

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Введение.

В этой лекции (точнее нескольких объединенных в одну) будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Вывод квантовых распределений для равновесных систем бозонов и фермионов,
2. Сделан предельный переход к статистике Больцмана-Максвелла.
3. Рассмотрено применение полученных распределений для вычисления эмпирических коэффициентов, входящих в уравнения термодинамики.
4. Показана тождественность термодинамической энтропии, введенной Клаузиусом, и статистической энтропии, введенной Больцманом.

Этот материал должен излагаться после изучения основ термодинамики, введения термодинамической энтропии и ее свойств. Мне кажется более логичным такая последовательность материала 2-го семестра. Сначала вся термодинамика, включая к.п.д. тепловых машин. Затем объяснение величин, введенных в термодинамике, с помощью статистического описания систем с большим числом частиц.

Следует понимать, что описание таких систем невозможно без знания свойств самих частиц и их взаимодействия между собой.

1. Фазовый объем.

При изучении статистики удобно ввести некоторую абстракцию – шестимерный объем, три оси которого обычные оси x, y, z , три другие p_x, p_y, p_z . Тогда бесконечно малый объем такого пространства будет равен $dV_\phi = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$, а весь объем можно записать (в сферических координатах) как $4\pi P^3 V/3 = 4\pi(2mE)^{3/2}/3$ (1). Следует обратить внимание три оси объема это импульсы, а не скорости. И это не случайно, так как скорость фотонов равна скорости света, а импульс пропорционален частоте. А нам в 5 семестре предстоит изучение фотонного газа. Поэтому имеет смысл строить теорию так, чтобы ее можно использовать в будущем. Вообще при построении теории стараются оперировать с фундаментальными величинами, для которых имеются соответствующие законы сохранения.

По существу фазовый объем удобен тем, что, задав в нем координаты частицы, мы фактически задаем полную энергию частицы, так как в классической нерелятивистской физике кинетическая энергия просто пропорциональна квадрату импульса частицы, а потенциальная является функцией координат.

Из принципа неопределенности Гейзенберга: $\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2\pi}$, $\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2\pi}$, $\Delta p_z \Delta z \geq \frac{\hbar}{2\pi}$ следует, что минимальный размер фазового объема $\Delta V_\phi = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z$ не может быть меньше куба постоянной Планка. В 5 семестре будет показано, что он равен \hbar^3 , а пока будем жить в кредит.

2. Необходимые сведения из математики.

Пусть для функции f n переменных имеются два дополнительных условия:

$$1) \sum_{i=1}^{i=n} x_i = A = \text{const}, \quad 2) \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i x_i = B = \text{const},$$

тогда очевидно, что $dx_k = -\sum_{i \neq k} dx_i$ и $dx_m = -\frac{1}{\alpha_m} \sum_{i \neq k} \alpha_i dx_i$. Подставив эти выражения в

полный дифференциал функции и сгруппировав члены, получим:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_k} \sum_{i \neq k} dx_i + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_m} \frac{1}{\alpha_m} \sum_{i \neq k} \alpha_i dx_i + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n =$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} - \frac{\partial f}{\partial x_k} - \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial f}{\partial x_m} \right) dx_1 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} - \frac{\partial f}{\partial x_k} - \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial f}{\partial x_m} \right) dx_n.$$

В последней строчке $n-2$ слагаемых, и функция f такого же числа независимых переменных. В точке экстремума все частные производные обращаются в ноль. Следовательно, в этих точках:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \mathbf{A} + \alpha_i \mathbf{B} \quad (2.1), \quad \mathbf{A} = \frac{\partial f}{\partial x_k}, \quad \mathbf{B} = \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial f}{\partial x_m}, \text{ где } \mathbf{A} \text{ и } \mathbf{B} \text{ некоторые постоянные.}$$

Еще нам понадобится значение логарифма факториала в виде функции, от которой вы умеете брать производную. Так как по определению: $\ln N! = \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N$, то приближенно:

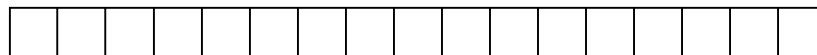
$$\ln N! \approx \int_1^N \ln N' dN' \approx N \ln N - N \quad (2.2), \text{ это соотношение будет понятней, если построите}$$

график логарифма факториала.

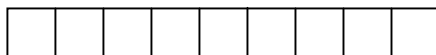
3. Распределение Ферми – Дирака.

В природе существует два типа частиц: фермионы и бозоны. Количество бозонов в одной ячейке не лимитировано. Фермионы индивидуалисты. Водной ячейке может находиться только один фермион.

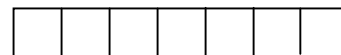
В квантовой физике будет показано, что в системе могут находиться частицы, имеющие одинаковые энергии, но отличающиеся еще, чемнибудь. Для нас сейчас не существенно чем, этим займемся в пятом семестре. Число таких частиц, которые имеют данную одинаковую энергию, называется кратностью вырождения. Мы будем обозначать ее буквой g . Выделим в фазовом объеме ячейки, имеющие одинаковую энергию, и объединим их в слой. Количество частиц в слое будем обозначать буквой N . Поясним это на простом рисунке.



g_i – всего ячеек в выделенном слое



N_i – занятых ячеек



$g_i - N_i$ – пустых ячеек

В каждой ячейке находится одна частица – ведь это фермионы! Число возможных комбинаций расположения ячеек для выделенного слоя будет равно $g_i!$. Физически различимых состояний будет меньше, так как перестановка только пустых ячеек и только занятых вместе с находящимися частицами не будет менять состояние слоя. Поэтому число физических состояний будет равно: $\Omega_i = g_i! / (g_i - N_i)! N_i!$. Для всей системы число состояний (как известно из материала 2-го семестра) будет равно произведению чисел состояний всех слоев: $\Omega = \prod \Omega_i$. Вы также знаете, что энтропия системы равна произведению натурального логарифма числа состояний на постоянную Больцмана. И также вам известно, что энтропия равновесного состояния максимальна. Для того чтобы найти максимум энтропии надо частную производную от логарифма числа состояний по N_i . Так как в равновесной системе фермионов сохраняется полное число частиц и ее полная энергия, то мы имеем два дополнительных условия: $\sum N_i = N$, $\sum \varepsilon_i N_i = E$, суммирование ведется по всем слоям фазового объема. Находим, используя формулу (2.2) из предыдущего параграфа:

$$\ln \Omega = \sum [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)],$$

последнее выражение получается после приведения подобных членов. Находим производную

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} = -\ln N_i - 1 + \ln(g_i - N_i) + 1 = \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} = \ln \frac{g_i}{N_i} - 1 = \alpha + \beta \varepsilon_i, \text{ где пока}$$

две неизвестных постоянных: α и β (при вычислении была использована формула (2.1)).

Теперь не составляет труда получить число частиц, имеющих энергию ε_i :

$$g_i - N_i = N_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}, \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1}.$$

Позднее, когда выведем распределение Максвелла, будет показано, что $\beta = 1/kT$, где k постоянная Больцмана. Таким образом, окончательно получаем:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1} \quad (3.1).$$

Последнее выражение и есть распределение Ферми – Дирака.

4. Статистика Бозе-Эйнштейна.

Напомню, что в одной ячейке фазового объема не запрещено находиться нескольким бозонам.

Поясни дальнейшие вычисления следующим символической строчкой:

$1g2g3g4g5g6g7g$ и так далее.

В ней цифрами обозначены ячейки выделенного слоя фазового объема, в котором энергия частиц равна E_i . Точками справа показаны молекулы, находящиеся в соответствующих ячейках.

Так как строчка всегда должна начинаться с цифры, то мы имеем $(g_i + N_i - 1)!$ (4.1)

различных комбинаций порядка расположения объектов. Это число должно быть умножено на число ячеек, так как на первое место мы должны по очереди поставить все ячейки. Чтобы получить число физически различимых состояний, необходимо его поделить на факториал числа частиц (из-за тождественности частиц) и на факториал числа ячеек (так как изменение порядка расположения в строчке ячеек вместе с находящимися в них молекулами не меняет состояния системы). Далее вычисления подобны тем, которые сделаны в предыдущем параграфе. Вычисляем произведение, логарифмируем, находим производную, приравняем, получаем:

$$\ln \frac{g_i + N_i - 1}{N_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i. \text{ Разрешив его относительно числа частиц и заменив } \beta \text{ на } \frac{1}{kT},$$

находим распределение Бозе-Эйнштейна (для систем с сохраняющим числом частиц):

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \quad (4.2), \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \quad (4.3).$$

Вторая формула для систем, в которых число частиц не сохраняется, для них $\alpha = 0$.

5. Распределение Больцмана.

В классической физике нет деления частиц на фермионы и бозоны. Поэтому должно быть единое распределение частиц по энергиям. Сравнивая выражения (3.1) и (4.2) мы видим, что они будут совпадать, если отбросить в знаменателях единицы. Так как энергия частицы может быть мала по сравнению с kT , то пренебречь единицей можно только в том случае, если первая экспонента много больше единицы. Вопрос о том, что физически это означает, мы рассмотрим немного позже. А сейчас просто получим распределение Больцмана для дискретного спектра энергий:

$$N_i = e^{-\alpha} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \text{ Первую экспоненту найти из условия } N = \sum_i N_i = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Заменив в предыдущем выражении первую экспоненту на отношение полного числа частиц на сумму, получим искомое распределение Больцмана:

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (5.1)$$

Сумма, стоящая в знаменателе (5.1) называется статистической суммой или короче статсуммой. Сделанное приближение мы детально рассмотрим позже, но уже сейчас качественно видно, что $e^{\alpha} \gg 1$ означает, что число ячеек во всем фазовом объеме много больше полного числа частиц, и, следовательно, вероятность хотя бы двум частицам в одну ячейку пренебрежимо мала.

Следует подчеркнуть, что при выполнении этого условия, выражение (5.1) применимо и для кантовых систем.

6. Переход к сплошному спектру энергий.

