

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
“МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)”

В. Г. МОРОЗОВ Ю. К. ФЕТИСОВ

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
КУРС ФИЗИКИ, ЧАСТЬ 1**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Введение

Молекулярная физика изучает свойства макроскопических тел (систем), состоящих из большого числа частиц. Представление о числе частиц в макроскопической системе дает так называемое **число Авогадро** — число атомов в моле вещества: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Для сравнения: число секунд, прошедших за все время существования нашей планеты, примерно равно 10^{17} , что в миллион раз меньше, чем число молекул в 3 граммах воды.

На первый взгляд задача построения физической теории вещества кажется безнадежной. В самом деле, с одной стороны, все свойства вещества определяются в конечном итоге движением и взаимодействием атомов и молекул, т.е. законами механики. С другой стороны, применить эти законы к описанию движения атомов в веществе совершенно невозможно из-за их огромного числа. Мы увидим, однако, что в молекулярной физике удалось разработать особые методы описания макроскопических систем, которые опираются на механические законы, но в которых не требуется детально знать, как движется каждая частица. Более того, эти методы оказываются эффективными именно потому, что частиц очень много.

Как уже было сказано, "за кулисами" макроскопических свойств всегда стоят законы механики, управляющие движением и взаимодействием атомов. Трудность изложения молекулярной физики на элементарном уровне состоит в том, что правильными законами механики атомов являются законы **квантовой механики**, а не механики Ньютона. Таким образом, чтобы полностью понять свойства вещества, нужно знать квантовую механику. Впрочем, во многих случаях вполне можно ограничиться той приближенной картиной, которую дают ньютоновская механика и упрощенные модели атомов и молекул. Мы так и поступим. Следует помнить, однако, что на каком-то шаге классическая механика должна привести к трудностям. Поскольку читатель еще не изучал всерьез квантовую механику, мы постараемся хотя бы объяснить, в чем состоят эти трудности, и дать представление о том, как они разрешаются с учетом квантовой природы атомов и молекул.

1. Основные понятия молекулярной физики

В современной молекулярной физике используются два основных метода изучения свойств вещества. Эти методы взаимно дополняют друг друга и одинаково успешно применяются на практике.

Статистический метод основан на атомно-молекулярном строении вещества и поэтому соответствующий раздел молекулярной физики принято называть **статистической механикой**. Поясним смысл термина "статистический" в этом названии. Как уже отмечалось, число атомов очень велико. Поэтому естественно считать, что характер движения *отдельного атома* не играет никакой роли при описании свойств вещества. В частности, если мы хотим найти характеристику интенсивности теплового движения атомов в веществе, не имеет смысла задавать скорости или кинетические энергии *всех атомов*. Эта информация является, по существу, избыточной. Достаточно указать *среднюю скорость* или *среднюю кинетическую энергию*. Такой статистический способ описания применяется не только

в молекулярной физике, но и во многих других науках, имеющих дело с большими коллективами, которые состоят из однотипных объектов. Например, в экономике оперируют некоторыми усредненными характеристиками предприятий. Всем хорошо известно и такое социологическое понятие, как "средний доход" члена общества. Короче говоря, *статистический подход к свойствам вещества основан на использовании механических величин, усредненных по большому числу атомов.*

Термодинамический метод основан на нескольких универсальных законах, не зависящих от конкретного строения вещества. Соответствующий раздел молекулярной физики называется **термодинамикой**. Например, одним из основных законов термодинамики является закон сохранения энергии в макроскопических процессах. Термодинамика возникла в первой половине XIX века и сначала развивалась как наука о превращении тепла в механическую работу, т.е. как наука о тепловых машинах. В настоящее время термодинамика вышла далеко за пределы этой технической задачи и фактически занимается изучением тех общих свойств вещества, которые не зависят от его атомно-молекулярного строения. Термодинамика замечательна тем, что ее выводы относятся ко *всем макроскопическим системам*. С другой стороны, если необходимо применить законы термодинамики к конкретному веществу, то приходится обращаться к какой-нибудь подходящей модели этого вещества, т.е. использовать методы статистической механики. В дальнейшем при обсуждении многих вопросов из молекулярной физики мы будем обращаться к обоим методам, хотя в настоящее время статистическая механика и термодинамика построены как независимые логически замкнутые науки.

1.1. Макроскопическое состояние

Одним из ключевых понятий в молекулярной физике является понятие макроскопического состояния. Отметим, что термин "состояние" вообще играет особую роль в физике и его смысл определяется каждый раз теми физическими величинами, задание которых однозначно определяет состояние системы. Например, состояние механического движения системы определяется значениями координат всех частиц и их скоростями (или импульсами). **Макроскопическое состояние системы** (или просто **макросостояние**) определяется небольшим числом **термодинамических параметров**, которые характеризуют систему в целом и, в принципе, могут быть измерены макроскопическими приборами. Примерами термодинамических параметров являются объем системы V , давление p на стенки сосуда, температура T , плотность массы ρ . В дальнейшем мы встретимся и с другими термодинамическими параметрами.

