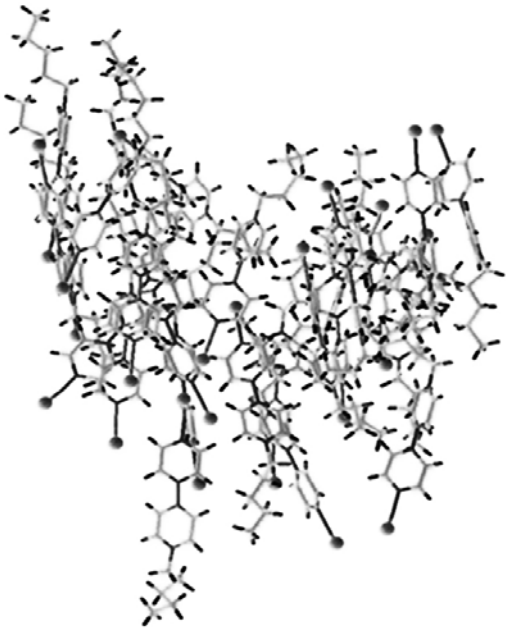
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.С. Чирцов

М.С. Фриш

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО КУРСУ «Термодинамика и элементы статистической физики»



Санкт-Петербург
2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.С. Чирцов

М.С. Фриш

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО КУРСУ «Термодинамика и элементы статистической физики»

Учебное пособие

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2016

А.С. Чирцов, М.С. Фриш Конспект лекций по курсу «Термодинамика и элементы статистической физики» – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 160 с.

Учебное пособие содержит сводку основных математических соотношений и идей их обоснования по углубленному курсу «Термодинамика и элементы статистической физики» вместе с поясняющими их рисунками и кратким изложением теории. Представленные в пособии материалы по форме и содержанию максимально приближены к реально читаемым лекциям и предназначены для сопровождения самостоятельной работы обучающихся по освоению материала теоретической части курса и подготовке к аттестациям.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по углубленным программам в созданных в рамках реализации Университетом ИТМО Программы 5-100 Академических бакалавриатов: 01.03.02 – Математическое моделирование; 01.03.02 – Математические модели и алгоритмы в разработке программного обеспечения; 01.03.02 – Математические модели и алгоритмы в разработке программного обеспечения; 12.03.03 – Компьютерная фотоника; 12.03.03 – Оптические и квантовые технологии передачи, записи и обработки информации; 16.03.01 – Световая инженерия; 16.03.01 – Техническая оптика.

Рекомендовано к печати Ученым Советом Естественно-Научного Факультета № 5 01.11.2016.

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

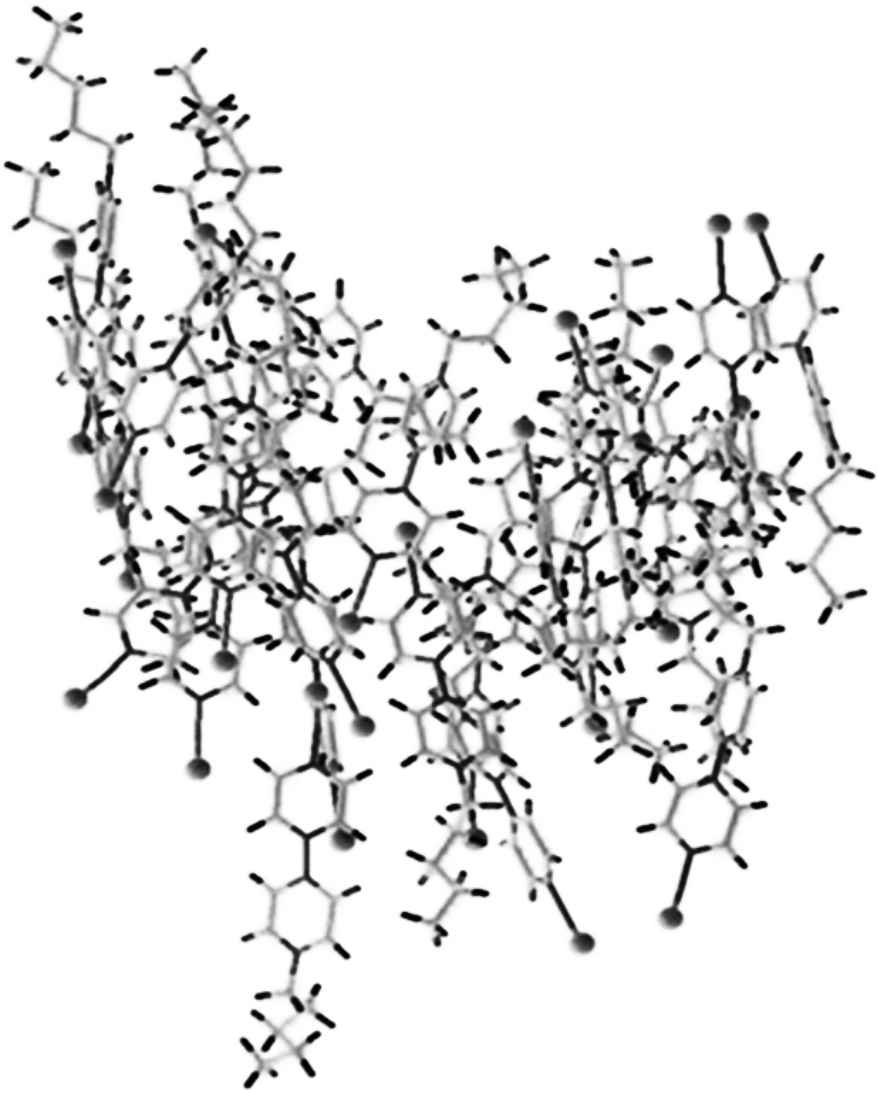
Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

© Чирцов А.С., 2016

© Фриш М.С. 2016

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. 5
БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ. 13
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....19
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА. 20
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ ИХ ДВИЖЕНИЯ. 23
(Постановка задачи и математический вывод распределения).....23
СВОЙСТВА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА. 31
ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬЦМАНА 39
ОСНОВЫ ПРИНЦИПА ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ. 43
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ, СТОЛКНОВЕНИЕ МОЛЕКУЛ,
СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ,
ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ. 47
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО ДЛИНАМ СВОБОДНОГО 53
ПРОБЕГА В ПУЧКЕ. 53
ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. 56
РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ. 58
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. 63
СТЕПЕНИ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ. 66
ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. 72
РАБОТА ГАЗА ПРИ ПОЛИТРОПИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. 75
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. 79
ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОСЕССЫ. 79
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОТЫ В РАБОТУ. ПРИНЦИП ТОМСОНА. 82
ИДЕАЛЬНАЯ ТЕПЛОВАЯ МАШИНА. ЦИКЛ КАРНО. 83
ХОЛОДИЛЬНАЯ МАШИНА. 88
ТЕОРЕМЫ КАРНО. 90
РАЦИОНАЛЬНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР (шкала Кельвина). 92
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ – ЭНТРОПИЯ. 94
ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ. 98
ТЕОРЕМА НЕРНСТА - ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. 104
ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ. 105
МИКРО И МАКРО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ. ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА..109
ИССЛЕДОЛАНИЕ ФОРМУЛЫ БОЛЬЦМАНА. 110
ФЛУКТУАЦИИ. 115
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. 119
СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ МАКСВЕЛЛА. 125
ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦАЛ. 127
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. 132
УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. 134
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА. 140
ИЗОТЕРМЫ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. 143
ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНОГО ГАЗА. 145
УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В ПРИВЕДЕННЫХ ВЕЛИЧИНАХ....150
ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ. 151
ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА. 153



МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.

Молекулярная физика изучает строение вещества и связь между его строением, тепловым движением и макроскопическими свойствами, традиционно рассматривая только тепловые и механические свойства.

Основные положения молекулярной физики:

1) все тела состоят из атомов или молекул, и рассматриваемые системы содержат огромное количество таких частиц.

2) частицы вещества участвуют в непрерывном, беспорядочном движении (тепловое движение), которое никогда не прекращается.

3) между частицами существует взаимодействие. Согласно классическим представлениям на больших по сравнению с размером частицы расстояниях это силы притяжения, на малых расстояниях, то есть сопоставимых с размером частицы – силы отталкивания. Из-за молекулярно-хаотического движения они стремятся разлететься, из-за сил притяжения – слипнуться. Противоборству этих тенденций соответствуют различные агрегатные состояния вещества. Так, у вещества в газообразном состоянии тенденция к слипанию практически подавлена. Для вещества в жидком состоянии характерно примерное равенство кинетической и потенциальной энергии частиц. Для твердого агрегатного состояния энергия взаимодействия превалирует над кинетической энергией частиц.

В основе высказанных соображений лежит огромный экспериментальный материал. Итак, объяснение свойств вещества исходя из его молекулярного строения, движения и взаимодействия составляет предмет молекулярной физики. (Обобщая все вышеизложенное можно сказать, что изучение свойств вещества на основании его молекулярного строения, движения и взаимодействия составляющих его частиц и составляет предмет молекулярной физики).

Систему, состоящую из многих частиц, можно рассматривать различными способами:

1) не интересуемся структурой системы, а вводим величины, характеризующие систему в целом (параметры системы), и устанавливаем соотношения между этими величинами (параметрами) либо на основе эксперимента, либо из самых общих законов физики, например, закон сохранения энергии. Такой подход к описанию состояния системы носит название *термодинамического метода*.

2) другой подход к описанию системы дает *статистический метод*. Этот метод позволяет сопоставить макропараметры системы с усредненными по всем частицам значениями микрохарактеристик рассматриваемых частиц (например, координаты, скорости, энергии и т.д.). На основе таких рассмотрений получаем связь между параметрами системы.

3*) динамический метод*. На основе законов классической механики рассчитываются положения и скорости каждой частицы как результат их

столкновения между собой и со стенками и изучается их поведение. Такое рассмотрение бесполезно и неосуществимо для того огромного числа частиц, которое содержат рассматриваемые термодинамические системы. Поэтому динамический метод применяется для иллюстраций тех или иных положений молекулярной физики, когда используется сравнительно малое число частиц.

Итак, законы молекулярной физики нельзя свести к законам механики, а нужно использовать положения статистической физики. Если термодинамическая система не взаимодействует с другими телами, как говорят, изолирована, то она рано или поздно приходит в состояние равновесия, то есть в ней прекращаются все макропроцессы. Состояние равновесия характеризуется сравнительно небольшим числом макропараметров, таких как объем, давление, концентрация и т.п. Связь между параметрами системы находится из эксперимента или из статистической физики. Однако, для этого требуется введение определенных моделей.

Начнем изучение молекулярной физики с простейшей системы: газ в обычных условиях. При рассмотрении этой системы будем иметь ввиду:

1) газ занимает весь предоставленный ему объем – V. В системе СИ размерность [V]=$м^3$

2) m – масса рассматриваемого газа. В системе СИ размерность [m]=*кг.*

3) химический состав учитывается с помощью понятия молекулярной массы. За атомную единицу массы принята 1/12 массы изотопа углерода (1/12 C_{12}). Массы атомов и молекул, выраженные в этих единицах, называются атомными массами и приведены для простых атомов в таблице Менделеева. Молекулярные массы представляют собой сумму атомных масс атомов, входящих в молекулу. Количество вещества, выраженное в граммах (килограммах), численно равное молекулярной массе вещества, называется молем (киломолем). По определению моль (кмоль) любого вещества содержит одно и то же количество структурных единиц, называемое числом Авогадро:

$N_A \approx 6{,}02 \cdot 10^{23}$моль$^{-1}$

$\approx 6{,}02 \cdot 10^{26}$кмоль$^{-1}$

4) p – давление газа. В системе СИ размерность [p]=$н/м^2$.

Давление газа определяется соударениями молекул газа со стенками сосуда. Если молекул в сосуде мало, нельзя говорить о регулярной силе давления; но если молекул очень много, удары молекул будут следовать почти непрерывно, и бесконечно малые силы отдельных ударов складываются в конечную и почти постоянную силу давления газа на стенку. Из эксперимента известно, что давление газа на стенки небольшого сосуда одинаково и направлено перпендикулярно к стенке сосуда. Полагая, что столкновение молекул со стенками осуществляется по закону абсолютно упругого удара, определим силу, с которой молекулы газа действуют на стенку сосуда.

Выберем произвольную малую плоскую площадку σ (см. рис.1) на стенке сосуда и ось x направим по внешней нормали к площадке. Молекулы газа разобьем на группы по их скоростям v_i. В группу войдут молекулы с примерно одинаковыми скоростями по величине и направлению. Обозначим концентрацию молекул группы i через n_i; из-за полной хаотичности движения среднее значение величины n_i остается постоянным во времени. За время Δt=1 о площадку σ все молекулы i-го сорта, находящиеся в косом цилиндре с образующей v_i, то есть

$$v_{ix}\,\sigma\,n_i \qquad (1)$$

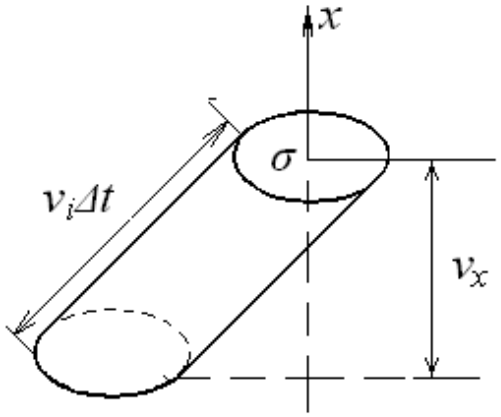


Рис.1

В процессе столкновения изменение импульса каждой i –той молекулы будет $2p_{ix}$. Тогда сила, с которой эти молекулы воздействуют на площадку σ за время Δt=1, будет:

$$2\,n_i\,v_{ix}\,p_{ix}\,\sigma=F_i$$

Окончательно, сила, действующая на площадку σ, определяется ударами молекул со всеми возможными скоростями v_i, разными для каждого сорта i, следующим выражением:

$$F=\sum_i 2n_i v_{ix} p_{ix} o$$

Из рассмотрения нужно исключить молекулы, движущиеся в отрицательном направлении оси x, поскольку вследствие хаотичности движения таких молекул будет ровно половина от общего числа. Итак, при суммировании по всем сортам молекул выражение для силы будет:

$$F=\frac{1}{2}o\sum_i n_i v_{ix} p_{ix}$$

и, соответственно, давление газа $p=\sum_i n_i v_{ix} p_{ix}$.

Введем среднее значение произведения v_x на p_x всей совокупности молекул газа как $\langle v_x p_x \rangle = \frac{1}{n}\sum_i n_i v_{ix} p_{ix}$. Отсюда $p = n\langle v_x p_x \rangle$. То есть давление определяется средним значением $\langle v_x p_x \rangle$ по всему ансамблю частиц. Учитывая, что скалярное произведение $(\vec{p}\vec{v}) = p_x v_x + p_y v_y + p_z v_z$, а также, что для частиц газа нет выделенного направления движения, то есть, в среднем, все направления движения равновероятны, можно записать:

$$\langle v_x p_x \rangle = \langle v_y p_y \rangle = \langle v_z p_z \rangle = \frac{1}{3}\langle (\vec{v}\vec{p}) \rangle .$$

Тогда давление $p = \frac{1}{3} n \langle (\vec{v}\vec{p}) \rangle$.

Учтем, что $\vec{P} = m\vec{v}$, где $\bar{v}$ есть скорость поступательного движения молекул. Тогда давление $P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$, где $\langle v^2 \rangle$ есть средний квадрат скорости молекул. Следует иметь в виду, что в общем случае $\langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$.

$\langle v^2 \rangle$ часто обозначают $\overline{v^2}$. Учитывая, что $\frac{m\overline{v^2}}{2} = \overline{E_k}$, где $\overline{E_k}$ есть среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул, окончательно получаем:

$$P = \frac{2}{3} n \overline{E_k} ,$$

то есть давление определяется кинетической энергией поступательного движения частиц, заключенных в единице объема. Введем концентрацию частиц $n = \frac{N}{V}$, где V – объем, предоставленный молекулам газа, N - полное число частиц газа и тогда:

$$PV = \frac{2}{3} N \overline{E_k} \qquad (2)$$

При выводе этой формулы не принималось во внимание возможное колебательное и вращательное движение молекул газа. Усредненное по большому числу частиц изменение этих видов энергии движения молекул газа дает значение 0. При рассмотрении давления газа мы использовали

элементы статистики и получили, что величина давления определяется только концентрацией частиц и средним значением кинетической энергии поступательного движения молекулы:

$$P \approx \mathbf{n}\,\overline{E_k}$$

Температура – это количественная мера нагретости тела. Эмпирическое понятие, чувственные оценки нужно заменить количественными величинами, то есть нужно оперировать с объективными физическими явлениями и фактами. В термодинамике вводится понятие теплового равновесия. Если та разных температур приведены в тепловой контакт друг с другом, то при отсутствии химических реакций между ними возникнут макропроцессы, которые приведут к выравниванию температуры. Соответственно, тепловое равновесие наступает при прекращении макропроцессов. Система называется изолированной, если она не обменивается энергией с окружающими телами.

Каково бы ни было первоначальное состояние тел в изолированной системе, в ней в конце концов установится термодинамическое равновесие, то есть прекратятся все макропроцессы. Это положение иногда называют общим (нулевым) началом термодинамики. Это равновесие предполагает химическое, динамическое и температурное равновесие, Оболочка, в которую заключена система, называется жесткой адиабатической оболочкой. Можно привести две системы в тепловой контакт не добиваясь механического и химического равновесия. В этом случае говорят, что система заключена в жесткую теплопроводящую оболочку. Если система заключена в оболочку, которая не допускает теплообмена, то про такую систему говорят, что она находится в адиабатной оболочке. Если тело А находится в тепловом равновесии с телом С, то есть $T_A=T_C$, а тело С находится в тепловом равновесии с телом В и $T_C=T_B$, то постулат нулевого начала термодинамики утверждает, что $T_A=T_B$, то есть тела А и В также находятся в тепловом равновесии. Это есть запись опытных процедур измерения температуры.

В процессе выравнивания температур между макротелами возникают макропроцессы, называемые передачей тепла.

Итак, температура есть одна из характеристик внутреннего состояния тела и свойство температуры определять направление теплообмена является важнейшим ее свойством. В эмпирических температурных шкалах используются какие-либо свойства тел, которые с изменениями температуры меняются монотонно. Идеальный газ является одной из наиболее подходящих систем для создания термометра. В идеальном газовом термометре рассматривается изменение давления с температурой, причем, считаем, что при постоянных объеме, массе и молярной массе, $\frac{T_1}{T_2}=\frac{P_1}{P_2}$. Из измерений известно, что температура кипения воды T_k и температура ее замерзания $T_{зам}$ связаны следующим соотношением: $\frac{T_k}{T_{зам}}=1{,}36609$. Полагая,

что T_k - $T_{зам}=100$ получим температурную шкалу и T называется абсолютной газовой температурой.

Известно, что для идеального газа

$$PV \sim T.$$

Константа, которая превращает это соотношение в равенство, одинакова для всех газов и носит название *универсальной газовой постоянной R*. Экстраполируя это выражение в сторону уменьшения температуры, придем к соотношению $PV=0$ и, так как $V \neq 0$, то $P=0$. С молекулярной точки зрения это означает прекращение молекулярно-хаотического движения. Дальнейшее понижение температуры невозможно – существует абсолютный ноль температуры. Квантовая механика показала, что при $T=0$ существует все еще весьма интенсивное движение частиц (колебания), которому соответствует нулевая или минимальная энергия, которая уже не может быть отнята от тела. Таким образом, абсолютный нуль – это такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение, определяемое нулевой энергией. Температура, отсчитанная от абсолютного нуля, называется абсолютной температурой по «шкале Кельвина». На основе эксперимента установлено, что процесс теплообмена есть процесс передачи внутренней энергии от одного тела другому в результате взаимодействий на молекулярном уровне. Совокупность таких микропроцессов на молекулярном уровне приводит к передаче внутренней энергии от тела более нагретого к телу менее нагретому.

Экспериментально установлена связь между параметрами системы. Всякий достаточно разреженный газ подчиняется уравнению Клапейрона – Менделеева:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \qquad (3)$$

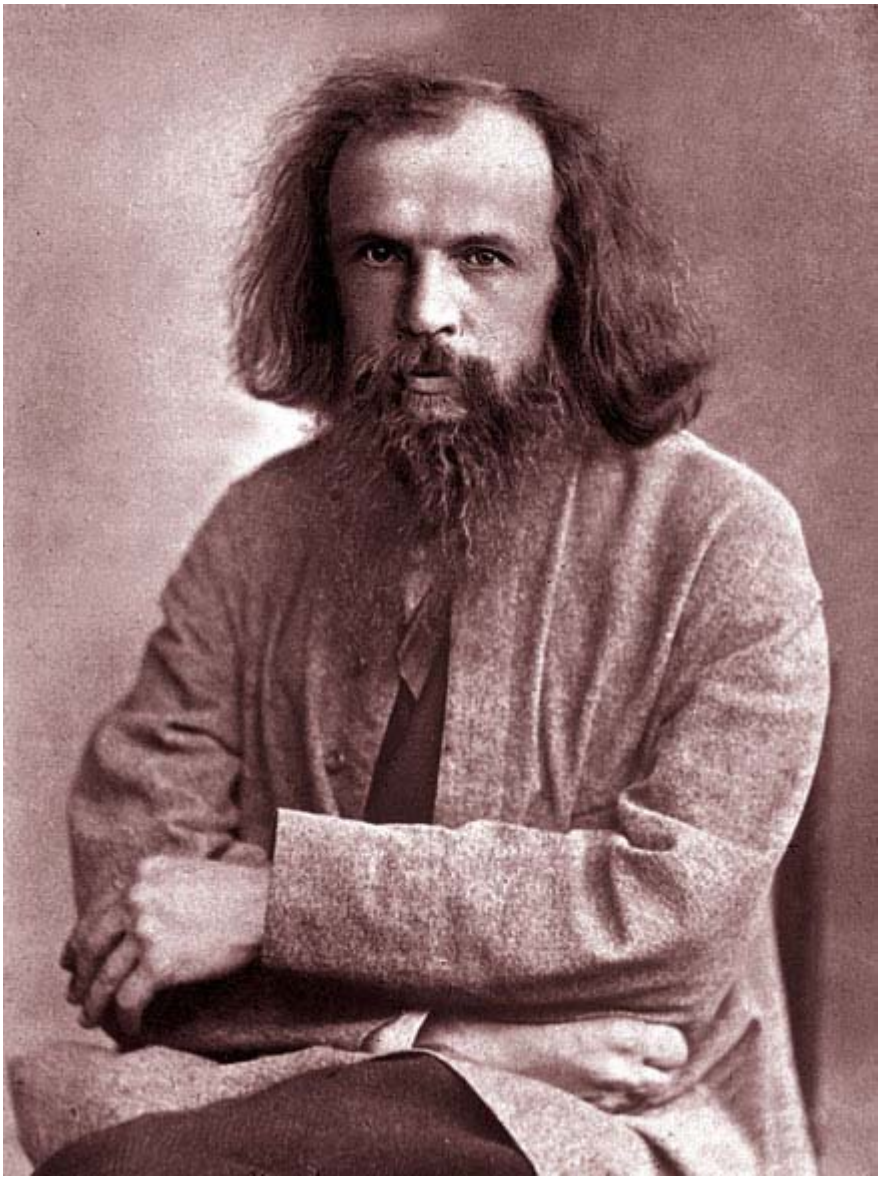
где R универсальная газовая постоянная, одинаковая для всех газов и равная $8{,}31 \cdot 10^3 \frac{Дж}{Кмоль \cdot K}$. Величина $\frac{m}{\mu} = \nu$ дает количество молей рассматриваемого газа. Газ, строго подчиняющийся этому уравнению, называют идеальным газом. Для одного моля $\frac{m}{\mu} = 1$ уравнение Клапейрона-Менделеева будет записано следующим образом:

$$PV = RT \qquad (4)$$

Подставив (4) в (2) получим:

$$\frac{2}{3} N\overline{E} = RT,$$

КЛАПЕЙРОН, БЕНУА ПОЛЬ ЭМИЛЬ (Clapeyron, Benoît Paul Emile) (1799–1864), французский физик и инженер. Родился 26 января 1799 в Париже. Окончил Политехническую школу (1818). Работал в Институте инженеров путей сообщения в Петербурге (1820–1830). По возвращении во Францию стал профессором Школы мостов и дорог в Париже.



Менделеев Дмитрий Иванович (8.II.1834–2.II.1907)

где N есть число Авогадро N_A. Тогда:

$$\overline{E} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T \qquad (5)$$

Отношение $\frac{R}{N_A} = k$ носит название постоянной Больцмана, которая равна $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ *Дж/К* и является одной из важнейших физических констант.

Теперь уравнению (5) можно придать следующий вид:

$$\overline{E} = \frac{3}{2}kT \qquad (6)$$

Из рассмотрения следует, что для идеального газа (модель невзаимодействующих между собой частиц-точек) кинетическая энергия поступательного молекулярно-хаотического движения определяется только температурой. Из всего сказанного следует, что процесс выравнивания температур , то есть теплопередача, приводит к выравниванию средних кинетических энергий молекулярно-хаотического движения молекул газа.

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ.

Броуновское движение открыл в 1827 г. английский ботаник Роберт Броун. Рассматривая мельчайшие частицы цветочной пыльцы, взвешенные в жидкости, он наблюдал их беспрерывное движение, однако истинной причины его понять не сумел. Позднее было доказано, что это один из эффектов *молекулярного движения* и является блестящим подтверждением молекулярно кинетической природы вещества.

Броун, правильнее Браун (Brown) **Роберт** (21.12.1773, Монтроз, — 10.6.1858, Лондон), английский ботаник. Морфолого-эмбриологические исследования Броуна имели большое значение для построения естественной системы растений.

Если поместить мельчайшие частицы (размером ~10^{-4}см) в каплю жидкости и наблюдать их движение под микроскопом, то оказывается, что частицы находятся в непрерывном дрожании, которое никогда не прекращается. Характер движения не зависит от вещества частиц и его плотности, движение двух близких частиц осуществляется полностью независимо друг от друга. В одной и той же жидкости интенсивность движения увеличивается с уменьшением размера частицы и увеличением температуры. Для различных жидкостей интенсивность движения пропорциональна ее вязкости.

Это движение определяется толчками, испытываемыми частицей со стороны окружающих частицу молекул, совершающих тепловое движение. Малый размер частицы приводит к тому, что толчки никогда в точности не уравновешивают друг друга. В каждый момент времени частица движется в определенном направлении, но спустя очень короткое время направление движения изменяется. Под влиянием ударов молекул окружающей среды частица меняет хаотически направление скорости. Для каждой частицы среднее значение кинетической энергии можно записать в следующем виде:

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

где m- масса частицы, v^2 –квадрат мгновенного значения скорости. Попытки измерить квадрат скорости частицы экспериментально, а потом провести усреднение полученного результата, оказались неудачными, т.к. изменение мгновенного значения скорости происходит через очень малые промежутки времени и, соответственно, измерить это значение оказывается невозможным. Итак, экспериментальные попытки определить скорость потерпели неудачу.

Эйнштейн и независимо Смолуховский предложили способ расчета величины $<\Delta^2>$ - среднего квадрата смещения частицы за конечное время- τ. Рассмотрим сильно упрощенный вариант расчета.

Итак, шарик радиуса r (0,1 ≤ r≤ 10)мкм взвешен в жидкости с коэффициентом вязкости η.

Рассмотрим проекцию движения частицы на ось x:

$$m\ddot{x} = F_x - 6\pi\eta r\dot{x}. \qquad (7)$$

где F_x- результирующая сила толчка, кратковременно флуктуирующая; $6\pi\eta rx$ -сила трения, тормозящая движение. Естественно требуется провести усреднение для x. Простое усреднение дает тривиальный ноль ($<F_x>=0, <x>=0$). Следовательно, нужно преобразовать выражение (7) так, чтобы в него входили квадраты смещения. Для этого (7) умножим на x

$$mx\ddot{x} = F_x x - 6\pi\eta\dot{x}$$

и учтем, что:

$$x\dot{x} = 1/2\frac{d}{dt}\left(x^2\right)$$

$$\ddot{x}x = 1/2\frac{d^2}{dt^2}\left(x^2\right) - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

и получим:

$$m\frac{d^2\left(x^2\right)}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = xF_x - 6\pi\eta r\frac{1}{2}\frac{d\left(x^2\right)}{dt}$$

Полученное выражение справедливо и в среднем:

$$\frac{m}{2}\overline{\frac{d^{(2)}\left(x^2\right)}{dt^2}}-m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=\overline{xF_x}-3\pi\eta r\overline{\frac{d\left(x^2\right)}{dt}} \qquad (8)$$

Учтем, что:

$$\overline{\frac{d^2\left(x^2\right)}{dt^2}}=\frac{d^2}{dt^2}\overline{\left(x^2\right)}$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=v_x^2\Rightarrow\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}=\overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2};\quad \overline{xF_x}=\overline{x}\,\overline{F_x}=0;\quad \frac{1}{3}m\overline{v^2}=kT$$

Следовательно (8) преобразуется в :

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{\left(x^2\right)}-kT=-3\pi\eta r\frac{d}{dt}\overline{\left(x^2\right)}$$

Введем переменную z:

$$z=\frac{d}{dt}\overline{x^2}$$

введем еще обозначения

$$b=-\frac{6\pi\eta r}{m};\ a=\frac{2kT}{m}$$

и получим уравнение:

$$\frac{dz}{dt} = b\left(z + \frac{a}{b}\right) \qquad (9)$$

Будем решать уравнение (9) относительно z :

$$\frac{dz}{\left(z + \frac{a}{b}\right)} = bdt$$

Учтем, что при t=0 z=0 и получим:

$$\frac{\ln\left(z + \frac{a}{b}\right)}{\frac{a}{b}} = dt; \Rightarrow z = \frac{a}{b}\left(e^{bt} - 1\right)$$

и окончательно для значения $\overline{(x^2)}$ получим:

$$\frac{d\overline{(x^2)}}{dt} = \frac{kT}{3\pi\eta r}\left(1 - \exp - \frac{6\pi\eta r t}{m}\right) \qquad (10)$$

Оценим экспоненциальный член:
размер частицы r ≈ 10^{-4} см.; вязкость воды η ≈ 1 10^{-2} г $см^{-1}$ $сек^{-1}$4 масса частицы m ≈ 4 10^{-12}г; сосчитаем показатель экспоненты:

6 3,14 10^{-2} 10^{-4}/ 4 10^{-12} t ≈ 5 10^{6} t

Обозначим t = τ – интервал времени между последовательными измерениями (τ≥ 1) и учтем, что экспоненциальный член << 1 и, следовательно, в выражении (10) его можно отбросить. После этого (10) преобразуется в:

$$\frac{d\overline{(x^2)}}{dt} = \frac{kT}{3\pi\eta r}$$

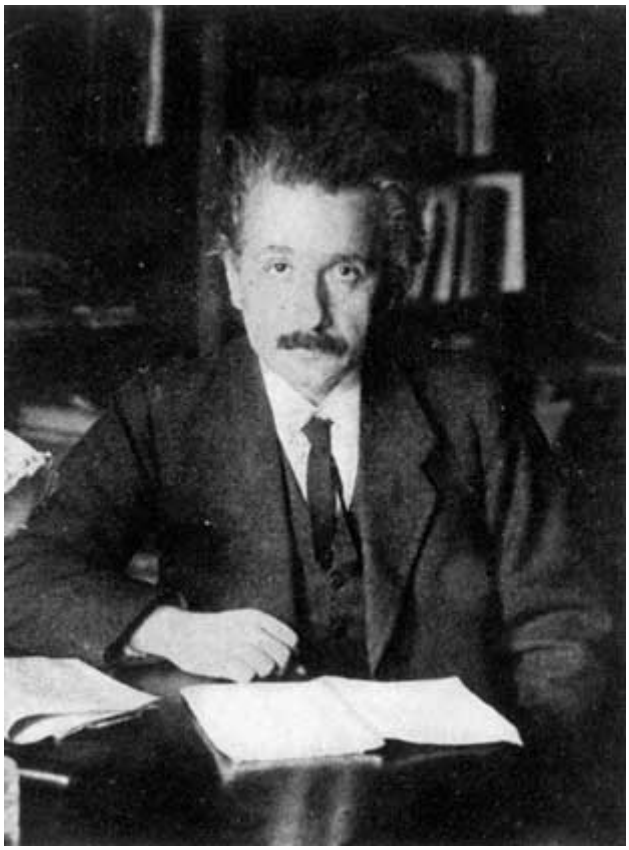
и $$< x^2 >= \frac{kT}{3\pi\eta r}\tau$$

где $<x^2>=<\Delta^2>$ -есть, отсчитанный от нуля средний квадрат отклонения частицы за время τ.

Итак, средний квадрат отклонения частицы из начального положения вдоль оси x (неважно вправо ли влево) растет как √τ:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \left(\frac{kT}{3\pi\eta r}\right)^{1/2}\sqrt{\tau}$$

Полученная формула носит название формулы Эйнштейна.



ЭЙНШТЕЙН, АЛЬБЕРТ (Einstein, Albert) (1879–1955), физик-теоретик, один из основоположников современной физики.

Альберт Эйнштейн любил фильмы Чарли Чаплина и относился с большой симпатией к созданному им герою. Однажды он написал в письме к Чаплину:

«Ваш фильм «Золотая лихорадка» понятен всем в мире, и Вы непременно станете великим человеком. Эйнштейн.

На это Чаплин ответил так:

«Я Вами восхищаюсь еще больше. Вашу теорию относительности никто в мире не понимает, а Вы все-таки стали великим человеком. Чаплин.

Физический смысл ее состоит в том, что, несмотря на то, что направления, в которых частица перемещается при каждом шаге, равновероятны, в среднем частица будет удаляться от начального своего положения.

Этот результат можно проверить экспериментально. Считая температуру T, коэффициент вязкого трения η и размеры частицы r известными и полагая, что константа k также известна, формулу можно проверять экспериментально в смысле правильности зависимости от различных параметров.

При этом возможны два способа измерения $<\Delta^2>$:

1. Рассматриваем *n* частиц за время *τ* и измеряем $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \ldots \Delta_n$ и тогда:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + +\Delta_n^2}{n}} \sim \sqrt{\tau}$$

2. Рассматриваем перемещение одной частицы через интервалы времени τ т.е. $t_1=0$ $t_2=\tau$ $t_3=2\tau \ldots\ldots\ldots t_{n-1}=n\tau$, которым соответствует $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3 \ldots \Delta_n$.

В первом варианте измерения ведутся для разных частиц, т.е. массы частиц разные, во втором варианте имеем дело с одной частицей и, соответственно, с ошибкой измерения массы. (Для получения значения массы частицы берется n одинаковых частиц и измеряется их суммарная масса, которая и определяет значение m.)

Эти опыты были проведены Перреном в 1909 году и послужили одним из первых методов определения числа частиц, содержащихся в одном моле, числа Авогадро N_0 ($N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$). Тогда же стало возможным определение одной из важнейших констант микромира, постоянной Больцмана $k=R/N_0=1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/К.* Значение N_0 дает нам представление о размерах в микромире; например, массы одного атома (μ/N_0), объема одной молекулы, радиуса молекулы, средней кинетической энергии молекулы и т.д.

ПЕРРЕН (Perrin), Жан Батист
30 сентября 1870 г. – 17 апреля 1942 г.
Нобелевская премия по физике, 1926 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Модель идеального газа строится следующим образом: молекулы газа считаются точечными и не взаимодействующими между собой на расстоянии. Размеры молекул неявно учитываются, когда рассматривается столкновение молекул между собой. Столкновения рассматриваются , как абсолютно упругие и редкие. В других отношениях размеры молекул не принимаются во внимание.

Внутренняя энергия такой системы есть энергия молекулярно хаотического движения частиц и в случае молекул точек сводится к энергии поступательного хаотического движения.

Эта модель позволяет объяснить основные свойства разреженного газа ($p \leq n$ атм. где $n = 1,2,3,4,\ldots$): его давление, связь температуры со средним значением квадрата скорости частицы газа. Модель позволяет установить, что тепловое равновесие тел есть равенство средних значений кинетических энергий поступательного хаотического движения частиц этих тел и что макроскопические процессы теплопередачи определяются процессами передачи внутренней энергии частиц на молекулярном уровне при столкновении между частицами газа.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ

(РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА).

С молекулярной точки зрения физические величины, встречающиеся в термодинамике, т.е. в макроскопической физике, имеют смысл средних значений, которые принимают те или иные функции макросостояния системы при определенных условиях, причем, усреднение этих функций (квадрата скорости, квадрата координаты и т.п.) проводится по всем частицам системы. Макровеличины, такие как давление, плотность, температура и т.д., подчиняются определенным законам, которые не свойственны отдельным молекулам (атомам). Эти закономерности определяются тем, что термодинамическая система содержит колоссальное число частиц. Закономерности эти в физике называются *статистическими* или *вероятностными.* Например, давление газа на стенку сосуда определяется средним квадратом скорости частиц системы, а температура определяется средним значением кинетической энергии поступательного движения частиц системы.

В классической физике за статистическими закономерностями стоят точные динамические законы, которым подчиняется каждая частица. Квантовая физика идет еще дальше: не существует строгих динамических законов – все законы вероятностные. Изучая поведение молекул газа отказываемся от динамического описания частицы и будем рассматривать координаты и скорости частиц как некоторые случайные события. Одна частица – не знаем ее координат и скоростей. Эти величины носят случайный характер, то есть будем пользоваться теорией вероятности.

Событием, или случаем, называем всякое явление, относительно которого стоит говорить может оно произойти или нет; если событие обязательно произойдет то это достоверное событие; если же не может произойти - невозможное и, наконец, случайное событие может произойти, а может и нет. Наиболее простой пример: урна, в которой находятся n черных и m белых шаров. Если неконтролируемым образом вытащить из урны шар, то он может оказаться либо белым, либо черным – случайное событие, а вытащить либо белый, либо черный шар будет событие достоверное; вытащить же зеленый шар – невозможное событие. Сумма событий A и B есть событие, состоящее в появлении либо события A либо события B, без указания какое именно. Например, выпадение либо 1 либо 5 на игральной кости при одном бросании. Пусть события A и B исключают друг друга, т.е. являются несовместимыми, например: нахождение молекулы газа в части сосуда Δv, исключает нахождение молекулы в то же время и в объеме $V-\Delta v$, где V - объем, занимаемый газом. События А и B являются равновозможными, если нет никаких оснований ожидать, что одно из них будет появляться чаще другого и, наконец, события A, B, C и т.д. называются единственно возможными, если в результате опыта только одно из них

должно произойти. Итак, появление того или иного события для случайной величины определяется вероятностью, которая является количественной мерой возможности появления события. В зависимости от постановки эксперимента существуют два способа определения вероятности.

Первое: проводим большое число наблюдений N и фиксируем положительный результат N_a случаев, причем внешние условия при проведении наблюдения не меняются и тогда

$$P(A) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_a}{N} \qquad (11)$$

-есть вероятность данного случайного события (измерения проводятся последовательно).

Второе: следует взять большое число идентичных по внешним условиям и внутреннему устройству систем *(N)*, которое называется *ансамблем систем,* и в один момент времени определить число благоприятных событий в этом ансамбле. Пусть оно наблюдается в N_aсистемах, тогда

$$\lim \frac{N_a}{N} = P(A) \quad \text{при } N\to\infty$$

Тождественность обоих способов определения вероятности составляет содержание *эргодической гипотезы*. Математика показывает, что вероятность появления либо события *A* либо события *B* в случае их несовместимости определяется суммой вероятностей каждого события:

$$P(AB)=P(A)+P(B)$$

Вероятность появления как события *A* так и события *B*, то есть вероятность произведения двух событий равна произведению вероятности одного события *P(A)*, умноженную на вероятность другого, вычисленную в предположении, что событие *A* уже произошло (рассматриваем *n* единственно возможных, несовместимых случаев) – *P(B/A)* – условная вероятность.

$$P(AB)=P(A)\ P(B/A)$$

Определить условную вероятность крайне трудно. Если события *A* и *B* статистически независимы, то

$$P(B/A)=P(B)$$

Вероятность появления одновременно двух независимых событий равна произведению их вероятностей.