Для многих систем расстояния между уровнями энергии много меньше по сравнению kT . Тогда от суммирования по ячейкам фазового объема можно перейти к интегрированию по нему, и выражение (5.1) примет вид:

$$dN = \frac{Nge^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{h^3}}{\int_{-\infty}^{+\infty} ge^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{h^3}} \quad (6.1)$$

На h^3 умышленно не сокращено, так позднее будет нужно выражение для статсуммы. Энергия, стоящая в числителе экспоненты, и g в общем случае являются функциями всех импульсов и координат. Как мы увидим дальше, в интересных для нас случаях интеграл в знаменателе распадется на произведение двух интегралов: по импульсам и по объему. Конечно. При вычислении числа частиц или при вычислении средних значений, каких либо физических величин с помощью этого распределения на h^3 можно сократить.

7. Интеграл Пуассона. Дифференцирование по параметру.

Для дальнейшего нам надо научиться вычислять такие интегралы, которые нельзя свести при помощи подстановок, чтобы подынтегральное выражение стало полным дифференциалом. Пуассон догадался применить оригинальный прием для взятия для одного из таких интегралов, который потом и был назван его именем. Послужим его примеру. Пусть нам надо вычислить:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx.$$

Очевидно, что, если заменить x на y , величина интеграла не изменится. Элементарно вычисляется квадрат интеграла в полярных координатах на бесконечной плоскости:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \rho^2} \rho d\rho = \frac{\pi}{\alpha}.$$

Таким образом, интеграл Пуассона равен: $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$. (7.1).

Теперь мы готовы к вычислению нужных в дальнейшем интегралов. Продифференцировав по параметру α обе части (7.1) и сделав простейшие преобразования, получим:

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^2} \quad (7.2). \text{ Повторив, получим: } I_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4\alpha^2} \quad (7.3) \text{ и так}$$

далее. Аналогично вычисляются интегралы с нечетными степенями x , только начинать надо с

интеграла: $I_1 = \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$ (7.4). После первого дифференцирования по параметру

получим: $I_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$ (7.5), и т.д. В симметричных пределах интегралы с

нечетными степенями равны нулю, так как под интегралом стоит нечетная функция.

8. Распределение Максвелла.

Получим из (6.1) распределение Максвелла. Сократим на h^3 и на g (в классической физике эта величина или равна единице, либо является постоянной). Заменив импульсы на скорости, и перейдя к сферическим координатам, получим:

$$dN_v = \frac{4\pi N e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv dV}{V \int_0^{\infty} 4\pi e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} N e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \frac{dV}{V} \quad (8.1)$$

Сомножитель в скобках получился от интегрирования знаменателя. Если температура газа во всем объеме одинакова, то числитель можно проинтегрировать по объему и сократить на него. Тогда полученное выражение есть число частиц равновесной системы, скорости которых по модулю находятся в пределах от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Обычно распределение Максвелла пишут для частиц в единице объема:

$$dn_{\mathbf{v}} = \frac{4\pi N e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv dV}{V \int_0^{\infty} 4\pi e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv} = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (8.2).$$

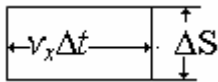
Отношение $\frac{dn_{\mathbf{v}}}{n}$ представляет собой вероятность обнаружить частицы в указанном выше интервале скоростей.

Число частиц, имеющих проекцию скорости в интервале от \mathbf{v}_x до $\mathbf{v}_x + d\mathbf{v}_x$ дается

выражением: $dn_{v_x} = \frac{n e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x} = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x \quad (8.3).$

Такие же выражения можно написать для двух других проекций.

Теперь можно вернуть долг: показать, что сделанная в четвертом параграфе замена β на $\frac{1}{kT}$ справедлива. Для этого вычислим давление газа на стенку сосуда с помощью распределения Максвелла. Импульс, переданный молекулами, летящими к выделенной площадке ΔS за малое время Δt , будет равен:



$$P_{sum} = \int_0^{\infty} 2mv_x \cdot v_x \Delta t \Delta S \cdot dn_x = \int_0^{\infty} 2mv_x^2 \Delta t \Delta S \cdot n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

Воспользовавшись формулами (8.3) и (7.2), вычислим интеграл и, разделив результат на $\Delta t \Delta S$, получим: $p = nkT$. Но это хорошо известное уравнение состояния для идеального газа, что и доказывает правильность замены. Аналогичным методом можно вычислить среднюю энергию молекул и получить $(3/2)kT$. Прodelайте это сами, а я покажу другой метод, более общий.

Найдем критерий применимости распределения (5.1), то есть классической статистики. Для этого вычислим статсумму, стоящую в знаменателе (6.1):

$$Z = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \quad (8.4).$$

Вот теперь все получено для того, чтобы выписать так называемый критерий вырождения:

$$e^{\alpha} = \frac{Z}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{nh^3} \quad (8.5)$$

Если этот параметр много больше единицы, то применима классическая статистика, если он порядка единицы, то необходимо использовать квантовые распределения (3.1) или (4.3).

9. Распределение молекул по высоте в изотермической атмосфере.

В этом параграфе из уравнения (6.1) будет выведено распределение молекул по высоте в поле тяжести Земли. Реальная атмосфера представляет собой неравновесную систему. Мы же рассчитаем приближенную ее модель в предположении постоянства температуры воздушного столба от поверхности до самых небес. Перепишем для удобства формулу (6.1), предварительно сократив на g и h^3 :

$$dN = \frac{Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz} \quad (9.1),$$

где dN число частиц с полной энергией в интервале от \mathbf{p}_x до $\mathbf{p}_x + d\mathbf{p}_x, \dots$, от \mathbf{z} до $\mathbf{z} + d\mathbf{z}$.

Полная энергия одноатомной частицы равна: $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + mgz$. Поэтому интеграл в

знаменателе распадается на два сомножителя: $\int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dx dy dz$. Если

проинтегрировать числитель по импульсам и сократить, то получим число частиц со всевозможными кинетическими энергиями имеющих заданную потенциальную энергию в

бесконечно малом объеме $dx dy dz : dN = \frac{Ne^{-\frac{mgz}{kT}} dx dy dz}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}$. Так как энергия зависит только от

высоты, то можно проинтегрировать знаменатель по площади столба, представить dN в виде произведения числа частиц в единице объема на бесконечно малый объем:

$$n(z) dx dy dz = \frac{Ne^{-\frac{mgz}{kT}} dx dy dz}{\Delta S \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz} \quad (9.2).$$

Сократив на все дифференциалы и подставив значение интеграла $\frac{kT}{mg}$, получим:

$n(z) = \frac{Nmg}{\Delta S kT} e^{-\frac{mgz}{kT}}$. Дробь перед экспонентой представляет число частиц в единице объема

у поверхности Земли (было использовано уравнение состояния идеального газа). Поэтому выражение (9.2) после выше сказанного может быть записано в двух видах (для числа частиц или для давления):

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (9.3) \quad p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (9.4).$$

Следует сделать несколько замечаний. Первое, при выводе мы считали, газ состоит из атомов, в то время как воздух практически смесь двух атомных молекул. Однако это никак не отражается на конечном результате, так как в этом случае надо в знаменатель добавить сомножитель - вращательную статистику, с которой сократится добавочный член в числителе после интегрирования по всем вращательным энергиям. Второе, обращаю внимание на то, что давление у поверхности константа, не зависящая от температуры. Зависимости давления от высоты на одном графике начинаются из одной точки и тем медленнее спадают, чем выше температура. Третье, концентрация частиц обратно пропорциональна температуре газа. Поэтому зависимости концентрации от высоты будут начинаться с разных точек, но площади под кривыми будут равны полному числу частиц, которое является в нашей модели постоянной величиной.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

10. Теорема равно вероятности распределения энергии по степеням свободы.

Прежде, чем переходить к теме параграфа, стоит познакомиться с одним правилом. При написании бесконечно малого числа частиц, имеющих чего-либо, надо руководствоваться

простым правилом. Пишете $dN(n) = N(n) \cdot$ и умножаете на дробь, в числителе пишете экспоненту, показатель степени которой отрицательная дробь, в числителе какая либо энергия, в знаменателе всегда kT , и умножаете на дифференциалы переменных энергии. В знаменателе всей дроби всегда стоит интеграл от числителя. Придерживаясь этого правила напишем распределение для частиц, энергия которых записывается в виде квадратичной формы какой либо переменной ($v_i, p_i, \omega_i x_i$, еще какой либо), обозначив ее \mathbf{x} :

$$dN = N \frac{e^{-\frac{\alpha x^2}{kT}} dx}{\int_0^\infty e^{-\frac{\alpha x^2}{kT}} dx} \quad (10.1).$$

Если это выражение умножить на энергию частицы αx^2 и

проинтегрировать обе части, то левая часть равенства даст полную энергию системы, а правая часть будет равна $N \frac{kT}{2}$. Разделив полную энергию на число частиц, получим среднюю

энергию равную $\frac{kT}{2}$. Таким образом, на каждую квадратичную форму энергии приходится

$\frac{kT}{2}$. Поэтому средняя энергия поступательного движения будет равна $3 \frac{kT}{2}$, для нелинейной

много атомной молекулы на вращательную энергию будет приходиться столько же, а для двух атомной молекулы - $2 \frac{kT}{2}$. Колебательная энергия состоит из двух квадратичных форм:

$$\varepsilon = \frac{mv_{отн}^2}{2} + \frac{kx_{отн}^2}{2} \quad (\text{отн-относительная, в системе центра масс}).$$

Поэтому средняя энергия

колебаний двух атомной молекулы равна $2 \frac{kT}{2}$. Суть, изложенного выше, и представляет собой

теорему о равнораспределении.

В заключение замечу, что интеграл в числителе (10.1) не стоит вычислять по частям. Есть более простой способ вычисления всей дроби. Но об этом в следующем параграфе.

11. Вычисление термодинамических функций.

