарно. Поэтому концентрация частиц распределена по Больцману:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{\Pi(x)}{kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{eEx}{kT}\right). \quad (11.16)$$

Здесь частицы движутся по полю, и их концентрация больше справа, у отрицательно заряженной пластины. Однако, как только возникает градиент концентрации, образуется диффузионный поток навстречу (влево):

$$j(x) = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (11.17)$$

т.е. при включении электрического поля возникают два потока заряженных частиц: один направлен вправо, а другой ему на встречу — диффузионный поток влево.

Вычислим градиент концентрации из (11.16):

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{eE}{kT}n.$$

Отсюда

$$j(x) = -\frac{eE}{kT}Dn.$$

В стационарном состоянии перенос вещества как таковой отсутствует, т.е. устанавливается равенство двух плотностей потока ионов. Движение заряженных ионов вправо (под воздействием электрического поля) называется *дрейфом*. Приравняем плотность потока дрейфующих частиц плотности диффузионного потока:

$$j_{\text{др}} = nu = n\mu E = j(x) = \frac{eE}{kT}Dn. \quad (11.18)$$

Из (11.18) находим подвижность заряженной частицы:

$$\mu = \frac{eD}{kT}. \quad (11.19)$$

Если частица не заряжена, то из тех же самых соображений (см. (11.14)) получаем ее подвижность

$$B = \frac{D}{kT}. \quad (11.20)$$

Соотношение (11.20) легко получить, рассматривая случай, когда молекулы газа находятся в однородном гравитационном поле  $\mathbf{g}$ . Однако в этом случае мы поступим иначе. Полагая уже известным соотношение (11.20), получим из равенства потоков молекул вверх и вниз стационарное распределение молекул по высоте, т.е. убедимся в том, что это — распределение Больцмана. Итак, в поле тяжести плотность дрейфового потока молекул вниз  $j_{\text{вниз}} = nu = nBF$ . Плотность возникающего диффузионного потока  $j_{\text{вверх}} = -D\frac{\partial n}{\partial z}$ . Если воспользоваться формулой (11.20), то равенство потоков приведет к уравнению

$$\frac{dn}{n} = \frac{mg}{kT} dz,$$

решение которого и есть формула Больцмана

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

## 11.4. Теплопроводность

Теплопроводность — это один из способов передачи тепла от более нагретого к менее нагретому телу, который осуществляется непосредственной передачей энергии от частицы к частице и приводит к выравниванию температур.

Основы математической теории теплопроводности были заложены Ш. Фурье в начале XIX века; при этом он использовал модель теплорода. И тем не менее математические основы теории оказались верными.

**Закон Фурье.** На рис. 11.10 изображен длинный стержень (или труба, заполненная газом). При этом температуры концов поддерживаются постоянными и равными  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ).



Рис. 11.10.

*Плотностью потока тепла* называется вектор  $\mathbf{j}$ , совпадающий по направлению с направлением распространения тепла и численно равный количеству тепла, проходящему через единичную площадку перпендикулярную потоку, за 1 с, т. е. размерность  $[j] = \frac{\text{эрг}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}$ .

Фурье установил соотношение, названное его именем, т. е. закон Фурье. Для одномерного переноса тепла

$$j = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (11.21)$$

Вообще говоря, частная производная  $\partial T / \partial z$  называется градиентом температур. В случае стационарной теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_2 - T_1}{l},$$

где  $l$  — длина стержня (трубы). Величина  $\kappa$  называется коэффициентом теплопроводности. Он зависит только от газа, находящегося в трубе, и его состояния или от материала стержня. Размерность  $[\kappa] = \frac{\text{эрг}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}}$ . В трехмерном случае плотность потока тепла

$$\mathbf{j} = -\kappa \text{grad } T. \quad (11.22)$$

Наряду с коэффициентом теплопроводности используется величина, называемая коэффициентом температуропроводности. Это

$$\chi = \frac{\kappa}{C_V^{\text{об}}} \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right], \quad (11.23)$$

где  $C_V^{\text{об}}$  — объемная теплоемкость вещества  $\left[ \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \cdot \text{К}} \right]$ .

**Коэффициент теплопроводности.** Оценим коэффициент теплопроводности газа невзаимодействующих молекул в модели твердых упругих шаров. Пусть поток тепла распространяется вдоль по оси  $x$ . Так же как в случае определения коэффициента диффузии, расположим на равных расстояниях друг от друга три площадки (рис. 11.11), перпендикулярные оси  $x$ . Расстояния между площадками равны средней длине свободного пробега молекулы  $\lambda$ . Это минимальные расстояния, необходимые для регистрации градиента температур.

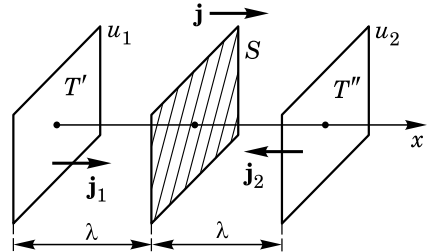


Рис. 11.11.