Термодинамические параметры принято делить на **внешние параметры** и **внутренние параметры**. Внешние параметры зависят от расположения и свойств тел, которые являются внешними по отношению к рассматриваемой системе. Можно сказать, что внешние параметры определяют внешние условия, в которых находится система. **Внутренние параметры** зависят от свойств рассматриваемой системы и определяют ее состояние в заданных внешних условиях. В каждом конкретном случае нужно ясно понимать, какие из параметров являются внешними и какие — внутренними. Заметим, что один и тот же термодинамический параметр, в зависимости от ситуации, может играть роль как внутреннего, так

и внешнего параметра. Например, если газ заключен в сосуд с неподвижными (жесткими) стенками, то объем газа V является внешним параметром. При этом давление газа на стенки p будет зависеть от объема и определять состояние газа при фиксированном объеме. В данном случае давление — внутренний параметр газа.

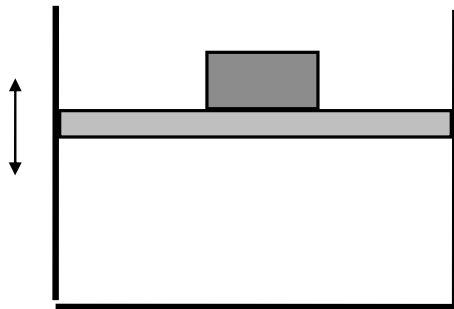


Рис. 1.1

Рассмотрим другую ситуацию, когда давление газа зафиксировано. Этого можно добиться, поместив газ в сосуд с подвижной стенкой и фиксированной нагрузкой (см. Рис. 1.1). Объем, который займет газ, будет зависеть от приложенного давления. Как мы видим, теперь p — внешний параметр для системы, а объем V — внутренний параметр.

1.2. Равновесное состояние. Уравнения состояния

Все известные макроскопические системы обладают замечательным свойством, которое мы сформулируем в виде следующего утверждения: **если внешние параметры зафиксированы, то с течением времени макроскопическая система приходит в единственное состояние, называемое равновесным состоянием, в котором она может находиться сколь угодно долго, пока не изменятся внешние условия.** Это фундаментальное утверждение, обобщающее все известные наблюдения над макроскопическими системами, часто называют **нулевым законом термодинамики**. Физики приложили немало усилий для того, чтобы объяснить наблюдаемое в природе стремление макроскопических систем к равновесию. Было разработано много красивых теорий, связывающих это явление с другими свойствами макроскопических систем, однако в настоящее время его следует рассматривать как основной постулат молекулярной физики.

Из самого факта существования равновесного состояния можно сделать интересные выводы. Предположим, что стационарные условия, в которых находится система, описываются внешними параметрами A_1, A_2, \dots, A_m , а макроскопическое состояние системы можно полностью описать некоторым набором внутренних параметров B_1, B_2, \dots, B_n . В равновесном состоянии значения всех внутренних параметров должны однозначно определяться значениями внешних параметров. Иначе говоря, должны существовать соотношения

$$B_i = f_i(A_1, A_2, \dots, A_m), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.1)$$

где вид функций f_i зависит от устройства рассматриваемой системы. Соотношения между внешними параметрами и равновесными значениями внутренних параметров называются **уравнениями состояния**. Иногда они записываются в виде

$$F_k(A_1, \dots, A_m, B_1, \dots, B_n) = 0, \quad (1.2)$$

где функции F_k зависят от внутренних и внешних параметров. Примером уравнения состояния является **уравнение Клапейрона-Менделеева**, знакомое читателю из элементарного курса физики:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT, \quad (1.3)$$

где M — масса газа, μ — молярная масса, $R = 8,31$ Дж/моль · К — универсальная газовая постоянная, T — температура по шкале Кельвина. Уравнение (1.3) хорошо описывает равновесные свойства достаточно разреженных газов. Газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона-Менделеева, называется **идеальным газом**. При нормальных условиях, т.е. при давлении $p_0 = 101\,325$ Па и температуре $T_0 = 273,15$ К, многие газы (водород, гелий, неон, азот, кислород, воздух и др.) можно считать в хорошем приближении идеальными.

1.3. Равновесные процессы

Если внутренние термодинамические параметры системы изменяются со временем, то говорят, что в системе происходит **макроскопический процесс**. Причиной процесса может быть изменение внешних параметров, т.е. внешних условий, в которых находится система. Другая типичная причина — внутренняя неравновесность в системе. Например, если в системе имеются примесные атомы и их концентрация неоднородна, то в системе начнется процесс диффузии, который приведет к установлению равновесного состояния с однородным распределением примесей.