Напомню, что в курсе общей физики изучаются только равновесные системы и квазистатические процессы, то есть процессы, при которых система «плавно» переходит из одного состояния в другое через последовательность равновесных состояний. Состояние системы описывается так называемыми функциями состояния или термодинамическими функциями. Эти функции являются функциями макроскопических параметров системы. Постоянные коэффициенты в них в термодинамике берутся из опыта, Одной из задач статистической физики является вычисления этих коэффициентов. В основу вычислений мы возьмем распределение Больцмана (5.1):

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (5.1)..$$

Сначала будем получать общие формулы, а затем в качестве примера будем использовать для системы, представляющей собой идеальный газ.

1 Средняя энергия. Напишем выражение для полной энергии и разделим ее на число частиц:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \quad (11.1).$$

Будем обозначать статистическую сумму буквой Z . Возьмем частную производную от Z по T :

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{kT^2} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

Видно, что числитель (11.1) есть эта частная производная умноженная на kT^2 . Получаем для средней энергии:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{kT^2 \frac{\partial Z}{\partial T}}{Z} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (11.2).$$

Для идеального газа:

$$Z = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \quad (11.3).$$

Взяв логарифм от (11.3) и записав его в виде слагаемых и продифференцировав одно из них по температуре (остальные не зависят от температуры), найдем частную производную.

Умножив ее на kT^2 и сократив на T , окончательно получим $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$. А вы ее

вычисляли, используя распределение Максвелла. По-моему так проще. Теплоемкость при постоянном давлении определяется как частная производная от энергии по температуре. Для

одного моля она оказывается равной: $C_V = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT$.

И вообще само распределение не нужно для вычисления термодинамических функций. Для любой системы энергия равна:

$$E = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (11.4).$$

2. *Энтропия.* В третьем параграфе было получено выражение энтропии как функции числа физически различимых числа состояний для фермионов. В следующем параграфе для бозонов я просил вас написать его самим. Если не сделали, так сдуйте его отсюда. Выпишем их:

$$S_F = k \ln \Omega = k \ln \prod_i \Omega_i = k \ln \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - N_i)! N_i!}, \quad S_B = k \ln \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)! N_i!}.$$

Прежде, чем двигаться дальше, поясню ранее введенное понятие вырождения на простом примере. Не хорошо пользоваться величинами смутно представляя, что это такое. В школе рассказывалось об атоме водорода. Была приведена формула Нильса Бора для энергии атома:

$$E_n = -\frac{R_Y}{n^2}, \quad \text{где } R_Y = 13,6 \text{ эВ (1eB (электрон-вольт) = } 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Джоулей)}. \text{ Н.Бор}$$

ограничился круговыми орбитами. Но существуют эллиптические орбиты с той же энергией. С точки зрения квантовой механики эти состояния различны (но имеют одну и ту же энергию). Вот это число и есть кратность вырождения, которое мы обозначили буквой g_i . Для атома водорода она возрастает по мере возбуждения атома. Поэтому и стоит индекс.

Как отмечалось выше, в классической физике не существует понятия спина. Поэтому Ω_i должно быть одинаковым для бозонов фермионов. Преобразуем их так, чтобы найти условие, при котором они совпадают:

$$\ln \Omega_{Fi} = g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) = g_i \ln \frac{g_i}{g_i - N_i} + N_i \ln \frac{g_i + N_i}{N_i},$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{Bi} &= (g_i + N_i - 1) \ln (g_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i - (g_i - 1) \ln (g_i - 1) = \\ &= g_i \ln \frac{g_i + N_i}{g_i} + N_i \ln \frac{g_i + N_i}{N_i}. \end{aligned}$$

Много раз подчеркивалось, что для применимости классической статистики необходимо, чтобы число ячеек было много больше по сравнению с числом частиц. Но в этом случае $g_i \gg N_i$, и

первым слагаемым можно пренебречь, во втором убрать N_i из числителя. В результате получим выражение для энтропии классических систем:

$$S_M = k \ln \prod_i \Omega_i = k \sum_i N_i \ln \frac{g_i}{N_i} \quad (11.5).$$

Следует сделать замечание. Конечно, действуя так же, как в параграфе 3 при выводе распределение Ферми – Дирака, получить распределение Больцмана (5.1), а затем его подставить в (11.5). Я просто считаю, что выбранный подход или порядок изложения более понятным. Так, как распределение Больцмана нам известно, то подставим его в (11.5):

$$\begin{aligned} S_M &= k \sum_i N_i \ln \left(\frac{Z}{N} e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) = k \sum_i N_i (\ln Z - \ln N + \frac{\varepsilon_i}{kT}) = \\ &= Nk \ln Z - Nk \ln N + \frac{E}{T} \quad (11.6). \end{aligned}$$

Для идеального одно атомного газа получим:

$$\begin{aligned} S_{id} &= Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{(2\pi h)^3} - Nk \ln N + \frac{N \frac{3}{2} kT}{T}, \\ S_{id} &= \frac{3}{2} NkT + Nk \ln V - Nk \ln N + Nk \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi h)^3} \right) \quad (11.7) \end{aligned}$$

Замечания по (11.7): 1. Можно записать формулу в привычном для вас виде: энтропии одного моля ($N = N_A$), а затем умножить на число молей. Но в серьезной литературе это не принято. 2. Последний член можно представить, как $Nk \cdot const$, но тогда можно вычислять только разность энтропии при переходе системы из одного состояние в другое. 3. Третий член тоже можно загнать в константу при условии постоянства числа частиц. Этого, например, нельзя делать в некоторых случаях при смешении газов.

12. Доказательство тождественности энтропий Клаузиса и Больцмана.

В термодинамике вам была введена энтропия в формулировке Клаузиса как отношение $dS = \delta Q/T$ (12.1), при этом первое начало термодинамики, которым вы пользуетесь справедливо для систем с постоянным числом частиц. Я планирую в лекции, посвященной фазовым переходам, показать, как написать первое начало для систем с переменным числом частиц. Поэтому прежде чем проводить сравнение (12.1) с энтропией Больцмана (11.6) под знаком дифференциала следует члены, зависящие только от числа частиц выбросить:

$$dS = d\left(\frac{E}{T} + Nk \ln Z\right) \quad (12.2). \text{ И еще одно замечание. Я всегда полный дифференциал}$$

функции буду обозначать, как df . Когда бесконечно малое приращение не является полным дифференциалом, я не буду ставить никаких штрихов, буду использовать обозначение δf . Во-первых, такое обозначение является общепринятым. Во-вторых, вы теряете штрих по ходу вывода или преобразований и получаете с точки зрения математики чушь. Замечу, что вместо d можно написать δ , но наоборот нельзя.

Приступим к доказательству. Напишем бесконечно малое приращение энергии:

$$\delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i + \sum_i N_i \delta \varepsilon_i \quad (12.3).$$

Так как, согласно первого начала $dE = \delta Q - \delta A = \delta Q - pdV$, то следует разобраться какой член в (12.3) что есть что. Если последний член (12.3) поделить и умножить dV , то становится ясно, что именно он является работой, так как $\frac{\delta \varepsilon_i}{dV} dV = \frac{\delta \varepsilon_i}{dS dx} dV = -\frac{\delta f_i}{dS} dV = -p_i dV$.

Последние преобразования не нуждаются в пояснении (не хорошо только то, обозначение площади в нем совпадают с энтропией). Следовательно $TdS = dE - \sum_i N_i \delta \varepsilon_i$ (12.4).

Прежде, чем двигаться дальше, надо найти $d \ln Z$, так как именно эта величина входит в (12.2).

$$d \ln Z = \frac{dZ}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i} d\varepsilon_i \right) = \frac{EdT}{NkT^2} - \frac{1}{ZkT} \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} d\varepsilon_i.$$

При вычислении частной производной по температуре была использована формула (11.4). Разрешив последнее равенство относительно последнего члена и учтя, что из распределения

Больцмана следует, что $g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ можно заменить на $\frac{ZN_i}{N}$, получим:

$$-\frac{1}{NkT} \sum_i N_i \delta \varepsilon_i = d \ln Z - \frac{EdT}{NkT^2} \quad \text{или} \quad -\sum_i N_i \delta \varepsilon_i = NkT d \ln Z - \frac{EdT}{T}.$$

Из (12.4) находим, заменив в нем последний член на только что полученное выражение, приращение энтропии:

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{EdT}{T^2} + Nk d \ln Z = d\left(\frac{E}{T} + Nk \ln Z\right) \quad (12.5),$$

которое совпадает с (12.2), полученного из рассмотрения возможного числа микросостояний системы.

Вернемся к выражению (12.3). Первый член в правой части тепло получаемое системой в некотором процессе. Из его структуры видно, что тепло это изменение распределения частиц по энергиям. Происходит это таким образом. К стенке сосуда подлетают молекулы газа, и часть из них прилипает к ней. Через некоторое время они отрываются от нее, но в среднем с несколько большей энергией, если температура выше температуры газа. Происходит обогащение газа более высоко энергетически молекулами, а это и есть изменение распределения молекул по энергии.

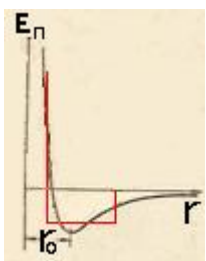
СИСТЕМЫ ВЗАМОДЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

13. Уравнение Ван – дер. – Вальса.