Если концентрация молекул  $n$ , а средняя их скорость  $\bar{v}$ , то плотность потока частиц в направлении оси  $x$  равна  $\frac{1}{6} n\bar{v}$ . Пусть температура молекул газа в плоскости первой площадки равна  $T'$ , а в плоскости второй —  $T''$ . При этом энергия молекул в плоскости первой площадки  $u_1 = \frac{i}{2} kT'$ , где  $i$  — число степеней свободы молекулы. То же самое — в плоскости второй площадки:  $u_2 = \frac{i}{2} kT''$ .

Запишем тепловые потоки: от первой площадки (рис. 11.11)  $j_1 = \frac{1}{6} n\bar{v}u_1$  (слева направо), от второй площадки  $j_2 = \frac{1}{6} n\bar{v}u_2$  (справа налево). Баланс тепловых потоков сводим на мерной (заштрихованной) площадке посередине:

$$j = j_1 - j_2 = \frac{1}{6} n\bar{v}(u_1 - u_2) = \frac{1}{6} n\bar{v} \frac{i}{2} k(T' - T''). \quad (11.24)$$

Градиент температур оценим как

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T'' - T'}{2\lambda}.$$

Теперь запишем поток тепла по закону Фурье и приравняем его к найденному нами ранее (11.24):

$$j = -\kappa \frac{T'' - T'}{2\lambda} = \frac{1}{6} n\bar{v} \frac{i}{2} k(T' - T'').$$

Величина  $\frac{i}{2} k = C_V^{\text{молек}}$  — теплоемкость газа в расчете на одну молекулу. Если разделить ее на массу молекулы  $m$ , то получим удельную теплоемкость газа  $c_V^{\text{уд}} = C_V^{\text{молек}}/m$ . Кроме того, напомним, что плотность вещества  $\rho = mn$ . Таким образом,

$$\kappa = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \rho c_V^{\text{уд}}. \quad (11.25)$$



Если вспомнить еще о коэффициенте температуропроводности (11.23), то

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho c_V} = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} = D. \quad (11.26)$$

Он оказывается равным коэффициенту диффузии. Если рассматривать какой-либо конкретный газ, то легко увидеть, что  $\kappa \propto \sqrt{T}$ , полагая, конечно, сечение столкновений не зависящим от температуры. А если при заданной температуре сравнивать разные газы,

то окажется, что  $\kappa \propto 1/\sqrt{m}$ ; т. е. чем массивнее молекулы, тем меньше коэффициент теплопроводности.

Очень нагляден опыт, демонстрируемый на лекции. Сквозь трубу, заполненную воздухом, по ее оси протягивают проводник с током (рис. 11.12). Труба прозрачна, и хорошо видна раскаленная под действием тока проволока. Но если запустить в эту трубу гелий, который вытесняет воздух, проволока охладится, что видно невооруженным глазом.

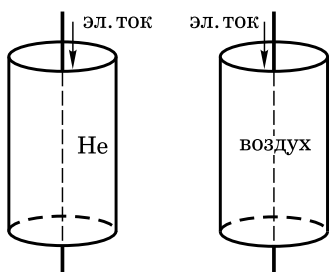


Рис. 11.12.

Это свойство используется при производстве стеклопакетов. Между стеклами запускают газ аргон, молярная масса которого 40 г/моль, а значит, коэффициент теплопроводности аргона меньше, чем у воздуха. Тем самым такие стеклопакеты лучше сохраняют тепло в жилых помещениях.

**Нестационарная теплопроводность. Уравнение теплопроводности.** Пусть имеется неограниченная среда. В ней есть поток тепла в направлении оси  $x$ . Вообще говоря, свойства среды зависят от  $x$  и от времени  $t$ . Таким образом, плотность теплового потока  $j = j(x, t)$ . Выделим в этой среде цилиндр, параллельный

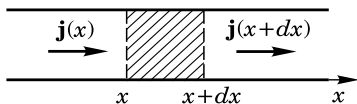


Рис. 11.13.

оси  $x$ , с площадью основания  $S$ . В этом цилиндре отметим два сечения с координатами  $x$  и  $x+dx$  (рис. 11.13). Тем самым будет вырезана часть среды массой  $dM = \rho S dx$  в форме тонкого диска. Слева в толщу диска будет приходить поток тепла

$j(x)S$ , справа из диска выходит другой поток  $j(x+dx)S$ . Баланс тепла в этом диске за время  $dt$  можно записать так:

$$[j(x) - j(x+dx)] S dt = -\frac{\partial j}{\partial x} dx S dt = \delta Q.$$

Это количество тепла можно представить (уже исходя из свойств среды) в виде

$$\delta Q = dM c_V^{yd} dT = \rho S dx c_V^{yd} dT,$$

где  $c_V^{yd}$  — удельная теплоемкость среды в этом месте.

Приравнявая оба выражения, получим уравнение

$$\rho c_V^{yd} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (11.27)$$

Но по закону Фурье (11.21)  $j = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$ , откуда

$$\rho c_V^{yd} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (11.28)$$

Мы получили линейное одномерное уравнение теплопроводности. Если предположить, что идет стационарный процесс переноса тепла, то  $\partial T / \partial t = 0$ . В этом случае уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0. \quad (11.29)$$

Если в среде оказался источник тепла с энерговыведением  $q \left[ \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3 \text{с}} \right]$ , то уравнение теплопроводности (11.28) принимает вид

$$\rho c_V^{yd} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q(x). \quad (11.30)$$

Если вспомнить о коэффициенте температуропроводности  $\chi$  (11.28), а также предположить, что коэффициент теплопроводности не зависит от температуры, то уравнение (11.28) запишется в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (11.31)$$

Здесь можно обратить внимание на схожесть этого уравнения со вторым законом Фика (11.11).