До сих пор мы рассматривали случайные события, принимающие ряд дискретных значений. Важным условием математической вероятности является условие нормировки. В общем виде оно выглядит следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{k} P(i) = 1$$

где *P(i)* – вероятность появления *i*-того события, а *n*– их возможное число. Из условия нормировки следует, что вероятность появления любого из *n* возможных событий представляет собой достоверное событие.

До сих пор мы рассматривали случайные события, принимающие ряд дискретных значений. Однако в целом ряде физических задач нас будут интересовать вероятности событий, принимающих непрерывный ряд значений в заданной области. В частности, когда рассматривается термодинамическая система с большим числом частиц, то такие случайные события, как координаты и скорости отдельной молекулы, могут принимать непрерывный ряд значений в интересующей нас области. В этом случае введенное нами определение вероятности (11) лишено смысла. Действительно, какова вероятность того, что скорость молекулы равняется точно 1м/с. Учтем, что число всех возможных скоростей не может быть сосчитано, т.к. скорость - непрерывно меняющаяся величина, следовательно, вероятность такого события равна нулю. При этом наша молекула время от времени будет иметь скорость, мало отличающуюся от указанной величины.

Для описания такого состояния системы введем понятие *плотности вероятности.* Для этого введем интервал скоростей Δv, и поставим вопрос, какова вероятность того, что наша молекула имеет скорость в интервале от v до $(v+\Delta v)$ *м/с.* Подчеркнем, что мы ввели конечное число интервалов. Согласно определению вероятности получим:

$$P(v, \Delta v) = \lim_{N \to \infty} \frac{N(A)}{N}$$

Величина $P(v,\Delta v)$ зависит не только от v но и от Δv (допуска);

Введем функцию:

$$\rho(v_i) = \lim \frac{p(v_i \Delta v_i)}{\Delta v} при \Delta v \to 0$$

Эту функцию мы назовем *плотностью вероятности* и окончательно получим:

$$\rho(v_i) = \lim \frac{N_a}{N\Delta v}; \quad при\ N \to \infty\ \Delta v \to 0$$

и тогда

$$p(v_i \Delta v) = \rho(v_i) dv$$

величина $\rho(v_i)$- зависит от v_i и, следовательно, ответ на вопрос, какова вероятность того, что скорость молекулы лежит в интервале от v_1до v_2 определяется интегралом:

$$p(v) = \int_{v_1}^{v_2} \rho(v_i) dv$$

и условие нормировки вероятности для непрерывно изменяющейся случайной величины будет выглядеть следующим образом:

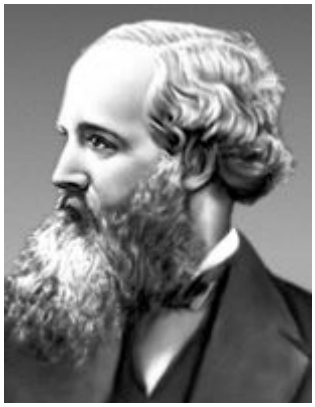
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(v_i) dv = 1 . \qquad (12)$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ ИХ ДВИЖЕНИЯ.

(Постановка задачи и математический вывод распределения).

При рассмотрении идеального газа предполагали, что молекулы имеют различные скорости движения, и скорость конкретной молекулы меняется часто (10^9 раз в сек.) и непредсказуемым образом из-за столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда.

Рассмотрим, как молекулы газа распределены по скоростям их движения. Конкретный вид такого распределения был впервые получен Максвеллом в 1859г., и в дальнейшем эксперименты подтвердили правильность его вывода.



МАКСВЕЛЛ, ДЖЕЙМС КЛЕРК (Maxwell, James Clerk) (1831–1879), великий английский физик, создатель классической электродинамики, один из основателей статистической физики, организатор и первый директор с 1871 Кавендишской лаборатории.

Введем пространство скоростей: по осям декартовой системы координат отложим проекции вектора скорости молекулы (v_x, v_y, v_z) и конец вектора скорости v назовем скоростной точкой (см. рис.2).

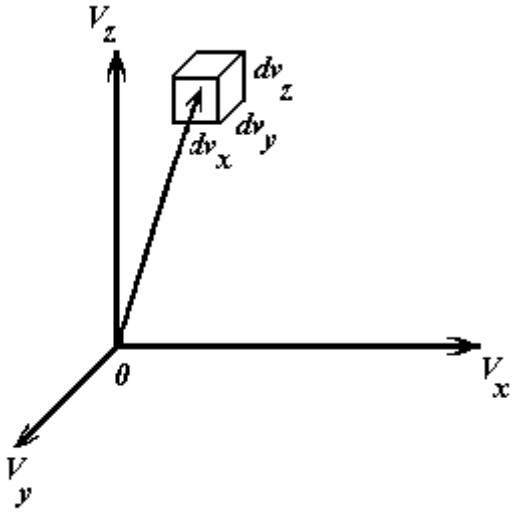


Рис.2

Каждой молекуле соответствует своя скоростная точка, которая меняет свое положение в пространстве из – за столкновений скачком. Из общих соображений, предшествующих выводу (априорных соображений) следует: нас интересует только среднее число скоростных точек, находящихся в элементе объема:

от v_x до $v_x + \Delta v_x$, от v_y до $v_y + \Delta v_y$, и от v_z до $v_z + \Delta v_z$.

т.е. в кубике, находящемся на расстоянии v от начала координат с гранями Δv_x, Δv_y, Δv_z (см. рис.2).

Полагаем, что мы имеем n молекул газа, которые могут быть пронумерованы *1,2,3, ……n*, и соответственно n скоростных точек. Как сказано, скоростные точки перемещаются скачкообразно по объему и, следовательно, номера точек, находящихся в рассматриваемом объеме Δv_x, Δv_y, Δv_z, часто и хаотически меняются.

Используем несколько предварительных (априорных) утверждений:

- распределение стабильно т.к. $< v >$, $<v^2>$ постоянные величины, среднее число скоростных точек не меняется в рассматриваемом объеме во времени.
- скорости молекул могут быть какие угодно, но всегда конечны. ($<E_{кин}>$ - конечная величина) и быстрых частиц мало т.к. случаи, когда в результате многих столкновений кинетическая энергия переходит все время к одной частице очень редки.

Итак, среднее число частиц в изучаемом объеме постоянно:

$$< \Delta n > = const.$$

Мгновенное отклонение Δn от среднего значения называется флуктуацией и непосредственно зависит от размера объема (Δv_x, Δv_y, Δv_z),

который выбирают не слишком малым. Естественно, среднее значение Δn зависит от положения объема в пространстве скоростей, т.е. от значения величины v (вид этой зависимости обозначим, как $n\ (v)$) и величины самого объема:

$$n\ (v_x, v_y, v_z) = n(v)\ \Delta v_x\ \Delta v_y \Delta v_z.,$$

где $n(v)$ есть средняя плотность скоростных точек в районе точки v. Первое заключение относительно $n(v)$ – она пропорциональна полному числу молекул – n; второе это сферически симметричная функция относительно начала координат, т.е. определяется только величиной вектора скорости v,а не его направлением. Это утверждение есть следствие молекулярно-хаотического движения: нет выделенного в пространстве направления движения молекул газа. Если в пространстве скоростей провести сферу радиуса v, то скоростные точки в среднем расположатся на ней равномерно и средняя поверхностная плотность точек будет постоянна, но говорить о числе молекул, имеющих точно заданное направление, лишено смысла. Отметим, что вероятность того, что в строго заданном направлении летит хотя бы одна молекула, равна нулю.

Скоростные точки равномерно распределены по объему между двумя сферами радиусов v_o и v_o+dv_o .Однако нельзя утверждать, что все скоростные точки равномерно распределены внутри сферы конечного радиуса v_o т.к. такое распределение не удовлетворяет условию стабильности:

$$n(v) \neq f\ (t).$$

Из-за столкновений скоростные точки будут расползаться из выделенного объема, т.е. будет нарушаться начальное распределение.

Итак, $n(v)$ есть функция только $|v|$ и плавно изменяется с изменением |v|. Подчеркивая указанное, введем вместо $n(v)$ функцию от квадрата скорости $(v^2) – f(v^2)$ и следовательно:

$$\Delta n(\ v_x\ v_y\ v_z\ ) = f\ (v^2)\ \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z\ n.$$

Окончательно:

$$\Delta n\ /\ n = f(v^2) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z.$$

есть относительное число частиц, скорости которых лежат в заданном интервале пространства скоростей; с другой стороны $\Delta n\ /n$ есть вероятность того, что рассматриваемая конкретная частица, имеющая определенный порядковый номер находится в выделенном элементе пространства скоростей.

Величина $\dfrac{\Delta n}{n \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z} = f(v^2)$ – есть плотность вероятности обнаружить частицу в заданном интервале скоростей, и называют ее функция распределения Максвелла по компонентам скорости.

Однако, "важнейшим " распределением Максвелла является распределение отвечающее на вопрос: сколько в среднем частиц из полного числа n имеет скорость, абсолютная величина которой находится в интервале от $|v|$ до $|v|+|\Delta v|$. Можно спросить и иначе, какая доля от всех

скоростных точек n находится в пространстве скоростей между двумя сферическими поверхностями с радиусами $|v|$ и $v|+|\Delta v|$. Подчеркнем, что направления движения молекул могут быть любыми. Согласно (6) средняя плотность точек в этом объеме постоянна и равна

$$n\, f(v^2).$$

Следовательно, среднее число скоростных точек в рассматриваемом элементе пространства скоростей Δn равняется плотности скоростных точек умноженной на объем данного элемента: $4\pi v^2 \Delta v$:

$$4\pi v^2 n\, f(v^2)\Delta v = n\, F(v^2)\Delta v.$$

где $F(v^2) = 4\pi v^2 f(v^2)$ – называется функцией распределения Максвелла. С математической точки зрения она есть плотность вероятности.

При рассмотрении пространства скоростей можно поставить еще и такой вопрос: какова вероятность того, что молекула с конкретным номером имеет скорость v_x в интервале от v_x до $v_x+\Delta v_x$, причем, две другие компоненты скорости принимают любые допустимые значения. Иными словами молекула в пространстве скоростей находится между двумя бесконечными плоскостями, параллельными плоскости v_x v_y, и расстояние между ними равно Δv_x.

Как и раньше таким свойством будут обладать $\Delta n(v_x)$ молекул, т.е. вероятность для конкретной молекулы находиться в этом элементе пространства будет $\Delta n\ (v_x)\ /n$, а величина $\Delta\ n(v_x)$ будет определяться шириной интервала Δv_x, полным числом, рассматриваемых частиц n и функцией от v_x^2 $-\varphi\ (v_x^2)$. Еще раз подчеркнем, что это следствие полной хаотичности движения. Итак:

$$\Delta n(v_x) = n\ \varphi(v^2{}_x)\ \Delta v_x$$

Следовательно, $$\varphi(v_x^2) = \Delta n(v_x) / n\ \Delta v_x \qquad (13)$$

есть плотность вероятности обнаружить частицу в указанной щели. Это функция распределения Максвелла по компоненте скорости.

Число частиц в щели перпендикулярной оси Y с расстоянием между плоскостями Δv_y будет:

$$\Delta n(v_y) = n\ \varphi(v^2{}_y)\Delta v_y$$

и в щели, перпендикулярной оси Z, число частиц будет:

$$\Delta n(v_z) = n\ \varphi(v_z^2)\ \Delta v_z$$

Математически функция φ одна и та же для всех трех видов распределения, т.к. ни одно из направлений в пространстве скоростей с точки зрения движения молекулы не имеет преимущества. Декартова система координат в пространстве скоростей может быть повернута любым образом: значок x в формуле (13) можно заменить на y или z.

Теперь зададимся вопросом: какова вероятность того, что наугад выбранная молекула газа имеет значение скорости, находящееся в интервале:

$$v_x \quad до \quad v_x + \Delta v_x$$
$$v_y \quad до \quad v_y + \Delta v_y$$
$$v_z \quad до \quad v_z + \Delta v_z$$

т.е. находиться в рассматриваемом кубике пространства скоростей.
Согласно теории вероятности вероятность этого события представляет собой произведение вероятностей каждого из событий в отдельности:

$$\varphi(v_x^2)\, \Delta v_x\, \varphi(v_y^2)\, \Delta v_y\, \varphi(v_z^2)\, \Delta v_z.$$

Подчеркнем, следуя самому Максвеллу, что мы считаем эти события независимыми и не вводим условные вероятности.

Окончательно имеем:

$$f(v^2)\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z = \varphi(v_x^2)\Delta v_x \varphi(v_y^2)\Delta(v_y)\varphi(v_z^2)\Delta v_z.. \qquad (14)$$

где $v^2 = v^2_x + v_y^2 + v^2_z$.

Из (14) получим:

$$f(v^2_x + v_y^2 + v_z^2) = \varphi(v_x^2)\, \varphi(v_y^2)\, \varphi(v_z^2) \qquad (15).$$

Справедливо соотношение (15) при любых возможных в данном рассмотрении значений v^2_x , v_y^2 , v^2_z в частности при:

$$1)\ v_z^2 = const. \qquad 2)\ v^2_x + v_y^2 = const. \qquad (16)$$

Таким образом, v^2_x и v_y^2 могут меняться в широких пределах, но между ними существует указанная связь. Из рассмотренных соотношений следует, что $v^2 = const$ и выражение (15) перейдет в следующее:

$$\varphi(v^2_x)\varphi(v^2_y) = const. \quad (17)\ .$$

Это выполняется при условии (16). Дифференцирование выражения (16) дает:

$$dv_z = 0$$
$$2v_x dv_x = 2v_y dv_y.$$
$$v_x dv_x = -\, v_y dv_y. \qquad (18)$$

Преобразуем (17):

$$ln\ \varphi(v_x^2) + ln\ \varphi(v_y^2) = const \qquad (19).$$

Дифференцируя выражение (19) получим:

$$\frac{\varphi'\left(v_x^2\right)}{\varphi\left(v_x^2\right)}2v_x dv_x = -\frac{\varphi'\left(v_y^2\right)}{\varphi\left(v_y^2\right)}2v_y dv_y$$

Учтем (18)

$$\frac{\varphi'\left(v_x^2\right)}{\varphi\left(v_x^2\right)} = \frac{\varphi'\left(v_y^2\right)}{\varphi\left(v_y^2\right)} \qquad (20)$$

Величины v_x и v_y могут меняться в очень широких пределах и тогда естественно предположить, что

$$\frac{\varphi'\left(v_x^2\right)}{\varphi\left(v_x^2\right)} = const \qquad (21)$$

Полученную константу обозначим за ' –α '. Умножим (21) на $2v_x dv_x$ и, проведя преобразования, получим:

$$\frac{d\varphi\left(v_x{}^2\right)}{\varphi\left(v_x^2\right)} = -\alpha' dv_x^2$$

$$\int \frac{d\varphi\left(v_x^2\right)}{\varphi\left(v_x^2\right)} = -\alpha' \int dv_x^2$$

откуда следует:

$$\ln\frac{\varphi\left(v_x^2\right)}{A} = -\alpha' v_x^2$$

где A - постоянная интегрирования. Следовательно,

$$\varphi\left(v_x^2\right) = A\exp\left(-\alpha' v_x^2\right)$$

$$f\left(v^2\right) = A^3\exp\left(-\alpha'\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right)$$

Для подчеркивания физического содержания введем новую переменную: $\alpha^{-2} = \alpha'$ и получим:

$$f\left(v^2\right) = A^3\exp - \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{\alpha^2}$$

Для определения A и α нужно рассмотреть конкретные примеры для чего воспользуемся распределением $F(v^2)$.

$$F\left(v^2\right) = 4\pi v^2 A^3\exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) \qquad (22)$$

Условие нормировки дает:

$$\int_0^\infty F\left(v^2\right)dv = 1$$

по всей области изменения v. В конечных пределах этот интеграл аналитически не берется. Будем считать, что v изменяется в полубесконечных пределах т.е. от 0 до ∞. Верхний предел оказывается больше скорости света, но т.к. частиц с большой скоростью согласно (22) ничтожно мало, мы вправе для облегчения расчетов использовать указанные значения пределов. Итак:

$$\int_0^\infty F\left(v^2\right)dv = \int_0^\infty 4\pi v^2 A^3\exp - \left(\frac{v^2}{\alpha^2}\right)dv = 1 \qquad (23)$$

Интегрирование в пределах от 0 до ∞ не означает, что в газе есть молекулы с бесконечно большими скоростями. Интегрирование в бесконечных и полубесконечных пределах следует рассматривать только как прием для

вычислений. Для вычислений используем интеграл Пуассона в пределах от 0 до ∞

$$\int_0^\infty \exp-\left(\beta x^2\right)dx = 1/2\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \qquad (24)$$

где β =*const.* Однако интеграл (23) преобразуется к более сложному виду:

$$\int_0^\infty x^2 \exp-\beta x^2 dx \quad .$$

Для получения численного значения этого интеграла продифференцируем выражение (24) по параметру β:

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\int_0^\infty \exp-\beta x^2 dx = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right) \qquad (25)$$

Поменяв местами в (25) операцию дифференцирования и интегрирования получим:

$$\int_0^\infty x^2 \exp-\beta x^2 dx = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}\beta^{-3/2}$$

Повторное дифференцирование по параметру дает:

$$\int_0^\infty x^4 \exp-\beta x^2 dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\beta^{-5/2} \qquad (26)$$

Используя полученные данные, возвратимся к выражению (23) и соответственно получим:

$$4\pi A^3\int_0^\infty v^2 \exp-\frac{v^2}{\alpha^2}dv = 4\pi A^3\cdot\frac{1}{4}\sqrt{\pi}\cdot\alpha^3 = 1$$

Следовательно, $A = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$.

Для окончательного нахождения величин A и α воспользуемся ранее известным значением $< v^2 >$, которое определяется выражением:

$$< v^2 >= \int_0^\infty \frac{v^2 dn}{n} = \frac{3kT}{m}$$

и, подставляя $\frac{dn}{n}$ из (23), получим:

$$\int_0^\infty 4\pi v^4 A^3 \exp - \frac{v^2}{\alpha^2} dv = \frac{3kT}{m}$$

Используя (26) получим :

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \quad ; \quad \alpha^2 = \frac{2kT}{m}$$

Для всех трех распределений Максвелла получим окончательные выражения:

$$\frac{dn}{n} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp - \frac{mv^2}{2kT} dv \qquad (27)$$

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp - \frac{mv^2}{2kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp - \frac{mv_x^2}{2kT} dv_x$$

СВОЙСТВА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА.

Начнем с рассмотрения формулы (27), которая описывает распределение молекул по абсолютным значениям скоростей. Еще раз подчеркнем, что всегда ставится вопрос о числе частиц в заданном интервале

скоростей: от v до $v + \Delta v$. С физической точки зрения Δv конечная величина, однако при расчетах величину Δv заменяем на dv. Величина Δn есть полное число скоростных точек в шаровом слое с радиусами v и $v+\Delta v$; $\Delta n/n$ –есть вероятность обнаружить молекулу с конкретным номером в заданном элементе пространства скоростей, а $\Delta/n\Delta v$ - есть плотность вероятности обнаружить молекулу в указанном интервале т.е. функция распределения Максвелла - $F(v^2)$. На рисунке 3 представлена $F(v^2)$ в зависимости от v. Рассматриваемая кривая идет из нуля, а это означает, что число молекул с нулевой скоростью равняется нулю. Из рисунка видно, что это несимметричная кривая, проходящая через максимум и стремящаяся к 0 при v стремящейся к ∞. Итак при больших значениях скорости функция стремиться к нулю по экспоненциальному закону типа $exp(-\alpha v^2)$. Экспоненциальное стремление к нулю означает, что частиц с большим значением v^2 практически не существует.

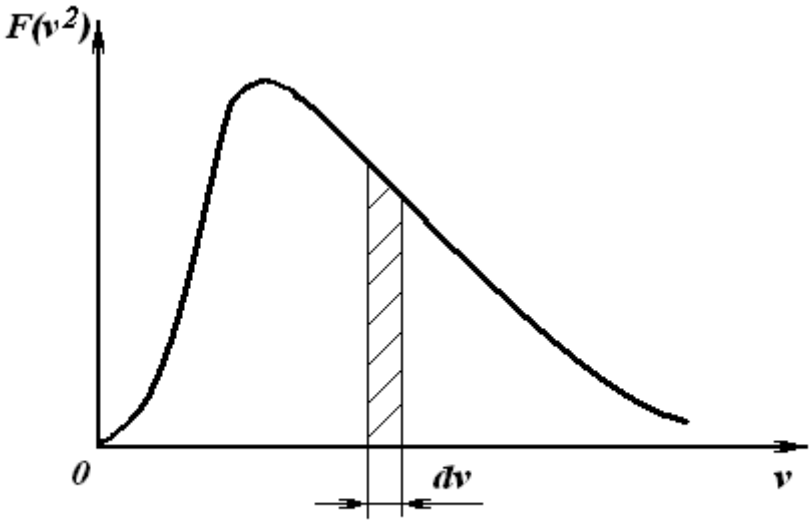


Рис.3

Площадь под кривой, ограниченная двумя ординатами $F(v^2)$ и $F(v+\Delta v)^2$ дает долю частиц из общего числа молекул, имеющих скорость, лежащую в интервале от v до $v+\Delta v$ (см. рис.3) и, соответственно, полная площадь под графиком равняется 1, ибо доля частиц из общего числа молекул, имеющих какие-либо скорости равняется 100%.

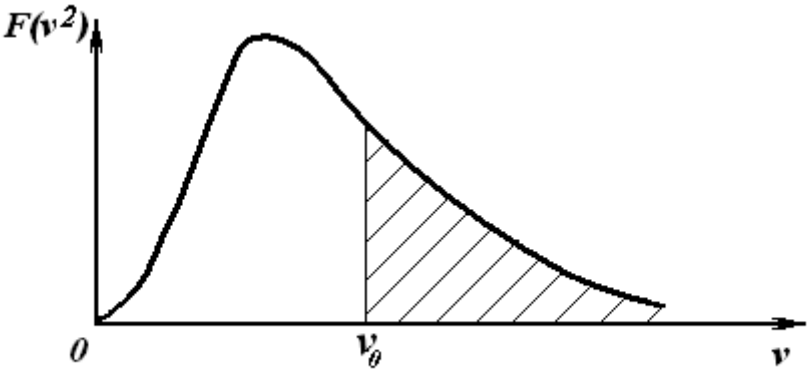


Рис.4

Доля молекул, скорости которых больше v_0, выражается заштрихованной частью кривой (см. рис.4). Сосчитать эту величину можно только приближенно.

Рассматриваемая кривая исходит из нуля и достигает своего максимального значения, которое может быть определено из:

$$\frac{\partial}{\partial v} F\left(v^2\right) = 0$$

В функции $F(v^2)$ отбрасываем постоянные сомножители для данного рассмотрения, т.е. полагаем m и T постоянными и получаем выражение:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(v^2 \exp - \frac{mv^2}{2kT}\right) = 0$$

Скорость, удовлетворяющая этому уравнению, называется наивероятнейшей или просто вероятнейшей и равняется:

$$v_в = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

и является одной из важнейших характеристик распределения. Она определяется только массой молекулы и температурой газа. Для молекулы водорода при комнатной температуре $v_в$ приблизительно равняется $v_в = 210^3$ м/сек. а для Q_2 – приблизительно 500 м/сек.

Если в распределении изменить температуру, то вид графика изменится, при сохранении площади под кривой постоянной. При увеличении температуры ($T_2 > T_1$) ордината max становится ниже, сам же график становится более широким, т.е. увеличивается доля быстрых частиц (см. рис.5).

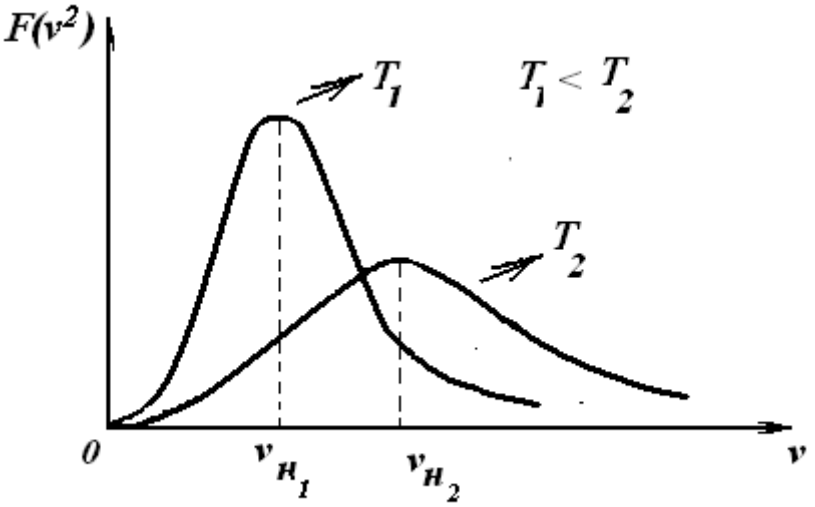


Рис.5

Если с помощью функции распределения вычислить относительное число частиц, находящихся в указанных интервалах, то получится следующая картина:

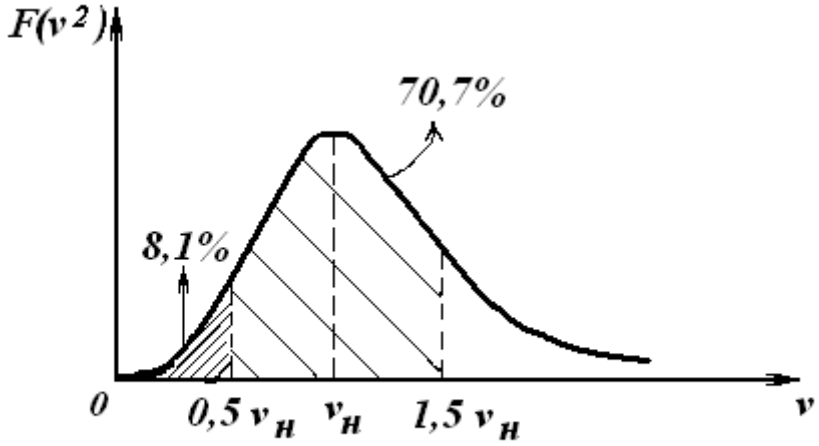


Рис.6

Интервал скоростей	Доля частиц Δn/n (%)
(0- 0,5) $v_в$	8,1
(0,5- 1,5) $v_в$	70,7
(2- 3) $v_в$	4,6
>5 $v_в$	$8\ 10^{-9}$

Из таблицы следует, что у 70% молекул скорости отличаются от наивероятнейшей не более чем на 50%. Частиц же, обладающих скоростью, превышающей наивероятнейшую в пять и более раз, ничтожное количество. Поскольку интервал для скоростей задан через значение $v_в$ то число $\Delta n/n$ одно и тоже для любого конкретного значения вероятнейшей скорости.

В распределении Максвелла m есть масса молекулы (атома) и согласно с формулой (27) для каждого конкретного сорта газа будет свое распределение.

Поскольку в распределении параметры T и $1/m$ входят симметрично, сразу можно сделать следующие заключение: для легких газов доля быстрых частиц больше, чем для тяжелых газов (см. рис.5).

Наряду с $v_в$, рассматриваемые распределения характеризуются еще двумя значениями скоростей: среднеквадратичная скорость:

$$\sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{<v^2>} \equiv \bar{\bar{v}}$$

и среднеарифметическая скорость, определяемая выражением:

$$\bar{v} = \int_0^\infty \frac{dn}{n} v dv = \int_0^\infty 4\pi v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp - \left(\frac{mv^2}{2kT} \right) dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

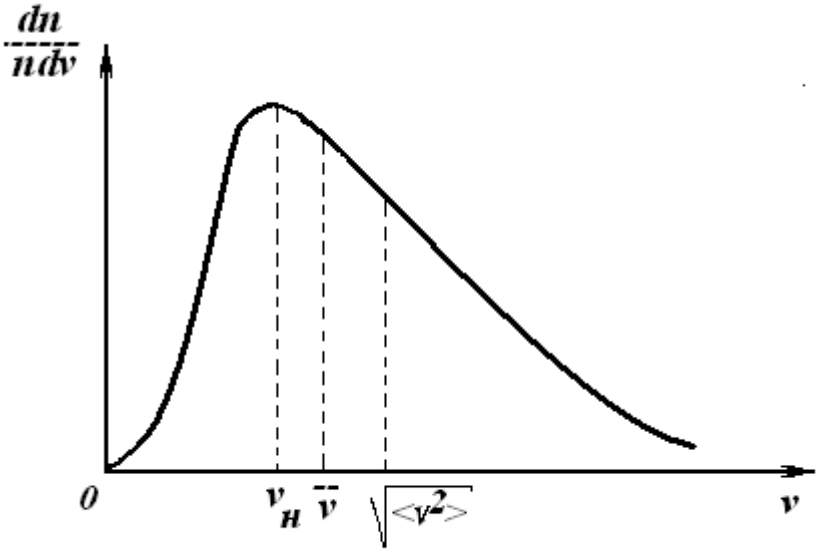


Рис.7

Соотношение между рассматриваемыми скоростями не зависит ни от массы, ни от температуры газа:

$$v_в : \bar{\bar{v}} : \bar{v} = \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{8\pi}$$ (см. рис.7)

На рис.8 представлено распределение молекул газа в щели от v_x до $v_x+\Delta v_в$, при v_z и v_y произвольных величинах, причем v_x изменяется в интервале

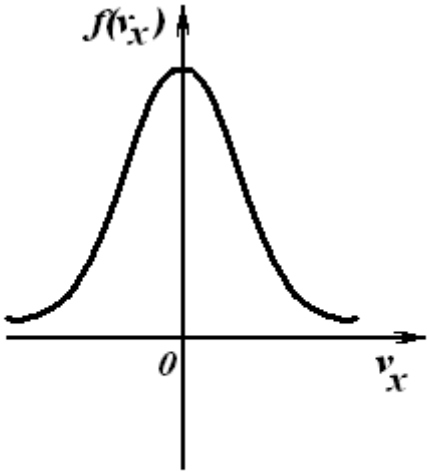


Рис.8

от $-\infty$ до $+\infty$ и, соответственно, площадь под кривой равняется 1.

Итак, из-за столкновений скорости частиц меняются случайным образом и, в результате невообразимо большого числа столкновений, устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным с точностью до флуктуаций; главное свойство этих молекул есть их средняя кинетическая энергия $1/2\, m\langle v^2\rangle$, которая и определяет конкретное распределение.

Распределение Максвелла может быть написано и как распределение по кинетическим энергиям поступательного движения. Для этого введем:

$$1/2mv^2 = \varepsilon_к \Rightarrow mvdv = d\varepsilon_к$$

$$v^2 = 2\varepsilon_к / m \Rightarrow dv = \frac{d\varepsilon_к}{mv}$$

и подставив полученное выражение в формулу (27) получим:

$$\Delta n_\varepsilon = n\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon$$

Вид этого распределения также представлен на рис 9.

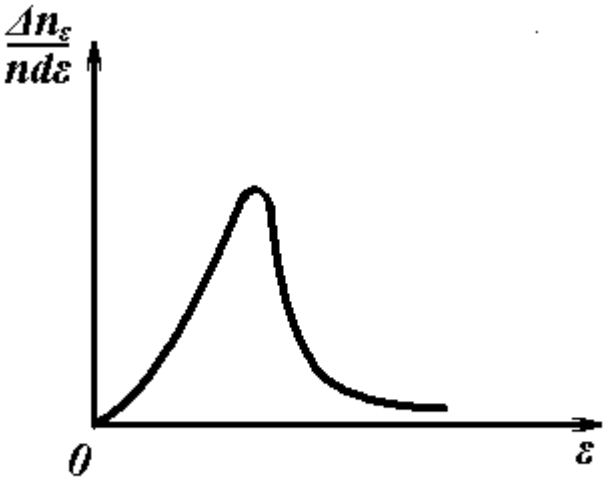


Рис.9

Распределение Максвелла является одним из важнейших свойств газа в состоянии термодинамического равновесия и определяет самые разные его свойства.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Число молекул газа ударяющихся в единицу времени о единицу поверхности.

Оценим важную для многих приложений характеристику теплового движения молекул газа – частоту ударов молекул газа о единицу поверхности. Рассмотрим газ в состоянии теплового равновесия. Пусть n есть среднее число молекул газа в единице объема. На стенке сосуда рассмотрим элементарную площадку ΔS и восстановим к ней нормаль. Введем декартову систему координат XYZ. Ось X направим вдоль нормали к поверхности, а оси YZ расположим в плоскости перпендикулярной нормали (см рис.10).

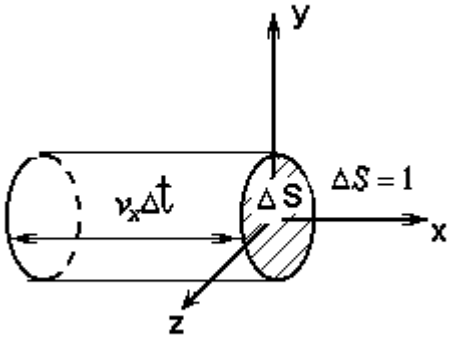


Рис.10

Рассмотрим частицы, у которых v_x компонента скорости имеет значение от v_x до $v_x + \Delta v_x$. Отвлечемся от их движения в плоскости YZ, и тогда за время Δt о площадку ΔS ударятся все частицы такого сорта, находящиеся в цилиндре объема $\Delta V = \Delta S v x \Delta t$. Полное число молекул газа в объеме ΔV будет:

$$N = n\Delta S v_x \Delta t$$

и, соответственно, согласно распределению Максвелла по компоненте скорости в объеме ΔV рассматриваемых нами частиц будет:

$$\Delta N_{V_X} = N\Delta S\Delta t v_x \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp - \left(\frac{mv^2}{2kT}\right)\Delta v_X$$

За единицу времени о единицу поверхности таких частиц ударится:

$$n v_x \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp - \left(\frac{mv^2}{2kT}\right)\Delta v_x$$

и полное число ударяющихся частиц о выбранную поверхность в единицу времени получим суммированием по всем значениям v_x. Естественно, что рассматриваются только молекулы с $v_x > 0$ т.е.

$$n\int_0^\infty v_x\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp-\left(\frac{mv_x^2}{2kT}\right)dv_x = \Delta N$$

Учитывая, что

$$\int_0^\infty x\exp-\left(\beta x^2\right)dx = \frac{1}{2}\beta^{-1}$$

окончательно получим:

$$\Delta N = n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Это выражение удобно представить в виде:

$$\frac{1}{4}n\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4}n\bar{v} \qquad (28)$$

Таким образом, число частиц, ударяющихся в единицу времени о единицу поверхности, определяется концентрацией частиц и средней скоростью молекул. В действительности молекулы газа имеют не только v_x составляющую скорости, но и составляющие в плоскости YZ, из-за которых они могут покинуть рассматриваемый объем ΔV и перейти в другой объем пространства. Однако, на основании принципа детального равновесия в объем ΔV придут соответствующие молекулы из вне, т.е. наличие v_x и v_y составляющей скорости не влияет на число частиц ударяющихся о поверхность. Число частиц, ударяющихся о поверхность, часто называют пучком.

Запишем выражение (28) через распределение по абсолютным значением скоростей, т.е. используем выражение для $\bar{v}$ и получим:

$$\Delta N = \frac{1}{4}n\int_0^\infty 4\pi v^3\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp-\left(\frac{mv^2}{2kT}\right)dv \qquad (29)$$

Из формулы (29) следует, что число частиц в пучке, имеющих скорости от v до $v+\Delta v$ определяется выражением:

$$\Delta N_v = \frac{1}{4} n 4\pi v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp - \frac{mv^2}{2kT} \Delta v$$

Для определения доли частиц с заданным значением скорости $(v\ ,\ v+\Delta v)$ нужно поделить ΔN_V на полное число частиц в пучке ΔN.

$$\frac{\Delta N_V}{\Delta N} = 2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2 v^3 \exp - \frac{mv^2}{2kT} \Delta v \qquad (30)$$

Из (30) видно, что в пучке относительное число быстрых частиц больше чем в объеме.

ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬЦМАНА

В отсутствии внешних силовых полей средняя концентрация молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Но ситуация меняется при наличии внешних силовых полей. Полагаем, что в газе отсутствуют потоки тепла (температура по всему объему газа одинакова). Для механического равновесия необходимо, чтобы концентрация молекул газа при наличии внешних полей менялась с изменением координат.

Имеем силовое поле, которое должно быть стационарным, т.е. не зависеть от времени и потенциальным. В этом случае возможно состояние равновесия. В неконсервативных полях состояние равновесия невозможно. Для нахождения зависимости концентрации молекул газа от координат воспользуемся гидростатическим методом. Отвлекаемся от молекулярной структуры газа и рассматриваем его как сплошную среду. Это оправданно при наличии большого числа столкновений, т.е. для плотного газа. В этом случае мы можем говорить о давлении, с которым рассматриваемый слой газа действует на окружающий газ.

Для простоты рассмотрим, что на каждую молекулу газа действует сила, зависящая только от одной координаты (см. рис.11).

Для определенности сила F направлена только вдоль одной координаты Z, т.е. F_Z отрицательна. На высоте Z выделим столбик с ΔS=1 и с малой высотой Δz. На этот слой со стороны поля действует сила

$$n_z F_Z dz$$

направленная вниз (n_z-концентрация газа в этом тонком слое). Нижний слой газа оказывает на выбранный слой давление p а верхний $p+dp$.

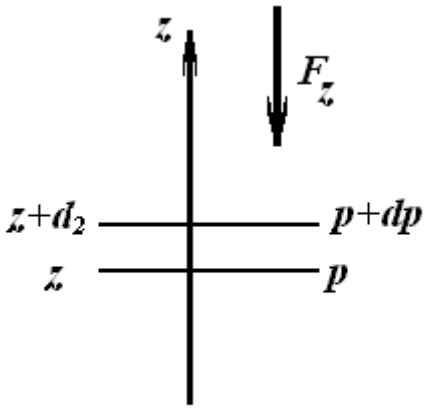


Рис.11

Равновесие предусматривает, что сумма всех сил, действующих на слой, равняется нулю, т.е.

$$dp=nF_X dz \qquad (31)$$

и, следовательно, dp должно быть отрицательным. В нашем случае давление падает с увеличением координаты Z. Найдем зависимость p от Z. Учтем, что F консервативная сила и зависит только от координаты Z

$$dU=-F_z dz,$$

где U потенциальная энергия молекулы в потенциальном поле. Перепишем выражение (31) в виде

$$dp=-ndU.$$

Учтем, что

$$p=nkT$$

и, следовательно, при $T=const$ dp определяется величиной dn .Запишем

$$dp=kTdn$$

$$\frac{dn}{n}=-\frac{dU}{kT} \quad \rightarrow \quad \int_{n_0}^{n}\frac{dn}{n}=-\int_{0}^{u}\frac{dU}{kT} \qquad (32)$$

В уравнении (32) полагаем, что при U=0 $n=n_0$. Окончательно получим:

$$n = n_0 \exp - \left(\frac{U(z)}{kT} \right) \qquad (33)$$

Формула (33) называется формулой Больцмана и определяет изменение концентрации частиц газа во внешнем силовом поле, причем, потенциальная энергия зависит только от координаты Z.

БОЛЬЦМАН, ЛЮДВИГ
(Boltzmann, Ludwig) (1844–1906),
знаменитый австрийский физик
.

Применяя статистические методы к кинетической теории идеальных газов, Больцман вывел основное кинетическое уравнение газов, являющееся основой физической кинетики. Важнейшая его заслуга — исследование необратимых процессов и статистическая трактовка второго начала термодинамики

Если $U=mgh$, где h- высота молекулы в однородном поле силы тяжести Земли, то

$$n = n_0 \exp - \frac{gmh}{kT} \qquad (34)$$

формула (34) называется *барометрической формулой* и определяет изменение давления газа с высотой в однородном поле силы тяжести Земли при постоянной температуре. Эта формула дает только качественное описание изменения давления атмосферы Земли. В частности, давление различных газов из–за различных молекулярных масс меняется по разному. В верхних слоях атмосферы преобладают легкие газы.