При повешении давления уменьшается среднее расстояния между молекулами. И мы не можем использовать модель идеального газа, газа – не взаимодействующих молекул. Если молекулы идеального газа имеют только кинетическую энергию, то при больших давлениях или, лучше говорить, при больших плотностях появляется энергия взаимодействия между молекулами. При очень больших плотностях газ становится трудно сжимаемым, так как начинает проявляться не учет размеров молекул. В предположении отсутствия взаимодействия, но при учете собственного объема молекул уравнение Клайперона – Менделеева для системы частиц из N молекул приняло бы вид: $p(V - Nb^*) = NkT$ или $p(V - \nu b) = \nu RT$, где b пропорционально объему моля молекул, но не равна ему, так как молекулы не ровные кубики, и остается зазор между ними. Между делом решите задачу: сколько шариков поместится в ящик, если известны объемы ящика и одного шарика. Разрешим последнее уравнение относительно

давления: $p = \frac{\nu RT}{V - \nu b}$ (13.1). Из физических соображений ясно, что в правую часть надо

добавить член, в-первых, он должен быть положительным, во-вторых, он должен увеличиваться при уменьшении давления. Связано это с тем, что при уменьшении расстояний между молекулами появляются силы притяжения между ними. А если вас удерживать, то вы



тоже будете слабее биться головой о стенку, и значит, давление на стенку будет меньше. На рисунке приведена кривая потенциальной энергии взаимодействия между молекулами в зависимости от расстояния между ними. Красной линией ее простейшая аппроксимация в виде сферически симметричной потенциальной ямы глубиной $-U_0$. Найдем полную энергию взаимодействия системы из N частиц. Она будет пропорциональна вероятности попадания молекулы в яму

$\frac{\Delta V}{V}$, где ΔV - объем одной ямы, V - объем газа; пропорциональна числу ям

или числу частиц (это для одной молекулы) и еще одному N для всех молекул. И все

произведение надо умножить на глубину ямы $-U_0$. Таким образом: $U : -\frac{N^2 \Delta V}{V} U_0$ или

$U = -\frac{N^2 a^*}{V} = \frac{\nu^2 a}{V}$, в постоянные a^* или a все величины характеризующие

взаимодействие. Если взять от потенциальной энергии производную по координате, получим

силу, поделив на площадь площадки стенки сосуда – поправку к давлению: $\Delta p = \frac{\nu^2 a}{V^2}$,

которую и надо вычесть из правой части (13.1). Следовательно, выражение для не очень большого давления равно:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \quad (13.2).$$

Если это уравнение записать по виду уравнения Клайперона–Менделеева, то получим уравнение, которое получил Ван-дер-Ваальс:

$$(p + \frac{\nu^2 a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT \quad (13.3).$$

В следующих параграфах обсудим его и следствия, вытекающие из него.

14. Изотермы Ван – дер - Ваальса.

Обсуждение свойств газа, в частности, характера изотерм, проще проводить, используя уравнение (17.2) для одного моля газа:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (14.1),$$

Нельзя просто положить $\nu = 1$ и опустить, так как не будет хватать размерности моль. Потому размерность V_m объем / моль. Чтобы подчеркнуть это, и поставлен индекс.

При достаточно больших T и V_m в уравнении (14.1) существенен только первый член. В этом случае, как и для идеального газа, изотермы являются гиперболами. Если же значения T и V_m малы, то реальный газ существенно отличается от идеального. Чтобы установить, в чем заключается это различие, продифференцируем (14.1) по V_m . Это дает:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}, \quad (14.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V_m}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}. \quad (14.3)$$

Первая производная (18.2) равна нулю при

$$RTV_m^3 = 2a(V_m - b)^2 \quad (14.4).$$

Для приближенного решения этого уравнения будем считать поправочные члены с a и b малыми и пренебрежем членом с $2ab^2$. Тогда уравнение (14.4) переходит в квадратное уравнение относительно V_m , которое имеет следующие корни:

$$V_{\min} = \frac{a}{RT} - \sqrt{\frac{a^2}{R^2 T^2} - \frac{4ab}{RT}}, \quad V_{\max} = \frac{a}{RT} + \sqrt{\frac{a^2}{R^2 T^2} - \frac{4ab}{RT}} \quad (14.5).$$

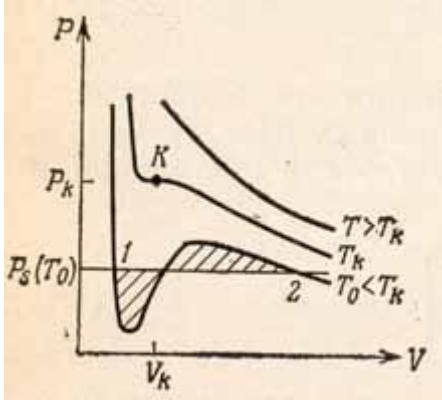
При очень больших V_m в выражении (14.2) существенно только первое слагаемое в правой части. Поэтому при уменьшении объема давление растет и при $V = V_{\max}$ проходит через максимум, в котором

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V_m}\right)_T < 0 \quad (14.6).$$

При дальнейшем уменьшении объема должно падать вплоть до минимума при $V = V_{\min}$, где

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V_m}\right)_T > 0 \quad (14.7).$$

В действительности область изотермы $V_{\min} < V < V_{\max}$, где $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, соответствует *неустойчивому состоянию*, которое не реализуется, так как уже до этого (точка 2 на рис.) начинается происходить конденсация газа. Не устойчивые состояния еще называют *метастабильными*. В *двухфазной области* при уменьшении объема и при неизменной температуре давление остается постоянным до тех пор, пока весь газ не превратится в жидкость (точка 1 на рис.). Величина этого равновесного давления будет определена позднее



при изучении фазовых переходов. При дальнейшем уменьшении объема давление, как видно из рисунка, резко возрастает, так как жидкость трудно сжимаема. Следует заметить, что при принятии мер по очистке вещества от мельчайших макро частиц и самого сосуда, можно получить области изотермы между точками 1 и 2, где производная $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$. Правее точки 1 будет *перегретая жидкость*, левее точки 2 – *пересыщенный пар*.

При увеличении температуры оба корня (18.5) сближаются:

$$V_{\max} - V_{\min} = \frac{2}{RT} \sqrt{a^2 - 4abRT} \quad (14.8).$$

Критическая изотерма характеризуется тем, что максимум и минимум в точке, называемой *критической*. Согласно (14.6) и (14.7), в критической точке $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ (14.9) и одновременно $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V}\right)_T \geq 0$ (минимум), $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V}\right)_T \leq 0$ (максимум), то есть и вторая производная $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 V}\right)_T = 0$ (14.10) тоже равна нулю. Таким образом, *критическая изотерма* имеет перегиб с *горизонтальной касательной*.

Комбинируя равенства (14.9) и (14.10), получаем два уравнения для определения критических величин p_{kr}, V_{kr}, T_{kr} :

$$-\frac{RT}{(V_{kr} - b)^2} + \frac{2a}{V_{kr}^3} = 0 \quad (14.11)$$

$$\frac{2RT}{(V_{kr} - b)^3} - \frac{6a}{V_{kr}^4} = 0 \quad (14.12),$$

Кроме этого, из уравнения Ван-дер-Вальса следует:

$$p_{kr} = \frac{RT_{kr}}{V_{kr} - b} - \frac{a}{V_{kr}^2} \quad (14.13)..$$

Три условия (14.11), (14.12), (14.13) могут выполняться одновременно только в том случае, если кроме постоянных a и b считать неизвестной и величину газовой постоянной R . Тогда, разрешив систему этих уравнений, получим:

$$a = 3p_{kr}V_{kr}^2, \quad b = \frac{V_{kr}}{3}, \quad R = \frac{8p_{kr}V_{kr}}{3T_{kr}} \quad (14.14).$$

Система уравнений разрешена не относительно критических параметров (как это сделано в учебнике), так как именно они определяются из опыта. Конечно, можно разрешить систему (14.14) относительно критических параметров газа:

$$p_{kr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad V_{kr} = 3b, \quad kT_{kr} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

Если количество газа произвольное, в среднюю формулу надо вставить количество молей:

$$V_{kr} = 3\nu b$$

Поэтому для каждого реального газа нужно вычислять индивидуальную газовую постоянную, которая отличается от универсальной газовой постоянной $N_A k$ идеального газа. Расчет показывает, что эти индивидуальные газовые постоянные оказываются меньше универсальной постоянной. Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу молекул в 1 кмоль, то отсюда следует, что в критическом состоянии часть молекул сильно сжатого газа связана в комплексы. Поэтому индивидуальную газовую постоянную, найденную по формуле (14.14), используют только вблизи критического состояния, тогда как для состояний, достаточно удаленных от критического, где комплексы уже распались, нужно пользоваться универсальной газовой постоянной.

Вообще при применении уравнения Ван-дер-Ваальса следует иметь в виду, что вандерваальсовы поправочные члены дают хорошее приближение в ограниченной области измеряемых параметров. При изменении параметров состояния газа, вообще говоря, изменяются и величины a и b . Предсказать последнее можно уже из самого вывода уравнения Ван-дер-Ваальса. Определяя вероятность попадания молекулы в потенциальную яму другой молекулы, как было сделано в предыдущем параграфе, по существу означает, что были учтены только парные взаимодействия. По мере увеличения плотности газа начинают играть роль тройные столкновения и так далее.

А теперь задумайтесь. Мы начали с вывода уравнения для газа, который не очень отличается от идеального, а в процессе обсуждения этого уравнения пришли к понятию критической точки и даже конденсации. Насколько умным оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса!

В заключение хочу пояснить, почему вообще при описании свойств реального газа применима модель идеального газа. Ведь молекулы все время сталкиваются между собой, а энергию взаимодействия при столкновениях можно не учитывать. Если на рисунке, приведенном в этом параграфе отложить среднюю кинетическую энергию молекулы, то на графике она будет линией, параллельной оси абсцисс. Если ее величина будет много больше глубины потенциальной ямы, то не учет потенциальной энергии вполне оправдан. Чтобы это имело место, газ должен быть нагрет до температуры, способной обеспечить это неравенство. Второй случай применимости модели при низких температурах реализуется, если среднее расстояние между молекулами много больше расстояния, на котором потенциальная энергия взаимодействия близка к нулю, то есть при низких плотностях газа. Количественный критерий выше сказанного был получен при переходе от квантовых статистик к статистике Больцмана.

15. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса.

Начнем с теплоемкости. Очевидно, молярная теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса такая же, как и у идеального газа, так как зависимости энергий от температуры при постоянном объеме совпадают

$$C_V^{vdv} = C_V^{id} \quad (15.1).$$

Чтобы вычислить теплоемкость при постоянном давлении, напишем первое начало термодинамики, воспользовавшись уравнениями для давления (14.1) и полной энергии газа (см.