И наконец, об уравнении теплопроводности в двух специальных случаях: сферически симметричном случае и в случае цилиндрической симметрии. Оба они нередки на практике. Дадим

уравнения без вывода:

$$\rho c_V^{yd} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \kappa r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q(r) \quad (11.32)$$

и

$$\rho c_V^{yd} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \kappa r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q(r). \quad (11.33)$$

**Пример.** Сфера радиусом  $R$  имеет постоянную температуру  $T_0$  и находится в бесконечной среде идеального газа. На большом удалении от сферы температура газа пренебрежимо мала по сравнению с  $T_0$ . Определить тепловую мощность  $q$  [Вт], которая подводится к сфере. Учесть зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Известно, что при температуре  $T_0$   $\kappa(T_0) = \kappa_0$ .

**Решение.** В стационарном случае  $dT/dt = 0$ , поэтому уравнение теплопроводности (11.32) имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0.$$

Коэффициент теплопроводности  $\kappa(T) \propto \sqrt{T}$ , поэтому  $r^2 \sqrt{T} \frac{dT}{dr} = A$ . Интегрирование этого соотношения по радиусу дает закон распределения температуры  $T(r)$ :

$$\int_{T_0}^{T(r)} \sqrt{T} dT = A \int_R^r \frac{dr}{r^2} \Rightarrow T(r)^{3/2} - T_0^{3/2} = -\frac{3A}{2} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right).$$

Константу  $A$  легко найти из условия, что  $T(\infty) = 0$ :

$$T(r) = T_0 \left( \frac{R}{r} \right)^{2/3}.$$

По закону Фурье плотность потока тепла от сферы

$$j(R) = -\kappa_0 \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = \frac{2\kappa_0 T_0}{3R} \left[ \frac{B_T}{m^2} \right].$$

Искомая мощность источника тепла, обеспечивающая постоянство температуры  $T_0$ ,

$$q [\text{Вт}] = j(R) \cdot 4\pi R^2 = \frac{8\pi}{3} \kappa_0 T_0 R.$$

## 11.5. Вязкость

Как уже было сказано в начале гл. 11, существует еще один процесс переноса. Молекулы вещества, совершая тепловое движение, могут переносить не только энергию, но и импульс. С этим процессом связано внутреннее трение.

Лекционная демонстрация показывает, что подвешенный на нитях диск начинает поворачиваться, после того как расположенный под ним параллельно другой диск начинает вращаться. Воздушная прослойка между дисками за счет внутреннего трения газа вовлекается во вращение нижним диском.

Напомним из курса механики закон Ньютона о вязком трении. Пусть пластина площадью  $S$  размещена над горизонтальной поверхностью (рис. 11.14). Под пластиной — тонкий слой жидкой смазки толщиной  $l$ . Если к пластине приложить горизонтальную

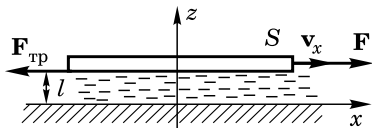


Рис. 11.14.

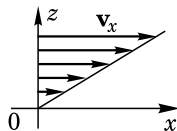


Рис. 11.15.

силу  $F$  так, что она начинает двигаться с постоянной скоростью  $v_x$  по горизонтальной поверхности, то возникающая при этом сила вязкого трения равна

$$F_x = -\eta S \frac{v_x}{l}.$$

Скорость  $v_x$  вдоль оси  $z$  распределена так, как это показано на рис. 11.15. Отношение  $v_x/l$  — это приближенное (в данном случае правильное) выражение для градиента скорости  $dv_x/dz$ .

Поэтому в более общем виде

$$F_x = -\eta S \frac{dv_x}{dz}, \quad \text{или} \quad P_{zx} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z}. \quad (11.34)$$

Коэффициент  $\eta$  в уравнениях (11.34) называется коэффициентом динамической вязкости, или просто динамической вязкостью. Его размерность —  $[\eta] = \frac{\text{г}}{\text{с} \cdot \text{см}} = \text{П}$  (пуаз) в честь Ж. Пуазейля. Используется также и другое понятие — кинематическая вязкость

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right].$$

Найдем выражение для коэффициента вязкости  $\eta$  в идеальном газе, подобно другим коэффициентам переноса:  $\kappa$  и  $D$ .

На рис. 11.16 показаны три площадки, параллельные оси  $x$ , расположенные на расстоянии  $\lambda$  друг от друга; при этом мерная площадка имеет координату  $z$ , а две другие  $z-\lambda$  и  $z+\lambda$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Средняя компонента импульса,} \\ \text{переносимая за 1 с через 1 см}^2 \\ \text{мерной площадки снизу вверх} \end{array} \right\} = \frac{1}{6} n \bar{v} m u_x(z-\lambda);$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{то же сверху вниз} \end{array} \right\} = \frac{1}{6} n \bar{v} m u_x(z+\lambda).$$

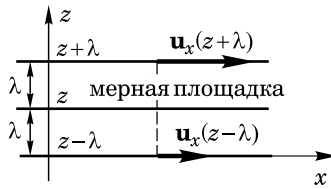


Рис. 11.16.