Атмосфера, воздушная оболочка Земли, обязана своим существованием в современном виде одновременному наличию силы тяжести и теплового движения молекул.

До сих пор мы предполагали, что потенциальная энергия принимает непрерывный ряд значений. Однако существуют условия, когда потенциальная энергия может принимать только дискретный ряд значений: $E_1\, E_2\, E_3 \ldots E_n$ - например, энергия электронов, расположенных внутри атома. В этом случае распределение Больцмана принимает вид:

$$N_i = Ag_i \exp - \frac{E_i}{kT} \qquad (35)$$

где N_i число частиц, обладающих энергией E_i , g_i-степень вырождения энергетического уровня, а A -коэффициент пропорциональности., который должен удовлетворять условию нормировки:

$$\Sigma N_i = A\Sigma g_i \exp - \frac{E_i}{kT} = N$$

Подчеркнем, что N полное число рассматриваемых частиц. Итак, для A получим:

$$A = N \frac{1}{\sum_1^n g_i \exp - \frac{E_i}{kT}}$$

и распределение частиц по дискретным значениям потенциальной энергии (35) примет вид:

$$N_i = \frac{Ng_i}{\sum_1^n g_i \exp - \frac{E_i}{kT}} \exp - \frac{E_i}{kT} \qquad (36)$$

Величина

$$\sum g_i \exp - \frac{E_i}{kT} = Z$$

называется статистической суммой и играет большую роль в физике.

ОСНОВЫ ПРИНЦИПА ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ.

Рассмотрим основы второго способа доказательства закона распределения скоростей, данного самим Максвелом. Итак, в газе в результате столкновений молекул между собой и со стенками устанавливается такое статистическое распределение молекул по скоростям, которое уже не будет меняться при дальнейших столкновениях. Для нахождения вида распределения рассмотрим эти столкновения молекул газа между собой на основе принципа детального равновесия. Этот принцип имеет самостоятельное значение и играет большую роль в различных разделах физики.

Полагаем, что при столкновении молекулы ведут себя как абсолютно твердые и упругие шары. Такое предположение сильно упрощает рассмотрение.

Выберем в пространстве скоростей четыре элемента этого пространства- 1,2,3,4 (см. рис.12).

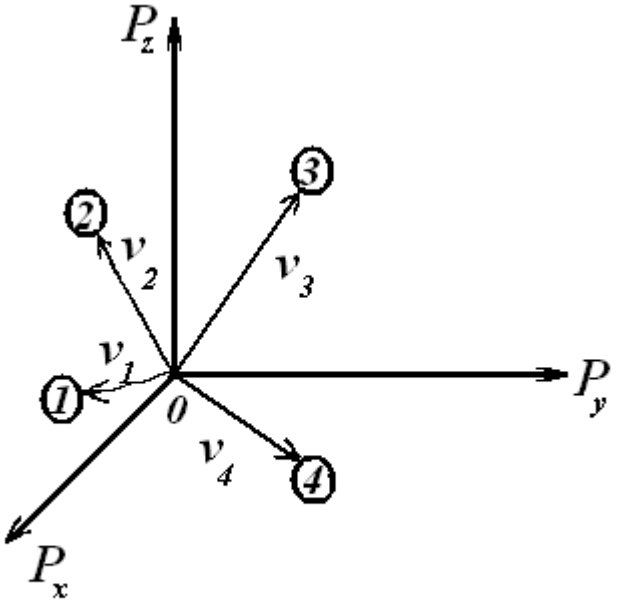


Рис.12

Учтем, что каждая отдельная молекула в течение достаточно большого времени, является обладательницей как малых, так и больших значений энергии. Среднее число частиц в каждом элементе пространства скоростей не меняется со временем, т.е. распределение равновесно и стационарно, но состав молекул меняется практически непрерывно. В единицу времени в каждый выбранный элемент пространства приходит столько же частиц, сколько и уходит из него. Поставим вопрос: в какие элементы объема уходят из рассматриваемого объема частицы и откуда приходят. Это может происходить различными способами, некоторые из которых указаны на рисунках (13,14).

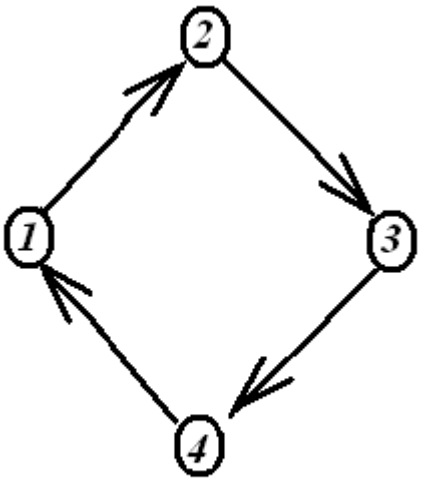


Рис.13

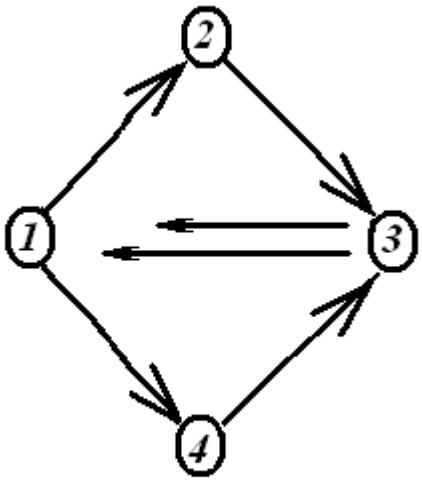


Рис.14

Каждая стрелка изображает определенное число частиц, которые покидают объем или приходят в него за фиксированное время Δt. Например, на рис.13 молекулы из объема 1 в результате столкновений переходят в объем 2, но такое же количество частиц переходит из объема 4 в объем 1. На следующем рисунке 14 показан вариант, когда частицы из объема 1 уходят в объемы 2 и 4 а из объема 3 в него приходит тоже самое число частиц. Но такими схемами равновесное состояние не может быть осуществлено. Принцип детального равновесия утверждает, что равновесие устанавливается детально, т.е. между всеми парами объемов пространства. Это означает, что каждый элемент объема отдает за время Δt в любой другой элемент столько же частиц сколько из него получает. Только такое положение соответствует понятию полного хаоса и, следовательно, единственно возможной схемой будет схема, указанная на рис.15.

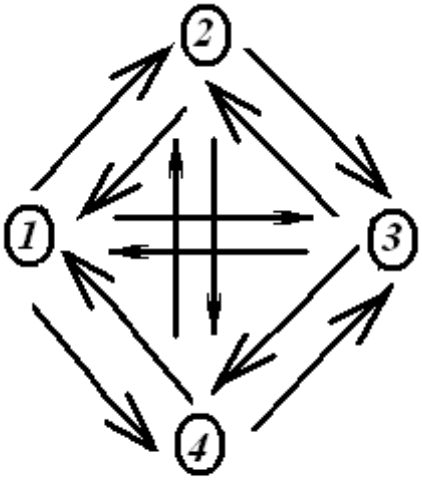


Рис.15

Интенсивность обмена между каждой парой элементов, вообще говоря, разная, т.е. поток $1 \leftrightarrow 2 \neq$ потоку $3 \leftrightarrow 4$.

Итак, компенсируют друг друга всякие два противоположно направленных потока, что, еще раз подчеркнем, требует полная хаотичность движения. Все остальные схемы обмена требуют определенной степени упорядоченности.

Частицы из объема $1(\vec{v}_1)$ в результате столкновения с частицами объема $4(\vec{v}_4)$ перешли в объем $2\left(\vec{v}_2\right)$ и $3\left(\vec{v}_3\right)$ соответственно. Принцип детального равновесия требует, чтобы число частиц, ушедших из объема 1 в 2 при указанных условиях- dZ_1, было бы равно числу частиц, пришедших из объема 2 при столкновении с частицами из объема 3, которые, в свою очередь, переходят в объем 4- dZ_2. Число частиц в указанных объемах определяется функциями распределения Максвелла по компонентам скорости:

$$f(v_1^2),\ \ f(v_2^2),\ \ f(v^2_3)\ \ и\ \ f(v_4^2).$$

Естественно, что:

$$dZ_1 \sim f(v_1^2)\, f(v^2_4)$$
$$dZ_2 \sim f(v_2^2)\, f(v^2_3)$$

Учтем, что коэффициент пропорциональности в этих выражениях должен быть один и тот же. Тогда:

$$dZ_1 - dZ_2 = 0$$

$$f(v^2_1)\, f(v_4^2) - f(v^2_2)\, f(v_3^2) = 0 \qquad (37)$$

Т.к. мы рассматриваем абсолютно упругие столкновения, то выражение (37) справедливо при условии выполнения закона сохранения энергии

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_4^2}{2} = \frac{mv_2^2}{2} + \frac{mv_3^2}{2},$$

в частности, при

$$v_1^2 - v_2^2 = v_3^2 - v_4^2 = const \rightarrow 2v_1 dv_1 = 2v_2 dv_2 \qquad (38)$$

Это естественное предположение исходит из того, что v_1 v_2 v_3 v_4 могут иметь самые разные значения. Из (37) следует, что

$$\frac{f\left(v_1^2\right)}{f\left(v_2^2\right)} = \frac{f\left(v_3^2\right)}{f\left(v_4^2\right)}$$

Естественно предположить, как и раньше, что это отношение является постоянной величиной:

$$\frac{f\left(v_1^2\right)}{f\left(v_2^2\right)} = \alpha^{/} \qquad \text{и} \qquad \ln\frac{f\left(v_1^2\right)}{f\left(v_2^2\right)} = \ln\alpha^{/} \qquad (39)$$

и дифференцирование выражения (39) дает:

$$\frac{f'\left(v_1^2\right)}{f\left(v_1^2\right)} 2v_1 dv_1 = \frac{f'\left(v_2^2\right)}{f\left(v_2^2\right)} dv_2\, 2v_2$$

при условии (38) получим:

$$\frac{f'\left(v_1^2\right)}{f\left(v_1^2\right)} = \frac{f'\left(v_2^2\right)}{f\left(v_2^2\right)} \qquad (40)$$

и, т.к. v_1 и v_2 могут иметь любые значения, приравниваем выражение (40) к постоянной величине.

Итак, мы получили выражение, аналогичное выражению (21), и, естественно, что дальнейший вывод практически совпадает.

Принцип детального равновесия предлагает один из возможных выводов распределения Максвелла, которых в настоящее время существует несколько.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ, СТОЛКНОВЕНИЕ МОЛЕКУЛ, СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ, ЭФФЕКТИВНОЕ СЕЧЕНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ.

Законы идеального газа приближенные законы и отступление от закона Клайперона–Менделеева связано с тем что между молекулами газа действуют силы взаимодействия. Как установлено при рассмотрении реальных газов эти силы на больших расстояниях силы притяжения, а на малых расстояниях силы отталкивания. Остановимся на этом подробнее. Расчет сил взаимодействия очень трудная квантово-механическая задача, связанная с взаимодействием многих частиц. Ограничимся знаниями общего характера для определения сил взаимодействия. Нейтральные молекулы обладают электрическим дипольным моментом либо собственным, либо наведенным во внешнем электрическом поле. Между электрически нейтральными молекулами всегда действуют на больших расстояниях диполь - дипольные силы притяжения.

$$F \propto -\frac{1}{r^7} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{u(r)} \propto -\frac{1}{\mathrm{r}^6}$$

Взаимодействие на близких расстояниях, т.е. когда начинают перекрываться электронные оболочки атомов, определяется силами отталкивания. Расчеты показывают, что потенциальная энергия близко расположенных атомов имеет вид:

$$u(r) \propto \exp-(\alpha r)$$

Потенциальная кривая взаимодействия имеет вид, изображенный на рис.16.

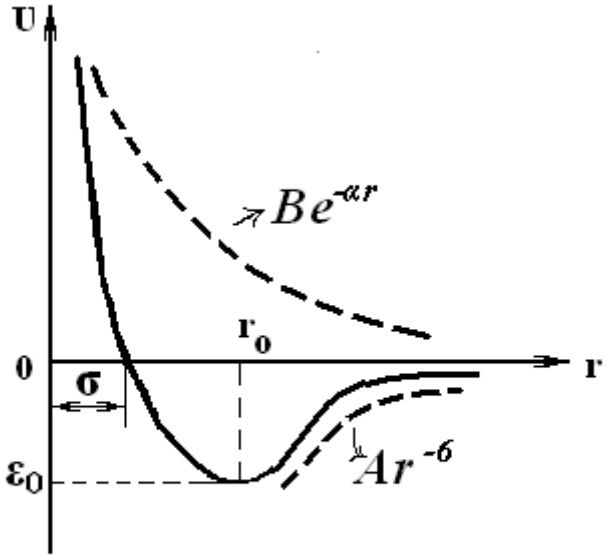


Рис.16

Постоянные коэффициенты трудно вычислить теоретически, их стараются определить из эксперимента. Мы не рассматриваем сближение частиц на очень малые расстояния, и в этом случае экспоненту можно заменить выражением вида:

$$Br^{-n}$$

Тогда потенциал взаимодействия двух молекул принимает вид:

$$u(r) = -Ar^{-m} + Br^{-n} \quad \mathrm{m > n} \qquad \mathrm{A, B, m, n > 0}$$

Этот потенциал достаточно правильно описывает взаимодействие молекул на средних расстояниях. Если m=6 и n=12, то этот потенциал носит название потенциала Леннарда – Джонса. Он определяется величинами σ и ε – расстояние наименьшего сближения, если относительная скорость равна нулю, и глубина потенциальной ямы (см. рис.16). Этот потенциал (6-12) очень короткодействующий потенциал: r_0=1,16 σ , при r = 2σ u(r) =0,06ε ,а наибольшее значение силы притяжения достигается на расстоянии r=1,2σ. Этот потенциал в ряде задач упрощают еще больше: в основе уравнения Ван-дер –Ваальса лежит модель твердых сфер с притяжением:

$$u(r) = \infty \qquad \mathrm{r} < \sigma$$

$$= \mathrm{Ar}^{-6} \quad \mathrm{r} \geq \sigma$$

Этот потенциал называется потенциал Ван-дер - Ваальса (см. рис.17)

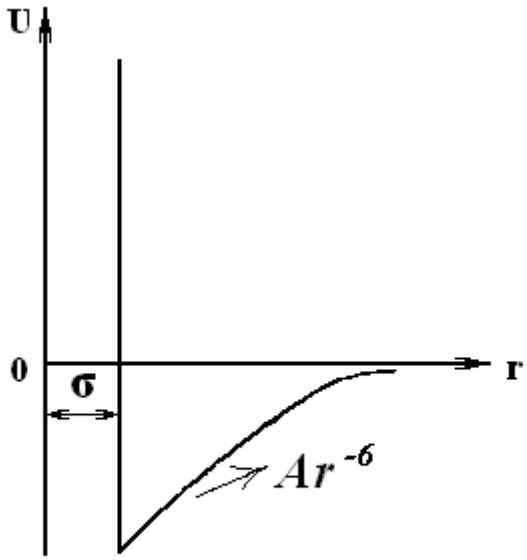


Рис.17

При рассмотрении числа столкновений молекул еще упростим задачу, и будем считать, что они взаимодействуют по закону упругих шаров (идеальный газ), но обладающих конечными размерами.

$$u(r) = \infty \qquad r < d$$
$$= 0 \qquad r \geq d$$

На рис.18 приведена соответствующая аппроксимация.

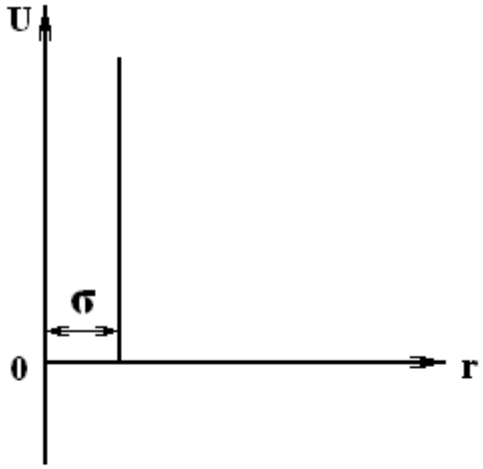


Рис.18

Наши шары будут охарактеризованы диаметрами, которые есть минимальные расстояния, на которые могут сближаться центры шаров. Это минимальное расстояние, сближения центров шаров, называется эффективным диаметром молекулы. В модели упругих шаров *d= const*., хотя даже в этой модели диаметр зависит от кинетической энергии партнеров по столкновениям. Рассмотрим взаимную потенциальную энергию взаимодействия двух молекул (см. рис.19).

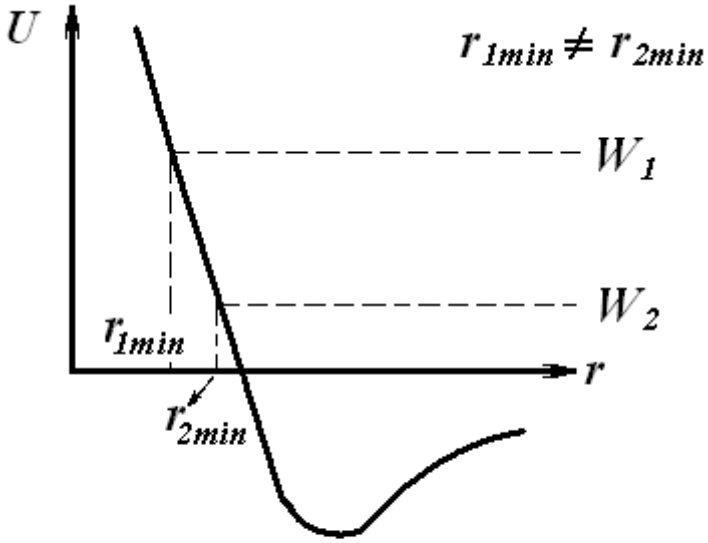


Рис.19

В процессе столкновения суммарная энергия – кинетическая и потенциальная – постоянна.

$$W = \varepsilon_k + \varepsilon_p = const$$

Приближаясь к первой молекуле, вторая молекула из-за наличия сил притяжения начинает двигаться быстрее, т. е. ее кинетическая энергия растет с уменьшением расстояния r между молекулами. Потенциальная энергия – она отрицательна- падает с уменьшением расстояния между частицами (см. рис.), если $r > r_0$. В точке $r = r_0$ силы притяжения равны силам отталкивания и

$$\varepsilon_k = \max \quad \varepsilon_p = \min$$

При дальнейшем сближении ε_p растет, а $\varepsilon_к$ падает – молекула быстро теряет свою скорость. Когда

$$\varepsilon_p = W$$

молекула останавливается и при $W = W_1$, (см. рис.19), это происходит на расстоянии $r = r_1$. Это место наибольшего сближения частиц. В этой точке, как и на всем отрезке пути $r_0 - r_1$, действуют силы отталкивания, которые и заставят молекулу двигаться в обратном направлении; причем молекула ускоряется и уходит на бесконечность, приобретая кинетическую энергию равную W. Расстояние минимального сближения (r_{min}) зависит от W (см. рис.19), т.е. от того, с какой кинетической энергией подлетала частица 2 к частице 1. Если $W = W_1$, диаметр молекулы будет d_1, а если $W = W_2$, то диаметр молекулы будет d_2, и, соответственно, диаметр молекулы будет зависеть от первоначальной относительной скорости молекул. Но ветвь потенциальной энергии, соответствующая силам отталкивания, очень крутая и поэтому рассматриваемые диаметры молекулы мало отличаются друг от друга – $d_1 \approx d_2$. В нашей модели мы характеризуем молекулу в процессе столкновения постоянным диаметром, не зависящим от скорости молекулы.

Рассмотрим число столкновений, которые испытывает одна молекула в единицу времени, в условиях, когда газ подчиняется законам идеального газа. Итак, рассматриваем модель идеального газа – модель упругих шаров диаметра d. Полагаем, что молекула движется со средней скоростью $\langle v \rangle$. Проведем вокруг молекулы сферу ограждения, радиусом равным диаметру молекулы. При своем движении молекула – сфера вырежет в пространстве цилиндрический объем и столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри этого объема, т.к. его основанием является окружность диаметром $2d$, т.е. в два раза больше диаметра самой молекулы. При столкновении направление движения молекулы меняется скачком, т.е. имеем дело с ломаным цилиндром (см. рис.20).

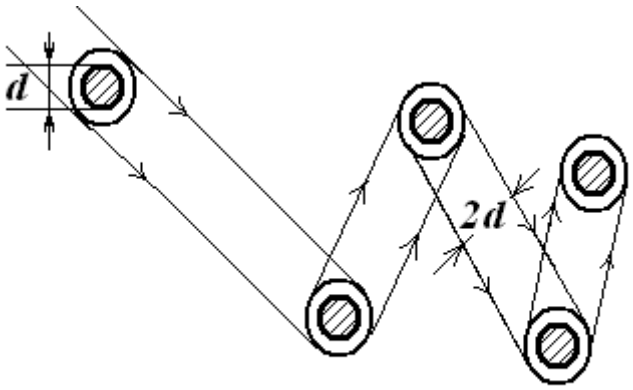


Рис.20

В нашем случае можно полагать, что расстояние между столкновениями >> диаметра молекулы, и тогда объем ломанного цилиндра определяется величиной: $\pi d^2 <v>$. Если считать все остальные молекулы неподвижными , то их число Z в ломанном цилиндре будет:

$$Z = \pi d^2 < V > n$$

где *n*-концентрация молекул, а <V> средняя скорость молекул. При выводе мы полагали, что движется только рассматриваемая молекула, а все остальные неподвижны. Если учесть движение и других частиц, то в формуле должна стоять средняя относительная скорость молекул- $<V_{отн}>$. При максвелловском распределении молекул по скоростям получим:

$$\vec{V}_{отн} = \vec{V}_2 - \vec{V}_1 \quad \vec{V}^2_{отн} = \left(\vec{V}_2 - \vec{V}_1\right)^2 = V_2^2 + V_1^2 - 2\vec{V}_1\vec{V}_2$$

Проведем усреднение полученного выражения по всем скоростям.

$$< V^2_{отн} >=< V_2^2 > + < V_1^2 > +2 < \vec{V}_1\vec{V}_2 >$$

Учтем, что скорости первой и второй молекул независимы, т. е. усреднять их можно по отдельности:

$$< \vec{V}_1\vec{V}_2 >=< \vec{V}_1 >< \vec{V}_2 >$$

Для максвелловского газа

$$< \vec{V}_1 >=< \vec{V}_2 >= 0 \Rightarrow < V^2_{отн} >= 2 < V^2 >$$

Получили, что средний квадрат относительной скорости определяется средним квадратом Максвелловского распределения. Такое же соотношение будет справедливо и для средних скоростей молекул:

$$< V_{отн} >= \sqrt{2} < V >$$

Итак, для числа столкновений молекулы получим:

$$Z = \pi d^2 \sqrt{2} < V > n$$

Величина πd^2 или $\pi d^2 2^{1/2}$ называется *эффективным сечением столкновения* и обозначается –σ. При комнатной температуре и обычном

атмосферном давлении $Z \approx 10^9$.Большое число столкновений между молекулами приводит к медленному перемещению молекул газа в пространстве при сравнительно больших скоростях движения. Путь молекулы представляет ломаную линию, т.е. молекула движется подобно броуновской частице и за секунды уходит от своего первоначального положения на единицы миллиметра.

Среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя соударениями, называется *средней длинной свободного пробега* λ и определяется выражением:

$$\overline{\lambda} = \frac{<V>}{Z} = \frac{1}{\pi d^2 n\sqrt{2}} = \frac{1}{\sigma n} \qquad (41)$$

Полагая, что молекулы взаимодействуют друг с другом только на расстоянии их диаметра, а остальное время двигаются свободно, получим:

$$\frac{\lambda}{d} \cong 1000$$

Т.е. можно считать, что молекулы в газе движутся свободно.

Итак, площадь сферы ограждения молекулы по большому кругу называется *газокинетическим эффективным сечением молекулы* при рассеянии на других молекулах. Если диаметр молекулы несколько ангстрем, то $\sigma \approx 10^{-15}$- 10^{-14} см^2.

Во всех случаях рассматривая результаты столкновения (рассеяние, ионизация, поглощение и т.д.) мы изучаем среднее число столкновений, приводящих к желаемому результату, и для наглядности представляем, что молекула окружена непроницаемой сферой ограждения. В различных процессах эта сфера ограждения для одной молекулы имеет различные численные значения.

Эффективному сечению легко (естественно) придать не геометрический смысл. Рассмотрим слой разреженного газа толщиной *dx* и площадью поперечного сечения единица: *ΔS=1*. Внутри слоя находятся молекулы с эффективным поперечным сечением σ и концентрацией *n*. Пусть, для простоты, молекулы слоя покоятся, а к слою приближается молекула, которая при прохождении через слой может испытать столкновение. Движется она к слою случайным образом, т.е. не нацелена ни на одну из молекул слоя. Итак, столкновение ее с той или иной молекулой слоя дело случая. Общая площадь эффективных сечений всех молекул в слое ΔA равняется:

$$\Delta A = \sigma n dx \Delta S \,.$$

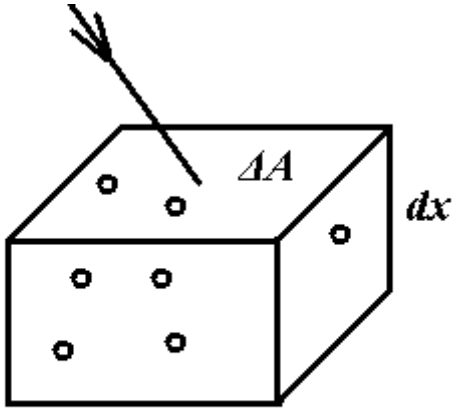


Рис.21

Газ настолько разрежен, что проекции эффективных сечений молекул на направление движения изучаемой молекулы не перекрывают друг друга (см. рис.21), т.е. сумма поперечных сечений молекул слоя перекрывает часть площадки ΔS; эта часть есть $dS=\sigma n dx$. Тогда для случайного события столкновения в слое dx вероятность будет равна:

$$\frac{dS}{\Delta S} = dS = \sigma n dx = dp$$

Из формулы следует, что σ связано с вероятностью столкновения. Если σ велико, то это означает, что велика вероятность данного события, а не то, что молекула обладает большим размером. Отсюда понятно, σ для одних и тех же молекул при разных процессах столкновения (рассеяние, ионизация, возбуждение и т.д.) различна.

Итак, при движении в газе молекула испытывает столкновения, в результате чего меняется, например, направление ее движения или происходит ионизация, или захват одной частицы другой и т. д. – т.е. существует много конкретных результатов процесса столкновения. Если рассматривать конкретную молекулу, то процесс столкновения может быть предсказан только вероятностно. Вероятность столкновения с конкретным результатом может быть определена с помощью поперечного сечения. Для каждого конкретного процесса поперечное сечение имеет свое значение, т.е. у одной молекулы (частицы) могут быть различные поперечные сечения в различных процессах взаимодействия.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО ДЛИНАМ СВОБОДНОГО ПРОБЕГА В ПУЧКЕ.

Пусть в газе распространяется параллельный пучок молекул. Это может быть внешний пучок, или пучок молекул того же газа. Можно представить себе, что в какой то момент времени мы отметили в самом газе

молекулы с определенным значением вектора скорости (с учетом допуска). Обозначим за N концентрацию молекул в пучке, а v – скорость этих молекул. Величину $Nv = I$ назовем интенсивностью пучка.

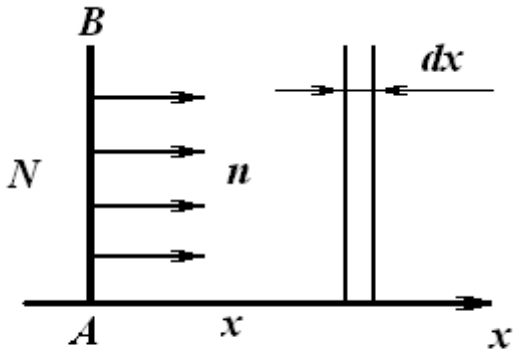


Рис.22

Пусть при пересечении площадки AB (см. рис.22) $I = I_0$. Ось x есть направление движения пучка. В процессе движения молекулы пучка рассеиваются на молекулах газа, концентрация которых n. Обозначим за dp вероятность столкновения молекулы пучка с молекулами газа в слое единичного сечения и толщиной dx. Через этот слой за время $\Delta t = 1$ пролетит Nv молекул пучка, и, следовательно, произойдет столкновений:

$$Nvdp \text{ учтем } \quad \mathrm{dp} = \sigma \mathrm{ndx} \Rightarrow \mathrm{Nvdp} = \mathrm{Nv}\sigma\mathrm{ndx}$$

Эта величина определяет, сколько молекул будет выброшено из пучка.

$$d(Nv) = -Nv\sigma ndx \Rightarrow \frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{I}} = -\sigma ndx \Rightarrow$$

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 \exp(-\sigma nx)$$

Учтем, что $\sigma n = 1/\lambda$ и получим:

$$I = I_0 \exp - \frac{x}{\lambda} \Rightarrow \mathrm{N} = \mathrm{N}_0 \exp - \frac{x}{\lambda} \qquad (42)$$

Итак, интенсивность пучка, или концентрация молекул в пучке, убывает по экспоненциальному закону.

Из приведенных формул для эффективного сечения получим:

$$\sigma = -\frac{dI}{Indx}$$

т.е. эффективное сечение определяется ослаблением пучка на единичном пути в расчете на одну рассеивающую молекулу.

В формуле (42) N определяет концентрацию частиц в пучке, прошедших без столкновения расстояние x и, следовательно, число частиц претерпевших столкновение в слое x, $x+dx$,будет:

$$/\,dN\,/ = \frac{1}{\lambda} N_0 \exp - \left(\frac{x}{\lambda}\right) dx \Rightarrow$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N_0} \int x dN = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty x \exp(\frac{-x}{\lambda}) dx = \lambda$$

Средний путь, проходимый молекулами пучка без столкновения равен средней длине свободного пробега. На основании полученного результата, был предложен прямой способ измерения длины свободного пробега Борном и Борманом (см. курс общей физики т.1 С.Э. Фриш и А.В. Тиморева).

Результаты очень многих экспериментов по рассеянию частиц рассматриваются с помощью полученных формул.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Первое начало термодинамики выражает принцип сохранения энергии для тех макроскопических явлений, для которых одним из параметров, определяющих состояние системы, является температура. Его открытие относится к 40-ым годам XIX столетия, когда трудами Майера, Джоуля, Ломоносова, Гельмгольца развивалось учение о *теплоте* и была осознана природа *теплоты*. Закон сохранения энергии в макроскопической механике учитывает не все виды движения и не все силовые взаимодействия. Он говорит о сохранении механической энергии системы лишь в отсутствии диссипативных сил. Введение диссипативных сил решает вопрос для механики, но не для физики, так как установлено, что потеря механической энергии, вследствие присутствия диссипативных сил, не проходит бесследно, а всегда сопровождается другими физическими явлениями, именно тепловыми. Первое начало термодинамики устанавливает связь между всеми видами движения в системе, включая внутреннее хаотическое движение частиц системы и взаимодействие между ними. Для уточнения этой идеи необходимо ввести понятие внутренней энергии системы.

Введем понятие внутренней энергии. Под внутренней энергией какого-либо тела понимается энергия этого тела за вычетом кинетической энергии его как целого и потенциальной энергии его во внешнем поле сил. Следовательно, в понятие внутренней энергии включаются кинетическая энергия хаотического движения молекул, потенциальная энергия взаимодействия между молекулами и внутримолекулярная энергия.

Внутренняя энергия системы тел равна сумме внутренних энергий каждого из тел в отдельности, таким образом, внутренняя энергия является аддитивной величиной. Рассматривая модель идеального газа, вспомним, что внутренняя энергия этой системы составляла:

$$U = \frac{3}{2}kT$$

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Это означает, что всякий раз, когда система оказывается в данном состоянии, ее внутренняя энергия принимает присущее этому состоянию значение, независимо от предыстории системы. Следовательно, изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое будет всегда равно разности значений внутренней энергии в этих состояниях, независимо от пути, по которому совершался переход, то есть независимо от процесса или совокупности процессов, приведших к переходу системы из одного состояния в другое.

Из вышеприведенной формулы видно, что внутренняя энергия идеального газа определяется только температурой. Изменение температуры ведет и к изменению внутренней энергии.

Внутренняя энергия системы может изменяться за счет двух процессов: совершения над телом работы ***A'*** и сообщением ему количества тепла ***Q***. Совершение работы сопровождается перемещением внешних тел, воздействующих на систему. Так, при вдвигании поршня, закрывающего сосуд с газом, поршень, перемещаясь, совершает над газом работу ***A'***. По третьему закону Ньютона газ при этом совершает над поршнем работу ***A= -A'***.

Сообщение газу тепла не связано с перемещением внешних тел и, следовательно, не связано с совершением над газом макроскопической работы. Из эксперимента известно, что при соприкосновении двух тел разной температуры их тепловое состояние выравнивается. Однако, изменение температуры может наблюдаться и в отсутствии теплового контакта, а когда тела разделены средой, или вакуумом. В первом случае мы говорим о *теплопроводности* системы, во втором – об *излучении*. В первом случае изменение внутренней энергии обусловлено тем, что отдельные молекулы более нагретого тела совершают работу над отдельными молекулами менее нагретого тела. Действительно, при тепловом контакте молекулы, двигаясь хаотически, сталкиваются и обмениваются своей кинетической энергией. При этом энергию теряют частицы более нагретого тела и приобретают частицы менее нагретого. Совокупность микроскопических процессов, приводящих к передаче энергии от тела к телу, носит название *теплопередачи*. Исторически принято говорить, что к телу «подводят» или «отводят» некоторое количество теплоты. Таким образом, количество теплоты представляет собой энергию, которая передается от одного тела другому при их контакте или путем излучения в специфической форме, в форме молекулярно-хаотического движения. Это работа, которую совершают беспорядочно движущиеся частицы.

Из сказанного ясно, что тепло ***Q*** можно измерять в тех же единицах, что и энергию и работу. В системе СИ это *джоуль.* Однако при рассмотрении процессов теплопередачи тепло принято измерять в *калориях*. Соответствующая область науки так и называется, *калориметрия*. 1 калория равна количеству тепла, необходимого для нагревания 1г воды от 19,5 до 20,5 *град С*. Опытным путем установлено, что 1калория эквивалентна 4,18 джоулям. Эту величину называют механическим эквивалентом теплоты. 1джоуль =0,24 кал.

Связь между механическими и тепловыми явлениями была очевидна и до установления этих результатов, но что именно та величина, которую назвали «количеством тепла» (сообщаемого или отнимаемого) окажется пропорциональной, (а при надлежащем выборе единиц просто равной) именно той механической величине, которую мы назвали работой или изменением энергии – этого, конечно нельзя было предвидеть. Но после того, как этот факт установлен, возможно объединить эти разные виды энергии в единый закон. Итак, количество энергию, переданное одним телом другому, определяется работой ***A***, количество энергии, переданное посредством

теплопередачи, определяется количеством тепла ***Q***. Следовательно, приращение внутренней энергии системы будет:

$$Q = U_2 - U_1 + A \qquad (43)$$

Уравнение (43) выражает закон сохранения энергии и представляет собой содержание *первого закона (начала) термодинамики*.

Количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами.

Приращение может быть и со знаком минус, то есть система совершает работу, как за счет полученного тепла, так и за счет своей внутренней энергии, в результате чего ее собственная энергия убывает.

РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

Мы с вами вводили понятие параметров системы. Вспомним, что параметры системы характеризуют ее состояние. Если эти параметры имеют определенные и постоянные значения для любой части системы при неизменных внешних условиях, то ее состояние называют *равновесным.* Опыт показывает, что такие состояния существуют, и что при заданных постоянных внешних условиях всякая система стремится к такому равновесию. Кроме того, опыт показывает еще и то весьма важное обстоятельство, что такие равновесные состояния во многих случаях вполне определяются *конечным* числом независимых переменных. Количество параметров, необходимых для однозначного определения состояния системы, зависит от степени ее сложности. Поясним это на примерах. Возьмем сосуд и поместим его в среду с постоянной температурой, нальем в сосуд несколько порций жидкости с различной температурой. В первый момент различные части образовавшейся смеси будут иметь разные температуры, плотности и т. д. Для описания такого состояния нам нужно указать температуры, плотности и пр. каждого элемента объема жидкости, то есть необходимо бесконечное число значений для определения состояния системы. Но через некоторое время все различия между частями системы сгладятся, в ней установится одна и та же температура (равная температуре окружающей среды), одинаковая плотность и т.д., то есть наступит равновесие. Тогда для описания такого равновесного состояния жидкости достаточно будет указать общую температуру жидкости и плотность, одинаковые во всех точках жидкости. Если наша система состоит из химически реагирующих тел и растворов, то по достижении равновесия все реакции прекратятся, в каждом растворе установятся определенные концентрации, и во всех точках будет одна и та же температура, и (если нет особых, препятствующих этому условий) одинаковое давление. Число независимых параметров, при помощи которых описывается подобное равновесное состояние, сильно сокращается, легко указать примеры, когда оно будет конечным и даже не очень большим. Энергия такого равновесного состояния есть функция этих независимых

переменных, числом необходимых и достаточных для однозначного определения состояния. Всякая другая величина, связанная с состоянием системы, является также функцией состояния.

Простейшей системой является некоторое определенное количество идеального газа. Параметрами, однозначно определяющими состояние этой системы, служат две из трех следующих величин: объем, давление и температура. Нам уже известно, что связь между этими величинами осуществляется через уравнение состояния Клапейрона – Менделеева. По этой причине каждая из этих величин является функцией состояния системы. В зависимости от конкретных условий каждая из них может быть выражена через две другие, выбираемые за независимые переменные и называемые параметрами. Как уже мы говорили, если эти параметры имеют определенные и постоянные значения для любой части системы при неизменных внешних условиях, то ее состояние называют *равновесным.* Будучи выведена из этого состояния каким-либо внешним воздействием, система становится *неравновесной,* и возвратиться в равновесное состояние может лишь через какое-то время. Поэтому любой процесс, происходящий в системе, всегда связан с рядом неравновесных состояний. Однако можно представить такое протекание процесса, что для каждого момента времени значения каждого из параметров одинаковы для всех частей системы, и изменения параметров со временем происходят настолько медленно, что в течение любым образом выбранного промежутка времени система может считаться равновесной. Такой бесконечно медленно протекающий процесс называется *равновесным* процессом или *квазистатическим*. Ни один реальный процесс не может быть равновесным, однако, чем медленнее он протекает, тем ближе он к равновесному.

Графически состояние системы можно изобразить точкой, отложив по осям координат значения параметров, характеризующих систему. Понятно, что только равновесное состояние системы может быть изображено точкой. Равновесный процесс, проходит через последовательность равновесных состояний рассматриваемой системы, и также может быть изображен графически в виде некоторой кривой.

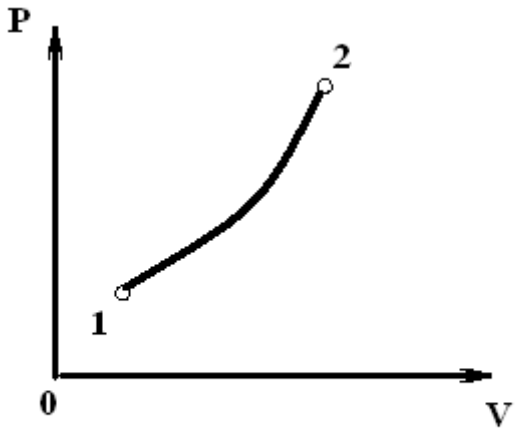


Рис.23

Так, на рис.23 показан процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 на диаграмме ***p, V***. Направление протекания процесса показывают стрелкой.