параграф 13) $U_m = U_k + U_p = C_V T - \frac{a}{V_m}$ для одного моля:

$$\delta Q_m = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV + \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV = C_V dT + \frac{RT}{V_m - b} dV \quad (15.2).$$

Поделив последнее равенство на dT , находим теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q_m}{dT} \right)_P = C_V + \frac{RT}{V_m - b} \frac{dV}{dT},$$

Причем производная от объема берется при постоянном давлении. Ее легко найти, продифференцировав (14.1), считая давление постоянным:

$$0 = \frac{R}{V_m - b} - \left(\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3} \right) \frac{dV}{dT}$$

Разрешив последнее равенство относительно производной и подставив ее в предыдущее равенство, находим молярную теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса:

$$C_p = C_v + \frac{R}{V_m - b} \frac{\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}}{\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}} =$$

$$= C_v + \frac{\frac{R^2 T}{(V_m - b)^2}}{\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}} = C_v + \frac{R}{1 - \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 RT}} \quad (15.3).$$

Следует заметить, что в критической точке (15.3) обращается в бесконечность. Так как второй член в знаменателе мал по сравнению с единицей, то теплоемкость при постоянном давлении можно представить в виде:

$$C_p - C_v = R \left(1 + \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 RT} \right) \quad (15.4).$$

Приращение молярной энтропии газа Ван-дер-Ваальса находится делением (15.2) на температуру газа:

$$dS_m = C_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V_m - b} dV \quad (15.5),$$

а для произвольного количества газа по формуле:

$$dS = \nu C_v + \frac{R}{V - \nu b} dV, \quad dS = \nu C_v \ln T + R \ln(V - \nu b) + \text{const} \quad (15.6).$$

Проинтегрировав (15.5) для равновесного состояния ($dS = 0$) получим адиабату газа Ван-дер-Ваальса:

$$\ln[T^{C_v} (V_m - b)^R] = \text{const} \quad \text{или} \quad T(V_m - b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{const}.$$

Заменив температуру через давление и объем из уравнения (14.1), получим:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) (V_m - b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{const}$$

Перемножив и перейдя к произвольному количеству газа, окончательно получим адиабату для газа Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V_m - \nu b)^{\frac{C_v + R}{C_v}} = \text{const} \quad (15.7).$$

Но теперь, как это делалось для идеального газа, нельзя числитель показателя степени заменить на C_p Ван-дер-Ваальса.

СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

16. Первое начало термодинамики. Химический потенциал.

Напишем, хорошо известное вам, первое начало термодинамики, заменив в нем тепло на энтропию: $TdS = dU + pdV$. Разделим все члены равенства на число частиц системы и внесем его под знаки дифференциалов (это можно сделать, так как оно постоянная величина):

$Td \frac{S}{N} = d \frac{U}{N} + pd \frac{V}{N}$. А теперь снимем ограничение на постоянство частиц и распишем

дифференциалы: $T \frac{dS}{N} - TS \frac{dN}{N^2} = \frac{dU}{N} - U \frac{dN}{N^2} + p \frac{dV}{N} - pV \frac{dN}{N^2}$. Умножив последнее равенство на число частиц, и перегруппировав члены, получим:

$$TdS = dU + pdV - \frac{U + pV - TS}{N}dN \text{ или } TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (16,1).$$

Знак минус перед последним членом выбран из следующих соображений. Если последнее уравнение в (16.1) разрешить относительно энергии, то ее приращение должно совпадать по знаку с приращением числа частиц. Величина μ называется химическим потенциалом. Числитель дроби носит название потенциала Гиббса. Уравнение (16.1) и есть первое начало термодинамики для систем с переменным числом частиц.

17. Условия равновесия двух систем.

Рассмотрим две системы, находящиеся в контакте друг с другом, и которые могут между собой обмениваться частицами, энергией и теплом. Для каждой системы мы можем написать уравнения (16.1):

$$\begin{aligned} T_1 dS_1 &= dU_1 + p_1 dV_1 - \mu_1 dN_1 \\ T_2 dS_2 &= dU_2 + p_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \end{aligned}$$

Эти две системы можно считать подсистемами одной суммарной системы, которую мы будем считать замкнутой. Для этой системы будут сохраняться полная энергия, число частиц и объем. Из этого следуют соотношения: $dV_1 = -dV_2$, $dU_1 = -dU_2$, $dN_1 = dN_2$. Сложив два выше приведенных уравнения, предварительно поделенных на соответствующие температуры, и заменив величины с индексом 2 на величины с индексом 1 согласно предыдущей строчке,

получим: $dS = d(S_1 + S_2) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dS_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1$ При условии,

что суммарная система находится в равновесии, вытекает равенство нулю приращения полной энтропии и всех частных производных в последнем равенстве. А из того следуют условия равновесия для двух подсистем – равенства температур, давлений и химических потенциалов. Равенство двух первых величин вам известно (хотя оно и не доказывалось, так как является очевидным). Равенство химических потенциалов нам необходимо для дальнейшего изложения материала. Но прежде разберемся с количеством контактирующих систем, которые могут находиться в равновесии.

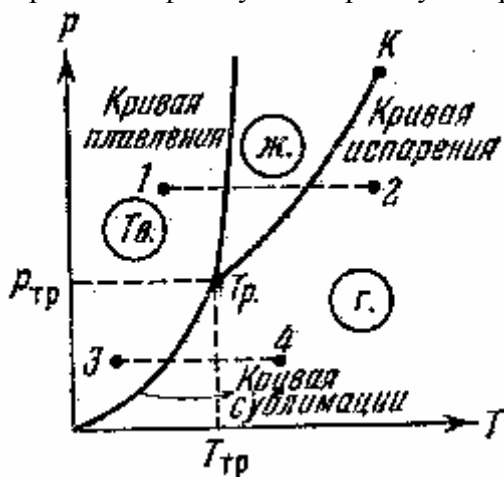
Состояние любой системы частиц описывается различными макроскопическими параметрами. Но часть из них можно исключить, воспользовавшись уравнением состояния или другими соотношениями между ними. Важно следующее. Всегда остается два параметра, являющиеся независимыми. Мы в качестве таковых будем использовать температуру и давление.

Если в контакте находится две подсистемы, то мы имеем одно уравнение с двумя неизвестными. Ясно, что, задавая одно, мы находим второе, соответствующее ему. То есть на диаграмме (графике) с осями P и T мы получим некоторую линию. Физически это означает, что существует область давлений и температур, при которых возможно равновесие между системами. Это не мешает системам обмениваться потоками, каких либо физических величин. Но эти потоки равны по величине. Такое равновесие принято называть динамическим.

Если в контакт приведены три системы, то мы имеем два уравнения с двумя неизвестными: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, которое имеет однозначное решение, то есть имеется одна температура и одно давление, при которых три системы могут находиться в равновесии. Такие точки сосуществования трех систем называются тройными точками. Одна из них вам известна со школы. Это ноль градусов по Цельсию давление одна атмосфера. Это тройная точка H_2O , когда лед, вода водяной пар находятся в равновесии, то есть количество вещества в разных агрегатных состояниях не будет изменяться. Более трех систем не может находиться в равновесии друг с другом. Поэтому не возникает математической проблемы, как удовлетворить систему трех уравнений двумя корнями.

18. Фазовые переходы. Уравнение Клайперона – Клаузиуса.

В предыдущем параграфе было найдено условие равновесия между двумя подсистемами. Может показаться, что задача решена. Надо написать уравнение, выражающего условие равновесия между, например, жидкой фазой и паром этой жидкостью, в виде равенства их химических потенциалов, подставить в него интересующую нас температуру и найти равновесное давление для этой температуры. Все правильно. Но проблема состоит в том, что физики умеют писать химический потенциал всего для нескольких систем, например для идеального газа, для идеального кристалла. А для жидкостей не умеют. В этой связи и получено уравнение Клайперона – Клаузиуса. Дальнейшее будет понятней, если на рисунке схематически нарисовать фазовую диаграмму абстрактного вещества. Поясню рисунок.



Если при постоянном давлении повышать температуру, двигаясь из точки 1 в точку 2, то на кривой плавления все вещество переходит из твердой фазы (кристалла) переходит в жидкую фазу. На кривой испарения все вещество переходит в газообразную фазу (пар этой жидкости).

Если двигаться из точки 3 в точку 4, то на кривой сублимации все вещество переходит из твердой фазы в газообразную, минуя жидкую фазу. Пример этому - сухой лед (твердая углекислота). Точка (Тр.), в которой сходятся три линии, и есть тройная точка, о которой говорилось ранее. Другой конец кривой испарения заканчивается в критической точке (К). Об этой точке и вообще о критическом состоянии вам должны были

рассказать при изучении газа Ван-дер-Ваальса. По-хорошему, надо было перед этим материалом разобрать здесь и эту тему. Сделаю позже, если вам надо. Наша задача далее как-то описать аналитически, что “происходит” на кривых равновесия. Приступим.

На кривой равновесия (любой), как мы выяснили выше, равны химические потенциалы, являющиеся функциями двух переменных $\mu_i(p, T)$. Из их равенства вытекает, что равны и их

дифференциалы: $d\mu_1 = d\mu_2$, или $\frac{\partial \mu_1}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_2}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT$. Выражение в

общем виде для химического потенциала было получено в параграфе 16 (16.1). Для удобства приведем необходимую формулу: $\mu = \frac{U + pV - TS}{N}$. Нужные нам частные производные

равны: $\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{V}{N}$, $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{S}{N}$. Подставив их для соответствующих потенциалов, получим:

$$\frac{V_1}{N_1} dp - \frac{S_1}{N_1} dT = \frac{V_2}{N_2} dp - \frac{S_2}{N_2} dT \quad \text{или} \quad \left(\frac{V_2}{N_2} - \frac{V_1}{N_1}\right) dp = \left(\frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1}\right) dT. \quad \text{Если}$$

умножить все знаменатели в последнем равенстве на массу частицы (атома или молекулы), то в знаменателях окажутся массы вещества соответствующих фаз. Физические величины, поделенные на массу, называются удельными. Выразим полную производную давления по температуре из последнего равенства, заменив энтропию и объем на удельные величины:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2^* - S_1^*}{V_2^* - V_1^*}, \quad \text{где звездочки поставлены, чтобы подчеркнуть, что величины удельные.}$$

Удельный объем это единица, деленная на плотность. Из определения термодинамической энтропии следует: $S_2^* - S_1^* = \frac{Q_{12}^*}{T} = \frac{q_{12}}{T}$. Сделав эту замену в предыдущем уравнении, окончательно получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2^* - V_1^*)} \quad (18.1),$$

которое и называется уравнением Клайперона – Клаузиуса.