Разность этих величин, имеющих размерность давления, есть  $P_{zx}$  — сила трения, отнесенная к единице площади мерной площадки:

$$P_{zx} = \frac{1}{6} n \bar{v} (m u_x(z-\lambda) - m u_x(z+\lambda)) \frac{dz}{dz} = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left( -\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) 2\lambda,$$

где в качестве  $dz$  взято наименьшее расстояние, равное  $2\lambda$ . По закону Ньютона (11.34)  $P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$ . Отсюда динамическая вязкость

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \rho \bar{v}. \quad (11.35)$$

Если считать, что сечение столкновений  $\sigma$  не зависит от температуры, то  $\eta \propto \sqrt{T}$ . Как показывает опыт,  $\eta \propto T^{0.7}$ .

Здесь можно проверить правильность (11.35), вычислив вязкость для воздуха, а затем сравнив с опытными данными:

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \rho \bar{v} = \frac{1}{3\sigma} \sqrt{\frac{4kTm}{\pi}} = \frac{1}{3\sigma N_A} \sqrt{\frac{4RT\mu}{\pi}} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{с} \cdot \text{см}}.$$

Полученный результат почти совпадает с результатом измерений:  $1,78 \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{с} \cdot \text{см})$ .

Отметим еще одну важную особенность. С ростом температуры динамическая вязкость у газов растет, а у жидкостей — падает!

**Пример.** Как изменится скорость падения маленькой капли жидкости в камере Вильсона после адиабатического расширения объема камеры в 2 раза? Считать воздух в камере идеальным газом.

**Решение.** Будем считать, что  $\eta \propto \sqrt{T}$ . Кроме того, уравнение адиабаты  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ . Тогда можно записать

$$\eta^2 V^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \text{или} \quad \eta V^{\frac{\gamma-1}{2}} = \text{const}.$$

По условию  $V_2/V_1 = 2$ , поэтому из уравнения адиабаты

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Сила вязкого трения для капли, имеющей радиус  $r$ , определяется формулой Стокса  $F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r v$  и равна весу капельки. Отсюда установившаяся скорость падения капли

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} \propto \frac{1}{\eta},$$

т.е. установившаяся скорость падения  $v \propto \eta^{-1}$ . Но тогда

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} = 2^{0,2} \approx 1,15.$$

Заметим, что для воздуха  $\gamma = 7/5 = 1,4$ .

## 11.6. Броуновское движение

Броуновское движение — это хаотическое блуждание взвешенных в жидкости микроскопических частиц, вызванное случайными ударами окружающих молекул. Это явление было открыто английским ботаником Р. Броуном в 1827 г. во время испытания только что вошедших в употребление объективов.

Броуновское движение в 1909 г. экспериментально изучал Ж. Б. Перрен.\*) Окуляр микроскопа Перрена был снабжен сеткой взаимно перпендикулярных линий, служивших координатной системой. Пользуясь этой сеткой, Перрен отмечал последовательные

---

\*) Жан Батист Перрен (1870–1942) — французский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1926 г.

положения какой-либо выбранной им броуновской частицы через определенные промежутки времени  $\Delta t$  (в его опытах промежутки составляли 30 с). Соединяя эти точки, он получал запутанную картину траектории броуновской частицы (рис. 11.17). Надо сказать, что в действительности траектория частицы, очевидно, была гораздо сложнее, чем это показано на рис. 11.17, поскольку

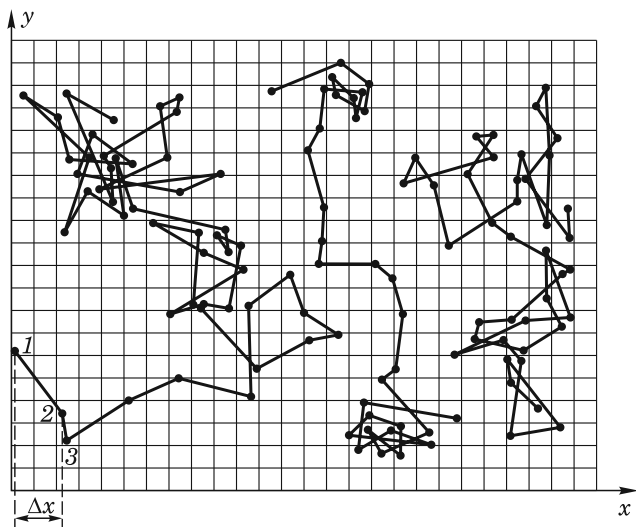


Рис. 11.17.

в течение всего промежутка времени  $\Delta t$  частица также продолжала перемещаться случайным образом. Перрен измерял проекции отрезков 1–2–3–... на ось  $x$ , т. е. величины  $\Delta x$ ; далее он вычислял среднее значение их квадратов. Результаты обработки измерений оказались в хорошем согласии с теорией, которую мы опишем несколько позже.

Перрен использовал полученные им данные для определения числа Авогардо  $N_A$ , а также постоянной Больцмана. Его опыты имели очень большое значение для окончательного обоснования молекулярно-кинетической теории.