Равновесный процесс может быть проведен в обратном направлении через ту же совокупность равновесных состояний, то есть по той же кривой 1→2(см. рис.23), но в обратном направлении 2→1. По этой причине равновесные процессы называют *обратимыми*. Всякий равновесный процесс обратим, так как он состоит из непрерывного ряда равновесных состояний, которые могут следовать друг за другом как в одном, так и в обратном направлении. Неравновесный процесс всегда необратим, откуда следует, что реальные процессы, строго говоря, всегда необратимы, они могут лишь приближаться к обратимым процессам, протекая бесконечно медленно.

Важно помнить, что только для квазистатических процессов, которые идут в пределе бесконечно медленно, можно пользоваться для характеристики состояния системы теми же переменными, которые характеризуют равновесное состояние и говорить о значениях таких параметров, как температура, давление, плотность и т.п.

При вычислении совершенной системой работы в ходе таких процессов или полученного системой тепла обычно приходится разбивать рассматриваемый процесс на ряд элементарных процессов, каждый из которых соответствует весьма малому (в пределе бесконечно малому), изменению параметров системы. Для такого процесса *первое начало термодинамики* будет иметь следующий вид:

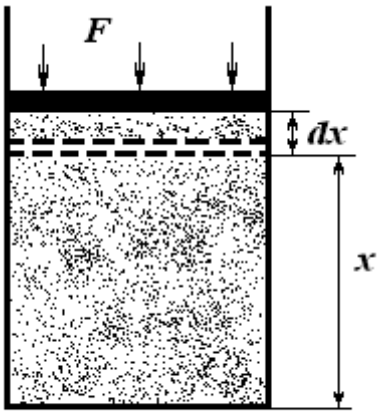
$$d'Q = dU + d'A \qquad (44)$$

Элементарное количество подведенного к системе тепла $d'Q$ идет на увеличение внутренней энергии системы dU и на совершение системой работы $d'A$. Можно сказать и иначе:

$$d'A = d'Q - dU \qquad (45)$$

Работа, совершаемая системой, определяется разностью между количеством теплоты, подведенной к системе, и изменением ее внутренней энергии. Считаем, что если система *получила* некоторое количество тепла, оно положительно ($d'Q>0$), если отдано – отрицательно ($d'Q<0$).

Рассмотрим в качестве примера систему – идеальный газ в закрытом



цилиндре с поршнем. *Рис.24*

Под действием внешней силы поршень опустился на некоторую элементарную высоту *dx* (см.рис.24). Тогда работа внешней силы будет *d′A=Fdx*. Если *S* – площадь поверхности поршня, то *F = pS*, где *p* давление газа на поршень. Напомним, что мы имеем дело с квазистатическим процессом и давление является функцией состояния системы, только в этом случае элементарная работа по сжатию газа будет *d′A=pSdx =pdV*. Поскольку объем газа уменьшился на величину *dV (dV<0)*, элементарная работа самой системы будет отрицательной; если *dV>0* работа системы положительна, при расширении газ совершает положительную работу. Полная работа конечного расширения определится интегралом $A = \int_1^2 pdV$.

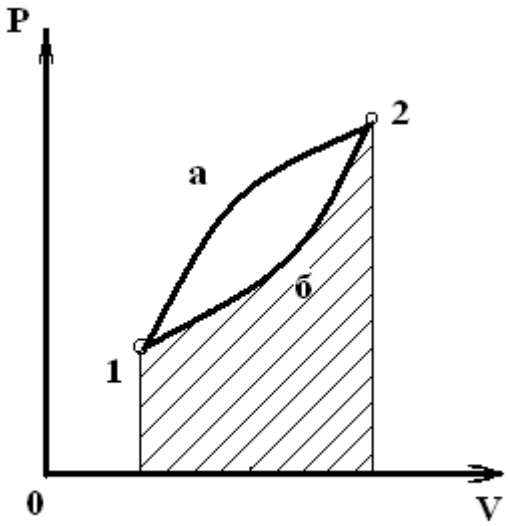


Рис.25

На диаграмме ***p,V*** эта работа выразится заштрихованной площадью под кривой *а* (см. рис.25).Если из состояния *1* в состояние *2* система переходит другим путем (кривая *б)*, то площадь под кривой будет другой, иной будет и работа газа. Работа зависит от пути перехода из *1*в *2*, она есть функция пути перехода. Она зависит не от начального и конечного состояния системы, а от процесса, которым система переходит из одного состояния в другое, то есть от того, как мы организуем теплоотвод и теплоприток. Интегрирование по всему процессу приводит к следующей формулировке первого начала:

$$\int_1^2 dQ = U_2 - U_1 + \int_1^2 pdV \qquad (46)$$

Также как и работа ($\int_1^2 pdV$), тепло, затраченное или полученное в ходе процесса ($\int_1^2 dQ$), зависит от способа перехода системы из состояния 1 в

состояние 2. Разность значений внутренней энергии $U_2 - U_1$ не зависит от процесса перехода, поскольку внутренняя энергия является функцией состояния системы. В частном случае, когда $U_2 = U_1$, система вернулась в исходное состояние, совершив *круговой (циклический)* процесс. Напишем для кругового процесса, то есть для замкнутого контура на диаграмме ***p,V*** (см.рис.26), уравнение первого начала:

$$\oint dQ = \oint dA \qquad (47)$$

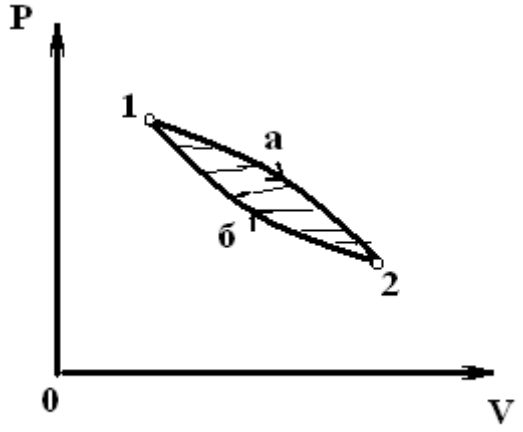


Рис.26

Для замкнутого процесса полная совершенная работа равна полному сообщенному количеству тепла. На рис.26 стрелка показывает направление процесса. На верхней части кривой система совершает положительную работу (*dV>0)*. На нижней части кривой система производит отрицательную работу (над системой совершается работа, *dV<0)*. Но работа на нижней части кривой по абсолютной величине меньше. Поэтому за весь цикл система совершает положительную работу и на диаграмме ***p,V*** работа, совершенная системой в ходе кругового процесса $A = \oint pdV$, представляет собой заштрихованную площадь между этими кривыми. Количество подведенного к телу тепла тоже положительно (тело получило тепло, которое «пошло» на совершение работы). Полученное количество тепла равно совершенной за цикл работе. Итак, работа кругового процесса вообще не равна нулю. Произвольная зависимость ***p*** от ***V*** определяется тем, что в процессе перехода температура меняется, то есть увеличение объема и увеличение температуры приводят к тому, что на отдельных участках ***p*** возрастает с увеличением ***V***. На основании (6) мы заключаем, что и количество тепла, полученное телом в круговом процессе, не равно нулю, и что сообщенное тепло зависит от способа перехода., то есть *dQ* и *dA* не суть полные дифференциалы. В частном случае, если во время всего процесса ***T***=*Const.*, то за цикл может быть совершена только нулевая работа. В газе существует только одна изотерма для заданной температуры, то есть цикла как такового не будет.

Выше мы вывели выражение для элементарной квазистатической работы *dA=pdV*, полагая, что наше вещество есть газ, который можно поместить в цилиндр с поршнем. Можно показать, что для любого тела,

подверженного всестороннему одинаковому давлению, действующему нормально к поверхности, для работы расширения получается точно такое же выражение. Разобьем первоначальную поверхность тела на элементы dS и построим над каждым из них нормально цилиндрик до пересечения с новой поверхностью. Во время расширения к каждому элементу dS приложена сила pdS, а перемещается он на расстояние dl по нормали к поверхности. Сумма всех элементарных работ будет:

$$dA = p\sum dldS$$

Написанная сумма есть ни что иное, как алгебраическая сумма объемов этих цилиндриков, то есть общее увеличение объема dV. То есть и в этом случае $dA=pdV$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.

Рассмотрим циклический процесс, в результате которого тело совершает работу за счет подводимого к нему тепла. Как уже говорилось выше, для таких процессов $\oint dQ = \oint dA$. Можно поставить вопрос, какое количество тепла необходимо подвести к телу, чтобы оно совершило определенную работу. Для характеристики этого свойства тела вводят величину *теплоемкости.* Исторически понятие теплоемкости системы было введено именно для круговых процессов, где количество совершенной работы определялось только количеством подведенного к системе тепла (отсюда и такое название-*теплоемкость*). Однако в дальнейшем, когда было сформулировано первое начало термодинамики, понятие теплоемкости наполнилось несколько новым содержанием. Стало понятно, что теплоемкость должна зависеть не только от свойств самого тела и от его массы, но также и от процесса, который осуществляется этим телом. Поэтому определим *удельную теплоемкость* ***c*** как количество тепла, необходимое для изменения температуры *1г* массы тела на один градус. Мы будем пользоваться в основном *молярной теплоемкостью* $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ (48), то есть количеством тепла, необходимого для повышения температуры *одного моля* вещества на один градус. В таблицах физических величин обычно указывают удельные теплоемкости веществ $\boldsymbol{c = C/\mu}$, где $\boldsymbol{\mu}$ - молярная масса. Весьма существенно, что теплоемкость зависит от процесса; без указания процесса формула (48) не имеет смысла.

Рассмотрим в качестве исследуемой системы идеальный газ. Вспомним, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от T. Тогда, учитывая (44), для теплоемкости получим:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} \qquad (49)$$

Особое значение имеют теплоемкости для двух процессов: при постоянном объеме $\boldsymbol{C_V}$ и при постоянном давлении $\boldsymbol{C_P}$. При постоянном объеме $dV=0$ и, согласно (49),

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (50)$$

Для идеального газа U есть функция только температуры, поэтому:

$$dU = C_v dT \qquad (51)$$

Тогда первое начало для идеального газа можно записать через теплоемкость в следующем виде:

$$\delta Q = C_v dT + pdV \qquad (52)$$

Видно, что внутренняя энергия идеального газа определяется только теплоемкостью. При нагревании газа при постоянном объеме все сообщаемое ему тепло идет на увеличение его внутренней энергии. Поскольку для идеального одноатомного газа $U = \frac{3}{2}RT$, то

$$C_v = \frac{3}{2}R \qquad (53)$$

Теперь рассмотрим, какой будет теплоемкость при изобарическом процессе ($P=Const.$), При таком процессе полученное системой тепло идет не только на увеличение внутренней энергии системы, но и на совершение системой работы над внешними телами ($dV\neq 0$). Понятно, что C_p должно быть больше C_v. Действительно, из уравнения состояния для изобарического процесса получаем:

$$pdV = RdT \qquad (54)$$

По определению $C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$, тогда, учитывая (52) и (54), получим:

$$C_p = \frac{C_v dT + pdV}{dT} = C_v + R \qquad (55)$$

то есть теплоемкость при постоянном давлении превосходит теплоемкость при постоянном объеме на величину R. Эти соотношения между теплоемкостями носят название соотношений Роберта-Майера. Они зависят от «сорта» идеального газа (одноатомный, двухатомный и т.п.) Часто

используют коэффициент γ, равный отношению этих теплоемкостей

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \qquad (56)$$

МАЙЕР, ЮЛИУС РОБЕРТ (Mayer, Julius Robert) (1814–1878), немецкий врач, естествоиспытатель.

Для одноатомного газа γ=1,6616. Теплоемкости C_p и C_v довольно просто измерить экспериментально. В таблице 1 приведены значения γ для ряда инертных газов, измеренные для средних температур.

Таблица 1.

Инертный газ	γ
гелий	1,659
неон	1,64
аргон	1,67
криптон	1,68
ксенон	1,66

Вы видите, что согласие с теоретическим значением γ=1,6616 очень хорошее. Отсюда можно заключить, что инертные газы очень хорошо могут быть описаны моделью идеального одноатомного газа. Можно дать численные значения для теплоемкостей C_p и C_v, учитывая, что *R=2кал/Кмоль*. Так, C_p *=5кал/Кмоль* и C_v*=3кал/Кмоль*.

СТЕПЕНИ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ.

Однако, чем сложнее молекула, тем больше расхождение в рассчитанных значениях с экспериментом. Так, из опытов следует, что для некоторых газов значения γ лежат в пределах 1,3-1,67. Для того, чтобы понять, как правильно определять теплоемкости систем, состоящих из более сложных молекул, вводится понятие *степеней свободы молекулы.* Под числом степеней свободы понимается число независимых координат, которые необходимо ввести для определения положения тела (в данном случае частицы) в пространстве.

С точки зрения классической физики молекулы и атомы в условиях не слишком больших давлений представляют собой механическую систему невзаимодействующих между собой объектов, которые находятся в постоянном беспорядочном движении. С этой точки зрения «идеальный» одноатомный газ представляет собой систему мельчайших шариков, средняя энергия которых $W_{кин} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$ (никакой другой энергией они не обладают), число независимых координат, задающих положение частицы в декартовом пространстве, три. Полная хаотичность движения позволяет написать:

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{m\overline{v_y^2}}{2} = \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{1}{2}kT \qquad (57)$$

Отсюда видно, что для одноатомного газа выполняются соотношения (53) и (55).

Если молекула двухатомная (с классической точки зрения - жесткая гантель), то, кроме трех поступательных степеней свободы, она имеет и две вращательных, связанные с углами поворота вокруг двух взаимно перпендикулярных осей 1-1 и 2-2, проходящих через центр масс ***Ц***, как показано на рис.27.

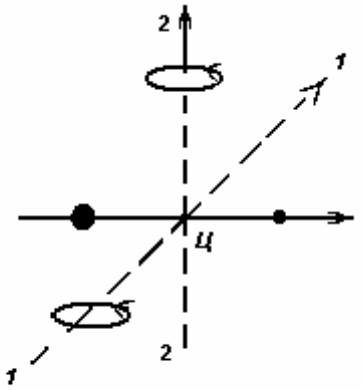


Рис.27

Вращение вокруг оси самой молекулы для материальных точек лишено смысла. Таким образом, жесткая двухатомная молекула имеет пять степеней свободы: три поступательных и две вращательных.

Тот факт, что средняя энергия поступательного движения молекулы равна $\frac{3}{2}kT$ означает, что на каждую степень свободы в среднем приходится энергия $kT/2$ (см. (57)). Больцман обобщил этот вывод в виде *гипотезы о равном распределении средней энергии по степеням свободы.* Иногда это положение называют *теоремой Больцмана.* Итак, следуя теореме Больцмана, если система находится в тепловом равновесии при температуре ***T***, то среднее значение внутренней энергии равномерно распределено между всеми степенями свободы молекулы, на каждую из которых приходится $1/2kT$.

Отметим некоторые важные моменты по определению числа степеней свободы системы. Если система (молекула) состоит из частиц, число которых равно N, то полное число степеней свободы такой системы равно $i=3N$. Если система представляет собой линейную молекулу, атомы которой жестко «закреплены» по отношению друг к другу, то полное число степеней свободы такой системы будет $i= i_{пост}+i_{вращ} =5$. Если линейную молекулу рассматривать не как жесткую гантель, а включить в рассмотрение упругие колебания вдоль ее оси, то возникнут еще и колебательные степени свободы, возможное число которых можно определить из следующего соотношения:

$$i=i_{пост}+i_{вращ}+i_{кол}=3N \qquad (58)$$

где N – число атомов в молекуле. Так, для двухатомной «упругой» молекулы $i_{кол}=3N- i_{пост}-i_{вращ} =3\cdot2-3-2=1$; для трехатомной - $i_{кол}=3\cdot3-3-2=4$ и т.д. На каждую колебательную степень свободы должны приходиться по две половинки kT- одна в виде кинетической, а другая в виде потенциальной энергии, значения которых, как известно из классической теории колебаний осциллятора, имеют одинаковые величины, равные $1/2kT$. Таким образом, на каждую колебательную степень свободы молекулы приходится средняя энергия $W_{кол}=kT$.

Если молекула нелинейная и неупругая, то необходимо рассматривать вращение ее вокруг всех трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через ее центр тяжести. Число степеней свободы такой молекулы будет $i=i_{пост}+i_{вращ}=3+3=6$. Если в рассмотрение включить возможность упругих связей вдоль соответствующих осей, то возможное число колебательных степеней свободы определится как $i_{кол}=3N-6$.

Все вышеизложенное позволяет определить с точностью до числа значения молярных теплоемкостей многих систем. В таблице 1 приводились результаты, основанные на экспериментальных данных, полученных для инертных газов. Мы убедились, что для средних температур эти значения хорошо совпадают с вычисленными на основе классической теории теплоемкости. Следует отметить, что хорошее совпадение классической теории с экспериментом наблюдается и для ряда других систем. Так, в области средних температур (~$300K$) число степеней свободы для таких

двухатомных газов, как азот, кислород и т.п., число степеней свободы равно пяти и, следовательно, $C_v=5/2R=20,9$*Дж/Кмоль*. Для целого ряда систем, состоящих их трехатомных молекул, число степеней свободы, как и полагается по классической теории, равно шести, что приводит к значению $C_v=6/2R=3R=25,1$*Дж/гмоль*. В твердых телах, где атомы могут совершать лишь колебательное движение вблизи узлов кристаллической решетки, число степеней свободы определяется числом колебательных степеней свободы вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, и, поскольку на каждую колебательную степень свободы приходится по две половинки kT, то для твердых тел $C_v=6/2R\approx6$*кал/Кмоль*. Это соотношение хорошо выполняется для указанного диапазона температур и носит название закона *Дюлонга* и *Пти.*

Однако совпадение расчетных значений C_v с опытными данными имеет место лишь в ограниченной области умеренных температур.

При увеличении температуры наблюдается совсем иной рост C_v, что никак не согласуется с гипотезой о равнораспределении энергии по степеням свободы. На рис.28 показана примерная зависимость C_v/R от температуры.

Из графика видно, что число степеней свободы оказывается зависящим от температуры. С увеличением температуры их число растет, а с уменьшением падает. Говорят, что с увеличением температуры степени свободы «развиваются», а с уменьшением – «вымораживаются».

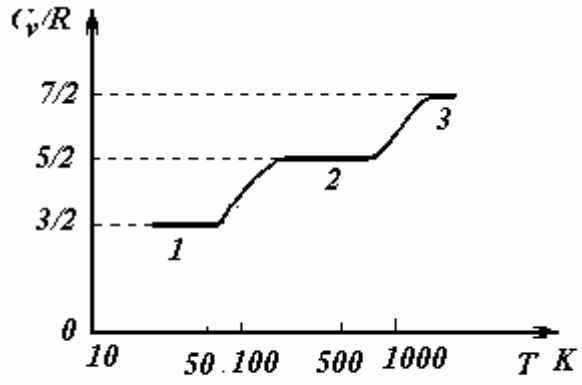


Рис.28

Таблица 2.

Температура (K)	C_v(кал/Кмоль)
300	≈5
140	≈4
40	≈3

В таблице 2 приведены значения C_v для водорода при различных температурах. Видно, что даже для такой, казалось бы, простой молекулы, как H_2, значения C_v уменьшаются с уменьшением температуры.

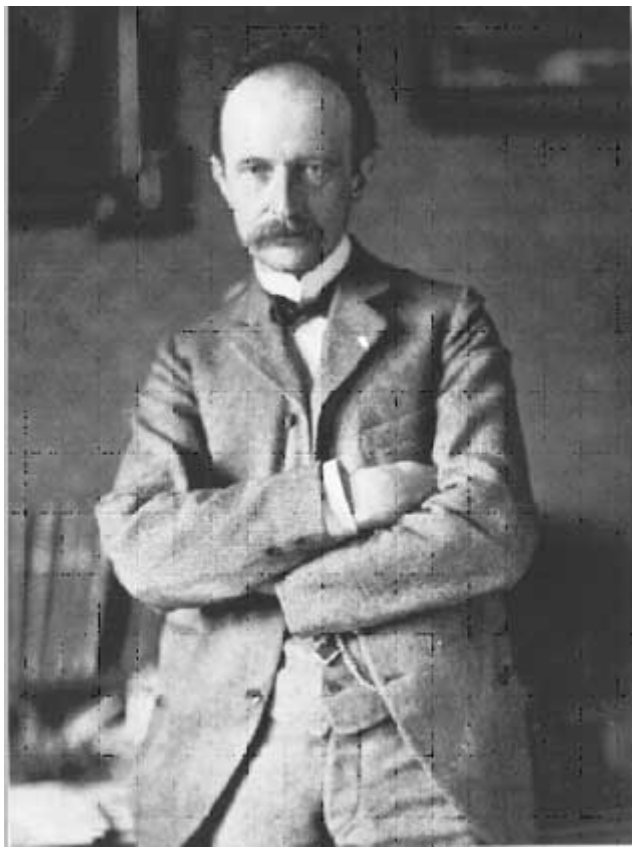
Твердые тела при умеренных температурах довольно хорошо подчиняются закону *Дюлонга* и *Пти*, однако при охлаждении значения C_v всех твердых тел падает до нуля.

Правильно объяснить все наблюдаемые на опытах закономерности поведения теплоемкостей возможно лишь с привлечением квантовых представлений о строении и поведении молекул. В рамках квантовой теории показывается, что вращательная и колебательная энергия молекулы квантованы, и, если молекула находится в том или ином возбужденном состоянии, то при переходе в другое возбужденное состояние, ее энергия меняется скачком. Энергия вращательных и колебательных уровней определяется, соответственно, следующими формулами:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1), \qquad E_\upsilon = \hbar\omega\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right), \qquad (59)$$

где r – вращательное квантовое число ($r=0,1,2,...$), v – колебательное ($v=0,1,2,...$), I – момент инерции молекулы относительно той или иной главной оси, ω – собственная частота колебаний, $\hbar$*-постоянная Планка.* Заметим, что расстояния между вращательными энергетическими уровнями много меньше расстояний между колебательными, поскольку колебательный квант энергии примерно на два порядка больше кванта вращательного. Поэтому между нулевым и первым возбужденным колебательными уровнями располагается несколько десятков уровней вращательных.

Из формул (59) следует, что минимальная вращательная энергия молекулы H_2 составляет величину порядка одной сотой *эВ*. И при такой низкой температуре как 40 К (участок 1 на рис.28) средняя энергия поступательного движения молекулы вдвое меньше минимальной вращательной энергии. То есть ее оказывается недостаточно, чтобы возбудить вращательные степени свободы. В этих условиях и говорят о «вымораживании» вращательных степеней свободы. В области температур (300-500) К, соответствующих участку 2, вращательные степени свободы полностью разморожены, и молекула H_2 ведет себя как жесткая двухатомная молекула с числом степеней свободы $i=3+2=5$. Заметим, что включаются две, а не три вращательные степени свободы. Это связано с тем, что для включения степени свободы, соответствующей вращению молекулы вокруг ее оси, проходящей через оба ядра, требуется значительно большая энергия из-за малости момента инерции молекулы относительно этой оси (см. формулу (59)). При температурах, превышающих 1000 К, энергии уже оказывается достаточно для постепенного возбуждения колебательной степени свободы (полностью – нет, поскольку раньше наступает диссоциация молекулы на два атома, участок 3). Объяснение зависимости $C_v(T)$, приведенной на рис.28, явилось серьезным успехом квантовой теории.



ПЛАНК, МАКС (Planck, Max) (1858–1947), немецкий физик-теоретик, основоположник квантовой теории.

Один из основоположников квантовой теории Макс Планк в молодости пришел к 70-летнему профессору Филиппу Жолли и сказал ему, что решил заниматься теоретической физикой.
- Молодой человек,- ответил маститый ученый,- зачем вы хотите испортить себе жизнь, ведь теоретическая физика уже в основном закончена… Стоит ли браться за такое бесперспективное дело?!

Использование квантовых представлений о характере излучения позволяет объяснить и плавный переход значений C_v от одной области температур к другой. Рассмотрим это на примере колебательной частоты перехода. Для этого запишем формулу Планка для колебательной частоты излучения:

$$\varepsilon_{кол} = \frac{h\nu_0}{\exp\frac{h\nu_0}{kT} - 1} \qquad (60)$$

Разделим левую и правую часть этого равенства на kT и введем новую переменную $x = \frac{kT}{h\nu_0}$. Тогда формула (60) перепишется в таком виде:

$$\frac{\varepsilon_{кол}}{kT} = \frac{\frac{1}{x}}{\exp\frac{1}{x} - 1} \qquad (61)$$

При $x \to 0$ (если $T \to 0$) $\frac{\varepsilon_{кол}}{kT}$ также стремится к нулю. Это и означает отсутствие колебаний. При $x \to \infty$ (если $T \to \infty$) $\frac{\varepsilon_{кол}}{kT}$ стремится к единице, то есть все

колебательные степени свободы включены, они становятся равноправными с поступательными $\varepsilon_{кол} = kT$. На рис. 29 изображен примерный график функции, соответствующей уравнению (61).

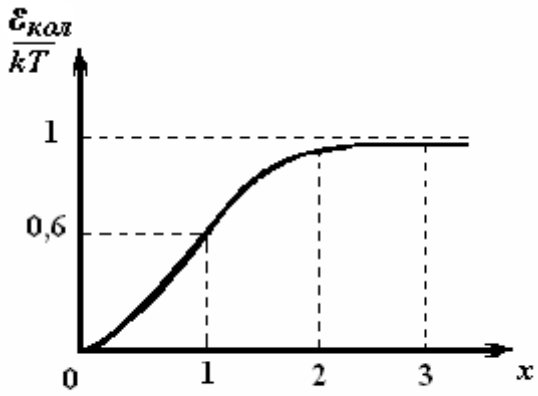


Рис.29

Из графика также видно, что при $x=1$ $h\nu_0=kT$ и $\frac{\varepsilon_{кол}}{kT} \approx 0{,}6$. Это условие можно считать началом вступления колебательных степеней свободы в действие. Соответствующая температура $T = \frac{h\nu_0}{k}$ носит название характеристической температуры.

Если рассматривать вращательные уровни энергии, то формула для частоты вращательных спектров выглядит значительно сложнее, чем формула (60) и ее анализ также более сложен. Однако и для этих спектров существуют характеристические температуры, показывающие, при каких условиях можно ожидать появления тех или иных вращательных степеней свободы. Эти температуры, как и следует ожидать, сильно меньше характеристических колебательных. В таблице 3 приведены соответствующие экспериментальные данные для некоторых двухатомных молекул.

Таблица 3.

Газ	Характеристическая температура $\theta_{кол}$ (K)	Характеристическая температура $\theta_{вр}$ (K)
H_2	6100	85,4
N_2	3340	2,86
O_2	2230	2,07

ПОЛИТРОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

Рассмотрим систему «идеальный газ» и рассмотрим, при каких условиях может происходить изменение объема системы.

Первое начало термодинамики говорит о том, что подводимое к системе тепло идет на увеличение температуры газа и на изменение его объема

$$\delta Q = dU + pdV$$

Изменение объема газа может происходить в различных условиях и от условий зависит совершаемая газом работа. Сжатие или расширение газа можно провести при постоянной температуре – *изотермически*. Для осуществления изотермического процесса необходимо поместить газ в термостат и обеспечить хороший тепловой контакт. При расширении газ будет поглощать некоторое количество теплоты и сохранит постоянной температуру. При изотермическом расширении газ совершает работу $\int_{V_1}^{V_2} pdV = \int \delta Q$, поскольку $dU=0$. Таким образом, подводимая на изотерме к газу теплота тратится только на совершение газом работы. То есть $\delta Q<0$ или $\delta Q > 0$ и $dT=0$ и теплоемкость изотермического процесса $C = \frac{\delta Q}{dT} \to \infty$.

Можно заставить газ сжиматься или расширяться без теплообмена с окружающей средой, то есть $\delta Q=0$. В этом случае говорят, что газ заключен в *адиабатную* оболочку. Первое начало будет записано в следующем виде:

$$pdV + dU = 0 \to -pdV = C_v dT$$

То есть работа, связанная с изменением объема газа, происходит за счет внутренней энергии газа и температура газа всегда изменяется. Если имеет место сжатие газа, $dV<0$, соответственно, $dT>0$ – газ нагревается. Если газ расширяется, $dV>0$, соответственно, $dT<0$, происходит охлаждение газа.

Газ может расширяться или сжиматься при постоянном давлении. Тогда подводимое тепло идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение системой работы. В этом случае из первого начала можно сразу получить соотношение Роберта-Майера (55):

$$\delta Q = pdV + dU \quad \to \quad C_P = C_V + R$$

Все перечисленные процессы (изопроцессы), а также некоторые другие, которые идут при неизменной теплоемкости, носят название *политропических процессов.* Получим уравнение *политропы* для одного моля идеального газа *($m=\mu$).* Вспомним определение теплоемкости $C = \frac{\delta Q}{dT}$. Тогда первое начало можно записать в следующем виде:

$CdT = C_V dT + pdV$, тогда $(C - C_V)dT = pdV$ (62)

Уравнение состояния для одного моля идеального газа $PV = RT$ продифференцируем и получим:

$$pdV + Vdp = RdT \qquad (63)$$

Комбинируя выражение (62) и (63), получаем:

$$(C - C_P)dT = -Vdp \qquad (64)$$

Разделив (64) на (62), получим:

$$\frac{C - C_P}{C - C_V} = -\frac{Vdp}{pdV}$$

Перепишем последнее выражение в следующем виде:

$$\frac{C - C_P}{C - C_V} \cdot \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

и проинтегрируем полученное дифференциальное уравнение. Поскольку мы рассматриваем процессы с постоянной теплоемкостью, множитель $\frac{C - C_P}{C - C_V}$ можно вынести за знак интеграла. Получим:

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \int \frac{dV}{V} = -\int \frac{dp}{p}$$

После интегрирования получим:

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \ln V = -\ln p + Const' \qquad (65)$$

Назовем показателем политропы $\frac{C - C_P}{C - C_V} = n$. Тогда уравнение (65) можно записать в следующем виде:

$$n \ln V + \ln p = Const'$$

Иначе:

$$\ln pV^n = Const' \quad \text{или} \quad pV^n = Const \qquad (66)$$

Это и есть уравнение политропы в координатах *pV*. Воспользовавшись уравнением состояния для одного моля идеального газа $p = \frac{RT}{V}$, из (66) получим уравнение политропы в координатах *T,V*.

$$\frac{RTV^n}{V} = Const \quad \text{и} \quad TV^{n-1} = Const' \qquad (67)$$

В зависимости от величины показателя политропы *n* получаем уравнения различных *политропических* процессов, примеры которых приводились в начале параграфа.

1. $C = C_V \qquad n = \pm\infty$

$pV^{\infty} = Const$, это означает *V=Const* - *изохорический* процесс.

2. $C = C_p \qquad n = 0$

$pV^0 = Const$, тогда *p=Const* - это *изобарический* процесс.

3. $C = \pm\infty \qquad n = 1$

$pV = Const$ - это уравнение изотермы.

4. $C = 0 \qquad n = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$

$$pV^{\gamma} = Const \qquad (68)$$

- это уравнение *адиабаты* в координатах *p,V*. Его называют *уравнением Пуассона.* Число γ называют *показателем адиабаты*. В таблице 1 приведены значения γ для разных газов.

Адиабата идет круче изотермы $pV = Const$; для этого достаточно сравнить производные *dp/dV* для обоих процессов. Для изотермического процесса $pdV + Vdp = 0$, откуда $\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\left(\frac{p}{V}\right)$

Для адиабатического процесса $p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dp = 0$, откуда $\left(\frac{dp}{dV}\right)_S = -\gamma\left(\frac{p}{V}\right)$

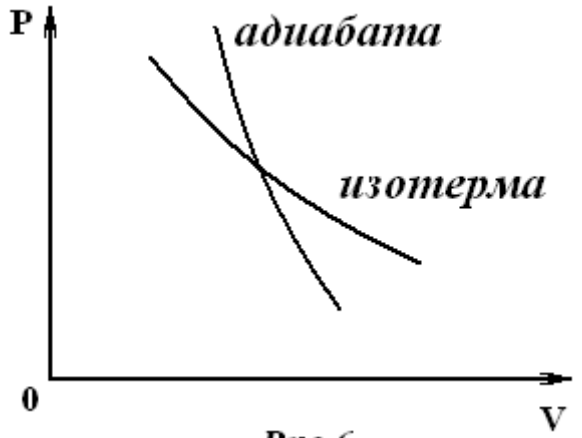


Рис.6.

Поскольку γ>1, то адиабаты, действительно, идут круче изотерм (см.рис.30).

Осуществить адиабатический процесс можно, либо заключив газ в адиабатную оболочку, приближением которой является сосуд Дьюара, либо совершить весьма быстрый процесс, при котором тело не успеет обменяться теплом с окружающей средой.

РАБОТА ГАЗА ПРИ ПОЛИТРОПИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.

В общем случае работу системы в результате любого политропического процесса можно вычислить по формуле

$$A = \int_1^2 pdV \ .$$

Сосчитаем работу, которую совершает газ в изотермическом процессе при расширении от объема V_1 до объема V_2. Воспользуемся уравнением состояния для $\frac{m}{\mu}$ молей идеального газа:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

Тогда получим:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (69)$$

Учитывая, что при изотермическом процессе $p_1V_1 = p_2V_2$, получаем еще одно выражение для работы:

$$A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad (70)$$

Работа газа может оказаться величиной положительной (газ расширяется), но может быть и отрицательной (газ сжимают, совершая над ним работу). Знак определяется характером изменения объема. Величина работы зависит и от того, при какой температуре она совершается – на какой изотерме происходит сжатие или расширение газа. Если изобразить изотерму в координатах p,V, то работа, совершаемая в ходе изотермического процесса, представляет собой площадь под соответствующей кривой (рис.31).

Определим работу, совершаемую одним молем идеального газа в ходе адиабатического процесса.

$$A = \int_1^2 pdV = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_1 - T_2) \qquad (71)$$

Учитывая $C_V = \frac{i}{2}R$ и $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{2}{i} = \frac{i+2}{i}$, получаем $i = \frac{2}{\gamma - 1}$ и

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \qquad (72)$$

Подставляя (72) в (71) получаем выражение для работы в адиабатическом процессе:

$$A = \frac{R}{\gamma - 1} T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \qquad (73)$$

Можно получить еще одно выражение для работы при адиабатическом процессе, используя уравнение адиабатического процесса в переменных *T* и *V*. Получим это уравнение.

Из уравнения состояния для одного моля идеального газа $p = \frac{RT}{V}$ и уравнения Пуассона $pV^\gamma = Const$ получим уравнение адиабаты в координатах *T,V*:

$$\frac{RTV^\gamma}{V} = Const \quad \text{и} \quad TV^{\gamma - 1} = Const' \qquad (74)$$

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \qquad (75)$$

Если речь идет о работе системы, состоящей из $\frac{m}{\mu}$ молей газа, полученные формулы приобретут следующий вид:

$$A = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2) \qquad (76)$$

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$A = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{m}{\mu} \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

Мы уже обсуждали вопрос о том, что адиабата, изображенная на плоскости в координатах p, V, идет круче изотермы. Поэтому при расширении газа из состояния, характеризуемого параметрами p_1 V_1, до некоторого другого объема V_2, работа при адиабатном процессе меньше, чем при изотермическом (рис.31). Это объясняется тем, что при адиабатном процессе происходит охлаждение газа, в то время как в изотермическом процессе температура поддерживается постоянной за счет притока теплоты из термостата.

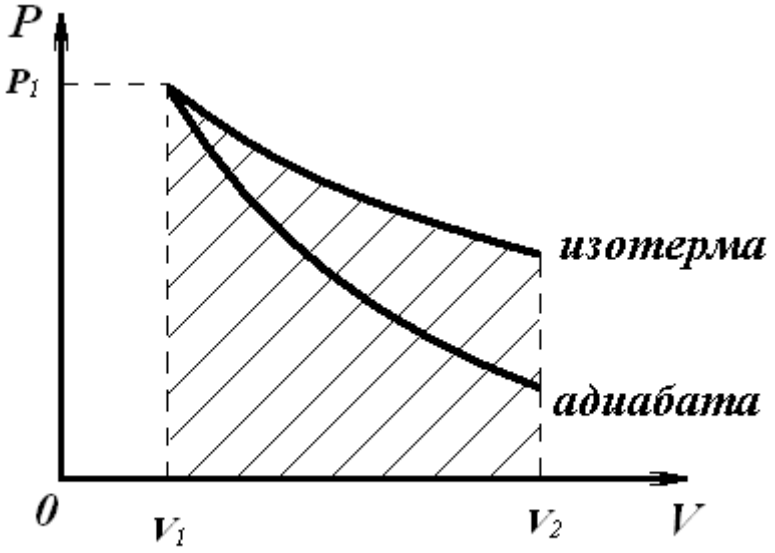


Рис.31

Поэтому в изотермическом процессе при расширении давление газа уменьшается только за счет уменьшения плотности газа, а при адиабатном – за счет уменьшения плотности и средней кинетической энергии, то есть температуры.

Мы вычислили работу системы в результате изотермического и адиабатического процессов по формуле $A = \int_1^2 pdV$. Но работу, совершенную в ходе любого политропического процесса, можно вычислить и иначе – с помощью первого начала, а именно:

$$A = Q - \Delta U = C\,\Delta T - C_V \Delta T = \left(C - C_V\right)\Delta T \qquad (77),$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$. В дифференциальном виде это соотношение будет выглядеть следующим образом:

$$C - C_V = \frac{pdV}{dT} \qquad (78)$$

Воспользуемся уравнением политропы в координатах T, V (68). Произведя дифференцирование этого уравнения, получим:

$$T(n-1)V^{n-2}dV + V^{n-1}dT = 0$$

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{V^{n-1}}{T(n-1)V^{n-2}} = -\frac{V}{T(n-1)}$$

Тогда (78) преобразуется к следующему виду:

$$C - C_V = \frac{pdV}{dT} = -\frac{pV}{T(n-1)} = -\frac{RT}{T(n-1)} = -\frac{R}{n-1} \qquad (79)$$

Подставляя (79) в (77) получим для работы на политропе следующее выражение:

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{n-1} = \frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]$$

Или

$$A = \frac{p_1 V_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]$$

Для $\nu = m/\mu$ молей идеального газа:

$$A = \nu\frac{R(T_1 - T_2)}{n-1} = \nu\frac{RT_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right] \qquad (80)$$

Или

$$A = \nu\frac{p_1 V_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]$$

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Первое начало термодинамики не определяет течения какого- либо процесса. Однако, если какой- либо процесс происходит, то он должен удовлетворять первому началу. Первое начало термодинамики является выражением закона сохранения энергии для процессов с участием теплоты. Работа связана с передачей энергии путем изменения макроскопических параметров, а передача тепла осуществляется передачей энергии на молекулярном уровне движения. Изменение макроскопических параметров является в процессе передачи тепла следствием изменения энергетических условий на молекулярном уровне

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОСЕССЫ.

Если система не находится в состоянии равновесия или выведена из него, то сам собой происходит переход в равновесное состояние без внешнего воздействия. Процесс перехода называется релаксацией, а время необходимое на установление состояния равновесия – время релаксации (это опытный факт). Если равновесие установилось, то, как показывает опыт, система сама по себе не может перейти к неравновесному состоянию, т.е. изменения, которые претерпевает система, переходя в состояние равновесия, не могут происходить в обратном направлении без внешнего воздействия.

К таким процессам относится выравнивание температуры внутри системы, распространение газа на весь предоставленный ему объем, процесс взаимной диффузии, расширение газа в пустоту и т.д. Процессы, протекающие в молекулярных системах сами по себе, являются необратимыми. Переход кинетической энергии макроскопического движения через трение в теплоту, т.е. во внутреннюю энергию системы, является необратимым процессом.

Обратимым процессом называется такое изменение состояния системы, которое, будучи проведено в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние, так что состояние тел вне системы остается без изменения. Такой процесс называется обратимым в широком смысле слова.

Если возвращение системы в исходное состояние возможно через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом направлении то такой процесс является обратимым в узком смысле слова. Итак, система переходит из А в В, а затем возвращается в исходное состояние А. Процесс называется обратимым, если возможно осуществить обратный переход из В в А через те же промежуточные состояния, так чтобы не осталось никаких изменений в окружающих телах и в самом теле. В противном случае процесс называется необратимым. Примеры обратимого процесса: колебание тяжелого механического маятника на длинном подвесе

(в пределе), падение упругого стального шарика на упругую горизонтальную площадку, движение молекулы идеального газа от одной стенки к другой. Идеальные механические процессы обратимы.