19. Интегрирование уравнения Клайперона – Клаузиса.

Прежде, чем рассматривать вопрос об интегрировании уравнения (18.1) исследуем поведение производной. Начнем с процесса сублимации. Так как энтропия газообразной фазы всегда много больше вещества в кристаллическом состоянии (чем более упорядоченности, тем меньше энтропия), то числитель дроби в левой части уравнения положителен. Плотность твердого тела также больше плотности газа. Поэтому знаменатель тоже больше нуля. Следовательно, равновесное давление должно расти с повышением температуры от нуля до тройной точки.

Для процесса испарения рассуждения аналогичны и приводят к такому же результату. Вполне очевидно, что затрат энергии меньше при переходе из жидкой фазы в газообразную, чем при переходе из кристаллического состояния. Поэтому рост давления от температуры будет более медленным. По мере роста давления плотность газа будет расти, а плотность жидкости уменьшаться. Когда они сравняются, исчезнет различие между ними. Вещество перейдет в критическое состояние. И кривая испарения, начавшись в тройной точке, закончится в критической точке.

Практически для всех веществ также объясняется рост давления от температуры, но кривая плавления растет очень резко из-за плохой сжимаемости конденсированной фазы (твердое тело и жидкости). Из этого анализа и следуют зависимости, представленные на рисунке в предыдущем параграфе.

Однако имеются исключения. Я знаю только одно – это вода. Возможно, есть и другие. Плотность воды больше плотности льда. Самая большая плотность, где-то около четырех градусов Цельсия. Но в таком случае знаменатель дроби (18.1) становится отрицательным, а кривая плавления, начавшись в тройной точке, отклоняется на диаграмме состояний в сторону меньших температур. Если двигаться по изотерме с температурой немного меньше нуля градусов Цельсия от малых давлений (из газообразной фазы), то при повышении давления водяной пар превратится в лед, а при его дальнейшем сжатии он начнет превращаться воду. Этим и объясняется эффект “быстрых коньков”.

Проинтегрировать аналитически уравнение Клайперона-Клаузиса можно только на кривых равновесия в области, где газообразную фазу можно считать идеальным газом, то есть на кривой испарения нельзя подходить к критической точке. Для простоты понимания сначала сделаем еще более жесткие ограничения. Будем считать скрытую теплоту перехода постоянной величиной. В этом случае использовать полученную формулу можно в узком интервале температур. Так как плотность идеального газа много меньше плотности конденсированного вещества, то в уравнении (18.1) можно пренебречь удельным объемом жидкости или твердого тела, а удельный объем газа выразить как функцию давления и температуры, воспользовавшись

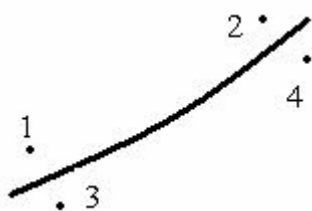
уравнением состояния для идеального газа: $\frac{1}{V_2^*} = \rho = m_a n = \frac{m_a p}{kT} = \frac{m_a N_A p}{k N_A T} = \frac{M p}{RT}$.

Подставив полученное выражение в (15.), получим уравнение, которое легко интегрируется:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12} M p}{RT^2} \text{ или } \frac{dp}{p} = \frac{q_{12} M}{RT^2} dT \Rightarrow p = p_0 e^{\frac{q_{12} M}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (19.1).$$

Чтобы найти равновесное давление (давление насыщенного пара) для некоторого интервала температур необходимо знать удельную теплоту фазового перехода в газообразное состояние, давление P_0 и соответствующую ему температуру T_0 , молярная масса и универсальная газовая постоянная естественно известны.

В заключение получим формулу для вычисления удельной теплоты перехода в зависимости от температуры. Для определенности будем считать, что мы хотим найти зависимость $q(T)$ на кривой испарения. Выберем четыре точки на малом расстоянии друг от друга по температуре и давлению. Две точки практически на кривой, но в жидкой фазе, а две в газообразной фазе (см. рис). Так как энтропия функция состояния, $\Delta S_{21} + \Delta S_{42} = \Delta S_{31} + \Delta S_{43}$ (19.2).. Договоримся об обозначениях: c_k - удельная теплоемкость конденсированной фазы (в рассматриваемом случае –



жидкости), $c_p = \frac{C_p}{M}$ - удельная теплоемкость при постоянном давлении идеального газа,

$R^* = \frac{R}{M}$ - удельная универсальная газовая постоянная. Вычислим приращения удельной

энтропии для всех процессов: $\Delta S_{21} = \frac{c_k \Delta T}{T}$, $\Delta S_{32} = \frac{q + \Delta q}{T + \Delta T}$, $\Delta S_{31} = \frac{q}{T}$,

$\Delta S_{43} = c_p \frac{\Delta T}{T} - R^* \frac{\Delta p}{p}$. В последнем равенстве энтропия выражена в переменных p и T .

Во втором члене дробь можно выразить из второго равенства (19.1):

$\Delta S_{43} = c_p \frac{\Delta T}{T} - R^* \frac{qM}{RT^2} \Delta T = c_p \frac{\Delta T}{T} - \frac{q\Delta T}{T^2}$. Подставим все полученные выражения

(16.2): $\frac{q}{T} + c_p \frac{\Delta T}{T} - \frac{q\Delta T}{T^2} = c_k \frac{\Delta T}{T} + \frac{q + \Delta q}{T + \Delta T}$. Перегруппируем члены:

$\frac{q + \Delta q}{T + \Delta T} + \frac{q\Delta T}{T^2} - \frac{q}{T} = (c_p - c_k) \frac{\Delta T}{T}$. Преобразуем левую часть:

$\frac{q}{T + \Delta T} - \frac{q}{T} + \frac{q\Delta T}{T^2} + \frac{\Delta q}{T + \Delta T} = q \frac{T - T - \Delta T}{T(T + \Delta T)} + \frac{q\Delta T}{T^2} + \frac{\Delta q}{T + \Delta T}$. В пределе

$\Delta \Rightarrow d$, и сократив получим уравнение: $dq = (c_p - c_k)dT$ или $q = q_0 + \int_0^T (c_p - c_k)dT$.

Первый член, независящий от температуры, представляет собой необходимую энергию необходимую на разрыв связей между частицами, второй на сообщение кинетической энергии частицам идеального газа при нагреве его до равновесной температуры. Очевидно, можно

получить связь между двумя точками на кривой равновесия: $q_2 = q_1 + \int_{T_1}^{T_2} (c_p - c_k)dT$. В

достаточно широком интервале температур можно считать теплоемкость конденсированной фазы постоянной величиной, теплоемкость газа вообще константа. Поэтому приближенно:

$$q_{12}(T) = q_{12}(T_1) + (c_p - c_k)(T - T_1) \quad (19.3).$$

Далее последнее выражение можно подставить во второе равенство (16.1). При интегрировании получится добавочный член в третьем равенстве (16.1). Но это занятие для упражнений.

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

20. Столкновения молекул между собой.

Назвал эту главу так же, как в учебнике. Правильнее было бы назвать как основы теории переноса. Причем ограничимся рассмотрением явлений только в идеальном газе. Изучая в механике движение двух частиц, вам было показано, что кинетическую энергию системы можно представить в виде двух слагаемых:

$$E_k = \frac{Mv_c^2}{2} + \frac{\mu v_{otn}^2}{2},$$

в которой M - суммарная масса двух частиц, v_c^2 - квадрат скорости движения центра масс,

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса двух частиц, v_{otn}^2 - квадрат их относительной скорости.

Если частицы одинаковые, то приведенная масса равна половине массе одной частицы. Если внешние силы отсутствуют, то центр масс системы либо покоится, либо движется с постоянной скоростью. При рассмотрении относительного движения частиц можно считать одну частицу покоящейся, а вторую - движущейся (но с приведенной массой). Тогда для вероятности иметь относительную скорость от v_{otn} до $v_{otn} + dv_{otn}$ можно сразу написать выражение:

$$d\mathbf{w}_{otn} = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_{otn}^2}{2kT}} v_{otn}^2 d\mathbf{v}_{otn} \quad (20.1).$$

Найдем среднюю скорость относительного движения:

$$\langle \mathbf{v}_{otn} \rangle = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu v_{otn}^2}{2kT}} v_{otn}^3 d\mathbf{v}_{otn} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \langle \mathbf{v} \rangle \quad (20.2).$$

Как и должно быть из физических соображений средняя скорость движения двух молекул больше средней скорости каждой молекулы, но меньше их суммы, так как далеко не все молекулы летят навстречу друг другу.

Если бы молекулы представляли собой твердые шарики, не взаимодействующие друг с другом иначе, как при непосредственном контакте, то для соударения центры молекул должны были бы сблизиться на расстояние $\mathbf{d} = 2\mathbf{r}$, где \mathbf{r} - радиус молекулы-шарика.

То же самое можно сформулировать иначе: если молекула представляет собой сферу радиуса \mathbf{r} , то она испытывает соударения с другими молекулами, центры которых лежат в кружке радиуса $4\pi r^2 = \pi \mathbf{d}^2$. Эту площадь можно назвать геометрическим сечением столкновения. В действительности молекулы взаимодействуют не только при геометрическом соприкосновении, и при пролете на некотором расстоянии друг от друга. Потому можно считать, что испытывают столкновения молекулы, центры которых лежат на расстоянии эффективного диаметра столкновения \mathbf{d}^* . Площадь равная $\pi(\mathbf{d}^*)^2$ носит название *эффективным сечением столкновения*. В случае значительного притяжения эффективное сечение может быть существенно больше геометрического сечения. Эффективное сечение не является постоянной величиной, и, прежде всего, зависит от относительной скорости молекул. Ясно, что при увеличении этой скорости сечение должно становиться меньше, так как уменьшается время взаимодействия молекул при пролете одной молекулы относительно другой. А это приводит к уменьшению отклонения молекулы от прямолинейного движения, то есть уменьшению сечения.