**Закон Эйнштейна–Смолуховского.** Давайте теперь разберемся с броуновскими частицами. В опытах Перрена — это шарики размером  $0,1 \div 1 \text{ мкм}$ , свободно плавающие в воде. Перрен изготавливал их из материала, который называется гуммигут. Шарики многократно пропускались через центрифугу с целью добиться одинаковости их размеров. Через объектив микроскопа наведе-

нием на резкость Перрен рассматривал слой жидкости порядка 1 мкм.

Количественная теория броуновского движения была впервые разработана в 1905 г. (еще до опытов Перрена) А. Эйнштейном и независимо от него в 1906 г. польским физиком М. Смолуховским.

Вследствие неполной компенсации ударов молекул на броуновскую частицу действует некоторая результирующая сила  $\mathbf{F}$ . Кроме этой силы, есть сила трения  $\mathbf{F}_{\text{тр}}$ , вызванная вязкостью среды, направленная против  $\mathbf{F}$ . Будем считать, что сила трения может быть выражена формулой Стокса

$$\mathbf{F}_{\text{тр}} = 6\pi\eta a \mathbf{v}, \quad (11.36)$$

где  $a$  — радиус шарика (броуновской частицы),  $\eta$  — коэффициент вязкости. Используем понятие подвижности  $B$  незаряженной частицы (11.14) и перепишем (11.36) в виде

$$\mathbf{v} = B\mathbf{F}_{\text{тр}} = \frac{F_{\text{тр}}}{6\pi\eta a},$$

откуда

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}. \quad (11.37)$$

Запишем механическое уравнение движения частиц:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} - \frac{1}{B}\dot{\mathbf{r}}. \quad (11.38)$$

Сила  $\mathbf{F}$  — случайная величина, поэтому  $\langle \mathbf{F} \rangle = 0$  в силу знакопеременности  $\mathbf{F}$ . Уравнение движения такого типа, включающее в себя случайные и детерминированные силы, называется *уравнением Ланжевена*.

Спроектируем векторные величины из (11.38) на ось  $x$ :

$$m\ddot{x} = F_x - \frac{1}{B}\dot{x}$$

и далее чисто формально домножим полученное уравнение на  $x$ :

$$m\ddot{x}x = xF_x - \frac{1}{B}\dot{x}x. \quad (11.39)$$

Умножение на  $x$  выполнено для того, чтобы от переменной  $x$  перейти к ее квадрату  $x^2$ . В самом деле,

$$\frac{d}{dt}(x^2) = 2x\dot{x}; \quad \frac{d^2}{dt^2}(x^2) = \frac{d}{dt}(2x\dot{x}) = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}. \quad (11.40)$$



Из выражений (11.40) следует

$$x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}; \quad x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \dot{x}^2. \quad (11.41)$$

И наконец, в результате подстановки (11.41) в уравнение движения (11.39) получим

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\dot{x}^2 = xF_x - \frac{1}{2B} \frac{d(x^2)}{dt}. \quad (11.42)$$

Теперь усредним уравнение (11.42) по большому числу различных частиц:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \overline{xF_x} + \overline{m\dot{x}^2}.$$

Ввиду хаотичности молекулярного движения и по сути случайного характера силы  $F_x$  в среднем  $\overline{xF_x} = 0$ . Кроме того, поскольку броуновская частица — равноправная участница теплового движения, то  $\overline{m\dot{x}^2}/2 = kT/2$  и, естественно,  $\overline{m\dot{x}^2} = kT$ .

Таким образом, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = kT.$$

Если теперь обозначить  $\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = z$  (новая переменная), то получим

$$\frac{dz}{dt} = \frac{2kT}{m} - \frac{1}{mB} z. \quad (11.43)$$

После разделения переменных интегрированием находим

$$z(t) = 2kTB \left( 1 + e^{-\frac{t}{mB}} \right).$$

Для понимания того, что у нас получилось в показателе экспоненты, сделаем оценку для  $1/(mB)$ . Вязкость воды  $\eta \simeq 10^{-2}$  П;  $a = 10^{-4}$  см; масса частицы  $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho \simeq 10^{-11}$  г. Отсюда

$$\frac{1}{mB} = \frac{6\pi\eta a}{m} \simeq 10^6 \text{ с.}$$

Таким образом, при  $t > 10^{-5}$  с (вспомним, что время между измерениями составляет  $t \simeq 30$  с) экспонента пренебрежимо мала.

Окончательно получаем

$$z(t) = \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 2kTB.$$

Итак, закон Эйнштейна–Смолуховского гласит, что средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени:

$$\overline{x^2} = 2kTBt + x_0^2. \quad (11.44)$$

Здесь  $x_0^2$  — это константа интегрирования, которую можно считать нулем.

Если учесть движение еще и в направлении оси  $y$  (движение вдоль плоскости), то

$$\overline{r^2} = 4kTBt + r_0^2, \quad (11.45)$$

а в трехмерном случае

$$\overline{r^2} = 6kTBt + r_0^2. \quad (11.46)$$

Отметим, что броуновское движение частицы по сути своей аналогично процессу диффузии, поэтому подвижность частицы связана с коэффициентом диффузии  $D$ . Эту связь мы уже установили (11.20):

$$D = BkT = \frac{kT}{6\pi\eta a}, \quad (11.47)$$

поэтому закон броуновского движения можно записать так:

$$\overline{r^2} = r_0^2 + 6Dt. \quad (11.48)$$

Формула (11.44) была самым тщательным образом проверена и подтверждена в работах Ж. Б. Перрена.