Подчеркнем еще раз, что присутствие трения делает любой процесс необратимым. Трущиеся поверхности нагреваются и теплота рассеивается в окружающих телах и без затраты работы не может вернуться к трущимся поверхностям. Итак, все процессы, сопровождающиеся теплопередачей от нагретого тела к менее нагретому, необратимы. Необратимым же является процесс расширения газа в пустоту - механической работы, расширяющийся газ не совершает- а чтобы снова собрать газ в первоначальный объем требуется совершить работу т.е. произвести изменения в окружающих телах.

Равновесным процессом называется процесс, состоящий из ряда следующих друг за другом состояний равновесия. Это бесконечно медленный процесс, ибо в любой момент времени должно существовать равновесие во всех частях системы. Равновесный процесс идеализация; такие процессы не происходят сами по себе – их протекание обеспечивается созданием соответствующих внешних условий – систему заставляют проходить ряд последовательных равновесных состояний. Так как два соседних состояния отличаются по параметрам на бесконечно малые величины то такой процесс можно изобразить на диаграмме. Равновесный процесс обратим, ибо он проходит через ряд состояний равновесия и следовательно может идти в противоположном направлении. Если система не изолирована, то при протекании в ней равновесного процесса параметры, взаимодействующих с системой тел должны отличаться от параметров системы на бесконечно малую величину. В пределе эта разность должна равняться нулю.

Процесс, протекающий с конечной скоростью, будет сопровождаться появлением градиентов плотности, температуры, давления, т.е. несколько параметров системы могут оказаться неопределенными, следовательно, это необратимый процесс.

В качестве примера рассмотрим процесс перехода идеального газа из одного равновесного состояния в другое: т.е. в конечном и начальном состоянии известна величина внутренней энергии системы. Состояния 1 (начальное) и 2(конечное) находятся на одной изотерме и источник тепла имеет определенную температуру. Рассмотрим работу, совершаемую системой и количество полученного тепла, в случае обратимого (бесконечно медленного) и необратимого (идущего с конечной скоростью) процессов перехода из состояния 1 в состояние 2.

1)Расширение газа – $\Delta V>0$, газ расширяется, совершает положительную работу и поглощает тепло:

а) обратимый (равновесный) процесс:

$$A_p = \int_{v_1}^{v_2} p_в dv = \int_{v_1}^{v_2} p_p dv$$

причем, $Pp = Pв = Pг$ т.е. внешнее давление равно равновесному давлению и в пределе давлению газа. Итак, $A_p = A_{об} > 0$, $\Delta Q_{об} > 0$.

б) необратимый (неравновесный) процесс, т.е. неопределенность некоторых параметров газа.

$$A_{ноб} = \int_{v_1}^{v_2} P_{вн} dv > 0$$

причем, $Pвн < Pг$ т.к. для протекания процесса расширения внешнее давление должно быть меньше давления газа и, следовательно,

$$Aноб < AP. = Aоб$$

Работа, совершаемая в обратимом процессе, больше, чем в необратимом и по первому началу термодинамики :

$$\Delta Qоб > \Delta Qноб.$$

2) Сжатие газа $(\Delta V<0)$. Внешние силы совершают работу над газом, при этом работа, совершаемая газом ,отрицательна и газ выделяет тепло – $\Delta Q<0$.

а) обратимый процесс: внешнее давление равняется давлению газа и

$$A_{об} = \int_{v_1}^{v_2} p_г dv < 0 \quad \mathrm{p_{вн}} = p_г \qquad \Delta \mathrm{Q} < 0$$

б) необратимый процесс: чтобы процесс пошел, внешнее давление должно быть больше давления в системе $(p_{вн} > p_г)$ и

$$A_{ноб} = \int_{v_1}^{v_2} p_{вн} dv < 0 \qquad \Delta \mathrm{Q} < 0 \qquad \mathrm{A_{ноб}} < A_{об}$$

В необратимом процессе газ совершает работу меньшую, чем в обратимом, и следовательно, $\Delta Q_{ноб} < \Delta Q_{об}$..

Принимая во внимание, что ΔA и ΔQ в процессе сжатия отрицательны, получим:

$$| A_{об} | < | A_{ноб} | \quad | \Delta \mathrm{Q_{об}} | < | \Delta Q_{ноб} |$$

Окончательно сформулируем следующее:
внешние силы в необратимом процессе совершают большую работу, чем в обратимом; и количество тепла, полученное внешними телами в необратимом процессе больше, чем в обратимом.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОТЫ В РАБОТУ. ПРИНЦИП ТОМСОНА.

Основной вопрос, рассматриваемый вторым началом термодинамики, это преобразование теплоты (внутренней энергии) в работу. Для того чтобы теплота (внутренняя энергия) была превращена в работу, необходимо отнять у какого - либо тела часть его тепловой энергии. Но простое явление теплопроводности не приводит к совершению работы, ибо в этом процессе нет никакого перемещения тел. Для совершения работы необратимый процесс теплопроводности вреден. Рассмотрение вопросов превращения теплоты в работу привели к установлению второго начала термодинамики, которое является обобщением опытных данных.

Круговой процесс является обратимым, если все его части обратимы, если же какая – либо часть кругового процесса необратима, то весь процесс необратим. Рассмотрим круговой процесс (см. рис.32) перехода системы из состояния 1 в состояние 2 по пути “а” и возвращения из 2 в 1 по пути “ б “, причем возвращение сопровождается процессом сжатия системы.

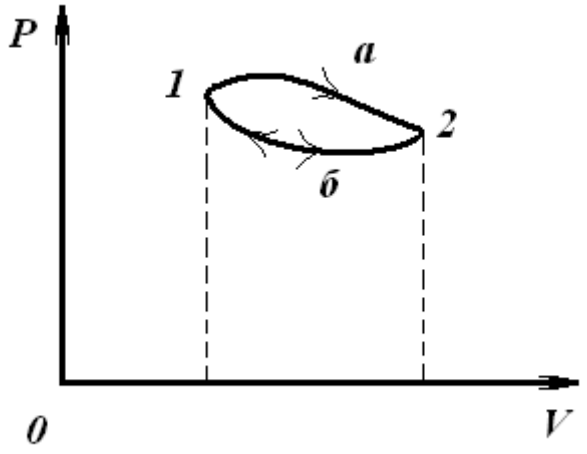


Рис.32

Суммарная работа за цикл с учетом знаков равна сумме работ на прямом и обратном ходе; переход по пути “ а “ связан с процессом расширения системы, и рабочее тело производит при этом положительную работу; на пути “ б “ над рабочим телом совершается работа и, следовательно, работа самого рабочего тела отрицательна. Отметим, что суммарная работа за цикл (ΣA) определяется площадью, ограниченной циклом. При обратном ходе прямого цикла работа, совершаемая над рабочим

телом, происходит при меньших величинах давления, чем в прямом ходе и, следовательно, отрицательная работа по абсолютной величине меньше положительной работы и это означает, что за весь цикл совершена положительная работа и количество полученного тепла так же положительно.

Из сказанного имеем, что изолированная система в целом не может совершить круговой процесс, т.к. для этого требуется участие внешних сил и внешних источников тепла. Круговой процесс может происходить в части изолированной системы, и тогда другие части системы будут являться источниками тепла и внешних сил.

Второе начало термодинамики показывает направление течения процессов в природе: теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому, а обратный переход происходит всегда, если нет адиабатической оболочки. Другая эквивалентная формулировка гласит: *невозможен такой периодический процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты, отнятой от какого либо тела, целиком в работу.* Для кругового процесса это означает, что невозможно, чтобы все количество тепла, полученное рабочим телом при расширении, полностью перешло в работу, т.е. процесс сжатия газа до исходного состояния должен сопровождаться выделением тепла – часть теплоты , полученная рабочим телом не превращается в работу, а передается другому телу, называемому теплоприемником (холодильником). Второе начало приводит к определению η (к.п.д.) тепловой машины. Второе начало имеет ряд эквивалентных формулировок, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

ИДЕАЛЬНАЯ ТЕПЛОВАЯ МАШИНА. ЦИКЛ КАРНО.

Сади Карно предложил цикл идеальной тепловой машины, который является важнейшим термодинамическим циклом; он состоит из двух обратимых изотермических процессов и двух обратимых адиабатический процессов.

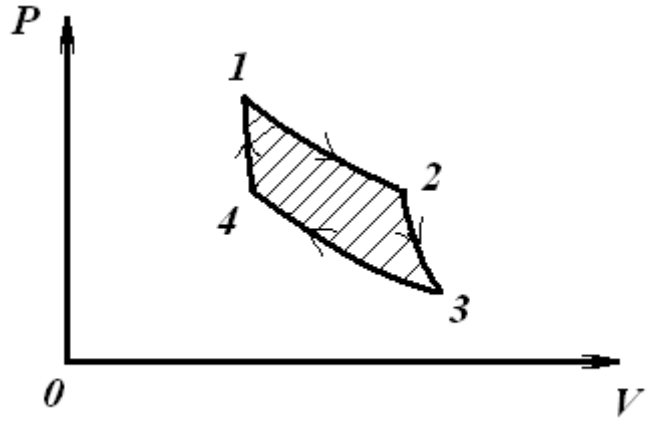


Рис.1

КАРНО, НИКОЛА ЛЕОНАР САДИ (Carnot, Nicolas-Léonard Sadi) (1796–1832), французский физик и инженер, один из основоположников термодинамики.

В машине отсутствуют всякие потери на теплопроводность, лучеиспускание, трение и т.д. С машиной связаны два резервуара теплоты: один имеющий температуру T_1- нагреватель, другой T_2 – холодильник. Резервуары тепла настолько велики, что отдача или получение некоторого количества тепла не меняет их температуры, т.е. теплоемкости резервуаров бесконечно большие. В качестве рабочего тела можно выбрать любое вещество – удобно идеальный газ.

Диаграмма цикла Карно (см. рис.33) выглядит так: в точке 1 рабочее тело приводят в тепловой контакт с нагревателем и оно совершает работу в изотермическом процессе ,расширяясь до состояния 2 . В точке 2 рабочее тело отсоединяют от нагревателя и заставляют его расширяться адиабатически с понижением температуры до состояния 3 .Точка 3 имеет температуру холодильника – T_2. Далее рабочее тело начинают возвращать в исходное состояние. В точке 3 рабочее тело приводят в тепловой контакт с холодильником и изотермически обратимо сжимают его до состояния 4, которое находится на одной изотерме с состоянием 1 .Последнее сжатие совершается адиабатно от состояния 4 до состояния 1 , при этом температура тела повышается до T_1. Определим коэффициент полезного действия тепловой машины как :

$$\frac{\Delta A}{\Delta Q} = \eta \qquad (81)$$

где ΔA работа за цикл и ΔQ есть количество полученного за цикл тепла. Учтем, что $\Delta A = Q_{пол.} - Q_{отд.} = Q_1 - |Q_2|$ или принимая во внимание, что Q_2 – отрицательно, запишем:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \qquad (82)$$

часто это выражение записывают как:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

полагая, что Q_2 берется по абсолютной величине. Сосчитаем к.п.д. по формуле (81). В цикле Карно работа совершается во всех четырех процессах. Сосчитаем эти работы.

$$A_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- работа идеального газа на изотерме расширения 1-2 – величина положительная. Работа на адиабате расширения так же положительная величина и равна:

$$A_2 = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2)$$

Процесс 3-4- изотермическое сжатие и соответственно:

$$A_3 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

-величина отрицательная; и, наконец, работа на адиабате сжатия равняется:

$$A_4 = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1)$$

Учтем, что работы на адиабатах равны по величине и противоположны по знаку и это означает, что работы в адиабатических процессах не сказываются на полной работе за цикл, и для к.п.д. получим выражение:

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_4}}$$

Уравнения для адиабат 2- 3 и 3- 4 запишем в виде:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad ; \quad \mathrm{T}_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Из сопоставления этих уравнений получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

и, следовательно,

$$\eta = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad (83)$$

К.п.д. цикла Карно меньше единицы, т.к. нельзя тепло, полученное от нагревателя превратить в работу целиком; часть его должна быть передана холодильнику, телу с более низкой, чем у нагревателя, температурой-T_2. К.п.д. цикла Карно определяется только температурой нагревателя и холодильника и следовательно температура холодильника не может быть равна нулю ($T_2 \neq 0$).

Если заданы две изотеры с температурами T_1 и T_2 то этим задан к.п.д. тепловой машины, работающей по циклу Карно. Величина же работы за цикл может быть самая разная в зависимости от положения адиабат $\eta_{12561} = \eta_{13461}$; $A_{12561} \neq A_{13461}$, т.е. работу в цикле можно сделать, как очень маленькой так и очень большой (см. рис. 34).

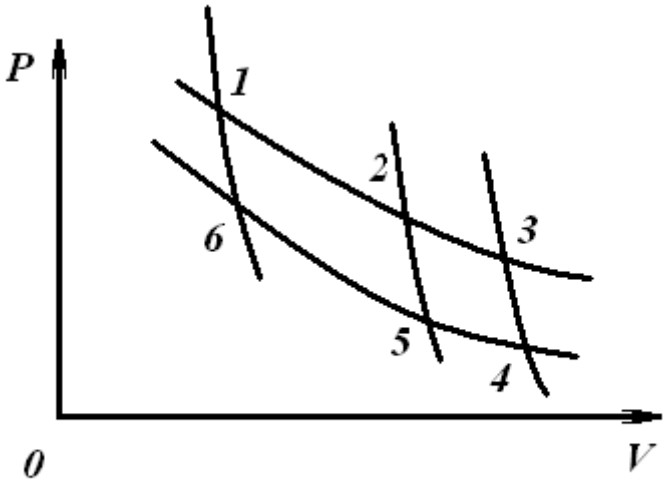


Рис.34

Если мы имеем дело с необратимым циклом Карно, но проходящим между теми же изотермами, что и обратимый цикл, то получим, что к.п.д. необратимого цикла меньше чем к.п.д. обратимого цикла, т.к.

$$\eta_н = 1 - \frac{|Q_{2н}|}{Q_{1н}}$$

причем, $Q_{1н}$ положительная величина но $< Q_{1об}$ а $|Q_{2н}| > |Q_{2об}|$ и, следовательно,

$$\frac{|Q_{2н}|}{Q_{1н}} > \frac{|Q_{2об}|}{Q_{1об}}$$

Окончательно, для необратимого цикла получим соотношение:

$$\frac{Q_{1н} + Q_{2н}}{Q_{1н}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (84)$$

Это соотношение может быть переписано в виде:

$$\frac{Q_{1н}}{T_1} + \frac{Q_{2н}}{T_2} < 0 \qquad (85)$$

В тоже время для обратимого цикла Карно соотношение между количеством тепла и температурой определяется как:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 1 \qquad (86)$$

Итак, для увеличения к.п.д. цикла, нужно чтобы в машине не происходили необратимые процессы, т.е. цикл как можно лучше соответствовал обратимому циклу; и возможно больше повысить температуру нагревателя и понизить температуру холодильника. Выбор рабочего тела определяется экономической и технической целесообразностью.

Относительно тепловой машины, работающей по циклу Карно, можно сказать, что это наилучшая из мыслимых тепловых машин, что никакая другая машина при таких же температурных условиях не может дать большего количества работы; и все же к.п.д. этой машины всегда меньше единицы и во многих случаях удивительно мал.

ХОЛОДИЛЬНАЯ МАШИНА.

Цикл можно проводить в любом направлении. Рассмотрим цикл Карно (обратимый), который будем проводить в обратном направлении (см. рис.35).

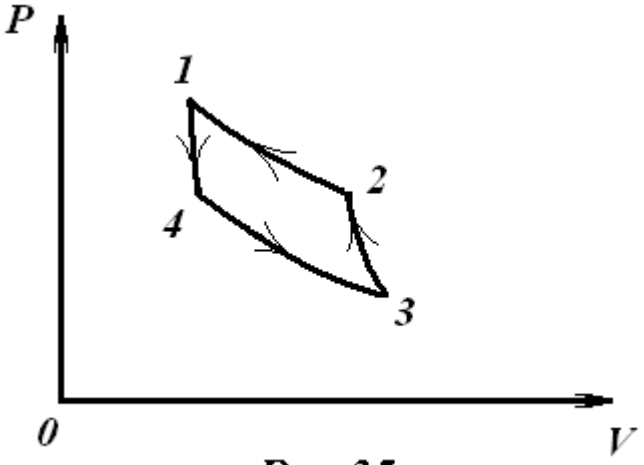


Рис.35

Цикл начнем из положения 2. Тогда:

процесс 2-1 –изотерма сжатия, и соответственно $A_{21}<0$ и $Q_{21}<0$ ($A_{21}=Q_{21}$), т.е. над телом совершается работа, и нагреватель получает тепло. Работа $|A_{21}|$ наибольшая в цикле.

процесс 1-4 – адиабата охлаждения; температура рабочего тела в конце процесса становится равной температуре холодильника и $A_{14}>0$.

процесс 4-3- изотерма расширения; рабочее тело совершает положительную работу и поглощает от холодильника тепло $Q_{43}>0$.

процесс 3-2- адиабатическое нагревание: рабочее тело приобретает начальную температуру-T_1, и внешние источники совершают над телом работу $A_{32}<0$.

Как показано ранее работы на адиабатах в сумме дают ноль, следовательно:

$$Q_{21}+Q_{43}=A_{21}+A_{43}=A_{\Sigma}\ ;\quad \mathrm{A}_{21}+A_{43}<0\ \Rightarrow Q_{21}+Q_{43}<0$$

Итак, суммарная работа за цикл отрицательна и количество полученного тепла также отрицательно.

Окончательно, в рассматриваемом цикле, нагреватель получает тепло, холодильник отдает тепло, и внешние силы совершают работу. Количество тепла, переданное нагревателю, больше, чем количество тепла, полученное газом от холодильника на величину работы за цикл ($|A_{\Sigma}|$). Такую машину можно рассматривать, как холодильную машину, т.к. в этом цикле осуществляется перенос тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу, но при этом внешние силы должны совершить работу.

Определим к.п.д. холодильной машины как:

$$\eta_x=\frac{|Q_x|}{|A_{\Sigma}|}=\frac{|Q_x|}{|Q_н|-|Q_x|} \qquad (87)$$

причем, $Q_{21}=Q_н$ и $Q_{43}=Q_x$.
Учтем, что :

$$Q_x=RT_x\ln\frac{V_3}{V_4} \qquad \mathrm{Q_н}=RT_н\ln\frac{V_1}{V_2}$$

и окончательно получим:

$$\eta_x=\frac{T_x}{T_н-T_x} \quad \text{или} \quad \eta_x=\frac{T_x-T_н+T_н}{T_н-T_x}=\frac{1}{\eta}-1 \qquad (88)$$

К.п.д. холодильной машины меняется в пределах: $1<\eta<\infty$.

Сопоставим к.п.д. тепловой и холодильной машин с одинаковыми резервуарами тепла. Тепловой двигатель работает хорошо, когда разность температур между нагревателем и холодильником большая, а холодильная машина работает с большим к.п.д., когда разность температур стремится к нулю.

ТЕОРЕМЫ КАРНО.

Существуют две теоремы Карно:

1-ая теорема утверждает, что коэффициент полезного действия обратимой тепловой машины Карно не зависит от рода рабочего вещества и от устройства машины, а определяется только температурой нагревателя и холодильника.

2-ая теорема утверждает, что к.п.д. необратимой тепловой машины Карно не может быть больше к.п.д. обратимой, работающей с теми же нагревателем и холодильником.

Докажем первую теорему. Для этого возьмем две машины Карно, отличающиеся только своим устройством M_1 и M_2 с η_1 и η'_1. Предположим, что $\eta_1 > \eta'_1$.. Заставим машину M_1 совершить прямой цикл ($A\Sigma > 0$), а машину M_2 –обратный цикл ($A\Sigma < 0$). Проведем циклы так, что суммарная работа за оба цикла будет равняться нулю. Тогда в прямом цикле нагреватель отдает тепло, а холодильник получает тепло. В обратном цикле нагреватель получает тепло, а холодильник отдает и других процессов во внешних телах не происходит.

Рассмотрим количество тепла, полученного и отданного нагревателем в результате обоих циклов. В прямом цикле Карно нагреватель отдал рабочему телу количество тепла, для которого выполняется соотношение:

$$\frac{A_\Sigma}{Q'_1} = \eta_1 \quad \Rightarrow \mathrm{Q}'_1 = \frac{A_\Sigma}{\eta_1} \qquad \mathrm{Q}'_1 = -Q_1$$

С точки зрения рабочего тела Q'_1 величина положительная ; а холодильник получает тепло Q_2, для которого выполняется соотношение:

$$Q'_2 + Q_1 = A_\Sigma \quad \mathrm{Q}'_2 = A_\Sigma (1 - \frac{1}{\eta_1})$$

Q'_2 –величина отрицательная, так что количество тепла, отданное рабочим телом:

$$Q_2 = -Q'_2 = A_\Sigma (\frac{1}{\eta_1} - 1)$$

Обратный цикл Карно проводим с машиной M_2, в котором холодильник отдал тепло Q_x равное:

$$Q_x = | A_\Sigma | (\frac{1}{\eta_1'} - 1)$$

а нагреватель получил:

$$| Q_{н|} | = | A_\Sigma | \frac{1}{\eta_1'}$$

Окончательный результат двух циклов, проводимых между заданными нагревателем и холодильником, будет:

Нагреватель получил тепло, равное:

$$| A_\Sigma | (\frac{1}{\eta_1'} - \frac{1}{\eta_1}) = | A_\Sigma | \frac{(\eta_1 - \eta_1')}{\eta_1 \eta_1'}$$

Учитывая, что $\eta_1 > \eta'_1$, получили положительную величину.

Холодильник отдал:

$$| A_\Sigma | (\frac{1}{\eta_1'} - 1) - | A_\Sigma | (\frac{1}{\eta_1} - 1) = | A_\Sigma | \frac{(\eta_1 - \eta_1')}{\eta_1' \eta_1}$$

Итак, количество тепла, отданное холодильником равно количеству тепла, полученному нагревателем, т.е. первое начало термодинамики не нарушается. Вместе с тем произошла передача тепла от тела менее нагретого (холодильника) к телу более нагретому (нагревателю) без каких либо других изменений в окружающих телах, т.е. нарушено второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса. Следовательно, η_1 не может быть больше η'_1. Если мы поменяем местами машины M_1 и M_2, то получим, что η_1' не может быть больше чем η_1. Итак, между к.п.д. рассматриваемых машин остается знак равенства. Мы доказали первую теорему Карно. Вторая теорема Карно доказывается аналогично.

Коэффициент полезного действия тепловой машины не может превосходить к.п.д. обратимого цикла Карно с тем же нагревателем и холодильником; т.е. при наличии нагревателя и холодильника можно оценить верхний предел η. Таким образом, энергия (внутренняя, тепловая) должна характеризоваться не только количественно, но и качественно, т.е. ее способностью превращаться в другие виды энергии при заданных внешних условиях. Если на способы превращения не накладывать никаких ограничений, то отнятую у тела внутреннюю энергию можно целиком превратить в работу. Это есть эквивалентность теплоты и работы. При

дополнительных внешних условиях полное превращение может оказаться невозможным. Например, это периодически действующая тепловая машина. Из рассмотрения циклов следует, что чем выше температура тела, тем выше качество, запасенной в теле энергии. Естественно идущие тепловые процессы (необратимые), ведут к обесцениванию энергии. Обратный процесс повышения качества энергии (нагревание), возможен только при наличии другого процесса, в котором энергия обесценивается. Этот другой процесс Клаузиус назвал компенсирующим. Можно, например, отнять тепло от холодильника, но для этого нужен компенсирующий процесс- производство работы внешними телами.

РАЦИОНАЛЬНАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР (шкала Кельвина).

ТОМСОН(Thomson) лордКЕЛЬВИН, Уильям

26 июня 1824 г. – 17 декабря 1907 г.

Томсон (лорд Кельвин) однажды вынужден был отменить свою лекцию и написал на доске: «Professor Tomson will not meet his classes today». Студенты решили подшутить над профессором и стерли букву «с» в слове «classes». На следующий день, увидев надпись, Томсон не растерялся, а, стерев еще одну букву в том же слове, молча ушел.

- *classes – классы*
- *lasses – любовницы*
- *asses – ослы*

Сложность измерения температуры состоит в том, что при использовании различных термометрических тел показания термометров не совпадают между собой. Эти затруднения снимаются, если для измерения температуры использовать цикл Карно; измерять при этом надо количество тепла, т.е. использовать колориметр. Таким образом, термометрическая задача превращается в колориметрическую задачу. Обозначим через Q_1 и Q_2 количество тепла, полученное от нагревателя и холодильника соответственно; причем возьмем их абсолютные величины. Из формулы (86) имеем:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Из этого равенства видно, что отношение двух температур T_1/T_2 может измеряться отношением Q_1 / Q_2 , где Q_1- теплота, полученная в обратимом цикле Карно от нагревателя, а Q_2-отдаваемая холодильнику.

Поскольку коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно не зависит от рода применяемого рабочего вещества, то и отношение Q_1 / Q_2 не зависит от выбора рабочего вещества, и, следовательно, оно может быть использовано для измерения отношения температур. Для однозначности определения температур возьмем две температурные точки и фиксируем интервал между ними. В качестве таких точек выберем: нормальную точку кипения воды- $T_к$ и нормальную точку плавления льда -$T_п$. Обозначим: $T_к$-$T_п$=100. После измерения Q_1 *и* Q_2 получим :

$$T_п=273{,}15К \text{ и } T_к=373{,}15 К.$$

Итак, рациональная шкала температур совпадает с идеально- газовой. Однако использовать для измерения температуры цикл Карно чрезвычайно неудобно.

В заключение отметим, что процессы, происходящие в реальных двигателях, всегда необратимы, и осуществить в двигателях цикл Карно невозможно.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ – ЭНТРОПИЯ.

Второе начало термодинамики имеет несколько эквивалентных формулировок. Одна из формулировок связана с введением новой для нас функции состояния. Обратимся еще раз к рассмотрению обратимых циклов и начнем с рассмотрения цикла Карно. Учтем, что тепло, поступившее от источника в систему положительно, а тепло, отданное рабочей системой внешнему источнику - отрицательное. С учетом знаков к.п.д. прямого цикла запишем в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

где Q_1-полученное системой за цикл количество тепла, а Q_2- количество отданного системой за цикл тепла. Для цикла Карно получим:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{\mathrm{Q}_1}{\mathrm{T}_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Величина Q / T – отношение количества переданной теплоты к температуре, при которой осуществляется передача тепла, называется приведенным количеством тепла. Окончательно для цикла Карно получим:

$$\Sigma \frac{Q_i}{T_i} = 0 \qquad (89)$$

Итак, сумма приведенных количеств тепла для обратимого цикла Карно равняется нулю. Полученный результат можно обобщить на любой круговой процесс. Представим себе произвольный замкнутый процесс, изображаемый графически замкнутой кривой $ABCDA$ (см. рис.36).

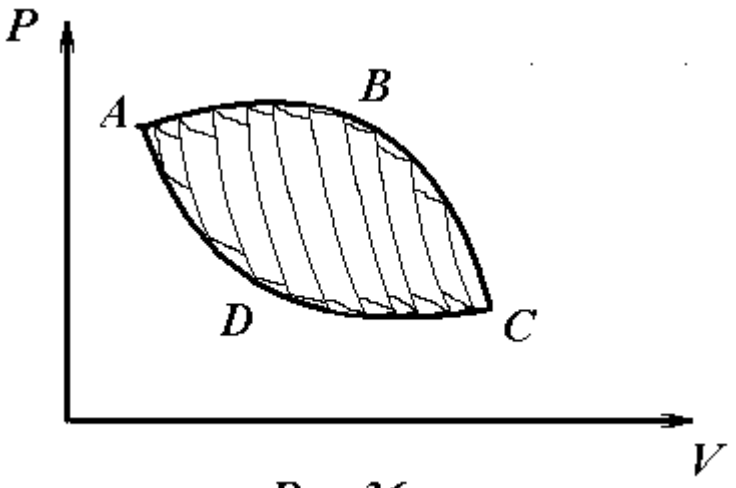


Рис.36

Этот процесс может быть приближенно разбит на бесконечное множество бесконечно узких циклов Карно. При осуществлении всех этих циклов Карно

каждая адиабата будет пройдена дважды в противоположных направлениях, а потому выпадает. Останутся изотермы, которые в пределе дадут обход по циклу *ABCDA*. Если рассматриваемый процесс протекает равновесно (обратимо), то обратимы и циклы Карно, на которые он разбивается. Каждый цикл Карно имеет свой нагреватель и холодильник и для каждого из них справедливо утверждение о том, что сумма приведенных количеств тепла равняется нулю. Окончательно для всех элементарных отрезков изотерм получим:

$$\Sigma \frac{Q_i}{T_i} = 0 \qquad (90)$$

где Qi есть элементарное количество тепла, с учетом знака, полученное на i-ой изотерме при температуре Ti. Окончательно получим, что для любого обратимого кругового процесса сумма приведенных количеств тепла равно нулю. В пределе это выражение может быть записано и в интегральном виде:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad (91)$$

Выражение (90) и (91) называются равенство Клаузиуса для обратимого кругового процесса.

Рассмотрим переход системы из состояния 1 в состояние 2 по пути ”а” (см. рис.37) и возвращение ее из 2 в 1 по пути ”б”.

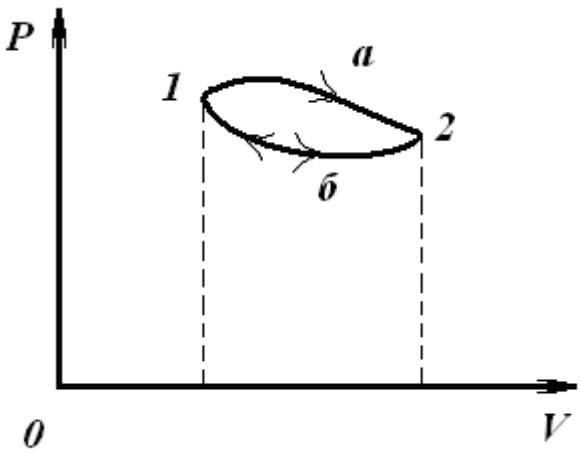


Рис.37

Для этого кругового процесса запишем равенство Клаузиуса в виде:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1(a)}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2(б)}^{1} \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int_{!(a)}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1(б)}^{2} \frac{\delta Q}{T} \qquad (92)$$

Итак, получили очень важное утверждение, что интеграл от приведенного количества тепла *ДЛЯ ОБРАТИМОГО* процесса не зависит от пути перехода, а является функцией только от конечного и начального состояния системы. Таким образом, рассматриваемый интеграл, выражает изменение некой функции состояния тела, названной Клаузиусом *ЭНТРОПИЯ (S)*.

КЛАУЗИУС, РУДОЛЬФ ЮЛИУС ЭМАНУЭЛЬ (Clausius, Rudolf Julius Emanuel) (1822–1888), немецкий физик. *Главные работы Клаузиуса посвящены основам термодинамики и кинетической теории газов. Он первым дал строгую формулировку принципа эквивалентности теплоты и работы. В 1850 независимо от У.Ранкина получил соотношение между этими величинами (первое начало термодинамики) и разработал идеальный термодинамический цикл паровой машины (цикл Ранкина – Клаузиуса). В том же году (одновременно с У.Томсоном) дал первую формулировку второго начала термодинамики: «Теплота не может сама собою перейти от более холодного тела к более теплому».*

Изменение энтропии определяется интегралом по любому обратимому пути от состояния 1 до состояния 2 величины $\delta Q/T$. Согласно нашему рассмотрению энтропия определяется с точностью до произвольной постоянной (так же как и внутренняя энергия). Абсолютное значение S можно вычислить на основании теоремы Нернста, согласно которой значение энтропии всякого конденсированного тела (т.е. не в газообразном состоянии) при температуре абсолютного нуля равняется нулю.

Размерность энтропии – *Дж/К* или *кал/К*. Каждое состояние тела может быть охарактеризовано функцией состояния энтропией. Итак:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \;\Rightarrow\; \mathrm{dS} = \frac{\delta \mathrm{Q}}{\mathrm{T}} \qquad (93)$$

С точки зрения математики dS полный дифференциал, а δQ есть малое приращение тепла и, следовательно, множитель 1/T превращает δQ в полный дифференциал. Такой множитель в математике называют

интегрирующим. Если рассматривать малое поглощение тепла в обратимом процессе, то для него получим:

$$\delta Q = TdS \qquad (94)$$

и первое начало термодинамики для обратимых процессов в дифференциальной форме будет иметь вид:

$$TdS = dU + pdv \qquad (95)$$

Это выражение называется *основное термодинамическое тождество*, справедливое для *обратимых процессов*.

Если мы имеем дело с идеальным газом то, используя известное нам выражение для внутренней энергии, для dS получим выражение:

$$dS = \frac{mC_v dT}{\mu T} + \frac{m}{\mu}\frac{RdV}{V}$$

Проинтегрировав полученное выражение, для конечного приращения ΔS получим:

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu}C_v \ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu}R\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (96)$$

Полученное выражение дает возможность сосчитать изменение энтропии между двумя равновесными состояниями T_1V_1 и T_2V_2 для идеального газа, который характеризуется значениями Cv, m, μ.

Для обратимого адиабатического процесса изменение энтропии равно нулю ($\Delta S=0$). Количество полученного тепла на изотерме определяется выражением:

$$\Delta Q = (S_2 - S_1)T \qquad (97)$$

На рис.38 изображен цикл Карно в координатах TS.

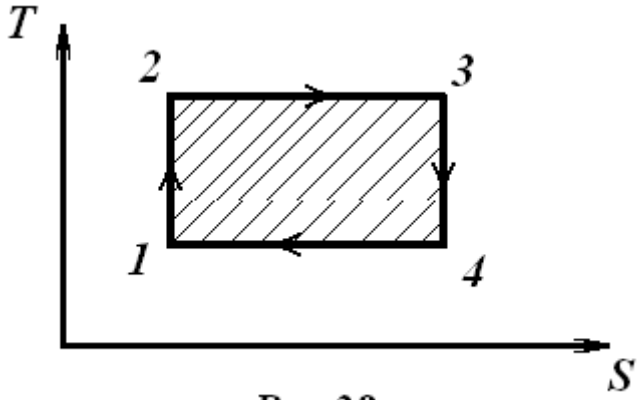


Рис.38

Площадь, ограниченная циклом, определяется количеством тепла, полученного за цикл: (T_2-T_1) (S_2-S_1). Если мы имеем замкнутую систему, т.е. δQ =0, в которой протекают только обратимые процессы, то энтропия этой системы остается постоянной:

$$\oint dS = 0 \qquad (98)$$

Итак, рассмотрение обратимых процессов, позволило ввести функцию состояния, основные свойства которой подчеркнем еще раз:

$$dS=\delta Q/T,$$

если тепло получено в обратимом процессе.

Энтропия величина интенсивная, т.е. пропорциональна массе системы.

Энтропия - аддитивная величина. Энтропия системы, состоящей из нескольких частей, каждая из которых находится в равновесном состоянии, равна сумме энтропий всех частей. Это верно, если внутренняя энергия всей системы равна сумме энергий всех частей и работа, совершаемая системой равна сумме работ, совершаемых ее отдельными частями.

Итак, одна из формулировок второго начала звучит так:
Можно найти такую функцию параметров, определяющих систему (ее состояние), что изменение этой функции в обратимых процессах равно сумме приведенных количеств тепла. Эта функция названа – ЭНТРОПИЯ.

ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ.

Особый интерес представляет поведение энтропии при рассмотрении необратимых процессов. Для необратимого цикла Карно сумма приведенных количеств тепла не равняется нулю:

$$\Sigma \frac{\delta Q_i}{T_i} \langle 0$$

где *Ti* - температура источника, от которого заимствуется тепло. Как показано ранее, это неравенство может быть обобщено на любой необратимый цикл. Таким образом, в необратимом процессе приведенное количество тепла не определяет изменение энтропии. В общем виде для любого кругового процесса следует писать:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \qquad (99)$$

Это выражение называется неравенство Клаузиуса. Это неравенство позволяет определить, как ведет себя энтропия в необратимых переходах. Рассмотрим круговой процесс, изображенный на рис 39.

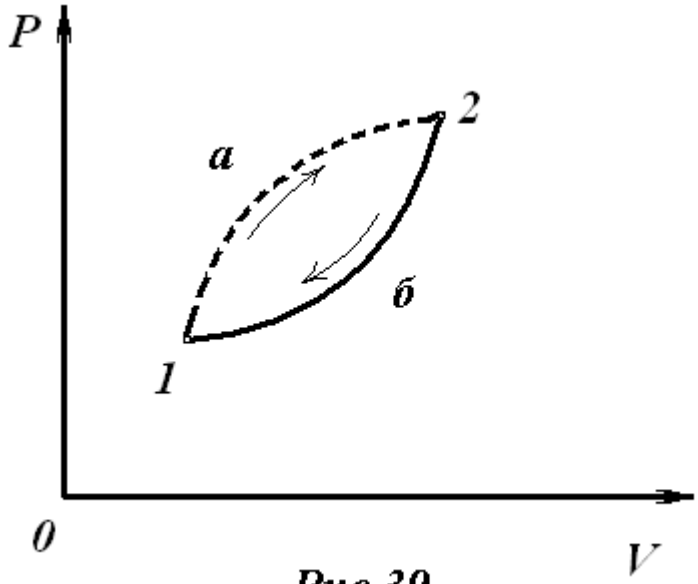


Рис.39

Переход из 1 в 2 осуществляется по необратимому пути – *а*, из состояния 2 в 1 система возвращается по обратимому пути — *б*; в результате система совершила необратимый круговой процесс, для которого справедливо неравенство (99). Итак, неравенство Клаизиуса для процесса *1а2б1* запишем в виде:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2б}^{1} \frac{\delta Q}{T} \le 0 \Rightarrow \int_{1a}^{2} \frac{\delta Q}{T} \le \int_{1б}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

Принимая во внимание, что переход 2б1 обратим, запишем:

$$\int_{1б}^{2} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad \Rightarrow S_2 - S_1 \ge \int_{1a}^{2} \frac{\delta Q}{T} \qquad (100)$$

переход 1а2 необратимый переход; и, следовательно, при необратимом переходе между равновесными состояниями изменение энтропии больше суммы приведенных количеств тепла. Это фундаментальное утверждение записывается в виде:

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T} \qquad \Delta S \ge \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} \qquad (101)$$

Знак равенства соответствует обратимым процессам.

Итак, в случае необратимого процесса сумма приведенных количеств тепла не характеризует разности энтропий. Она дает заниженную оценку этой разности (S_2 - S_1). Если имеем дело с необратимым процессом, то *T* есть температура резервуара тепла, а не системы.

В адиабатически изолированной системе ($\delta Q=0$) из приведенных неравенств (101) следует, что энтропия не может убывать. При необратимых процессах в системе вырабатывается энтропия, которая при последующих процессах не убывает:

$$\Delta S \geq 0 \qquad (102)$$

Таким образом, если в системе протекают сами по себе необратимые процессы, то они протекают в сторону возрастания энтропии. Энтропия может возрастать только до определенного предела, совместимого с внешними условиями. С другой стороны необратимые процессы идут в сторону установления равновесия. Устойчивое равновесие в адиабатически изолированной системе достигается, когда энтропия системы становится максимальной ($\Delta S=max$), совместимой с внутренней энергией системы. Для адиабатически изолированной системы энтропия есть мера близости системы к устойчивому равновесию. Для открытых систем подобной мерой являются другие функции состояния.

Подчеркнем еще раз, что энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать: она либо возрастает, либо остается неизменной.

$$S_2 \geq S_1$$

Рассмотрим несколько примеров протекания необратимых процессов в адиабатически изолированной системе.