Рассматривая столкновения между молекулами газа, будем считать, что все молекулы газа покоятся, кроме одной, которая движется относительно неподвижных молекул со скоростью \mathbf{v}_{otn} . При движении молекула вырезает в пространстве цилиндр объемом $\sigma \mathbf{v}_{otn} T$, где T - время движения от одного столкновения до другого. Число столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени будет равно $d\nu = \sigma \mathbf{v}_{otn} d\mathbf{n}_{v_{otn}} = \sigma \mathbf{v}_{otn} n d\mathbf{w}_{otn}$, $d\mathbf{w}_{otn}$ дается формулой (20.1).

Полное число столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени, находится интегрированием;

$$\nu = \int \sigma \mathbf{v}_{otn} d\mathbf{n}_{v_{otn}} = 4\pi n \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_{otn}^2}{4kT}} \sigma(\mathbf{v}_{otn}) v_{otn}^3 d\mathbf{v}_{otn}.$$

Если эффективное сечение столкновения можно считать независимым от скорости, получим:

$$\nu = 4\pi n \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \sigma \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_{otn}^2}{4kT}} \sigma(\mathbf{v}_{otn}) v_{otn}^3 d\mathbf{v}_{otn} = n\sigma \langle \mathbf{v}_{otn} \rangle = n\sigma \sqrt{2} \langle \mathbf{v} \rangle,$$

$$\nu = n\sigma \sqrt{2} \langle \mathbf{v} \rangle = \pi \sqrt{2} n d^2 \langle \mathbf{v} \rangle \quad (20.3).$$

Это и есть число столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени. Если это число умножить на половину числа всех молекул системы, то получим число происходящих столкновений в единицу времени всех молекул в системе.

21. Длина свободного пробега.

Найдем средний путь, проходимый молекулой между двумя последовательными столкновениями, называемый *средней длиной свободного пробега*. Слово *средняя* будет часто опускаться.

За единицу времени молекула проходит путь, равный в среднем $\langle \mathbf{v} \rangle$. При этом она испытывает ν . Средняя длина пути между столкновениями находится из их отношения:

$$\lambda = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\nu} = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{n\sigma \langle v_{\text{отн}} \rangle} = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}} \quad (21.1).$$

Средняя длина свободного пробега оказывается обратно пропорциональной плотности газа и эффективному сечению. По порядку величины она равна 10 см при давлении 10^{-5} мм ртутного столба 10^{-5} см при атмосферном давлении.

Часто важно знать, какова вероятность того, что молекула пройдет произвольный путь \mathbf{X} , не испытав ни одного столкновения. Другими словами, представляет интерес найти закон распределения вероятностей для пробега молекул.

Обозначим $w(\mathbf{x})$ вероятности того, что молекула пролетит расстояние \mathbf{X} , не испытав ни одного столкновения. Соответственно $w(\mathbf{x} + d\mathbf{x})$ представляет ту же вероятность, но для пути $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$. Прохождение пути $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ представляет сложное событие, состоящее из двух независимых этапов: пролета пути \mathbf{x} без столкновений и последующего пролета расстояния $d\mathbf{x}$ так же без столкновений. Поскольку эти события независимые, то можно воспользоваться известным вам правилом умножения вероятностей. Поэтому:

$$w(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = w(\mathbf{x})w(d\mathbf{x}) \quad (21.2).$$

Последнюю вероятность удобно представить в другом виде. Очевидно, что вероятность $w'(d\mathbf{x})$ того, что на бесконечно малом пути $d\mathbf{x}$ молекула испытает столкновение, пропорциональна длине $d\mathbf{x}$ и может быть представлена в виде $a d\mathbf{x}$ (21.3), где a - некоторый коэффициент пропорциональности. Вероятность того, что молекулы пролететь путь $d\mathbf{x}$ без столкновения с учетом последнего будет равна:

$$w(\mathbf{x}) = 1 - w'(d\mathbf{x}) = 1 - a d\mathbf{x} \quad (21.4).$$

Подставив последнее выражение в (21.2), получим:

$$w(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = w(\mathbf{x})(1 - a d\mathbf{x}).$$

Разложим левую часть равенства в ряд и ограничимся первым членом разложения:

$$w(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = w(\mathbf{x}) + \frac{dw(\mathbf{x})}{d\mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (21.5)$$

Подставив (21.4) в (21.2) и приведя подобные члены, окончательно получим:

$$dw(\mathbf{x}) = -aw(\mathbf{x})d\mathbf{x}.$$

Интегрируя, находим:

$$w(\mathbf{x}) = A e^{-a\mathbf{x}}.$$

Постоянная интегрирования находится из условия: $w(\mathbf{x} \rightarrow 0) = 1$, и, следовательно $A = 1$.

Окончательно:

$$w(\mathbf{x}) = e^{-a\mathbf{x}} \quad (21.6).$$

Определим физический смысл постоянной в показателе экспоненты, воспользовавшись определением длины пробега:

$$\lambda = \langle \mathbf{x} \rangle = \int_0^{\infty} \mathbf{x} dw(\mathbf{x}) = a \int_0^{\infty} \mathbf{x} e^{-a\mathbf{x}} d\mathbf{x} = \frac{1}{a} \quad (21.7)$$

При написании выражения под интегралом учтено, что вероятность пролететь путь \mathbf{X} без столкновения и столкнуться на участке от \mathbf{x} до $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ равна согласно (21.3) и (21.6) равна

$$dP = a e^{-a\mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (21.8).$$

Таким образом, искомая постоянная равна обратной длине пробега, вероятность (21.5) можно переписать в виде:

$$w(\mathbf{x}) = e^{-\frac{\mathbf{x}}{\lambda}} \quad (21.9).$$

Вероятность того, что молекула пролетит путь \mathbf{X} без столкновения и столкнется на участке от \mathbf{x} до $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, согласно (21.8) и (21.7) будет равна:

$$dP = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{\mathbf{x}}{\lambda}} d\mathbf{x} \quad (21.10).$$

Формула (21.9) важна для экспериментального определения средней длины свободного пробега молекул в газе. Представим себе узкий пучок молекул, выходящий в откаченный до низкого давления сосуд, содержащий охлаждаемую пластинку, помещаемую на разных расстояниях \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 от входного отверстия. Молекулы, пролетевшие путь \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 без столкновений, будут достигать пластинки, образуя на ней осадок.

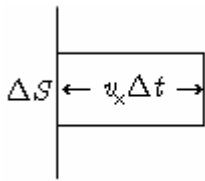
Отношение числа осевших на пластинке молекул будет равно:

$$\frac{N(\mathbf{x}_1)}{N(\mathbf{x}_2)} = \frac{w(\mathbf{x}_1)}{w(\mathbf{x}_2)} = \frac{e^{-\frac{x_1}{\lambda}}}{e^{-\frac{x_2}{\lambda}}} = e^{\frac{(x_2-x_1)}{\lambda}} \quad \text{или} \quad \ln \frac{N(\mathbf{x}_1)}{N(\mathbf{x}_2)} = \frac{x_2 - x_1}{\lambda}.$$

Измеряя число частиц (взвешиванием) и расстояния можно определить длину свободного пробега. В соответствии с теорией она оказывается обратно пропорциональной плотности или давлению газа.

22. Число ударов о стенку.

Выделим мысленно в газе цилиндр, как показано на рисунке. За время Δt все молекулы, имеющие проекцию скорости \mathbf{v}_x (направленную к стенке) и находящиеся в нем, долетят до стенки. Это число равно произведению объема на число частиц в единице объема, проинтегрированное по проекциям скоростей:



$$\int_0^{\infty} \Delta S g_{v_x} \Delta t g_{v_x}$$

Если число долетевших молекул разделить ΔS и Δt , то получим число ударов о стенку, приходящихся на единицу площади в единицу времени:

$$\nu = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{m} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (22.1),$$

которое можно записать через среднюю модуль скорости:

$$\nu = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{n \langle v \rangle}{4} \quad (22.2)..$$

Все очень просто и никаких вопросов. Небольшое отступление. Еще со школьных лет у вас сформировалась нехорошая привычка. А именно, учитель, лектор или другой преподаватель всегда вещают истину, которую надо заглотить и в дальнейшем руководствоваться проглоченным. Вредная привычка. Без сомнения, доли скепсиса к обще принятому, вы никогда не откроете ничего нового. Почему я говорю об этом сейчас? Через параграф назад была введена длина сводного пробега. В интеграле (22.1) верхний предел бесконечность, то есть мы длину цилиндра заведомо считаем больше длины сводного пробега и в, то же время считаем, что все молекулы долетят до стенки. А у вас никаких вопросов.