**Пример.** Взвешенные в растворе две частицы с радиусами  $a_1 = 5 \cdot 10^{-6}$  см и  $a_2 = 6 \cdot 10^{-6}$  см смещаются на разные расстояния относительно первоначального положения. Оценить время  $\tau$ , за которое расстояние между частицами изменится на  $\Delta l = 10^{-2}$  см. Коэффициент вязкости раствора  $\eta = 10^{-2}$  П. Температура раствора  $T = 300$  К.

**Решение.** Если  $\overline{r_1^2}$  и  $\overline{r_2^2}$  — средние квадраты смещения частиц за время  $\tau$ , то средний квадрат расстояния между частицами

$$\overline{(r_1 - r_2)^2} = \overline{r_1^2} + \overline{r_2^2}, \quad \overline{r_1^2} = 6D_1\tau; \quad \overline{r_2^2} = 6D_2\tau.$$

Коэффициент диффузии каждой из частиц согласно (11.47)

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta a_i}, \quad i = 1, 2; \quad \overline{(r_1 - r_2)^2} = 6(D_1 + D_2)\tau.$$

Подставляя  $D_1$  и  $D_2$ , получим

$$\overline{(\Delta l)^2} = \overline{(r_1 - r_2)^2} = \frac{kT}{\pi\eta} \frac{a_1 + a_2}{a_1 a_2} \tau,$$

откуда искомое время

$$\tau = \frac{\pi\eta a_1 a_2 \overline{\Delta l^2}}{(a_1 + a_2)kT} = 200 \text{ с} \approx 3,3 \text{ мин.}$$

**Случайные блуждания «пьяного матроса».** Броуновская частица за 1 с отклонится от своего изначального положения на расстояние  $r \sim 10^{-4}$  см. Это следует из простого расчета. Коэффициент диффузии броуновской частицы в опыте Перрена, вычисленный по формуле (11.47), оценивается как  $D \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ . Заметим, что броуновской частицей допустимо считать просто молекулу воды, совершающую свое тепловое движение. Длина свободного пробега молекулы воды в условиях этого опыта  $\lambda \sim 10^{-8}$  см, а скорость молекулы воды  $\bar{v} \sim 10^4 \text{ см/с}$ . Число ударов, которые испытывает молекула воды за 1 с, порядка  $10^{12}$ . Столкновения молекул абсолютно случайны. Поскольку движение броуновской частицы вызвано именно этими столкновениями, то она непредсказуемо блуждает. Каждый «шаг» частицы совершенно не зависит от предыдущего.

И вот здесь обычно вспоминают знаменитую задачу о пьяном матросе, который вышел из питейного заведения и пытается дойти до своего корабля в порту, однако каждый его шаг совершенно случаен и его направление не зависит от предыдущего. Вопрос: на какое среднее расстояние от заведения уйдет матрос за некоторое заданное время? Или в чуть более строгом варианте: сделав  $N$  шагов заданной длины  $L$ .

Пусть за  $N-1$  шаг матрос переместился из точки  $O$  в точку  $B$ . его вектор перемещения  $\mathbf{r}_{N-1}$  (рис. 11.18). Еще через шаг длиной  $L$ :

$$\mathbf{r}_N = \mathbf{r}_{N-1} + \mathbf{L}.$$

Квадрат перемещения

$$r_N^2 = r_{N-1}^2 + 2(\mathbf{r}_{N-1} \mathbf{L}) + L^2.$$

Если усреднить по многим попыткам, получим

$$\overline{r_N^2} = \overline{r_{N-1}^2} + L^2. \quad (11.49)$$

Понятно, что  $\overline{(\mathbf{r}_{N-1} \mathbf{L})} = 0$ , поскольку оба вектора этого скалярного произведения независимы.

Далее по индукции получаем искомый ответ:

$$\overline{r_N^2} = NL^2. \quad (11.50)$$

Так на какое же расстояние продвинется матрос за заданное время  $t$ , если он делает свой шаг длиной  $L$  каждые  $\tau$  секунд? Понятно, что число шагов за время  $t$  равно  $t/\tau$ . Таким образом,

$$\overline{r_N^2} = \frac{t}{\tau} L^2. \quad (11.51)$$

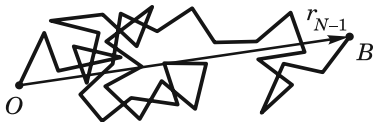


Рис. 11.18.

Если теперь вернуться к броуновской частице (см. начало этого раздела), переместившейся за 1 с на  $r \sim 10^{-4}$  см, и предположить, что каждый ее «шаг» в среднем равен длине свободного пробега молекулы воды, т. е.  $10^{-8}$  см, то согласно (11.50) число «шагов» за 1 с, сделанных броуновской частицей,  $N = r_N^2/L^2 = 10^8$ .

**Время выравнивания.** Благодаря диффузии система приходит в состояние равновесия. Конечно, есть и другие механизмы выравнивания, но мы сейчас ограничимся только диффузионным процессом. Предположим, что у нас есть раствор, концентрация которого в различных местах различна. Требуется оценить время, за которое концентрация всюду станет одинаковой.