ПРИМЕР 1: *процесс расширения идеального газа в пустоту.*

Рассмотрим сосуд, разделенный на две равные части перегородкой АВ (см. рис.40).

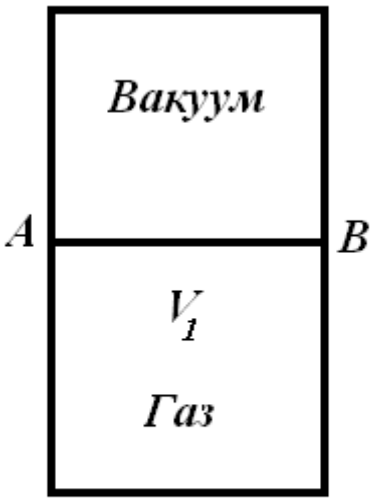


Рис.40

По одну сторону от перегородки находится идеальный газ в состоянии $-V_1T_1$, а с другой стороны имеем вакуум. Весь сосуд помещен в адиабатную оболочку (δQ=0). В какой то момент времени убираем перегородку AB и соответственно в сосуде возникает необратимый процесс расширение идеального газа в пустоту. Идеальный газ будет стремиться перейти в новое равновесное состояние таким образом, чтобы его энтропия возросла и достигла максимального значения, совместимого с внешними условиями. В конце процесса возникнет новое равновесное состояние - $V_2\ T_2$. Изменение энтропии газа ($m=\mu$) между двумя состояниями равновесия определяется формулой:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_!}$$

Принципиально процесс должен идти в сторону увеличения температуры и объема. Вместе с тем каждый процесс должен удовлетворять первому началу термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Учтем, что адиабатический процесс расширения в пустоту не сопровождается совершением работы, так как отсутствуют внешние силы, препятствующие этому расширению, таким образом, и ΔQ и ΔA равняются нулю в этом процессе и, следовательно , ΔU=0. Для идеального газа это означает, что температура его не изменилась (ΔT=0). Откуда следует, что изменение энтропии определяется только максимально возможным изменением объема. Новое равновесное состояние, в которое перешел газ, соответствует тому, что он занимает весь объем, причем его температура не изменилась. Таким образом, $\Delta S=R\ln 2$.

Следуя термодинамическим представлениям для определения изменения энтропии при переходе из одного равновесного состояния, каким либо способом, в другое нужно подобрать какой либо обратимый процесс, который осуществлял бы этот переход. В данном случае это обратимый изотермический переход, который соединяет два исходных состояния. Следует подчеркнуть, что для определения ΔS, используется процесс с поглощением тепла, хотя исходный процесс является адиабатическим.

ПРИМЕР 2: *процесс выравнивания температур* .

Имеем два сосуда с одинаковыми жидкостями, массы которых так же одинаковы. Стенки обоих сосудов теплопроводны. Температура в сосуде 1-T_1 а в сосуде 2 $-T_2$; для однозначности полагаем, что $T_2 > T_1$. Оба сосуда помещены в теплоизолированный объем и предоставлены сами себе (см. рис.41).

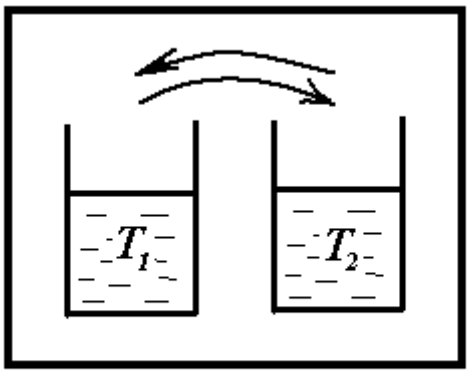


Рис.41

Таким образом, имеется неравновесная ситуация, в результате которой возникает необратимый процесс выравнивания температур. В данном случае нам неизвестно уравнение состояния жидкости, но известно, что теплоемкость C_p в интервале температур T_1-T_2 остается постоянной величиной. Зададимся вопросом, каковы должны быть температуры жидкостей, чтобы изменение энтропии системы было наибольшим, после установления равновесия. Предположим, что в сосуде 1 температура стала T_1' а в сосуде 2 - T_2'. Суммарное изменение энтропии в обоих сосудах определиться выражением:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

где ΔS_1 и ΔS_2 изменение энтропии жидкости в первом и втором сосуде соответственно. Для определения этих величин используем обратимый изобарический процесс перехода жидкости от начальной температуры до конечного значения температуры. Для вычисления используем формулы:

$$\Delta S_1 = C_p m \ln \frac{T_1'}{T_1} \qquad \Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2'}{T_2}$$

Процесс выравнивания температуры жидкостей сопровождается передачей тепла от более нагретой жидкости к более холодной, и этот процесс должен удовлетворять первому началу термодинамики. В данном случае это уравнение теплового баланса т.е.

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = C_p m(T_1' - T_1) + C_p m(T_2' - T_2) = 0$$

Итак, из закона сохранения энергии следует:

$$T_1' = T_1 + T_2 - T_2'$$

И для изменения энтропии получим:

$$\Delta S = C_p m \ln \frac{T_1^{'} T_2^{'}}{T_1 T_2} = C_p m \ln \frac{(T_1 + T_2 - T_2^{'}) T_2^{'}}{T_1 T_2}$$

Максимального значения ΔS достигнет при условии:

$$T_1 + T_2 - T_2^{'} - T_2^{'} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{T}_2^{'} = \frac{T_1 + T_2}{2} = T_1^{'}$$

Таким образом, состояние равновесия соответствует тому, что температуры жидкостей становятся одинаковыми. Следует отметить, что энтропия более холодной жидкости увеличилась, а более горячей уменьшилась, но суммарное изменение энтропии положительно.

Итак, если в системе протекают сами по себе необратимые процессы и эта система адиабатически изолирована, то изучение поведения энтропии поможет определить направление этих процессов.

Если рассматриваемая система не находится в состоянии равновесия, то в некоторых случаях она тоже может быть охарактеризована энтропией. Например, если система может быть разбита на отдельные макроскопические подсистемы, которые находятся в состоянии равновесия- т.е. внутреннее состояние подсистемы можно охарактеризовать параметрами. Полагаем, что эти параметры плавно меняются от одной подсистемы к другой. Такое состояние называется локальное термодинамическое равновесие. Каждой из этих систем можно сопоставить энтропию-S , где i –номер подсистемы. В этом случае энтропия системы будет суммой энтропий подсистем.

$$S = \Sigma S_i$$

Если эти подсистемы обмениваются теплом и совершают макроскопические движения, то закон возрастания энтропии остается в силе.

Если систему нельзя разбить на локальные подсистемы, то приведенное понятие энтропии теряет смысл. Однако статистическая физика и в этом случае позволяет ввести понятие энтропии.

Клаузиус, автор понятия энтропия, обобщил закон возрастания энтропии на всю Вселенную, полагая, что она является адиабатически изолированной.

Согласно этим представлениям все процессы во Вселенной должны идти в сторону динамического и теплового равновесия, Однако, процессы, протекающие во Вселенной, не соответствуют этим представлениям. Мы полагаем, что второе начало термодинамики не распространяется на всю Вселенную.

ТЕОРЕМА НЕРНСТА - ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Из второго начала термодинамики следует, что абсолютный нуль температуры недостижим в счетное число шагов.

Третье начало термодинамики – поведение термодинамической системы вблизи абсолютного нуля температуры, было сформулировано Нернстом из рассмотрения экспериментальных фактов:
при температуре системы, стремящейся к абсолютному нулю, коэффициент теплового расширения и термический коэффициент давления стремятся к нулю,

$$T \to 0 \quad \frac{1}{\mathrm{V}_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \to 0 \quad \frac{1}{\mathrm{P}_0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \to 0$$

и все процессы идут без выделения или поглощения тепла.

НЕРНСТ, ВАЛЬТЕР ГЕРМАН

(Nernst, Walther Hermann), (1864–1941),

Нобелевская премия по химии 1920 года.

Автор третьего начала термодинамики Вальтер Нернст в часы досуга разводил карпов. Однажды кто-то глубокомысленно заметил:

- Странный выбор. Кур разводить и то интересней.

Нернст невозмутимо ответил:

- Я развожу таких животных, которые находятся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Разводить теплокровных – это значит обогревать на свои деньги мировое пространство.

На столе у Нернста стояла пробирка с органическим соединением дифенилметаном, температура плавления которого 26°С. Если в 11 утра препарат таял, Нернст вздыхал:

- Против природы не попрешь!

И уводил студентов заниматься греблей и плаванием.

Применительно к энтропии современная формулировка дана Планком:

при стремлении температуры к нулю энтропия конденсированной системы стремится к определенному конечному пределу, который не зависит от того, в каком состоянии находится система.

Это утверждение позволяет вести отсчет абсолютной энтропии от абсолютного нуля. Само же значение энтропии при нуле температуры полагаем равным нулю.

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{\delta Q}{T} \quad \mathrm{T} \to 0 \qquad \mathrm{S} \to \mathrm{S}_0$$

Рассмотрим приведенное выражение: при $T \to 0$ δQ также стремится к нулю, причем так, что написанный интеграл сходится, т.е. $S \to S_0$ независимо от того какие значения принимают параметры, характеризующие состояние системы. Это значит, что вблизи абсолютного нуля температуры, все равновесные процессы происходят без изменения энтропии. Поскольку абсолютный ноль недостижим, об этом можно судить только по процессам, проходящим вблизи нуля температуры. Рассмотрим процесс, для которого $\delta Q = C_p dT$. Из выше сказанного следует, что теплоемкость системы при постоянном давлении должна стремиться к нулю, если температура стремится к нулю:

$$\int_{0}^{T} \frac{C_p dT}{T} \to S_0 = 0 \text{ при } \mathrm{T} \to 0 \Rightarrow \mathrm{C_p}(T) \to 0$$

Итак, теплоемкость системы должна быть функцией температуры. Это относится и к другим теплоемкостям системы.

Окончательно, теплоемкость вещества должна зависеть от температуры вблизи абсолютного нуля, и следовательно, классические уравнения состояния нельзя применять в этой области температуры - вещество представляет собой квантовую систему. Приближение системы к абсолютному нулю имеет ряд особенностей, которые можно понять только в рамках квантовых представлений.

ЭНТРОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ.

Процессы, изучаемые термодинамикой, рассматриваются и в статистической физике. Это рассмотрение приводит к существенно иным результатам, чем те которые даются феноменологической термодинамикой. Согласно представлениям термодинамики все необратимые процессы в замкнутой системе происходят в сторону возрастания энтропии и система, в

конце концов, переходит в состояние равновесия, которое характеризуется максимально возможной энтропией. В этом состоянии в системе прекращаются все процессы. Этот вывод нельзя понимать буквально, ибо он находится в противоречии с молекулярно-кинетическими представлениями о непрерывном хаотическом движении частиц системы. Для уяснения проблемы рассмотрим мысленный эксперимент, касающийся поведения молекул системы.

Рассмотрим сосуд, разделенной перегородкой *AB* на две равные части (см. рис.42).

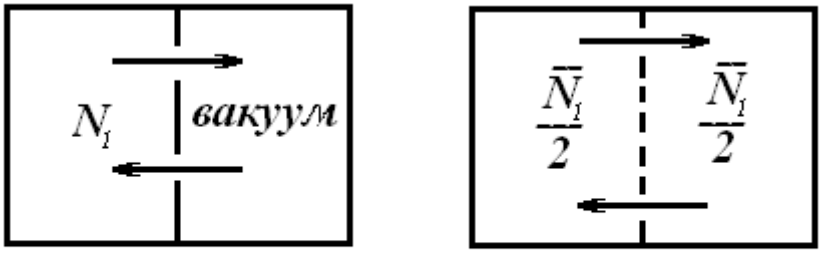


Рис.42

Сначала в половине 1 находятся N молекул идеального газа, а в половине 2 нет ни одной молекулы. Удалим перегородку, и газ начнет расширяться, при этом возникнет поток молекул из 1 в 2. Когда в половине 2 возникнет достаточное количество молекул, возникнет встречный поток из 2 в 1, т.е. обмен молекулами между половинами сосуда. Когда число молекул в обоих половинах уравняется и уравняются их встречные потоки наступит состояние равновесия. Это состояние равновесия будет динамическим, поскольку между половинами сосуда будет происходить обмен молекулами.

$$N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$$

Это равенство никогда точно не соблюдается; оно относится не к мгновенным значениям N_1 и N_2, а к их средним значениям за длительный промежуток времени.

$$\overline{N}_1 = \overline{N}_2 = \frac{N}{2}$$

Самопроизвольные отклонения любых физических величин от их средних значений (например, N_1 и N_2), обусловленные тепловым движением, называются флуктуациями. В нашем случае возможна такая флуктуация, когда все молекулы соберутся в одной из половин сосуда. Однако такая флуктуация, принципиально возможная с молекулярно-кинетической точки зрения, крайне мало вероятна при большом числе молекул газа (N).

Продолжим рассмотрение молекул идеального газа в сосуде. С точки зрения классических представлений поведение каждой отдельной молекулы обратимо, поскольку в микромире нет диссипативных сил. Поведение молекулы будем рассматривать с точки зрения теории вероятности.

Пусть:

N=1 и внешние поля отсутствуют;

тогда эта молекула с равной вероятностью может находиться, либо в половине 1 либо в половине 2. Математическая вероятность такого события будет:

$$P_1 = P_2 = \frac{1}{2}$$

N=2.

Имеем две молекулы, которые не взаимодействуют между собой. Вероятность попадания каждой из них в одну из половин сосуда события независимые и, следовательно, вероятность обнаружить их одновременно в одной из половин определяется произведением вероятностей P_1P_2.

$$P_{12} = P_1P_2 = \frac{1}{2}\frac{1}{2} = \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

Эта же величина определяет нахождение первой молекулы в половине 1 , а второй в половине –2, а так же определяет вероятность того, что первая находится во второй половине, а вторая в первой. Вероятность того, что в каждой половине находится по молекуле, неважно какого номера определяется суммой вероятностей

$$P = P_{12} + P_{21} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$$

Учтем, что каждое из рассматриваемых состояний обоих молекул равновероятно.

N=4.

Итак, имеем 4 пронумерованных молекулы. Согласно теории вероятности эти молекулы могут быть размещены по двум половинам сосуда 2^N=16 т.е. шестнадцать способами. Вероятность каждого способа равна 1/16. Естественно поставить вопрос, какова вероятность обнаружить три молекулы в 1-ой половине сосуда - безразлично какие - и одну во 2-ой. Это состояние может быть реализовано четырьмя равновероятными способами и, следовательно, вероятность такого макросостояния равняется 4/16. Состояние - две произвольных молекулы находятся в половине 1 , а две в половине 2 –может быть осуществлено шестью способами; математическая вероятность такого состояния равняется 6/16. Из приведенного

рассмотрения снова получается, что равновесное состояние просто наиболее вероятное состояние.

N=24.

Всего способов их размещения по двум половинам сосуда будет 2^{24}=16777216. Каждому из способов, как совокупности независимых событий, соответствует математическая вероятность $(1/2)^{24} \approx 6 \cdot 10^{-7}$. Эта вероятность определяет состояние, при котором в половине 1 - ноль молекул, а в половине 2 – 24 молекулы. Это состояние реализуется одним способом. Состоянию, когда в половине 1-12 молекул, и в половине 2 – 12 молекул соответствует – 2704156 способов и математическая вероятность – 0,161. Состояние, когда в половине 2 – 7 частиц, а в половине 1 – 17 реализуется 346104 способами и, соответственно математическая вероятность такого состояния –0,02 .

Из приведенного рассмотрения получаем, что равновесное состояние есть наиболее вероятное состояние. Если частиц много, то подавляющее время, система проводит в состоянии, в котором все ее параметры незначительно отличаются от средних значений, и все флуктуации в системе малы (большие флуктуации практически не встречаются). Феноменологическая термодинамика с ними не считается, т.е. ее выводы верны, если пренебречь флуктуациями.

Итак, вблизи состояния равновесия, флуктуации происходят как в ту, так и в другую сторону равновероятно. Но, если создать неравновесное состояние, то в подавляющем большинстве случаев система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью. С точки зрения феноменологической термодинамики система перейдет в состояние с наибольшей энтропией. Можно предположить, что между S и P существует однозначная связь. Это предположение было высказано Больцманом, и гипотеза эта оказалась крайне плодотворной. Больцман предположил, что связь между S и P однозначная и универсальная:

$$S = f(P) \qquad (103)$$

где f одна и та же функция для всех тел, в каких бы состояниях они не находились; при этом мы можем не знать, как определена вероятность произвольного состояния термодинамической системы – достаточно знать самые общие свойства, которыми должна обладать вероятность при любом способе ее определения.

Рассмотрим две независимые подсистемы с вероятностями P_1 и P_2 тогда:

$$S_1 = f(P_1) \qquad \mathrm{S}_2 = f(P_2)$$

Объединим эти две подсистемы в одну, причем при этом не происходит никаких процессов. Вероятность нового состояния обозначим P_{12} а энтропию – S_{12}. Поскольку энтропия функция адитивная получим:

$$S_{12} = S_1 + S_2 = f(P_1) + f(P_2) = S(P_{12})$$

В этом выражении в силу независимости подсистем имеем:

$$P_{12} = P_1 P_2$$

Следовательно:

$$f(P_{12}) = f(P_1) + f(P_2)$$

Математика дает, что в этом случае функция f является логарифмической функцией, т.е.

$$f(P) = k \ln P + C \qquad \mathrm{S = klnP + C} \tag{104}$$

Величины k и C должны быть определены из экспериментальных данных.

Однако физики в этом случае предпочитают пользоваться не математической вероятностью, а *термодинамической вероятностью*, *которая определяется числом способов, которым реализуется данное состояние системы.* Остановимся подробнее на понятии термодинамической вероятности.

МИКРО И МАКРО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ. ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА.

В термодинамике состояние макроскопического тела задается с помощью объема, давления, температуры, внутренней энергии и других функций, характеризующих состояние тела целиком. Охарактеризованное таким образом состояние называется – макросостояние. Состояние макроскопического тела заданное настолько подробно, что оказывается заданным состояние всех образующих тело молекул, называется микросостояние. Для микросостояния существенно, что молекулы системы пронумерованы. Однако, если состояние молекулы характеризуется точным значением положения в пространстве и точной скоростью, то вероятность такого состояния, равняется нулю. Для описания положения молекулы нужно объем в геометрическом и скоростном пространстве разбить на ячейки, размер которых определяется в квантовой механике. Положение молекулы задается номером ячейки, в которой она находится. Каждое микросостояние определяется числом молекул в каждой ячейке, а так же их номерами. Изменение номера, какой либо молекулы, находящейся в объеме ведет к

изменению микросостояния. Макросостояние системы в отличие от микросостояния не меняется при изменении номеров молекул в ячейке. Для макросостояния важно только общее число молекул в ячейке.

Рассмотрим N молекул, которые могут быть распределены в m ячейках. Рассмотрим следующее распределение молекул по ячейкам:

Ячейка 1- N_1 , 2- N_2 … m - N_m; причем неважно какие номера у молекул, важно только их общее число в данной ячейке. Число способов, которым реализуется число возможных комбинаций N частиц, с заданными N_1, N_2 .. N_m, есть $N!$. Нужно учесть число перестановок внутри ячеек, которые не ведут к новым микросостояниям; число таких перестановок есть- $N_1!...N_m!$

Итак, число способов, которыми реализуется данное распределение, будет:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_m!}$$

Это есть число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние. Число различных микросостояний, реализующих данное макросостояние, называется статистическим весом или *ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ*. Окончательно статистический вес системы есть число равновероятных микросостояний, каждое из которых реализует данное макросостояние. Утверждение о равновероятности всех микросостояний называется эргодической гипотезой; причем ее полное обоснование крайне затруднительно.

Термодинамическая вероятность строго пропорционально математической вероятности, и поэтому Планк предложил в формуле Больцмана использовать Ω вместо P. В настоящее время формула Больцмана записывается в виде:

$$S = k \ln \Omega \qquad (105)$$

ИССЛЕДОЛАНИЕ ФОРМУЛЫ БОЛЬЦМАНА.

Рассмотрим, находящийся в равновесии, одноатомный, идеальный газ, заключенный в сосуд, объем которого – V; газ находится в отсутствии внешних силовых полей. Макропараметры такого газа –P , V , T, а полное число молекул – N.

Микросостояние такой системы должно быть охарактеризовано, как было сказано выше, распределением этих частиц по ячейкам в геометрическом и скоростном пространствах; причем распределение частиц по ячейкам геометрического и скоростного пространств есть события

независимые. Следовательно, статистический вес, рассматриваемого макросостояния можно представить в виде:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

где Ω_1 определяется количеством различных размещений в геометрическом пространстве, а Ω_2 – числом распределений молекул в пространстве скоростей. Подчеркнем, что каждое из конкретных распределений в пространстве скоростей может быть реализовано с любым распределением из геометрического пространства. Для определения Ω_1 разобьем объем V на одинаковые кубические ячейки ΔV:

$$\frac{V}{\Delta V} = r$$

где r- число ячеек в геометрическом пространстве и $r << N$, т.е. в среднем в каждую ячейку попадает много молекул. Макросостояние, при котором в ячейке 1-N_1 молекул, в ячейке 2-N_2 ……в ячейке r-N_r, и $\Sigma N_i = N$, имеет статистический вес:

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_r!}$$

Ω_1 есть число распределение молекул по ячейкам такое, что различаются они только номерами молекул в ячейке. Состоянию равновесия в геометрическом пространстве соответствует равномерное распределение молекул по ячейкам т.е.

$$\Omega_1 = \frac{N!}{\left(N_i!\right)^r}$$

причем, N_i –среднее число молекул в ячейке. Прологарифмируем полученное выражение:

$$\ln \Omega_1 = \ln N! - r \ln N_i! \qquad (106)$$

и, учитывая, что N велико, воспользуемся формулой Стирлинга:

$$\ln N! \cong N \ln N - N \quad r \ln N_i! = r\left(N_i \ln N_i - N_i\right)$$

Подставим полученное выражение в формулу (106) и получим:

$$\ln \Omega_1 \cong N \ln N - N - rN_i \ln N_i + rN_i$$

учтем, что $r\,N_i=N$ и получим:

$$\ln\Omega_1 = N\ln\frac{N}{Ni} = N\ln\frac{V}{\Delta V}$$

Найдем Ω_2, т.е. статистический вес состояния, соответствующий равновесному распределению по скоростям. Возьмем в пространстве скоростей элемент объема –Δλ, такой, что в нем должно быть много молекул. В состоянии равновесия в этом объеме число частиц определяется распределением Максвелла, которое определяется вектором скорости - $\vec{V}$

$$n_i = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp-\frac{mv^2}{2kT}\Delta\lambda$$

Число ячеек в пространстве скоростей бесконечно велико, но количество частиц в далеких ячейках очень мало, т.е. будем полагать, что число ячеек конечно и равняется nr . В этом случае Ω_2 определяется выражением:

$$\Omega_2 = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_r!} \qquad \ln\Omega_2 = \ln N! - \Sigma n_i!$$

Воспользуемся формулой Стирлинга и получим:

$$\ln\Omega_2 = N\ln N - N - \Sigma\left(n_i\ln n_i - n_i\right) =$$

$$N\ln N - N - \Sigma n_i\ln n_i + \Sigma n_i \qquad \mathrm{N} = \Sigma \mathrm{n_i}$$

Отдельно рассмотрим величину $ln\ n_i$:

$$\ln n_i = \ln N + \ln\Delta\lambda + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2k\pi}\right) - \frac{3}{2}\ln T - \frac{mv_i^{\,2}}{2kT}$$

и, следовательно, для $ln\ \Omega_2$ получим:

$$\ln\Omega_2 = N\ln N - \left(-\frac{1}{kT}\Sigma\frac{mv_i^2}{2}n_i\right) -$$

$$\left(\ln N + \ln \Delta\lambda + \frac{3}{2}\ln(\frac{m}{2kT}) - \frac{3}{2}\ln T\right)\Sigma n_i$$

$$\Sigma n_i = N \qquad \Sigma \frac{mv_i^2}{2} n_i = N\frac{3}{2}kT$$

итак

$$\ln \Omega_2 = \frac{3}{2}N\ln T - N\ln\Delta\lambda + \frac{3}{2}N\left(1 - \ln\frac{m}{2\pi k}\right)$$

постоянную величину $\left(1 - \ln\frac{m}{2\pi k}\right)$ обозначим за α и получим:

$$\ln \Omega_2 = \frac{3}{2}N\ln T - N\ln\Delta\lambda + \frac{3}{2}N\alpha$$

положим, что мы будем рассматривать один моль идеального газа, т.е. $N=N_a$ и тогда для *ln* статистического веса получим выражение:

$$\ln\Omega = \ln\Omega_1\Omega_2 = \ln\Omega_1 + \ln\Omega_2 = N\ln V + \frac{3}{2}N\ln T + Const$$

Учтем, что для энтропии идеального газа при $m=\mu$ имеем выражение:

$$S = R\ln V + C_V \ln T + Const$$

окончательно получим:

$$S = k\left(N\ln V + \frac{3}{2}N\ln T\right) + Const = k\ln\Omega$$

Таким образом, мы получили, что коэффициент пропорциональности между энтропией и логарифмом термодинамической вероятности есть знаменитая постоянная Больцмана *к =1,38 10-23 Дж/К.*. Эта формула предполагает, что энтропия системы при температуре абсолютного нуля равна нулю и соответственно статистический вес системы равен единице.

Поведение системы вблизи абсолютного нуля подчиняется законам квантовой механики. Энергия системы при T=0 минимальна, а число допустимых квантовых состояний равно либо единице, если уровни не вырождены, либо кратности вырождения уровня. Этим же числом выражается и статистический вес и, следовательно, $k \ln n$, когда n целое число ~ 10 есть ничтожно малая величина, которую естественно принять за ноль.

В современной физике определение энтропии через число микросостояний является основным определением энтропии.

ФЛУКТУАЦИИ.

Случайное отклонение, какой либо физической величины – f от ее среднего значения - $<f>$, называется *флуктуацией* этой величины. Флуктуации возникают из- за молекулярно хаотического движения молекул системы. Флуктуируют такие характеристики системы как давление газа на стенки сосуда, концентрация частиц, среднее значение энергии, энтропия и другие параметры системы.

Флуктуация физической величины f есть:

$$\Delta f = f - \overline{f}$$

т.е. отклонение мгновенного значения этой величины от ее среднего значения. Очевидно, что $\Delta \overline{f} = 0$ и, следовательно, нужно использовать среднеквадратичную флуктуацию:

$$\overline{\left(\Delta f^2\right)} \quad \text{или} \quad \left[\overline{(\Delta \mathrm{f})^2}\right]^{1/2}$$

Как правило, интерес представляет среднеквадратичная относительная флуктуация:

$$\left[\overline{(\Delta f^2)}\right]^{1/2} \frac{1}{f}$$

Определим величину среднеквадратичной флуктуации:

$$\Delta f^2 = \overline{(f - \overline{f})^2} = f^2 - 2f\overline{f} + (\overline{f})^2$$

в результате усреднения получим:

$$\overline{(\Delta f^2)} = \overline{f^2} - 2\overline{f}\,\overline{f} + (\overline{f})^2 = \overline{f^2} - (\overline{f})^2 \qquad (107)$$

учтем, что

$$\overline{f^2} > (\overline{f})^2$$

Рассмотрим две флуктуирующих величины, которые характеризуют, рассматриваемый ансамбль частиц: g и f. Произведение этих двух величин запишем в виде:

$$gf = (\overline{\mathrm{f}} + \Delta f)(\overline{g} + \Delta g)$$

усредним это выражение и учтем, что $\overline{\Delta f} = \overline{\Delta g} = 0$

и окончательно получим:

$$\overline{(gf)} = \overline{f}\,\overline{g} + \overline{\Delta f \Delta g}$$

если g и f статистически независимые величины, то:

$$\overline{\Delta f \Delta g} = \overline{\Delta f}\,\overline{\Delta g} = 0$$

Рассмотрим любую физическую систему, состоящую из N независимых одинаковых подсистем, например идеальный газ и его отдельные молекулы. Пусть f_i произвольная аддитивная величина, характеризующая i подсистему – например $E_к$ молекулы. Сумма f_i по всем подсистемам характеризуется флуктуацией данной величины для всей системы в целом.

$$F = \Sigma f_i \qquad \overline{\mathrm{F}} = \Sigma \overline{f_i}$$

Все, рассматриваемые подсистемы тождественны , следовательно, $<f_i>$ не зависит от номера подсистемы i и одинаковы для любого значения i.

$$\overline{F} = N\overline{f} \qquad\qquad (\overline{\mathrm{F}})^2 = N^2(\overline{f})^2$$

$$F^2 = (\Sigma f_i)^2 = \Sigma f_i^2 + \Sigma\Sigma_{i \neq j} f_i f_j$$

учтем, что подсистемы независимы и, следовательно, получим

$$\overline{f_i f_j} = \overline{f_i}\,\overline{f_j} = (\overline{f})^2 \quad \overline{\mathrm{F}^2} = \Sigma(\overline{f_i^2}) + N(N-1)(\overline{f})^2 =$$
$$= N\overline{f^2} + N(N-1)(\overline{f})^2$$

используя выражение (107) запишем:

$$\overline{\Delta F^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2 = N^2(\overline{f})^2 + N(N-1)(\overline{f})^2 - N^2(\overline{f})^2 =$$

$$= N(\overline{f^2} - (\overline{f})^2) = N(\overline{\Delta f^2})$$

и для относительной флуктуации получим выражение:

$$\left(\frac{\overline{\Delta F^2}}{\overline{F}}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{N}}{N\overline{f}}\sqrt{\overline{\Delta f^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\overline{f}} \qquad (108)$$

Относительная флуктуация величины, относящейся к системе в $\sqrt{N}$ раз меньше относительной флуктуации для отдельной подсистемы, причем N число подсистем. При больших N, относительные флуктуации в системе ничтожно малы, т.е. для больших макроскопических систем результаты термодинамики достоверны.

В качестве примера рассмотрим *колебание плотности*.
В большом сосуде объема V находится N молекул идеального газа. Разобьем сосуд на z одинаковых объемов размером v:

$$z = \frac{V}{v}$$

Итак, рассмотрим флуктуацию плотности в объеме v. Число частиц в объеме v_i - n_i и, следовательно, $N=\Sigma n_i$ а

$$\overline{n_i} = \overline{n} \quad \overline{\mathrm{n}} = N\frac{v}{V} = Np$$

Подчеркнем, что мы рассматриваем одинаковые подсистемы и поэтому среднее значение частиц одно и тоже, p – вероятность нахождения молекулы в объеме v. Обозначим за f_i свойство отдельной молекулы, которое флуктуирует и, следовательно, f_i обладает следующими свойствами:

1) f_i=1 , если молекула находится внутри объема v_i

f_i=0, если молекула находится в объеме V- v_i

$n_i=\Sigma f_i$ суммирование ведется по всем молекулам газа.

$f_i=f_i^2=f_i^3=\cdots$ откуда следует, что:

$$\overline{f_i} = \overline{f_i^2} = \overline{f_i^3} = \cdots$$

Из рассмотрения 3) следует, что:

$$\overline{n_i} = N\overline{f_i} \qquad \overline{\mathrm{f}_\mathrm{i}} = \frac{\overline{n_i}}{N} = \frac{\overline{n}}{N} = p$$

Сосчитаем среднеквадратичную флуктуацию величины *f:*

$$\overline{(\Delta f_i^2)} = \overline{f^2} - (\overline{f})^2 = p - p^2 = p(1-p)$$

Для определения среднеквадратичной относительной флуктуации величины *n* воспользуемся формулой (108):

$$\left(\overline{\Delta n^2}\right)^{1/2} \frac{1}{\overline{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\left(\overline{\Delta f^2}\right)}{\overline{f}} = \frac{\left(p(1-p)\right)^{1/2}}{p\sqrt{N}} \cong \frac{\left(pN\right)^{1/2}}{pN} = \frac{1}{\sqrt{\overline{n}}}$$

Для идеального газа, давление которого на стенку сосуда определяется концентрацией частиц ($p=nkT$), при условиях близких к нормальным, флуктуации давления будут ничтожно малы ($\approx 5\cdot 10^{-9}$).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

(ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ).

Состояние термодинамической системы (равновесное) можно охарактеризовать параметрами – измеряемыми величинами (p, V, T, n, μ и др.) и функциями состояния. Функция состояния имеет определенное значение при заданном состоянии системы, независимо от того, как она туда попала. Приращение функции состояния в каком либо процессе определяется только конечным и начальным состоянием системы. Приращение такой величины обозначают либо d – для бесконечно малого значения, либо Δ, если приращение конечно. Нам известны уже две такие функции- внутренняя энергия и энтропия. Можно ввести еще другие функции, с помощью которых в термодинамике проводятся расчеты. Если известна хоть одна функция состояния, то их можно получить бесконечное множество, т.к. любая однозначная функция от нее тоже будет функцией состояния. Мы ограничимся только такими функциями, размерность которых совпадает с размерностью энергии. Рассмотрим некоторые свойства функций состояния на примере идеального газа. Для идеального газа из основных его параметров – p, V, T, независимыми являются только любые два из них:

pV – давление и объем,

pT – давление и температура

VT – объем и температура.

Выбор независимых параметров определяется поставленной задачей. Каждому набору независимых переменных соответствует своя функция состояния. Кроме уравнения состояния существует еще основное термодинамическое тождество, которое связывает энтропию с параметрами и внутренней энергией: $TdS=dU+pdV$.

Итак, функция состояния (любая), обозначим ее буквой – f, является однозначной функцией двух параметров – x , y – $f(xy)$ и, следовательно, ее бесконечно малое приращение определяется выражением:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{f}}{\partial \mathrm{x}}\right)_y = X(xy) \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = Y(xy)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \qquad (109)$$

Это бесконечно малое приращение, как известно, называется полным дифференциалом и обозначается - df. Рассматриваемые функции состояния являются важнейшими характеристиками системы. Энтропию будем

рассматривать как параметр системы, т.е. будем иметь четыре параметра, причем только два из них являются независимыми.

В качестве первой функции рассмотрим

ВНУТРЕННЮЮ ЭНЕРГИЮ СИСТЕМЫ.

Для системы, находящейся в состоянии макроскопического покоя (вне силовых полей), внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы. Она включает в себя:

кинетическую энергию хаотического движения микрочастиц системы.

потенциальную энергию их взаимодействия.

энергию электрических оболочек атомов и молекул системы.

внутреннюю ядерную энергию.

энергию электромагнитного излучения частей системы.

Последние три части нас в данном рассмотрении не интересуют. Из первого начала термодинамики для обратимого процесса в случае бесконечно малого перехода запишем:

$$TdS = dU + pdV \Rightarrow \quad \mathrm{dU = TdS - pdV}$$

Сопоставление с формулой для значения df получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{V}}\right)_S = -p \qquad (110)$$

В данном случае мы рассмотрели U, как функцию переменных – V , S.

Как следует из формулы (110) частные производные от энергии по этим переменным определяют параметры системы – T и p.

Независимые переменные, частные производные по которым от функции состояния, определяют параметры системы, называются *естественными переменными* этой функции состояния. Откуда получим, что естественные переменные для внутренней энергии есть – S и V. Функция состояния, определяемая через свои естественные переменные, называется:

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. U(SV).

Для любого элементарного процесса имеем:

$$dU = \delta Q - \delta A$$

В отсутствии теплообмена получим:

$$dU = -\delta A \qquad \Delta \mathrm{A} = \mathrm{U}_1 - U_2$$

В адиабатическом процессе система совершает работу за счет убыли внутренней энергии; подчеркнем, что это справедливо, как для обратимого, так и для необратимого процессов.

Вторая функция состояния называется

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ или *ФУНКЦИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА* $F=U-TS$,

в которой U- внутренняя энергия, а S – энтропия.

ГЕЛЬМГОЛЬЦ, ГЕРМАН ЛЮДВИГ ФЕРДИНАНД (Helmholtz, Hermann Ludwig Ferdinand von) (1821–1894), немецкий физик, математик, физиолог и психолог

Величины U и TS имеют одинаковую размерность и являются только характеристиками состояния системы, поэтому F есть функция состояния, размерность которой есть размерность энергии. Эта функция называется *свободная энергия* и определена она с точностью до произвольной постоянной. Для определения ее естественных переменных напишем:

$$dF = dU - TdS - SdT \qquad \mathrm{dU = TdS - pdV}$$

из этих двух формул следует, что:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

Окончательно получили, что переменные V и T являются естественными переменными для функции F, т.е.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial \mathrm{V}}\right)_T = -p \quad \mathrm{F(T,V)}$$

Функция F, заданная через свои естественные переменные, также называется термодинамическим потенциалом.

Запишем первое начало термодинамики в виде:

$$\delta A = TdS - dU = \mathrm{-dU + TdS}$$

Для обратимого изотермического процесса $T=const$ получим $TdS=d(TS)$ и окончательно получим:

$$\delta A = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF$$

и

$$A = F_1 - F_2 \qquad (111)$$

В обратимом изотермическом процессе работа, совершаемая системой, равна убыли свободной энергии системы.

При необратимом процессе $dQ < TdS;$ и в этом случае имеем систему неравенств:

$$dQ = dU + \delta A \quad \mathrm{TdS} > \mathrm{dU} + \delta\mathrm{A} \Rightarrow \delta\mathrm{A} < \text{-}\mathrm{dU} + \mathrm{TdS}$$

учтем, что мы рассматриваем изотермический процесс и получим:

$$\delta A < -d(U - TS) \qquad \mathrm{A} < \mathrm{F}_1 - F_2 \qquad (\mathrm{T} = \mathrm{const})$$

В нашем рассмотрении T есть температура того тела, от которого рабочее тело получает тепло – резервуара тепла.

Итак, *убыль свободной энергии есть верхний предел работы, которую может совершить система при расширении в изотермическом процессе*.

При заданном конечном значении объема, если система находится в тепловом контакте со средой, температура которой поддерживается постоянной, только часть внутренней энергии может быть использована для получения работы и определяется она изменением свободной энергии.

В теплоизолированной системе самостоятельное протекание процессов определяется изменением энтропии системы. Если система обменивается теплом с другими телами, то направление необратимых процессов определяется изменением других функций состояния.

Рассмотрим систему, помещенную в среду с постоянной температурой, и в которой система не совершает работы. Рассмотрим условия, при которых в этой системе протекают необратимые процессы. Запишем первое начало термодинамики для необратимых процессов в системе, учитывая, что T и V- const:

$$TdS > dU + pdV \quad \mathrm{TdS} = \mathrm{d(TS)} \quad \mathrm{dV} = 0 \Rightarrow$$

$$d(U - TS) \le 0 \qquad \Delta\mathrm{F} \le 0 \qquad (112)$$

Необратимый процесс, протекающий при постоянной температуре (температура среды) и постоянном объеме, сопровождается уменьшением свободной энергии и идет, пока свободная энергия не достигнет своего минимального значения, возможного при данных внешних условиях.

При постоянной температуре внешней среды и, не совершая работы против внешних сил, система за счет поглощения тепла сама переходит в состояние равновесия, определяемого минимально возможной своей свободной энергией.

Следующая функция состояния называется

ЭНТАЛЬПИЯ или ТЕПЛОВАЯ ФУНКЦИЯ.

Энтальпия определяется как:

$$H \equiv W \equiv H = U + pV \qquad \mathrm{dH = dU + Vdp + pdV}$$

Определим естественные переменные энтальпии и для этого запишем:

$$dH = dU + Vdp + pdV \quad \mathrm{dU = TdS - pdV} \Rightarrow$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{p}}\right)_S = V$$

При *P=const*, выражение для приращения энтальпии запишется как:

$$dH = dU + pdV = dU + \delta A = \delta Q$$

$$\Delta Q = H_2 - H_1$$

Количество тепла, получаемого в изобарическом процессе системой, равно приращению энтальпии системы. Это свойство энтальпии способствовало тому, что понятие теплорода просуществовало в науке очень долго.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА – СВОБОДНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ.