Разберемся более подробно в этом вопросе. Нам это будет нужно в дальнейшем. Выберем в произвольной точке пространства относительно выделенной площадки на стенке сосуда малый объем так, чтобы одна его сторон была перпендикулярна линии, соединяющей этот объем с площадкой ΔS_1 . Напишем выражение для числа частиц, пересекших площадку малого объема

и летящих на площадку ΔS_1 :

$$N = \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} dV \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{r}{\lambda}} dn_v = \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \Delta S_2 v \Delta t \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{r}{\lambda}} dr dn_v$$

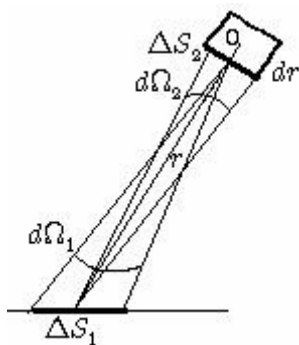
Поясним написанную формулу: $\frac{d\Omega_1}{4\pi}$ - доля частиц, летящих на

площадку ΔS_1 , от общего числа частиц в объеме $dV = \Delta S_2 dr$,

$\frac{1}{\lambda} e^{-\frac{r}{\lambda}} dr$ - вероятность того, что молекула долетит до площадки ΔS_1 и

столкнется с ней, dn_v - число частиц, имеющих скорость от \mathbf{v} до

$\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Преобразуем ее так, чтобы было удобно интегрировать по всему пространству. Во-



первых, сделаем замену: $d\Omega_1 \Delta S_2 = d\Omega_2 \Delta S_1 \cos \theta$, которое следует из определения телесного угла, θ - угол между нормалью к площадке ΔS_1 и радиус-вектором, проведенным от нее к выделенному объему заменим dn_v соответствующим выражением. Получим:

$$N = \frac{\Delta S_1 \Delta t}{4\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{r}{\lambda}} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty v dn_v = \frac{\Delta S_1 \Delta t}{4\pi} g_1 g_2 \pi g_2 \frac{1}{g_2} g_n \langle v \rangle.$$

Если полученное выражение разделить на $\Delta S_1 \Delta t$, то получим число ударов молекул о стенку, совпадающее с (22.2), или поток молекул пересекающих единичную площадку за единицу времени и летящих из полусферы, если эту площадку мысленно выделить внутри сосуда:

$$j_N = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (22.3).$$

Если все параметры газа постоянны по объему, то точно такой же поток пересекает площадку в обратном направлении. Если газ неоднороден, то потоки будут не равны, то возникает перенос каких либо величин, например, энергии или тепла, если имеется градиент температуры. Со следующего параграфа мы и займемся элементарной теорией переноса.

23. Элементарная теория переноса.

В том параграфе мы рассмотрим, как на молекулярном уровне объясняются такие процессы, как теплопроводность, вязкость и диффузия в газах. Причем ограничимся идеальным газом. Слово элементарная в заглавии надо понимать как примитивная. Однако следует понимать какие упрощения или приближения были сделаны при выводах. Начнем с их перечисления.

1. Будем считать задачу одномерной, то есть имеющаяся в газе неоднородность зависит только от z . Таким образом, плоскость выделяемой площадки будет перпендикулярна этой оси. Удобнее всего ее расположить непосредственно в плоскости xy .

2. В предыдущем параграфе мы убедились, что различные расчеты числа молекул долетевших до выделенной площадки и испытавших там столкновение дают один и тот же результат, сравните (22.1) с последней формулой. Однако результат (22.1) получается гораздо проще. И мы здесь будем ему следовать. Будем так же считать, что неоднородность в газе не слишком велика и функцию, описывающую эту неоднородность можно разложить в ряд и ограничиться первым членом разложения:

$$G(z) = G(0) + \frac{\partial G}{\partial z} \Delta z = G(0) + \frac{\partial G}{\partial z} \lambda \quad (23.1).$$

Под функцией $G(z)$ будем понимать любой параметр или признак молекулы, передающийся другой молекуле, с которой она сталкивается.

3. Будем считать, что длина свободного пробега не меняется по координате z . Конечно, это не так. Ведь λ зависит от плотности газа, а та, в свою очередь, от его температуры ($p = \text{const}$, если это равенства не будет, то возникнет макроскопическое движение газа как целого).

4. Кроме того, неявно делается предположение, что при каждом столкновении молекул они обмениваются признаком. Это, вообще говоря, тоже не всегда верно. Например, для передачи вращательной энергии требуется от одного до десяти столкновений, для колебательной еще больше – 10^2 - 10^3 столкновений. Другими словами это можно выразить так: λ для каждого процесса своя.

Таким образом, в дальнейших выводах будет допущено так много неточностей, что вполне можно надеяться на правильный результат. Вспомните примитивный вывод для давления газа на стенку. При выводе делается две неправильности и получается абсолютно правильный результат.

Рассмотрим совпавшие выражения (22.2) или (22.4) для потока частиц $j_N : \langle v \rangle n$, размерность этой величины $[n_N] = \frac{N}{V} v = \frac{NM}{M^3 C} = \frac{N}{M^2 C}$, то есть, если мы хотим написать поток чего-то или признака G , то поток должен быть пропорционален $j_G : \langle v \rangle G$. Причем

размерность $[G]$ должна равняться «что-то» на объем. Осталось написать общую формулу для переносимого потока признака $G(\mathbf{z})$ через выделенную в нуле координат площадку, а затем отштамповать все необходимые формулы. Согласно (22.1) и пункту 2 и последним замечаниям настоящего параграфа поток \mathbf{j}_{Gz} , направленный по оси \mathbf{z} будет равен:

$$\mathbf{j}_{Gz} = \frac{1}{6} \langle \mathbf{v} \rangle \left[(-G(0) + \frac{\partial G}{\partial z} \lambda) + (G(0) - \frac{\partial G}{\partial z} \lambda) \right] = -\frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial z} \quad (23.2).$$

Если раскрыть квадратные скобки, то в правой части будет стоять сумма потоков: с минусом против оси \mathbf{z} и с плюсом по оси \mathbf{z} , так как вычисляется поток по этой оси. Коэффициент одна шестая поставлен из соображений, что из кубика, примыкающего к поверхности, летит одна шестая от числа всех молекул, находящихся в нем (аналогично примитивному выводу давления на стенку).

Теплопроводность. В этом случае $G = n\varepsilon = \frac{3}{2}nkT$. Для потока энергии (тепла) имеем:

$$\mathbf{q}_z = \mathbf{j}_{Ez} = -\frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \frac{3}{2}kn\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (23.3).$$

Полученное выражение можно представить в общепринятом виде. Так как

$$\frac{3}{2}kn = \frac{3}{2}k \frac{nm}{m} = \frac{3}{2} \frac{kN_A}{N_A m} \rho = \frac{3}{2} \frac{R}{M} \rho = \frac{C_V}{M} \rho = c_V \rho,$$

то:

$$\mathbf{q}_z = \mathbf{j}_{Ez} = -\frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda \rho c_V \frac{\partial T}{\partial z} \quad (23.4).$$

Величина, стоящая со знаком плюс перед производной, носит название коэффициента теплопроводности: $\chi = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda \rho c_V$ (23.5). В формулу входит удельная теплоемкость газа, причем вывод был проведен для одноатомного газа. Можно ли использовать формулу для двух атомного газа, подставив соответствующую теплоемкость? Только для грубой оценки. В-первых, из-за пункта 4, но есть и другие противопоказания, на которых сейчас не место останавливаться.

Коэффициент теплопроводности оказывается пропорциональным $\chi : \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}$, то есть

нагретый идеальный газ из легких молекул лучше проводит тепло.

Вязкость газов. При движении слоев газа относительно друга, между этими слоями возникает сила трения, которая тормозит слой, движущийся с большей скоростью, и увлекает слой с меньшей скоростью. Аналогичные силы возникают в трубе, по которой движется газ. В пристеночной области из-за этого направленная скорость газа оказывается меньше скорости на оси трубы.

В рассматриваемом процессе $G = m\mathbf{v}_x n$, так как единственное различие молекул состоит в том, что они имеют разный поперечный импульс относительно оси \mathbf{z} за счет направленной скорости слоев потока газа. Стоит подчеркнуть, что она не имеет никакого отношения к хаотической скорости теплового движения молекул. Пишем поток по аналогии с предыдущим:

$$\mathbf{j}_{mv_xz} = -\frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda nm \frac{\partial V_x}{\partial z} - \frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda \rho \frac{\partial V_x}{\partial z} \quad (23.6).$$

Коэффициентом вязкости называют величину $\eta = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda \rho$ (23.7). Он оказывается

пропорциональным $\eta = \frac{1}{\sigma} \sqrt{mT}$. Обратите внимание на увеличение вязкости при нагреве газа, в то время как вязкость жидкостей наоборот уменьшается. Объясняется это разной природой сил. При нагреве жидкости растет ее объем, а значит, увеличивается среднее расстояние между молекулами, что приводит к уменьшению сил притяжения между ними. И один слой становится легче сдвинуть относительно другого. В идеальном газе, газе

невзаимодействующих молекул, вязкость объясняется обменом молекул между слоями, а оно растет с увеличением средней скорости теплового движения, которая пропорциональна корню из температуры. На эту тему есть простая модель. Представьте себе две очень длинных платформы, движущиеся по параллельным путям в одну сторону, но с разной скоростью. Пусть находящиеся люди на них начинают прыгать с одной платформы на другую. В силу закона сохранения импульса вдоль движения скорость быстрой платформы будет уменьшаться и наоборот. Поэтому в качестве \mathbf{G} выбрана не скорость, а импульс, так как именно с его изменением в единицу времени связана сила.

Диффузия. В этом процессе молекулы ничего не переносят, кроме самих себя. Поэтому $\mathbf{G} = \mathbf{n}$ и поток будет равен:

$$\mathbf{j}_{nz} = -\frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial Z} \quad (23.8),$$

а коэффициент диффузии: $\mathbf{D} = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle \lambda$ (23.9), и пропорционален $\mathbf{D} : \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}$, при

заданной температуре коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению газа.

Но так как процесс диффузии (за редким исключением с изотопами) происходит, когда имеются два разных газа, и дело осложняется тем, что разные молекулы имеют разные сечения, и становится некорректным использование нашей формулы для длины свободного пробега. Кроме этого легкие и тяжелые молекулы имеют разную среднюю скорость. Поэтому (23.9) совсем грубое приближение. Здесь я поступлю так же, как И.В.Савельев, просто выпишу правильное выражение без вывода:

$$\mathbf{D}_{12} = \frac{\mathbf{n}_1 \langle \mathbf{v}_2 \rangle \lambda_2 + \mathbf{n}_2 \langle \mathbf{v}_1 \rangle \lambda_1}{3(\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)} \quad (23.10).$$

Конечно, в противоположном направлении происходит диффузия другой компоненты.

Надо было бы сделать все более аккуратно, но честно говоря, у меня на большее просто недостает в семестре времени. Будет время, повторю последний параграф на более высоком уровне.

Три полученных коэффициента переноса выражаются друг через друга, например, $\chi = \mathbf{c}_v \eta$. Если надежно измерен коэффициент теплопроводности, то из последнего равенства можно вычислить коэффициент вязкости. Этим пользуются на практике.

Конец. (30.04.05)