Собственно, ответ уже готов. Если размер сосуда равен  $L$ , коэффициент диффузии  $D$ , то искомое время

$$t \sim \frac{L^2}{D}. \quad (11.52)$$

Здесь указано время, соответствующее формуле Эйнштейна–Смолуховского; причем этот результат относится не только к молекулам растворенного вещества, но и к любым взвешенным в жидкости частицам, совершающим броуновское движение.

Кстати говоря, те же соображения относятся не только к диффузии, но и к процессу теплопроводности, который можно рассматривать как диффузионный процесс переноса тепла. Мы уже обращали внимание на схожесть уравнения теплопроводности (11.31) и второго закона Фика (11.11). В теплопроводности роль коэффициента диффузии играет коэффициент температуропроводности  $\chi$  (11.26), поэтому вопрос о том, за какое время выравниваются температуры в теле, имеющем линейный размер  $L$ , имеет простой ответ:

$$t \sim \frac{L^2}{\chi} = \frac{L^2 \rho c_V}{\kappa}. \quad (11.53)$$

## 11.7. Явления в разреженных газах

Явления переноса имеют свои особенности в случае разреженных газов. Начнем с определения того, что следует называть вакуумом. Если длина свободного пробега молекул  $\lambda$  того же порядка (или больше), что и характерный линейный размер  $d$  сосуда, в котором находится газ, то такое состояние газа называют вакуумом.

Различают три вида вакуума:

- 1)  $\lambda \lesssim d$  — низкий вакуум;
- 2)  $\lambda \sim d$  — средний вакуум;
- 3)  $\lambda \gg d$  — высокий (глубокий) вакуум. Газ в этом состоянии называют ультраразреженным.

В воздухе при нормальных условиях  $\lambda \sim 10^{-5}$  см.

Практически при этих условиях в любом сосуде воздух не разрежен. Однако если рассматривать поры в пористых телах, таких как дерево, керамика и т. п., то в них молекулы воздуха находятся в условиях вакуума.

**Эффузия разреженного газа.** Пусть сосуд разделен теплопроницаемой тонкой перегородкой на две части 1 и 2. В части 1 содержится газ, а в части 2 — вакуум (рис. 11.19). В перегородке есть отверстие площадью  $S$ . При обычном давлении, когда  $\lambda \ll \sqrt{S}$ , через отверстие, если его открыть, начинается гидродинамическое истечение газа.

Нас будет интересовать случай, когда  $\lambda \gg \sqrt{S}$ , и, кроме того, есть ограничение на толщину перегородки  $d \ll \lambda$ . В этом случае начинается «поштучное» молекулярное истечение газа, без столкновений молекул между собой, называемое эффузионным. Возникает *эффузионный* поток молекул  $\Phi = jS$  [штук/с]. Поскольку  $j = n\bar{v}/4$ , то поток

$$\Phi = \frac{nS}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{PS}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

Таким образом, величина эффузионного потока

$$\Phi \propto \frac{PS}{\sqrt{T}}. \quad (11.54)$$

Если в обеих частях сосуда находится один и тот же газ, но при разных давлениях и температурах ( $P_1 \neq P_2$  и  $T_1 \neq T_2$ ), то условием равновесия между двумя частями сосуда будет отнюдь не

равенство давлений, которое мы наблюдали бы, если бы  $\lambda \ll \sqrt{S}$ . В нашем случае равновесие возникает при равенстве эффузионных потоков:

$$\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (11.55)$$

Отсюда видно, что при разных температурах в отсеках устанавливаются разные давления. Этот эффект называется *эффектом Кнудсена*.

Хорошей наглядной демонстрацией эффекта Кнудсена является опыт Поля. В закрытом пористом керамическом стакане монтируется электрический нагреватель (рис. 11.20).

Воздух из стакана может выходить по стеклянной трубке, конец которой погружен в воду. При пропускании тока по нагревателю воздух внутри стакана нагревается, и давление внутри него становится больше, чем снаружи. Казалось бы, после первоначального быстрого «выдавливания» из емкости излишков нагретого воздуха пузырьки в воде уже более не должны появляться. Однако их образование постоянно продолжается. Это происходит потому, что холодный наружный воздух, несмотря на то, что давление внутри пористого стакана больше, чем снаружи, продолжает через поры поступать внутрь стакана.

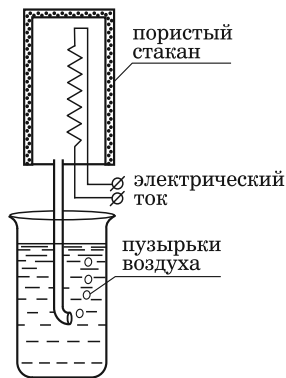


Рис. 11.20.

**Кнудсеновское течение.** В этом разделе пойдет речь о течении ультраразреженного газа через прямолинейную трубку.

Здесь уместно вспомнить пуазейлево течение газа через ту же трубку. На рис. 11.21 показаны два сосуда, соединенные трубкой  $l$  радиусом  $r$ , причем  $l \gg r$ . В случае гидродинамического течения вязкой жидкости по трубе причиной этого течения является перепад давлений  $\Delta P = P_1 - P_2$ .