Свободная энтальпия, имеющая, как и все предыдущие функции, размерность энергии, определяется как:

$$G = H - TS = U - TS + pV = F + pV$$

Для нахождения естественных переменных свободной энтальпии рассмотрим ее полный дифференциал:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

учтем, что: *dU= TdS - pdV* и получим для *dG* выражение:

$$dG = -SdT + Vdp$$

из этого выражения следует что:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ энтропия} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{113}$$

Если необратимый процесс в системе протекает при p и T окружающей среды постоянных, запишем первое начало в дифференциальной форме:

$$dU + pdV - TdS < 0$$

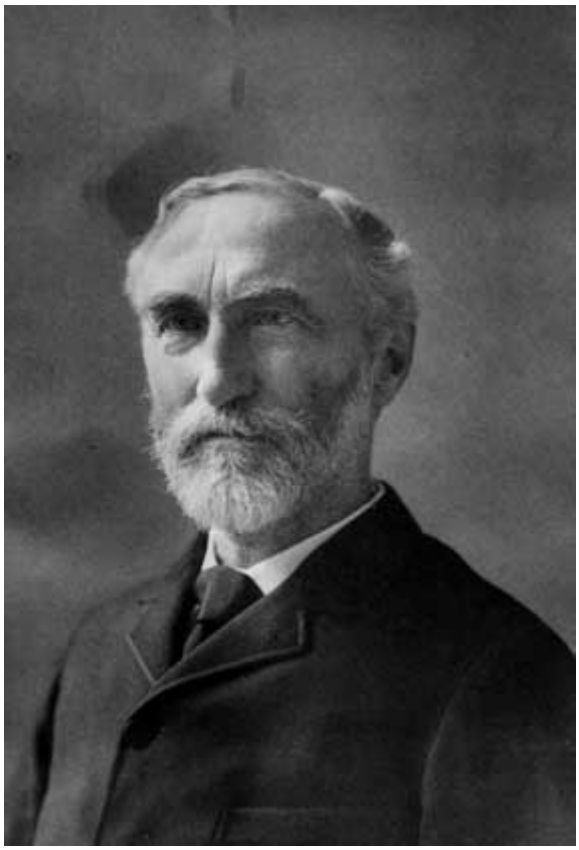
учтем, что в нашем случае $pdV=d(pV)$ и $TdS=d(TS)$ и получим:

$$d(U + pV - TS) \le 0 \qquad \Delta(\mathrm{U} + \mathrm{pV} - \mathrm{TS}) \le 0$$

Если в системе, находящейся в контакте с окружающей средой, температура и давление которой постоянны, протекают необратимые процессы, то они идут в сторону уменьшения термодинамического потенциала Гиббса:

$$dG \le 0 \qquad \Delta\mathrm{G} \le 0$$

Необратимый процесс в системе прекратится, когда свободная энтальпия достигнет своего минимального возможного значения.



ГИББС, ДЖОЗАЙЯ УИЛЛАРД (Gibbs, Josiah Willard) (1839–1903), американский физик и математик

Великий американский физик Гиббс был очень замкнутым человеком и обычно молчал на заседаниях ученого совета университета, в котором он преподавал. Но на одном из заседаний, когда решался вопрос о том, чему уделять в новых учебных программах больше места - математике или иностранным языкам, он не выдержал и произнес речь: «Математика – это язык!» - сказал он.

Наряду с полной работой - A, которая рассматривается в первом начале термодинамики, иногда вводят полезную работу. Это понятие вводится тогда, когда система помещена в среду, находящуюся в равновесном состоянии и, в которой температура и давление поддерживаются постоянными (p_0 и T- $const$). В самой системе могут протекать как обратимые, так и необратимые процессы. Если система может совершать работу не только против давления среды – p_0, то эта часть работы называется полезной работой и для нее получим выражение – $A\text{-}p_0(V_2 - V_1)=A_n$. Первое начало термодинамики запишем в виде:

$$TS_2 - TS_1 = U_2 - U_1 + A_n + pV_2 - pV_1 \Rightarrow$$
$$A_n = (U_1 + p_!V_1 - TS_1) - (U_2 + p_2V_2 - TS_2) = G_1 - G_2$$

при написании формулы учли, что в нашем случае $TS_2 - TS_1 = \Delta Q$ и $p_1=p_2=p_0$.

Полезная работа в обратимом процессе, при указанных условиях, определяется убылью термодинамического потенциала Гиббса. Если указанный процесс необратим, то полезная работа будет меньше убыли термодинамического потенциала Гиббса.

$$A_n \le \Delta G$$

Убыль термодинамического потенциала определяет верхний предел полезной работы, которую может совершить система в указанных условиях.

Рассмотрели четыре функции состояния, каждая из которых имеет размерность энергии, и убыль каждой из них определяет максимальную работу, которую может совершить система в определенных условиях. Эти функции состояния принято называть термодинамическими потенциалами, если они выражены через свои естественные переменные. В системах, которые могут обмениваться теплом с окружающими телами, необратимые процессы, происходящие в системе сами по себе, могут идти только в сторону уменьшения соответствующей функции состояния.

СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ МАКСВЕЛЛА.

Итак, рассматриваем четыре термодинамических потенциала:
$U(S,V)$ $F(T,V)$ $I(S,p)$ $G(T,p)$. Эти выражения называются каноническими уравнениями состояния вещества. Каждое из этих уравнений содержит полные сведения о термических и калорических свойствах вещества. Если потенциал задан в виде формулы или таблицы своих естественных переменных, то это означает, что в компактной форме задана вся

информация о равновесных свойствах вещества. Например, если мы знаем внутреннюю энергию, как функцию энтропии и объема, то сразу получаем значение p и T для системы по формулам:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{S}} = -p$$

т.е. мы получили сведения о термических свойствах вещества. Из выражения

$$\delta Q = dU + pdV$$

получаем выражение для δQ и, соответственно, нужные теплоемкости, т.е.калорические свойства вещества.

Рассматривая вторые частные производные потенциалов, получим соотношения Максвелла, используя формулы (109).

$$dU = TdS - pdV \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{S}}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{V}}\right)_S = -p \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{114}$$

Первое соотношение Максвелла связывает частные производные от давления и температуры. Далее напишем:

$$dF = -SdT - pdV \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial \mathrm{T}}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial \mathrm{V}}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{V}}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{115}$$

Используя, выражение для энтальпии получим:

$$dH = TdS + VdP \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{S}}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \mathrm{V}$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{p}}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{116}$$

И последнее выражение запишем так:

$$dG = -SdT + Vdp \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{p}}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{p}}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{117}$$

Полученные соотношения Максвелла (114 – 117) связывают частные производные одних параметров по другим между собой. Эти соотношения часто называют *соотношениями взаимности* и они используются при расчетах в термодинамике.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦАЛ.

Если система неоднородна, например вода и лед, и части этой системы могут обмениваться массами, то процессы в этой системе удобно описывать с помощью функции состояния, называемой химический потенциал. Итак, система состоит из нескольких компонент, и состав их меняется в зависимости от температуры и давления в системе. В этом случае функции состояния системы зависят не только от своих естественных переменных, но и от числа частиц в каждой системе. Итак, в системе несколько компонент и, следовательно, внутренняя энергия зависит и от числа частиц каждой компоненты:

$$U(S,V,n_1,...n_i) \quad \Rightarrow \mathrm{dU} = \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{S}}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \Sigma\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_j} = \mu_i \text{ при } \mathrm{n_j} \neq n_i \quad (118)$$

μ_i – называется химический потенциал *i* - ой компоненты системы.

Те же соотношения можно записать и для остальных функций системы, например для термодинамического потенциала Гиббса – *G:*

$$G(p,T,n_i) \qquad \mathrm{dG} = \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \Sigma\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i$$

Для определения величины $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ запишем выражение:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT =$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T\,n_j} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\mathrm{nj}} dT + \Sigma\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j,} dn_i \quad (119)$$

Используем для *dU* выражение (118) и учтем, что из формул (117) следует, что:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_j} = V \qquad \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{p,n_j} = -S$$

Окончательно, подставим выражение для *dU* и приведенные формулы в выражение (119) и после сокращения подобных членов, получим:

$$\Sigma\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i = \Sigma\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \mu_i$$

Аналогичные выражения можно рассмотреть и для других термодинамических потенциалов и в результате таких рассмотрений получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu \qquad (120)$$

Итак, *химический потенциал определяется через частную производную от любого из термодинамических потенциалов по числу частиц i –ой компоненты, при условии, что число частиц других компонент системы остается постоянным. Из приведенного выражения следует, что постоянными являются и естественные переменные соответствующего потенциала.*

Следует подчеркнуть, что в данном определении химического потенциала, можно вместо числа частиц использовать величину строго пропорциональную этому числу частиц – например число молей или массу данной компоненты.

Непосредственно сосчитать химический потенциал μ оказывается не всегда просто. Для более подробного рассмотрения разделим все термодинамические функции на интенсивные величины, зависящие от внутреннего состояния тела ,но не зависящие от размеров тела, т.е. числа частиц в теле – это в первую очередь температура и давление (T p), и экстенсивные, изменяющиеся ~ массе системы, если при этом внутреннее состояние не меняется. К экстенсивным величинам относятся: внутренняя энергия, объем, энтропия (V, S, U) и, соответственно функции состояния свободная энергия, энтальпия и свободная энтальпия (F, H, G). Рассмотрим свободную энтальпию:

G(p,T,N) при постоянстве *p* и *T* увеличим число частиц системы в α раз, тогда:

$$\alpha G = G(PT\alpha N) \text{ если } \alpha = \frac{1}{\mathrm{N}}, \text{то } \frac{1}{\mathrm{N}} G = G(pT1) \qquad (121)$$

Из формулы (121) следует, что:

$$G = G(pT1)N \quad \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial N}\right)_{p,T} = G(p,T,1)$$

$$\mathrm{G}(\mathrm{p},\mathrm{T},\mathrm{N}) = \mu(PT)N$$

Таким обраом, *химический потенциал можно трактовать, как термодинамический потенциал Гиббса, отнесенный к одной частице (в общем случае к фиксированному числу частиц).*

Через остальные термодинамические потенциалы химический потенциал так просто не выражается. В частности, рассмотрим $F(T,V,N)$ и увеличим число частиц в α раз, то получим выражение $\alpha F=F(T,\alpha V,\alpha N)$ т.е. число частиц стоит сомножителем не только при N, но и при V. Использовать химический потенциал целесообразно при рассмотрении преобразование фаз.

Приведем пример применения *термодинамического метода*. Рассмотрим p, как однозначную функцию двух параметров V и T. Будем считать, что уравнение состояния системы нам неизвестно. Из однозначности связи между параметрами этого уравнения следует:

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \qquad (122)$$

Это выражение справедливо при любом значении p, в частности при $p=const$. Это означает, что приращения dV и dT происходят в изобарическом процессе. Поделим выражение (122) на dT и учтем, что dp=0. В этом случае выражение (122) преобразуется в выражение вида:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{dV}{dT}\right)_p+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0 \qquad (123)$$

учтем, что:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mathrm{p}}{\partial \mathrm{T}}\right)_V=\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$$

при этих условиях выражение (123) примет вид:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=-1 \qquad (124)$$

Математически это выражение называется - круговая перестановка, для его применения рассмотрим физические величины:

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \alpha = \frac{1}{\mathrm{V}_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \mathrm{k_T} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (125)$$

где β – *термический коэффициент давления*, определяющий, как увеличивается с температурой давление в замкнутом объеме по сравнению с давлением при нормальных условиях (нуле градусов Цельсия и атмосферном давлении p_0).

α – *коэффициент теплового расширения*, который показывает, как растет с температурой объем при постоянном давлении по сравнению с объемом при 0^0С.

$\mathrm{k_T}$ – *изотермический модуль всестороннего сжатия*, который показывает, как велико должно быть давление, необходимое для относительного сжатия вещества на 1, при постоянной температуре. Подставим выражения для частных производных из (125) в выражение (124) и получим:

$$-p_0\beta = \frac{-k_T}{V}\alpha V_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\alpha \mathrm{k_T}}{\beta}\frac{V_0}{Vp_0} = 1 \qquad (126)$$

При $V=V_0$, $p=1$ атмосфере и $t=0^0$ C соотношение принимает вид:

$$\frac{\alpha \kappa_T}{\beta} = 1$$

Приведенные нами уравнения для коэффициентов справедливы вне зависимости от вида уравнения состояния и, в частности, в том случае, когда оно неизвестно.

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.

Законы идеальных газов – приближенные законы. Отступление от них носит как количественный, так и качественный характер. Количественные отступления проявляются в том, что уравнение Клапейрона-Менделеева соблюдается для реальных газов лишь приближенно. Качественные отступления носят более глубокий характер. Реальные газы могут быть переведены в жидкое и твердое состояния. Это было бы невозможно, если бы газы строго следовали уравнению Клапейрона.

Отступления от законов идеальных газов связаны с двумя причинами:

1) собственный размер молекул; он уменьшает объем, доступный для движения молекул, при нормальных условиях он составляет 0,07% объема сосуда с газом, а при 100 *атм* уже 70%!

2) сложный характер взаимодействия между молекулами. В реальных газах между молекулами действуют силы, которые в теории идеальных газов во внимание не принимаются.

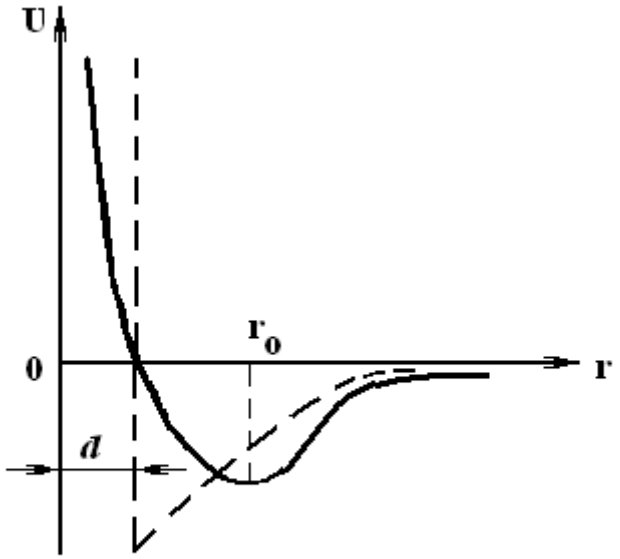


Рис.43

Силы, действующие между молекулами, сводятся к силам электрических взаимодействий между элементарными зарядами, из которых построены атомы и молекулы. Однако полное понимание природы молекулярных сил стало возможным только после возникновения квантовой механики. В рамках классических представлений можно дать лишь приблизительную картину межмолекулярных взаимодействий. На больших расстояниях молекулярные силы являются силами притяжения. Эти силы притяжения называют также *силами Ван-дер-Ваальса*, по имени голландского ученого, заложившего основы молекулярной теории реальных газов. За счет чего же возникают силы притяжения между электрически нейтральными частицами? При небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она *поляризуется*,

превращаясь в *диполь*, то есть совокупность разноименных одинаковых по абсолютному значению, расположенных на близком друг от друга расстоянии зарядов. Диполь характеризуется электрическим моментом, равным произведению заряда на расстояние между зарядами. Диполь создает в пространстве вокруг себя электрическое поле, обусловленное полями обоих зарядов диполя. Есть молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом (полярные молекулы). При приближении друг к другу они стремятся развернуться так, чтобы их обращенные друг к другу стороны были заряжены разноименно. Это устойчивое положение диполя. При этом суммарная сила притяжения между зарядами соседних диполей будет больше, чем сила отталкивания, поэтому полярные молекулы притягиваются. Такие силы называются *дипольно-ориентированными*. Следует отметить, что поскольку ориентация постоянно сбивается тепловым движением, то ясно, что дипольно-ориентационные силы должны зависеть от температуры газа.

Если молекулы не имеют собственного дипольного момента (неполярные молекулы), то они его могут приобрести под действием внешнего электрического поля. Это явление носит название *поляризации.* Причем внешним полем для любой рассматриваемой молекулы может быть электрическое поле соседней. Такие взаимно поляризованные молекулы притягивают друг друга. Эти силы называются *дисперсионными.* Это название обусловливается тем, что поляризуемостью молекул объясняется такое явление, как дисперсия света – зависимость показателя преломления от частоты. Можно показать, что и дисперсионные и дипольно-ориентированные силы пропорциональны r^{-7}, где r- расстояние между взаимодействующими молекулами.

На малых расстояниях, когда электронные оболочки взаимодействующих частиц взаимно проникают друг в друга, силы молекулярного притяжения переходят в силы отталкивания. Это является выражением просто того факта, что молекула занимает некоторую область пространства и препятствует другим молекулам проникать в эту область. Эти силы обнаруживаются в очень малой области, порядка размеров молекулы. Теория, основанная на квантовой механике, показывает, что силы отталкивания очень велики, когда расстояние между взаимодействующими частицами мало. Они очень быстро убывают с увеличением расстояния. Когда расстояние превосходит «диаметр» взаимодействующих частиц, силы отталкивания экспоненциально убывают с возрастанием расстояния.

Взаимодействие молекул удобно характеризовать потенциальной энергией взаимодействия $U_{вз}$. На рис.43 приведена типичная кривая зависимости энергии взаимодействия $U_{вз}$ от расстояния r между центрами молекул. Кривая имеет минимум при $r= r_0$; при $r > r_0$ между молекулами действуют силы притяжения, при $r < r_0$ - силы отталкивания. Более точно кривая $U_{вз}(r)$ может быть построена лишь конкретно для данных молекул. Какой-либо универсальной формулы $U_{вз}(r)$, пригодной для всех молекул, не существует. Обычно функция $U_{вз}(r)$ аппроксимируется формулой вида:

$$U = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m} \quad , \qquad (127)$$

в которой постоянные $a_1>0$, $a_2>0$, и числа $n>m$ подбираются из требований наилучшей аппроксимации реального потенциала. Как показало исследование потенциалов, в большинстве случаев хорошим приближением является n=12, m=6 при a_1 и a_2, уточняемых для конкретных атомов. Получаемый при этом потенциал записывается в виде:

$$U = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6} \qquad (128)$$

и называется *потенциалом Леннарда-Джонса*. Первое слагаемое в формуле (128) соответствует силам отталкивания, второе - силам притяжения Ван-дер-Ваальса. Как говорилось выше, сила притяжения убывает обратно пропорционально седьмой степени расстояния. Так как $F = -\frac{dU}{dr}$, второе слагаемое в (128) $-\frac{a_2}{r^6}$ может считаться обоснованным теоретически. Что касается первого слагаемого, то на него следует смотреть как на простую аппроксимацию. Потенциал вида (128) является двухчастичным. Его использование предполагает, что сила взаимодействия между двумя молекулами не изменяется в присутствии, например, третьей молекулы. Понятно, что это не может быть справедливым, поскольку присутствие третьей частицы всегда внесет искажение в характер взаимодействия, а, следовательно, изменит вид потенциальной кривой. Но, рассматривая не слишком плотные среды, можно пренебречь тройными столкновениями и тогда использование формулы (128) будет вполне корректно.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.

Все сказанное выше позволяет составить уравнение состояния системы, выбрав определенную модель взаимодействия частиц. Будем считать, что частицы рассматриваемой нами системы представляют собой упругие шары, между которыми действуют силы притяжения Ван-дер-Ваальса пропорциональные $\frac{1}{r^7}$. Силы отталкивания учитываются тем, что размеры шаров являются конечными – молекулы-шары не могут сблизиться на расстояние, меньшее *диаметра молекулы d*. На рис.43 этой модели соответствует пунктирная кривая для потенциала взаимодействия. Конечно, диаметр молекулы относится к числу не вполне четко определенных величин. Еще менее четко определенным является понятие *сферы молекулярного действия,* которым мы также будем пользоваться. Оно определяется тем, что силы притяжения Ван-дер-Ваальса проявляются

только внутри сферы молекулярного действия, вне этой сферы считаем их равными нулю. Ясно, что радиус сферы молекулярного действия не может быть указан совершенно точно, так как это зависит от степени точности, предъявляемой к расчету. Ориентировочно он порядка 10^{-7}см. Напомним, что мы учитываем взаимодействие частиц только в парных столкновениях. Понятно, что в этом случае мы не можем рассчитывать получить уравнение состояния газа, пригодное при больших плотностях. Можно рассчитывать только на получение поправок к уравнению Клапейрона.

Начнем с учета влияния сил отталкивания, действующих между молекулами, на вид уравнения состояния. На этом этапе считаем, что силы притяжения между молекулами не действуют. Допустим, что в сосуде объема V с гладкими стенками находится N молекул, совершающих тепловое движение. Молекулы сталкиваются со стенками и между собой, из-за чего возникает давление на стенки. Величина давления определяется суммарной кинетической энергией обеих молекул и не зависит от того, как эта энергия распределена между молекулами. При вычислении давления на стенку сосуда можно рассуждать так, как если бы половина молекул покоилась и была заменена соответствующими *сферами ограждения*, радиусы которых соответствуют диаметру молукулы, а другая половина молекул состояла из точечных частиц, имеющих удвоенную кинетическую энергию. На рис.8 изображены две такие молекулы, одна из которых (2) неподвижна и окружена сферой ограждения с радиусом d, а вторая (1) движется с удвоенной энергией.

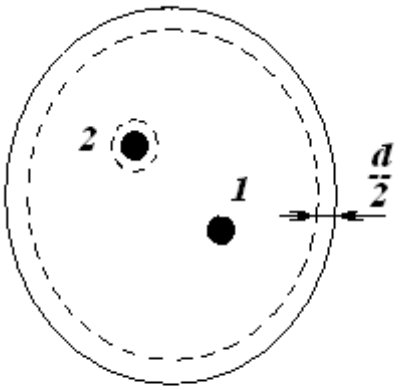


Рис.44

Тогда мы имели бы идеальный газ из $N'=N/2$ точечных молекул с температурой $T'=2T$. Этим молекулам был бы доступен объем сосуда V, за исключением объема, занимаемого $N/2$ сферами ограждения других молекул. Обозначим этот последний объем символом b. Тогда объем, доступный движущимся молекулам, будет равен V-b. Давление, оказываемое этими молекулами на стенки сосуда, равно:

$$p = n'kT' = \frac{N'}{V-b}kT' = \frac{NkT}{V-b} \qquad (129)$$

Тогда для одного моля газа можно записать:

$$p(V-b) = RT \qquad (130)$$

Легко показать, что величина b равна учетверенному объему, занимаемому всеми N молекулами газа.

При выводе мы пренебрегли тем обстоятельством, что центр движущейся молекулы не может подойти к стенке сосуда на расстояние, меньшее $d/2$. Для него недоступен объем пристеночного слоя толщины $d/2$. Граница такого слоя изображена на рис.8 пунктиром. Его объем равен $S \cdot d/2$, где S – площадь внутренней поверхности сосуда. Этот объем не был учтен. Так можно поступить, если только $S \cdot d/2 << b$. Если сосуд имеет форму шара радиуса R, то условие сведется к $R << d\sqrt{N}$.Для одного моля при $d \approx 10^{-8}$ *см* это дает $R << 100$ *м*.

Из уравнения (130) можно было бы заключить, что поскольку давление p не может быть отрицательным, то $V > b$ при любых давлениях и при $V = b$ давление стремится к бесконечности! Это неверно. Нельзя забывать, что уравнение (130) получено в предположении парных столкновений и годится только для достаточно разреженных сред.

Теперь рассмотрим влияние сил молекулярного притяжения. При этом силы отталкивания считаем равными нулю. Тогда молекулы можем считать точками, между которыми действуют лишь силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Поскольку эти силы дальнодействующие, уже нельзя оставаться в рамках модели парных столкновений, требуется учесть влияние других частиц на поведение рассматриваемой молекулы. Окружим каждую молекулу сферой молекулярного действия. Если эта сфера целиком находится внутри газа, то силы, действующие на рассматриваемую молекулу со стороны окружающих молекул, в среднем уравновешиваются (рис.45).

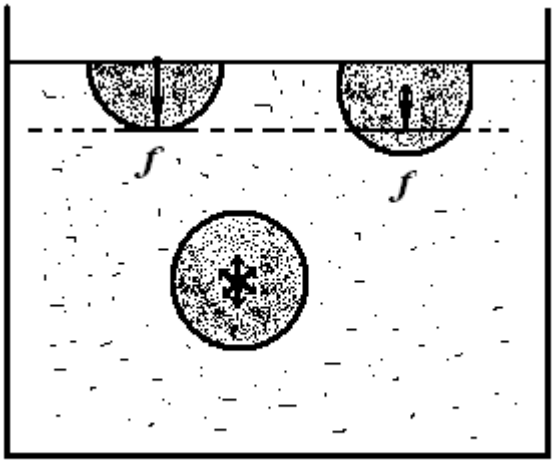


Рис.45

Но этого не будет, когда молекула находится вблизи границы газа со стенкой. Здесь сфера молекулярного действия лишь частично проходит в газе. Появляется избыток молекул, тянущих рассматриваемую молекулу внутрь газа, над молекулами, тянущими ее наружу. Таким образом, вблизи стенки возникает пристеночный слой газа, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия. Каждая молекула этого слоя в среднем подвергается действию силы *f*, направленной в сторону газа. Величина этой силы убывает при удалении от стенки.

Когда молекула газа летит к стенке, а затем отражается от нее, то меняется ее импульс. Изменение импульса подсчитывается совершенно так же, как это делалось при вычислении давления идеального газа. Однако, в отличие от идеальных газов, импульс налетающих молекул изменяется не только под действием сил давления со стороны стенки, но и под действием сил, с которыми их тянут внутрь газа молекулы пристеночного слоя. Используя третий закон Ньютона введем вместо сил, действующих на налетающие молекулы, равные им и противоположно направленные силы, действующие на стенку и на молекулы пристеночного слоя. Пусть *p* – средняя сила давления газа на стенку, а p_1 – средняя сила (отнесенная к единице площади), с которой молекулы пристеночного слоя втягиваются внутрь газа. Тогда

$$p + p_1 = nkT \qquad (131)$$

Сила p_1 называется *внутренним* или *молекулярным давлением*. Ее можно представить в виде $p_1 = \langle N_{сл} f \rangle$, где *f* – сила, действующая на молекулу пристеночного слоя, а $N_{сл}$-число молекул в нем, отнесенное к единице площади. Можно также написать $p_1 \approx \langle N_{сл} \rangle \langle f \rangle$. Обе величины $\langle N_{сл} \rangle$ и $\langle f \rangle$ пропорциональны плотности или обратно пропорциональны объему газа. Предполагая опять, что газ взят в количестве одного моля, можно положить

$$p_1 = \frac{a}{V^2} \qquad (132)$$

где *a* – постоянная, характерная для рассматриваемого газа.

Можно дать еще одно обоснование того, что поправка (132) вводится именно в таком виде. Действие силы на молекулы пристеночного слоя приводит к тому, что эти молекулы обладают некоторой потенциальной энергией *U, и,* следовательно, концентрация молекул в пристеночном слое убывает по закону Больцмана:

$$n_{ст} = n\, e^{-\frac{U_0}{kT}} \qquad (133)$$

где U_0 – максимальное значение потенциальной энергии молекул, оказавшихся у самой стенки, *n* – концентрация молекул в объеме. Величина потенциальной энергии быстро спадает по мере удаления от стенки, так что на расстояниях порядка радиуса сферы молекулярного действия *U=0*, но у

самой стенки оно может быть значительным. Поэтому давление газа на стенку будет определяться n_{cm} и можно записать:

$$p = n_{cm}kT \qquad (134)$$

Подставив (133) в (134) и, учитывая, что при обычных условиях $U_0 << kT$, проведем аппроксимацию экспоненты $e^{-\frac{U_0}{kT}} \approx \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right)$. Тогда получим:

$$p = \left(1 - \frac{U_0}{kT}\right)kTn = kTn - U_0 n$$

Или иначе:

$$p + U_0 n = nkT,$$

где $U_0 n = p_i$ – добавочное давление, под которым находится газ из-за наличия сил притяжения. Так как эти силы и U_0 пропорциональны концентрации частиц в объеме $n = \frac{N}{V}$, можно написать $U_0 = \alpha n$, где α – постоянная для рассматриваемого газа величина. Тогда $p_i = \alpha n^2 = \frac{a}{V^2}$, что совпадает с ранее полученной величиной (132).

Учет сил притяжения позволяет записать уравнение состояния газа в следующем виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \qquad (135)$$

Теперь надо учесть совместное действие сил притяжения и сил отталкивания. Для неплотных газов, к которым относятся наши рассуждения, поправки на силы притяжения и отталкивания можно вводить *независимо*. Тогда в результате комбинации формул (132) и (135) получим:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad (136)$$

Это уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Ван-дер-Ваальс получил его теоретически в 1873г. Теоретический вывод (136) применим при выполнении условий: $b << V$ и $\frac{a}{V^2} << p$. Кроме того, вывод предполагает, что молекулы газа сферически симметричны, поскольку он относится к модели твердых упругих шаров. С этим связано то обстоятельство, что в действительности даже для неплотных газов величины a и b зависят от температуры. Газ, в точности подчиняющийся уравнению (136), называют *ван-дер-ваальсовским.* Для плотных сред уравнение (136) как количественное соотношение не годится. Однако качественно оно правильно передает поведение и таких газов. К настоящему времени предложено свыше 100 других уравнений состояния, более точных, но и более громоздких. Для наших целей уравнение Ван-дер-Ваальса является наиболее

предпочтительным, поскольку при большой простоте позволяет качественно объяснить большой круг явлений в газах и даже в жидкостях. В этом случае на него надо смотреть, как на *приближенное полуэмпирическое уравнение*.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬС, ЯН ДИДЕРИК (Waals, Johannes Diderik van der) (1837–1923), также Ваальс или Валс, нидерландский физик, удостоенный Нобелевской премии по физике 1910 за вывод уравнений агрегатных состояний газов и жидкостей.

Нетрудно записать уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного числа ν молей газа. Если газ занимает объем V, то молярный объем будет $\frac{V}{\nu}$. Этой величиной надо заменить объем V в уравнении (136). В результате получим:

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

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

$$\left(p+\frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{V^2}\right)\left(V-\frac{m}{\mu}b\right)=\frac{m}{\mu}RT \qquad (137)$$

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА.

Внутренняя энергия идеального газа определялась суммарной кинетической энергией всех молекул системы и зависела только от температуры. Для реального газа при подсчете внутренней энергии необходимо учесть не только кинетическую энергию всех молекул, но и потенциальную энергию взаимного притяжения молекул, которая имеет отрицательное значение:

$$U=E_{кин}+E_{пот}$$

Так как потенциальная энергия зависит от расстояния между молекулами, можно сказать, что она является функцией от объема $E_{пот}(V)$, то есть внутренняя энергия реального газа является функцией температуры и объема-$U(T,V)$. Запишем полный дифференциал для этой функции:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow C_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (138)$$

Изменение потенциальной энергии определяется работой против сил межмолекулярного взаимодействия, то есть $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = dA = p_i dV = \frac{a}{V^2}dV$. Тогда выражение (138) приобретает следующий вид:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2}dV \qquad (139)$$

Проведем интегрирование по всей интересующей нас области изменения параметров. Тогда, считая теплоемкость C_V независящей от температуры, а потенциальную энергию взаимодействия равной нулю на бесконечно больших расстояниях между молекулами, получим:

$$U=\int_0^T C_V dT+\int_\infty^V \frac{a}{V^2}dV = C_V T-\frac{a}{V} \qquad (140)$$

Если реальный газ расширяется в пустоту без теплообмена с внешней средой и, соответственно, без совершения внешней работы то, как и для идеального газа, $dU=0$. Но тогда из (139)

$$dT=-\frac{a}{V^2}\frac{1}{C_V}dV \qquad (141)$$

Поскольку $C_V>0$ и $dV>0$, то $dT<0$ – при расширении в пустоту реальный газ всегда охлаждается. В конечных приращениях это будет выглядеть следующим образом:

$$\int_{T_н}^{T_к} C_V dT = -\int_{V_н}^{V_к} \frac{a}{V^2} dV \Rightarrow C_V\left(T_к - T_н\right) = a\left(\frac{1}{V_к} - \frac{1}{V_н}\right) = a\frac{\left(V_н - V_к\right)}{V_к V_н} < 0$$

Следовательно, $T_к < T_н$ – газ охлаждается.

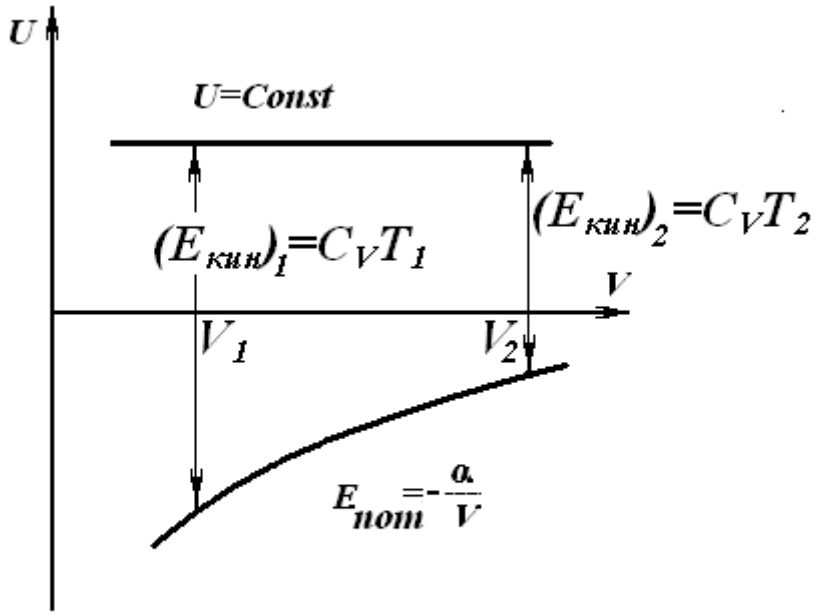


Рис.46

Сказанное можно представить наглядно (см. рис.46). Если газ расширяется в пустоту без теплообмена с внешней средой, то $A=0$, $Q=0$, и согласно первому началу в этом процессе $U=Const$. Из рис.46 видно, что при расширении газа (увеличение объема от V_1 до V_2) в случае $U=Const$ суммарная кинетическая энергия молекул газа уменьшается от $(E_{кин})_1=C_VT_1$ до $(E_{кин})_2=C_VT_2$. , а значит уменьшается и температура. Газ охлаждается.

Формулу (140) можно, конечно, получить и чисто термодинамическими методами. Используем метод термодинамических тождеств для отыскания частных производных $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ в выражении (138).

Считая независимыми параметрами рассматриваемой системы V и T, напишем первое начало термодинамики через функции состояния $U(V,T)$, $S(V,T)$ и $p(V,T)$.

$$TdS = dU + pdV \qquad (142)$$

Распишем полные дифференциалы функций в выражении (142) через частные производные по соответствующим параметрам:

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

Приравнивая коэффициенты при одинаковых дифференциалах независимых переменных, получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (143)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\frac{1}{T} \qquad (144)$$

Запишем частные производные по объему и по температуре от правых и левых частей (143) и (144) соответственно:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2}p \qquad (145)$$

Учитывая термодинамические тождества, получим:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2}p$$

и окончательно:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (146)$$

Из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для одного моля газа (136) следует, что

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

Поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

Тогда уравнение (138) принимает уже известный нам вид:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2}dV$$

По определению теплоемкости $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, поэтому, взяв частные производные по объему от левой и правой части последнего равенства, получим:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{a}{V^2}\right) = 0 \qquad (147)$$

Таким образом, для газа Ван-дер-Ваальса теплоемкость C_V не зависит от объема. Проведя интегрирование при тех же самых условиях, о которых говорилось выше, получим для внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$U = \int_0^T C_V dT + \int_\infty^V \frac{a}{V^2} dV = C_V T - \frac{a}{V}$$

где C_V – среднее значение теплоемкости во всем интервале температур от 0 до T.

Для ν молей газа выражение для внутренней энергии приобретет следующий вид:

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}$$

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T - \frac{m}{\mu}^2 \frac{a}{V} \qquad (148)$$

ИЗОТЕРМЫ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса при анализе его изотерм. Уравнение (136) можно преобразовать к следующему виду:

$$V^3 p - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0 \qquad (149)$$

При $T=Const.$ это уравнение третьей степени по V, в которое давление p входит в качестве параметра. Поскольку его коэффициенты вещественны, уравнение имеет либо один вещественный корень, либо три корня. Каждому корню на плоскости (V,p) соответствует точка, в которой изобара $p=Const.$ пересекает изотерму.

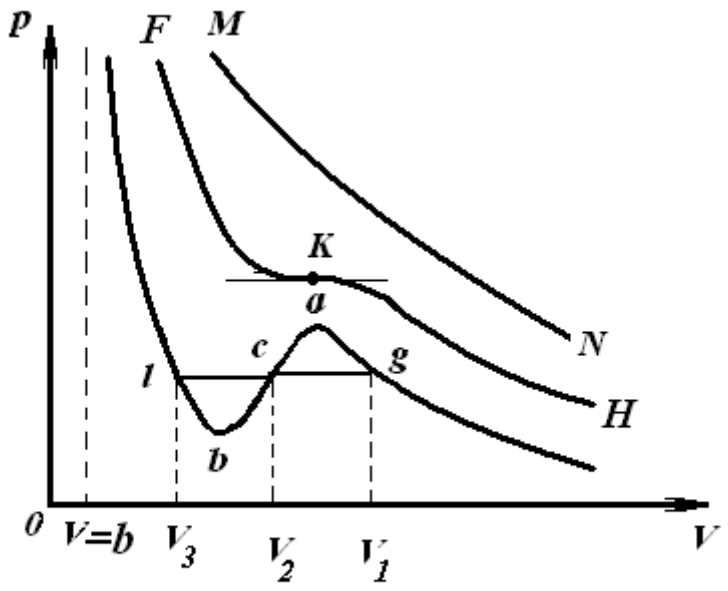


Рис.47

При достаточно высоких температурах изотерма имеет вид монотонно опускающейся кривой, и изобара пересекает такую изотерму в одной точке (см.кривую *MN* на рис. 47). Эта точка соответствует одному вещественному корню уравнения (149). При более низких температурах и надлежащих значениях давления на изотермах наблюдается волнообразный участок *lbcag*. Такие изотермы могут пересекаться изобарой в трех точках, которые соответствуют трем вещественным корням уравнения (149) – V_1, V_2, V_3. При некоторой промежуточной температуре три корня V_1, V_2, V_3 становятся равными. Такая температура и соответствующая ей изотерма называются *критическими*. Критическая изотерма *FKH* всюду монотонно опускается вниз, за исключением одной точки *K*, являющейся точкой перегиба изотермы. В ней касательная к изотерме горизонтальна. Точка *K* называется *критической точкой.* Соответствующие ей давление p_k, объем V_k и температура T_k называются также *критическими*. Состояние системы, отвечающее таким параметрам, называется *критическим*.

ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНОГО ГАЗА.

Не все состояния вещества, совместимые с уравнением Ван-дер-Ваальса, могут быть реализованы в действительности. Для этого необходимо, чтобы они были *термодинамически устойчивы.* Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости физически однородного вещества состоит в выполнении неравенства $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$. Физически это означает, что при изотермическом увеличении давления объем тела должен уменьшаться. Однако на изотермах Ван-дер-Ваальса, соответствующих температурам ниже критической, мы наблюдаем обратную зависимость объема системы от давления, как, например, участок *bca* на рис.47. Точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые практически реализованы быть не могут. При переходе к практическим изотермам эти участки должны быть исключены из рассмотрения, как это сделано на рис.48.

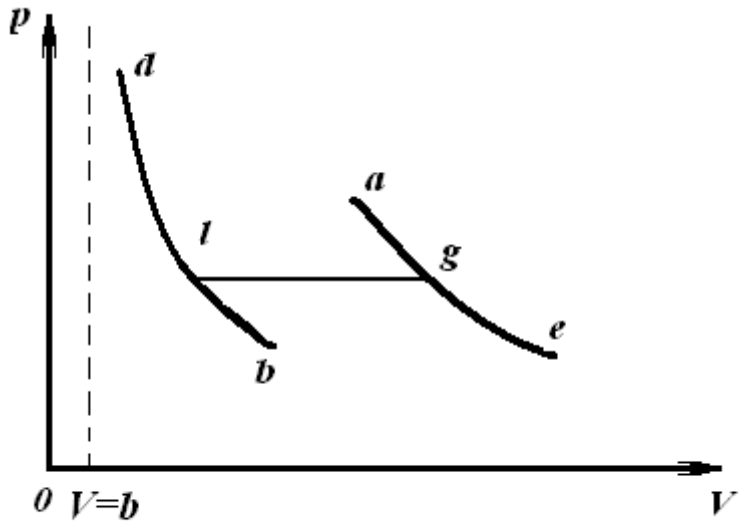


Рис.48

Таким образом, реальная изотерма распадается на две ветви *dlb* и *age*, отдаленные друг от друга и естественно предположить, что эти ветви соответствуют двум различным агрегатным состояниям вещества. Ветвь *age* характеризуется относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности, она соответствует *газообразному состоянию вещества.* В то же время ветвь *dlb* характеризуется относительно малыми объемами, а, следовательно, большими плотностями; она соответствует *жидкому состоянию вещества.*

Из сказанного следует, что мы распространили уравнение Ван-дер-Ваальса на область больших давлений, а это значит, что можно рассчитывать на получение лишь качественных закономерностей при переходе газа в жидкое состояние и обратно.

Если провести эксперимент по квазистатическому сжатию газа при постоянной температуре, которая будет заведомо ниже критической, то при достижении состояния, соответствующего точке *g*, давление в системе перестанет повышаться, и она распадется на две *физически однородные части,* или *фазы:* газообразную и жидкую.

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается участком *lg* горизонтальной прямой. При этом во время сжатия плотности жидкости и газа остаются неизменными и равными их значениям в точках *l* и *g* соответственно. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой – увеличивается, пока не будет достигнута точка *l*, в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

Впервые такой ход изотерм был обнаружен в конце XVIII века голландским ученым ван Марумом. Однако систематические исследования, позволившие установить условия , при которых возможно перевести систему из газообразного состояния в жидкое и обратно, были проведены на сто лет позже, в работах английского физика Томаса Эндрюса. Эндрюс исследовал ход изотерм углекислоты (CO_2) при различных температурах и на основе этих исследований ввел понятие критической температуры. На рис.49 показан примерный ход изотерм Эндрюса.

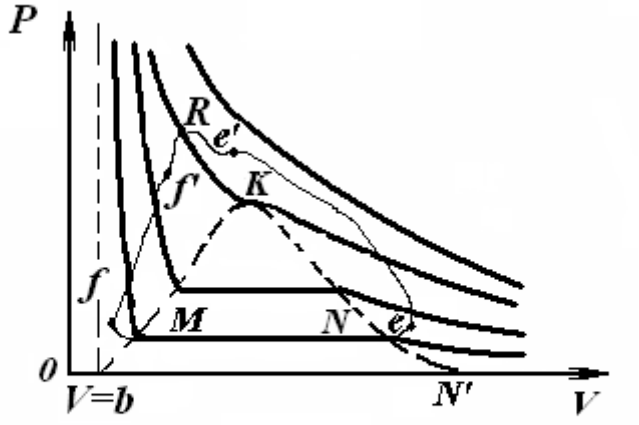


Рис.49

Из рисунка видно, что горизонтальные участки, соответствующие существованию системы в двух фазах одновременно, наблюдаются только на изотермах, расположенных ниже критической. Именно из этих наблюдений был сделан вывод о том, что при температурах выше критической никаким сжатием невозможно газ превратить в жидкость. При повышении температуры горизонтальные участки на изотермах становятся все короче. Наконец, при критической температуре T_k эти участки превращаются в точку. В этой точке исчезает разница между жидкостью и газом или, иначе говоря, жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства. Выше давления p_k критическая изотерма разделяет газообразное и жидкое состояние вещества

так, что в точках этой изотермы свойства фаз одинаковы. Однако в соседних точках, по разные стороны от изотермы, эти свойства различны: с одной стороны изотермы вещество является газом и стремится расшириться, а с другой стороны – оно жидкость и стремится сохранить свой объем. При пересечении критической изотермы при давлениях выше критического происходит непрерывный переход из газообразной фазы в жидкую. Область двухфазных состояний на рисунке 49 выделена штриховой кривой, проходящей через точки *MKNN'*. Таким образом, переход из газообразного состояния в жидкое можно осуществить как через область двухфазных состояний, так и минуя ее. Например, переход из газообразного состояния *e* в жидкое *f* можно осуществить либо по пути *eNMf*, либо по пути *eeRff'*. Во втором случае в точке *R* будет совершен переход в жидкое состояние, минуя двухфазную систему.

В двухфазной системе жидкость и пар находятся в динамическом равновесии и при данной температуре имеют вполне определенные плотности и давления. Это давление называется давлением *насыщенного пара* или упругостью насыщенного пара при заданной температуре *T*. Как видно из рисунка 49, с увеличением температуры давление насыщенного пара возрастает. Пар называется насыщенным потому, что его нельзя «уплотнить» при той же температуре. При попытке «уплотнения» часть насыщенного пара превращается в жидкость. Именно этот процесс и происходит в двухфазной системе при изменении ее объема.

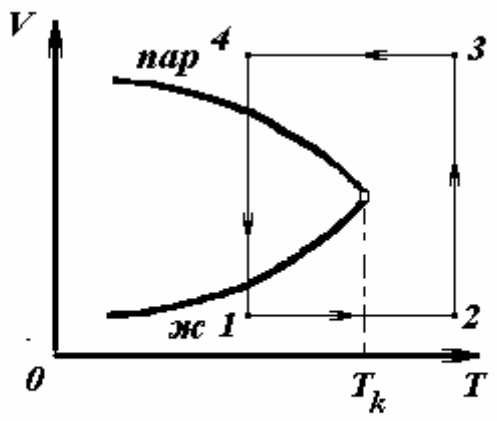


Рис.50

На рис.50 показана зависимость удельных объемов жидкости и пара от температуры. Видим, что с повышением температуры удельный объем жидкости увеличивается, причем, чем выше температура, тем круче идет кривая. Для пара увеличение температуры приводит к возрастанию упругости паров, то есть к уменьшению удельного объема (кривая загибается вниз). Они встречаются в точке, где вещество находится в состоянии, где нет различия между жидкостью и паром. Переход из одного состояния в другое происходит непрерывно. На этом же рисунке обозначен возможный переход системы из жидкого состояния 1 в газообразное 4 через двухфазное

состояние 4 → 1 и через однофазную область 1→2→3→4. При этом на участке 1→2 происходит изохорический нагрев жидкости до температуры выше критической, когда она превращается в пар. Затем проводят иотермическое расширение пара -2→3, после чего пар изохорически охлаждают, переводя в конечное состояние 4.

Проведем сравнение экспериментальной изотермы, полученной при температуре, меньшей критической, с теоретической изотермой Ван-дер-Ваальса. На рисунке 51 представлены соответствующие кривые.

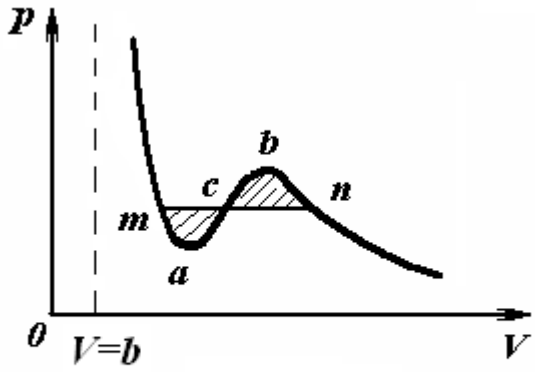


Рис.51

Следует выяснить, на каком уровне нужно проводить горизонтальный участок экспериментальной изотермы по отношению к теоретической. Переход из *n* в *m* можно осуществить как по изотерме *nст*, так и по изотерме *nbam*. Осуществляя оба перехода обратимо, можно воспользоваться термодинамическим равенством Клаузиуса $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$. При *T=Const.* $\oint \delta Q = 0$. Принимая во внимание, что $\delta Q = dU + pdV$, а для циклических процессов $\oint dU = 0$, получаем $\oint pdV = 0$. Отсюда следует, что $\int_{nст} pdV = \int_{nbam} pdV$. Следовательно, горизонтальная прямая *nст* должна быть проведена так, чтобы площади под кривой *nbam* и под прямой *nст* были одинаковыми. Это происходит в том случае, если на рис. 51 заштрихованные площади *mac* и *cbn* будут равны. Это правило называется *правилом Максвелла.*

Мы уже упоминали о том, что состояния системы, отвечающие участку *ab* изотермы Ван-дер-Ваальса, не могут быть реализованы в эксперименте, поскольку являются термодинамически неустойчивыми: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$. Однако участки изотермы *ma* и *bn*, где $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$, при определенных условиях могут осуществиться на практике. Эти участки характеризуют состояния перегретой жидкости и переохлажденного пара. Переохлажденный пар - это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим

свойствам оно продолжает находиться в газообразном состоянии, то есть не сохраняет свой объем, стремится, как газ, расшириться. Перегретая жидкость – это такое состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим свойствам продолжает оставаться жидкостью. Эти состояния не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние. Такие состояния называются *метастабильными.*

Эти состояния могут быть осуществлены в эксперименте следующим образом. Если приготовить в замкнутом сосуде очень чистые пары вещества и затем их охладить, то по достижении условий перехода в жидкое состояние такой переход не происходит. При дальнейшем понижении температуры попадаем в область жидкого состояния, а вещество, тем не менее, продолжает быть газообразным. Однако, если в объем, занимаемый газом ввести небольшое количество ионов какого-либо вещества (центров конденсации), то произойдет быстрый переход в жидкое состояние определенной доли газа – система распадется на две фазы, перейдет в устойчивое состояние.

Состояние перегретой жидкости может быть достигнуто подобным же образом. Берется очень чистая жидкость, из которой посредством длительного кипячения удаляются мельчайшие воздушные пузырьки. Эта жидкость нагревается, и при достижении условий перехода от жидкого состояния в газообразное такой переход не наблюдается. Параметры вещества (температура, давление) соответствуют его нахождению в газообразном состоянии, но оно существует в виде жидкости. Если в такую жидкость ввести небольшое количество постороннего вещества, то совершается быстрый переход определенной части жидкости из жидкого состояния в газообразное по всему объему, сопровождающийся бурным кипением жидкости.

Подведем некоторые итоги. Итак, при температуре $T=T_k$ система находится в критическом состоянии, характеризуемом критическими значениями параметров V_k и p_k. Соответствующая изотерма имеет горизонтальное направление, следовательно, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ и плотность не зависит от объема. Это означает, что если в некоторой области плотность частиц увеличилась, то не возникает сил давления, которые стремились бы эту плотность уменьшить, и, наоборот, уменьшение плотности (давления) не приводит к возникновению факторов, которые бы стремились восстановить прежнее равновесное состояние. В результате этого в критическом состоянии флуктуации плотности становятся очень большими. Это приводит к явлению *критической опалесценции,* заключающемуся в том, что при наблюдении прохождения света через сосуд с веществом, находящимся в двухфазном состоянии, при $T=T_k$ исчезает не граница между фазами, как того следовало бы ожидать, а весь объем сосуда становится непрозрачным для света. В дальнейшем при $T>T_k$ прозрачность восстанавливается, но граница исчезает – вещество находится в газообразном состоянии! Это явление объясняется

рассеиванием и поглощением света на больших флуктуациях плотности, которые имеют место для вещества, находящегося в критическом состоянии.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В ПРИВЕДЕННЫХ ВЕЛИЧИНАХ.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (149) перепишем в следующем виде:

$$V^3 - (RT\frac{1}{p} + b)V^2 + \frac{a}{p}V - ab\frac{1}{p} = 0 \qquad (150)$$

При $T>T_k$ это уравнение всегда имеет лишь один вещественный корень, а при $T<T_k$ для некоторой области значений p оно имеет три вещественных корня. Очевидно (рис.51), что при повышении температуры значения этих трех вещественных корней сближаются и при критической температуре T_k все три корня становятся равными. Следовательно, для критического состояния уравнение (150) принимает вид:

$$\left(V - V_k\right)^3 = 0 \qquad (151)$$

Разложив многочлен (151) по степеням

$$V^3 - 3V_kV^2 + 3V_k^2V - V_k^3 = 0 \qquad (152)\ ,$$

и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях V в уравнениях (150) и (152), получим:

$$3V_k = b + RT_k\frac{1}{p_k}$$

$$3V_k^2 = \frac{a}{p_k} \qquad (153)$$

$$V_k^3 = \frac{ab}{p_k}$$

Равенства (153) являются системой трех уравнений с тремя неизвестными: V_k, p_k и T_k. Решение системы приводит к следующему результату:

$$V_k = 3b \quad p_k = \frac{a}{27b^2} \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} \qquad (154)$$

Тем самым параметры критического состояния вещества выражены через постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса. Третьей постоянной в уравнения (154) входит R – универсальная газовая постоянная. Но поскольку значения критических параметров : V_k, p_k и T_k для каждого вещества имеют свои определенные значения, значения постоянной R должны быть для каждой системы разные. Из (154) можно получить:

$$a = 3p_kV_k^2 \qquad b = \frac{V_k}{3} \qquad R = 8\frac{p_kV_k}{3T_k} \qquad (155)$$

Поэтому для каждого реального газа следует вычислять его индивидуальную газовую постоянную R , которая оказывается меньше молярной. Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу молекул в моле, заключаем, что в критическом состоянии происходит уменьшение структурных единиц, образующих газовую постоянную, то есть молекулы объединяются в комплексы.

При удалении от критического состояния эти комплексы распадаются, и индивидуальная газовая постоянная становится равной молярной. Поэтому достаточно далеко от критического состояния в качестве постоянной R следует брать молярную газовую постоянную, а при анализе явлений вблизи критического состояния необходимо пользоваться значением индивидуальной газовой постоянной. Значения критических параметров для некоторых веществ приводятся в таблице.

Газ	T_k, *K*	p_k, 10^5 *Па*	V_k, 10^{-3} *м³/кг*
Водород	33,2	13,29	32,26
Азот	126,0	33,93	3,22
Кислород	164,3	50,34	2,32
Хлор	417,1	77,08	1,75
Водяной пар	647,25	220,53	2,50

ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (136) удобно представить в безразмерном виде. Приняв в качестве единицы объема, давления и температуры их критические значения (154), можно записать:

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \omega = \frac{V}{V_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}, \qquad (156)$$

где π,ω,τ – безразмерные параметры, которыми измеряются объем, давление и температура рассматриваемого вещества. Они называются приведенными

параметрами. Подставляя (156) в (136) и принимая во внимание (155), находим:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau \qquad (157)$$

Таким образом, при выборе в качестве единиц критических параметров вещества уравнение его состояния принимает вид (157), одинаковый для всех веществ. Отсюда можно заключить, что и поведение различных веществ одинаково.

Это обстоятельство в свое время сыграло в науке большую роль, поскольку по известному поведению одних веществ позволяло предсказать поведение других веществ. На этом основании можно достаточно точно рассчитать изотермы какого-либо газа, если известны его критические параметры и измерены изотермы какого-либо другого газа. В частности, поэтому не только возникла уверенность, что например, водород может быть переведен из газообразного в жидкое состояние, но и были оценены температура и давление, при которых это возможно. Утверждение об одинаковости поведения всех систем жидкость-газ называется *законом соответственных состояний*. Количественная формулировка этого утверждения гласит: если два приведенных параметра вещества одинаковы, то и третий параметр одинаков.

Следовательно, закон соответственных состояний не является просто словесным выражением особенностей уравнения Ван-дер-Ваальса (157) в безразмерном виде, а имеет общее значение, независимое от уравнения Ван-дер-Ваальса, поскольку приведенные параметры определяются независимо от уравнения состояния вещества. Однако здесь же надо отметить, что закон соответственных состояний не соблюдается точно для реальных газов и жидкостей.

Мы уже говорили о том, что уравнение Ван-дер-Ваальса является полуэмпирическим уравнением. В то же время оно очень удачно, просто и наглядно учитывает основные особенности вещества в жидком и газообразном состояниях. Именно поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса сыграло в течение нескольких десятилетий после своего появления (1873г.) большую роль в работах по сжижению газов, причем не только в том смысле, что позволило оценить значение температур и давлений, при которых сжижение возможно, но, главное, в том смысле, что создало твердую уверенность в возможности сжижения вообще.

Однако в количественном отношении предсказания поведения системы на основе уравнения Ван-дер-Ваальса отклоняются от данных эксперимента. Главные отклонения состоят в следующем:

1. Для данного вещества постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса должны быть независимыми от температуры. В действительности же для изотерм, соответствующих различным температурам, приходится подбирать различные постоянные a и b, то есть они зависят от температуры.

2. Из (154) следует, что величина

$$\frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0{,}375$$

должна быть универсальной постоянной для всех веществ. В действительности же она изменяется. Например, для воды она равна 0,23, а для гелия 0,31. Вообще для легких газов согласие с предсказанием уравнения Ван-дер-Ваальса лучше, чем для тяжелых.

3. Соотношение $V_k=3b$ не соблюдается. Более точным соотношением является $V_k \approx 2b$.

4. В области двухфазных состояний уравнение Ван-дер-Ваальса не обосновано теоретически и дает расхождение с экспериментом.

Отсюда можно заключить, что для описания реального вещества уравнение Ван-дер-Ваальса является приближенным уравнением состояния.

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА.

Рассмотрим теплоизолированную систему, представляющую собой газ, помещенный в цилиндр, разделенный пористой перегородкой **А** (рис.16).

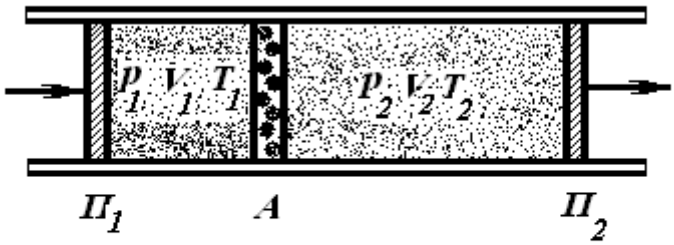


Рис.52

По разные стороны перегородки этот газ занимает разные объемы V_1 и V_2 и находится под разными давлениями. Если $p_1>p_2$, то газ медленно просачивается через пористую перегородку из объема V_1 в объем V_2. Для поддержания давлений p_1 и p_2 постоянными необходимо поршень $\mathbf{П_1}$ вдвигать в цилиндр, уменьшая объем V_1 и совершая работу над газом, а поршень $\mathbf{П_2}$ – выдвигать из цилиндра, благодаря чему сам газ совершит работу. Продавим один моль изучаемого газа слева направо через перегородку **А**, и рассмотрим изменение его состояния. Этот процесс является необратимым, т.к. существует конечный перепад давлений Δp. В условиях теплоизолированной системы работа, совершаемая в этом процессе, однозначно связана с изменением внутренней энергии системы. Если газ идеальный, его внутренняя энергия сводится к кинетической энергии частиц. Для нашего случая первое начало термодинамики запишем в виде:

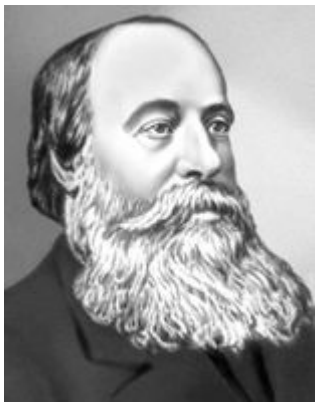
$$\Delta A_1 + \Delta A_2 + \Delta U = 0$$

где $\Delta A_1 = -p_1 v_1$ а $\Delta A_2 = p_2 v_2$. Подчеркнем, что ΔA_1 работа, совершаемая над газом при изменении его объема от v_1 до нуля, и, следовательно, отрицательная, а ΔA_2 - работа, совершаемая газом при расширении до объема v_2, и поэтому положительная. Итак:

$$\Delta U + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 0 \quad \Rightarrow \mathrm{U}_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$\mathrm{H}_1 = H_2$$

Окончательно: процесс Джоуля – Томсона происходит при постоянной энтальпии (*H)*. Для случая идеального газа температура газа при проталкивании через перегородку не меняется.



ДЖОУЛЬ, ДЖЕЙМС ПРЕСКОТТ (Joule, James Prescott) (1818–1889), английский физик.

По-другому обстоит дело в реальном газе, когда внутренняя энергия включает в себя не только кинетическую энергию частиц, но и потенциальную энергию взаимодействия молекул. Если плотность и температура газа достаточно велики, то среднее расстояние между молекулами меньше r_0 (см. рис.43). Поскольку полная энергия молекулы $U = E_{кин} + E_{пот}$, то в этом случае при небольшом увеличении объема, а значит небольшом уменьшении давления температура газа должна возрасти. Если же плотность и температура газа таковы, что среднее расстояние между молекулами больше r_0 то при небольшом увеличении объема и, следовательно, при небольшом уменьшении давления температура газа уменьшается.

Такое изменение температуры реального газа при очень малом адиабатном изменении его объема и давления называется *дифференциальным эффектом Джоуля-Томсона.* При значительном изменении давления (объема)необходимо просуммировать малые изменения температуры. Этот суммарный эффект называется *интегральным эффектом Джоуля-Томсона.* Он может состоять как в увеличении температуры газа, когда вклад дифференциальных эффектов с $\Delta T > 0$ превышает отрицательный вклад дифференциальных эффектов с $\Delta T < 0$, так и в уменьшении температуры.

Проведем расчет дифференциального эффекта Джоуля-Томсона. Между газами в объемах V_1 и V_2 отсутствует прямой теплообмен через пористую перегородку, которая делается из материала с достаточно низкой теплопроводностью. Вся система теплоизолирована. Поэтому можно сказать, что эффект Джоуля-Томсона проходит при постоянной энтальпии:

$$H = U + pV = Const. \qquad (158)$$

Выбирая в качестве независимых переменных T и p, из (158) получаем:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0 \qquad (159)$$

Учитывая, что $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, из (159) получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad (160)$$

Эта формула описывает дифференциальный эффект Джоуля-Томсона. Из (160) видно, что для идеального газа эффект Джоуля – Томсона отсутствует, поскольку $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T}$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$.

Если давления p_1 и p_2 по разные стороны перегородки отличаются на конечное значение, то процесс Джоуля-Томсона может быть представлен в виде последовательности квазистатических (обратимых) процессов, в каждом из которых давление изменяется на бесконечно малое значение dp. Для этой последовательности процессов:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]dp \qquad (161)$$

Так как последовательность квазистатических процессов Джоуля-Томсона переводит систему из такого же начального состояния в такое же конечное состояние, то формула (161) дает полное изменение температуры в реальном процессе Джоуля–Томсона, то есть является формулой интегрального эффекта.

Вычисление производной $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ в общем случае громоздко, поэтому упростим задачу. Рассмотрим достаточно разреженный газ Ван-дер-Ваальса. В этом случае можно ограничиться лишь членами уравнения, линейными по a и b, которые учитывают первую поправку на отклонение газа от идеального. При этих условиях уравнение состояния принимает вид:

$$V = \frac{RT}{p} + \frac{1}{pV}\left(RTb - a\right) = \frac{RT}{p} + \frac{1}{RT}\left(RTb - a\right) = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

(162),

где в поправочном члене pV заменено по уравнению состояния идеальных газов на RT. Из (162) следует, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \qquad (163),$$

следовательно, формула (160) для дифференциального эффекта принимает вид:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{TR}{p} + \frac{Ta}{RT^2} - \frac{RT}{p} - b + \frac{a}{RT}\right) = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

(164)

Из этой формулы видно, что при достаточно низкой температуре $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0$, то есть газ при расширении охлаждается, а при достаточно высокой температуре $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0$, то есть газ при расширении нагревается. Такое поведение газа находится в полном соответствии с физической сущностью эффекта Джоуля Томсона. Температура, при которой $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$, то есть происходит изменение знака эффекта Джоуля-Томсона, называется *температурой инверсии:*

$$T_{инв} = \frac{2a}{Rb} \qquad (165)$$

Для вычисления интегрального эффекта у газа Ван-дер-Ваальса удобно исходить непосредственно из условия постоянства энтальпии. Пусть до просачивания через перегородку газ имел объем V_1, а после просачивания – V_2. Никаких ограничений на плотность газа в начальном состоянии не накладываем, но в конечном состоянии считаем, что газ достаточно разрежен и ведет себя как идеальный. Тогда из условия постоянства энтальпии (158) следует:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_V T_2 + p_2 V_2 = C_V T_2 + RT_2 \qquad (166)$$

В этом выражении индексы *1* относятся к параметрам системы до просачивания через перегородку, а индексы *2* – после просачивания. Из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$p+\frac{a}{V^2}=\frac{RT}{V-b} \quad \text{и}$$

$$pV=\frac{RTV}{V-b}-\frac{a}{V}=\frac{RT(V-b+b)}{V-b}-\frac{a}{V}=RT+\frac{bRT}{V-b}-\frac{a}{V} \quad (167)$$

Учитывая (167) можно переписать (166) в следующем виде:

$$C_V(T_2-T_1)=RT_1+\frac{bRT_1}{V_1-b}-\frac{a}{V_1}-\frac{a}{V_1}-RT_2=-R(T_2-T_1)+\frac{bRT_1}{V_1-b}-\frac{2a}{V_1}$$

Тогда $\left(C_V+R\right)\left(T_2-T_1\right)=\frac{bRT_1}{V_1-b}-\frac{2a}{V_1}$ и *для интегрального эффекта Джоуля –Томсона* получаем окончательно:

$$\Delta T=\frac{1}{C_p}\left(\frac{bRT_1}{V_1-b}-\frac{2a}{V_1}\right) \quad (168)$$

Формула (168) дает знак эффекта Джоуля-Томсона. Видно, что величина и знак эффекта зависят от значений a,b,T_1,V_1. Если газ идеальный, $a=b=0$ – эффект отсутствует. Если существенна только поправка a, то $T_2<T_1$ – эффект положителен, происходит охлаждение газа. Если существенна поправка b, то мы получаем отрицательный эффект, газ нагревается. Обращение знака эффекта происходит в точках, для которых $\Delta T=0$, т.е.

$$RT\frac{b}{V_1-b}=\frac{2a}{V_1}$$

$$T=\frac{2a}{Rb}\left(1-\frac{b}{V}\right) \quad (169)$$

При этой температуре имеет место нулевой эффект Джоуля-Томсона.

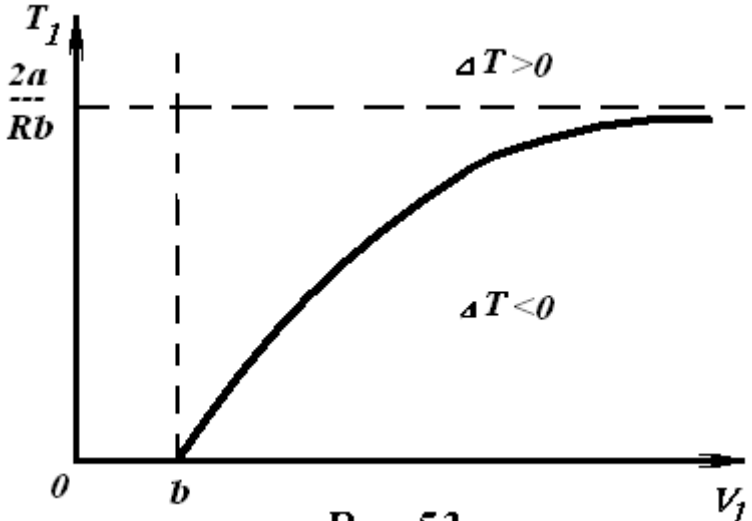


Рис.53

Кривая инверсии интегрального эффекта Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис. 53. У достаточно разреженного газа температура инверсии равна $T_{инв} = \frac{2a}{Rb}$, причем видно, что она совпадает с температурой инверсии дифференциального эффекта, как это было получено в (165). При увеличении плотности газа температура инверсии понижается. Наименьшим возможным объемом газа Ван-дер-Ваальса, по определению, является b, однако следует иметь в виду, что при выводе формул начальное состояние системы предполагалось газообразным, и только для таких состояний имеет смысл говорить о температуре инверсии. Кривая инверсии разграничивает начальные состояния, дающие положительный эффект от состояний, дающих эффект отрицательный. Из рисунка видно, что при $T > \frac{2a}{Rb}$, когда можно пренебречь поправкой b по сравнению с V_1, при любом V_1 эффект будет отрицательным. При $T < \frac{2a}{Rb}$ положительный эффект наблюдается лишь при сравнительно больших V_1, то есть при малом начальном сжатии.

Поведение кривой инверсии, найденное для газа Ван-дер-Ваальса (рис.53), характерно для всех реальных газов, что следует из закона соответственных состояний. Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной, поэтому газы в опыте Джоуля–Томсона охлаждаются. К таким газам относятся, например, кислород и азот. Для некоторых других газов , таких, как водород и гелий, температура инверсии лежит значительно ниже комнатной, поэтому они в процессе Джоуля-Томсона нагреваются. При заданном начальном значении V_1 величина ΔT зависит от T_1. Чем ниже начальная температура, тем сильнее охлаждается газ. Положительный эффект Джоуля-Томсона используется для охлаждения газов при их сжижении.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

МЕЖНУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ НЕЛОКАЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И НАНОТЕХНОЛГИЙ

Международная Научная Лаборатория Нелокальной Плазмы для медицины и нанотехнологий была создана на базе кафедры Физики в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности Университета ИТМО (Программы 5-100) в 2014 году. Создание Лаборатории, ориентированной на развитие нового для Университета ИТМО научного направления, связанного с физикой нелокальной плазмы, было признано целесообразным по двум причинам. С одной стороны, п о современным прогнозам XXI век должен стать веком плазменных технологий в силу их значительных преимуществ перед традиционными для XX века технологиями химическими, что обусловлено новыми уникальными возможностями плазменных состояний вещества достигать как более экстремальных параметров, так и способностей более гибкого и селективного воздействия на испытуемую среду. С другой стороны, завоевавшая на рубеже веков признание новая теоретическая модель газоразрядных сред, основанная на приближении нелокальной плазмы требует приближающихся к предельным по своей ресурсоемкости численных расчетов, включающих квантовомеханическое моделирование элементарных плазменных процессов и описание их совокупности с помощью систем гидро- электро-магнитодинамических уравнений в частных производных, число которых, строго говоря, бесконечно. Именно вычислительная сложность описания нелокальной плазмы делает привлекательным выбор Университета ИТМО в качестве базы для дальнейшего развития Санкт-Петербургской Плазменной Школы на современном этапе.

В штат Лаборатории Нелокальной Плазмы входят штатные сотрудники Университета ИТМО: профессор С.К. Стафеев (д.т.н., декан ЕНФ), профессор А.С. Чирцов (д.т.н., руководитель Лаборатории), старший преподаватель С.А. Курашова (руководитель группы экспериментаторов), а также – приглашенные исследователи из ведущих физических научно-учебных центров России, Западной Европы, Америки и Китая. Среди них В. Демидов (научный руководитель Лаборатории, профессор университета Западной Вирджинии (West Virginia University, USA), зам. Научного руководителя Американского Плазменного Центра Министерства Энергетики США), М. Чернышева (профессор – исследователь, – PhD, Ecole Polytechnique , ведущий исследователь Institutd' Electronique Fondamentale UMR8622, Universite Paris Sud, Orsay, France, бывшая студентка ИТМО и Физического факультета СПбГУ), Д. Гребеников (профессор-исследователь Центра Научных Исследований CNRS, Франция, PhD, бывший

студент ИТМО и Физического факультета СПбГУ), Kaspars Miculis (профессор – исследователь – PhD, Научный сотрудник/исследователь университета Латвии); Kudriasov Viaceslav (профессор – исследователь – PhD, Научный сотрудник/доцент университета Литвы), Teodora Kirova (профессор – исследователь - PhD, ВНС Института оптики и спектроскопии Латвии), Н.Н. Безуглов (руководитель теоретической группы по расчетам элементарных процессов, д.ф.-м.н., профессор Физического факультета СПбГУ), А.А. Кудрявцев (руководитель группы по моделированию нелокальной плазмы, к.ф.-м.н., доцент Физического факультета СПбГУ)и др.

К основным научным направлениям Лаборатории следует отнести:

- развитие теоретической модели нелокальной плазмы и методов построения ее численных моделей;
- развитие методов экспериментальной диагностики газоразрядных сред, требующих описания с помощью нелокальных моделей и сопоставление экспериментальных результатов с численными моделями;
- теоретический и экспериментальный поиск новых типов плазменных сред с уникальными свойствами;
- развитие методов численного моделирования элементарных процессов в плазме как источника входных данных для численного моделирования коллективных процессов в неравновесной плазме, включая процессы самоорганизации;
- теоретическое изучение сверх-холодной плазмы, возникающей в ансамблях переохлажденных ритберговских (высоковозбужденных) атомов;
- исследование атмосферных микроразрядов;
- развитие оригинальных методов электронной столкновительной спектроскопии (CES) для разработки сверх детекторов химического состава газовых смесей;
- развитие методов щадящей плазменной обработки кожных покровов и их поврежденных участков с целью стимуляции процессов самовосстановления и обеззараживания (включая имплантаты);
- развитие методов щадящей плазменной обработки поверхностей продуктов питания с целью их обеззараживания и подготовки к покрытию искусственной пленкой, обладающей способностью к стимулируемой из вне деградации.

Уважаемые студенты! Предлагаем принять участие в наших научных исследованиях лаборатории нелокальной плазмы. Коллектив нашей лаборатории готов предоставить Вас возможность участия в интересных и актуальных исследованиях, выполняя которые Вы сможете реализовать себя в качестве программистов, системщиков, специалистов по автоматизации эксп5еримнетальных установок, экспериментаторов, теоретиков, конструкторов, менеджеров и Web – дизайнеров. Нелокальная плазма – сложнейший объект природы, представляющий интерес не только с точки зрения важнейших для технологий XXI века приложений, но и как один из уникальных объектов неживой природы, проявляющий способность к самоорганизации. По этой причине нелокальная плазма представляющий фундаментальный интерес сразу для нескольких естественных наук: физики, химии, биологии, теории сложных систем. Исследования нелокальной плазмы – это та область, где оказываются востребованными все современные компьютерные и информационные технологии сегодняшнего дня, технологии, возможностей которых пока явно недостаточно для реализации всех возможностей исследований и описания объекта, сочетающего в себе свойства живой и неживой природы. Международная лаборатория нелокальной плазмы для нанотехнологий и медицины ждет отважных студентов /и их очаровательных подруг/, готовых к настоящему путешествию в неведомое.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

МЕЖНУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ НЕЛОКАЛЬНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И НАНОТЕХНОЛГИЙ

Международная Научная Лаборатория Нелокальной Плазмы для медицины и нанотехнологий была создана на базе кафедры Физики в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности Университета ИТМО (Программы 5-100) в 2014 году. Создание Лаборатории, ориентированной на развитие нового для Университета ИТМО научного направления, связанного с физикой нелокальной плазмы, было признано целесообразным по двум причинам. С одной стороны, п о современным прогнозам XXI век должен стать веком плазменных технологий в силу их значительных преимуществ перед традиционными для XX века технологиями химическими, что обусловлено новыми уникальными возможностями плазменных состояний вещества достигать как более экстремальных параметров, так и способностей более гибкого и селективного воздействия на испытуемую среду. С другой стороны, завоевавшая на рубеже веков признание новая теоретическая модель газоразрядных сред, основанная на приближении нелокальной плазмы требует приближающихся к предельным по своей ресурсоемкости численных расчетов, включающих квантовомеханическое моделирование элементарных плазменных процессов и описание их совокупности с помощью систем гидро- электро- магнитодинамических уравнений в частных производных, число которых, строго говоря, бесконечно. Именно вычислительная сложность описания нелокальной плазмы делает привлекательным выбор Университета ИТМО в качестве базы для дальнейшего развития Санкт-Петербургской Плазменной Школы на современном этапе.

В штат Лаборатории Нелокальной Плазмы входят штатные сотрудники Университета ИТМО: профессор С.К. Стафеев (д.т.н., декан ЕНФ), профессор А.С. Чирцов (д.т.н., руководитель Лаборатории), старший преподаватель С.А. Курашова (руководитель группы экспериментаторов), а также – приглашенные исследователи из ведущих физических научно-учебных центров России, Западной Европы, Америки и Китая. Среди них В. Демидов (научный руководитель Лаборатории, профессор университета Западной Вирджинии (West Virginia University, USA), зам. Научного руководителя Американского Плазменного Центра Министерства Энергетики США), М. Чернышева (профессор – исследователь, – PhD, Ecole Polytechnique , ведущий исследователь Institutd' Electronique Fondamentale UMR8622, Universite Paris Sud, Orsay, France, бывшая студентка ИТМО и Физического факультета СПбГУ), Д. Гребеников (профессор-исследователь Центра Научных Исследований CNRS, Франция, PhD, бывший студент ИТМО и Физического

факультета СПбГУ), Kaspars Miculis (профессор – исследователь – PhD, Научный сотрудник/исследователь университета Латвии); Kudriasov Viaceslav (профессор – исследователь – PhD, Научный сотрудник/доцент университета Литвы), Teodora Kirova (профессор – исследователь - PhD, ВНС Института оптики и спектроскопии Латвии), Н.Н. Безуглов (руководитель теоретической группы по расчетам элементарных процессов, д.ф.-м.н., профессор Физического факультета СПбГУ), А.А. Кудрявцев (руководитель группы по моделированию нелокальной плазмы, к.ф.-м.н., доцент Физического факультета СПбГУ)и др.

К основным научным направлениям Лаборатории следует отнести:

- развитие теоретической модели нелокальной плазмы и методов построения ее численных моделей;
- развитие методов экспериментальной диагностики газоразрядных сред, требующих описания с помощью нелокальных моделей и сопоставление экспериментальных результатов с численными моделями;
- теоретический и экспериментальный поиск новых типов плазменных сред с уникальными свойствами;
- развитие методов численного моделирования элементарных процессов в плазме как источника входных данных для численного моделирования коллективных процессов в неравновесной плазме, включая процессы самоорганизации;
- теоретическое изучение сверх-холодной плазмы, возникающей в ансамблях переохлажденных ритберговских (высоковозбужденных) атомов;
- исследование атмосферных микроразрядов;
- развитие оригинальных методов электронной столкновительной спектроскопии (CES) для разработки сверх детекторов химического состава газовых смесей;
- развитие методов щадящей плазменной обработки кожных покровов и их поврежденных участков с целью стимуляции процессов самовосстановления и обеззараживания (включая имплантаты);
- развитие методов щадящей плазменной обработки поверхностей продуктов питания с целью их обеззараживания и подготовки к покрытию искусственной пленкой, обладающей способностью к стимулируемой из вне деградации.

Уважаемые студенты! Предлагаем принять участие в наших научных исследованиях лаборатории нелокальной плазмы. Коллектив нашей лаборатории готов предоставить Вас возможность участия в интересных и актуальных исследованиях, выполняя которые Вы сможете реализовать себя в качестве программистов, системщиков, специалистов по автоматизации эксп5еримнетальных установок, экспериментаторов, теоретиков, конструкторов, менеджеров и Web – дизайнеров. Нелокальная плазма – сложнейший объект природы, представляющий интерес не только с точки зрения важнейших для технологий XXI века приложений, но и как один из уникальных объектов неживой природы, проявляющий способность к самоорганизации. По этой причине нелокальная плазма представляющий фундаментальный интерес сразу для нескольких естественных наук: физики, химии, биологии, теории сложных систем. Исследования нелокальной плазмы – это та область, где оказываются востребованными все современные компьютерные и информационные технологии сегодняшнего дня, технологии, возможностей которых пока явно недостаточно для реализации всех возможностей исследований и описания объекта, сочетающего в себе свойства живой и неживой природы. Международная лаборатория нелокальной плазмы для нанотехнологий и медицины ждет отважных студентов /и их очаровательных подруг/, готовых к настоящему путешествию в неведомое.

Чирцов Александр Сергеевич
Фриш Мариана Сергеевна

Конспект лекций по курсу «Термодинамика и элементы статистической физики»

Учебное пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49