Массовый расход жидкости, имеющей вязкость  $\eta$  и плотность  $\rho$ , в единицу времени вычисляется по формуле Пуазейля:

$$Q \left[ \frac{r}{c} \right] = \rho \frac{P_1 - P_2}{8\eta l} \pi r^4. \quad (11.56)$$

Формула (11.56) легко обобщается на случай течения газа. Считая температуры газа слева и справа равными  $T$  и используя уравнение состояния идеального газа, определим плотность

$$\rho = \frac{P_1 + P_2}{2RT} \mu$$

и далее получим массовый расход газа через эту трубку

$$Q = \frac{\pi r^4 \mu}{16 \eta R T} \frac{P_1^2 - P_2^2}{l} \left[ \frac{\text{г}}{\text{с}} \right]. \quad (11.57)$$

Теперь обратимся к течению разреженного газа. В этом случае  $\lambda \gg r$ , и столкновениями молекул друг с другом можно пренебречь. Молекулы практически сталкиваются только со стен-

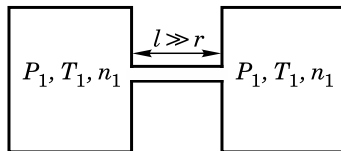


Рис. 11.21.

ками трубы. Движение молекул, поступающих в трубу слева (рис. 11.21), совершенно не зависит от движения молекул, поступающих в трубу справа. Плотность потока в трубе равна разности плотностей потоков, распространяющихся в противоположных направлениях:  $j = j_1 - j_2$ .

Движение молекул в трубе можно рассматривать как процесс диффузии с некоторой эффективной длиной свободного пробега, равной диаметру трубы, т. е.  $\lambda \simeq 2r$ . Коэффициент диффузии оценивается как  $D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \simeq \frac{2r}{3} \bar{v}$ .

Поток по трубе равен  $\Phi = -D \frac{\partial n}{\partial x} S \left[ \frac{\text{шт}}{\text{с}} \right]$ . Полагая его стационарным, сделаем оценку градиента концентрации:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n_2 - n_1}{l}.$$

Таким образом, собирая все вышесказанное, получим формулу Кнудсена:

$$\Phi = \frac{2}{3} \bar{v} \frac{n_1 - n_2}{l} \pi r^3. \quad (11.58)$$

Эту формулу (используя выражения для  $\bar{v}$  и  $n$ ) можно записать еще и так:

$$\Phi = \frac{8}{3} \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{\pi \mu}{2R}} \left( \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right). \quad (11.59)$$

Заметим, что расход через трубу в случае ультраразреженного газа  $Q \propto r^3$ , а при гидродинамическом течении газа  $Q \propto r^4$ .

**Изотермическая эффузия.** Интересное явление можно наблюдать в демонстрационном опыте, изображенном на рис. 11.22.

Тут также используется пористый керамический стакан  $\Pi$ , который соединен с водяным манометром  $M$  в виде  $U$ -образной трубки. Пористый стакан накрывается обыкновенным более широким стаканом  $C$ . Если под этот стакан завести гелий, то он быстро вытеснит воздух, сквозь поры проникнет в пористый стакан и создаст избыточное давление, что и показано на рисунке.

Почему так происходит? Через поры керамического стакана в изотермических условиях поток молекул какого-либо газа равен

$$\Phi = \frac{n\bar{v}}{4}S = \frac{PS}{\sqrt{2\pi mkT}} \propto \frac{P}{\sqrt{m}}. \quad (11.60)$$

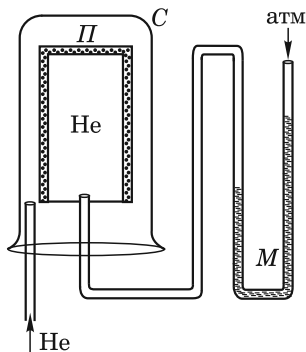


Рис. 11.22.

Вначале, когда еще не запустили гелий, наблюдается равенство давлений:

$P_1 = P_2$ . После того, как снаружи пористого стакана гелий вытеснил воздух, потоки молекул через стенки пористого стакана будут соответственно равны:  $\Phi_1 = A/\sqrt{m_1}$  для молекул гелия и  $\Phi_2 = A/\sqrt{m_2}$  для воздуха.

Чем меньше масса молекул, тем больше поток. Очевидно, поток гелия более чем в 2,5 раза превышает встречный поток воздуха. В результате давление внутри пористого стакана быстро возрастает, что мы и видим в опыте по  $U$ -образному манометру.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Физматлит, 2021.
2. *Кириченко Н. А.* Термодинамика, статистическая и молекулярная физика. — М.: Физматкнига, 2012.
3. *Белонучкин В. Е.* Краткий курс термодинамики. — М.: МФТИ, 2010.
4. *Базаров И. П.* Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1991.
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Курс теоретической физики. Т. V. Статистическая физика. — М.: Физматлит, 2021.
6. *Ландау Л. Д., Ахиезер А. И., Лифшиц Е. М.* Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1969.
7. Сборник задач по общему курсу физики. Ч. 1 / под ред. В. А. Овчинкина. Изд. 5-е. — М.: Физматкнига, 2023.