Типы неравновесных макроскопических процессов весьма разнообразны. Их изучением занимаются специальные науки — *неравновесная термодинамика* и *неравновесная статистическая механика*. Строго говоря, любой макроскопический процесс является неравновесным, однако во многих интересных случаях процесс, вызванный изменением внешних параметров, происходит настолько медленно, что система успевает придти в равновесное состояние, характеризуемое мгновенными значениями этих параметров. Таким образом, можно ввести идеализированный процесс, при котором изменение внешних параметров происходит бесконечно медленно. Будем называть процесс **равновесным**, если в нем система проходит непрерывный ряд бесконечно близких равновесных состояний. Подчеркнем еще раз, что реальный процесс можно рассматривать как равновесный лишь приближенно; процесс тем ближе к равновесному, чем медленнее он совершается. Поэтому равновесные процессы называются также **квазистатическими**.

Изучать равновесные процессы намного легче, чем неравновесные. В самом деле, полную информацию о протекании равновесного процесса дают уравнения состояния, так как предполагается, что в каждый момент времени все внутренние параметры имеют равновесные значения, которые соответствуют мгновенным значениям внешних параметров. Иначе говоря, для каждого момента времени t значения внутренних параметров $B_i(t)$ могут быть получены из уравнений

$$B_i(t) = f_i(A_1(t), A_2(t), \dots, A_m(t)), \quad (1.4)$$

где $A_k(t)$ — мгновенные значения внешних параметров. Уравнения (1.4) являются очевидным обобщением уравнений (1.1). Мы видим, что знание уравнений состо-

яния макроскопической системы позволяет не только описывать ее равновесные свойства, но и изучать равновесные (медленные) процессы в этой системе.

1.4. Модель идеального газа. Давление газа на стенки

В термодинамике уравнения состояния предполагаются известными. В частности, они могут быть получены из анализа экспериментальных данных. Теоретический вывод уравнений состояния может быть проведен только методами статистической механики на основе какой-нибудь подходящей модели вещества. Рассмотрим, например, в чем состоит модель идеального газа с точки зрения статистической механики.

Как известно, между молекулами действуют силы отталкивания (на малых расстояниях) и силы притяжения (на больших расстояниях). Силы отталкивания проявляются при столкновениях молекул газа между собой и со стенками сосуда. В первом приближении роль сил отталкивания сводится к тому, что при столкновениях молекулы ведут себя как твердые шары с некоторым диаметром d , зависящим от природы газа. Типичные значения диаметра молекул имеют порядок $d \approx 10^{-10}$ м. Силы притяжения приводят к тому, что при достаточно низких температурах газ превращается в жидкость. Силы притяжения между двумя молекулами практически равны нулю, если расстояние между их центрами r превышает величину порядка $r_0 \approx 10^{-9}$ м. Представим себе ситуацию, когда *среднее расстояние* между молекулами¹ $\langle r \rangle$ значительно превышает r_0 . Тогда мы можем сделать вывод, что в каждый момент времени большинство молекул движутся свободно, т.е. не взаимодействуя с другими молекулами. Кроме того, если $\langle r \rangle \gg r_0$, то сами молекулы занимают весьма малую часть полного объема газа V . Идеализируя ситуацию, как это обычно делается в физике, мы приходим к модели **идеального газа**, в котором молекулы занимают пренебрежимо малый объем и совершенно не взаимодействуют друг с другом².

Мы уже отметили, что реальный газ описывается моделью идеального газа, если среднее расстояние между молекулами $\langle r \rangle$ значительно превышает радиус взаимодействия r_0 . Как проверить для конкретного газа выполнение этого условия? Мы ведь не можем непосредственно измерить среднее расстояние между молекулами. Покажем, как эту величину можно оценить, используя только термодинамические параметры. Прежде всего заметим, что $\langle r \rangle^3$ представляет собой средний объем, приходящийся на одну молекулу в газе. Поэтому $\langle r \rangle^3 \approx V/N$, где N — полное число молекул в сосуде с газом. Величина

$$n = \frac{N}{V} \tag{1.5}$$

¹В статистической механике величину A , усредненную по частицам системы, принято обозначать $\langle A \rangle$ или \bar{A} .

²Как и любая модель в физике, модель идеального газа не передает всех свойств даже разреженных газов. В частности, полностью пренебрегая столкновениями молекул, невозможно описать процесс установления равновесия в газе, в котором именно столкновения играют решающую роль.

называется **средней концентрацией молекул**; она равна среднему числу молекул в единице объема, например, в одном кубическом метре. Таким образом, среднее расстояние между молекулами можно выразить через концентрацию:

$$\langle r \rangle \approx n^{-1/3}. \quad (1.6)$$

Теперь условие применимости модели идеального газа запишется в виде $n^{-1/3} \gg r_0$, или

$$\boxed{r_0^3 n \ll 1}. \quad (1.7)$$

С другой стороны, концентрацию молекул легко выразить через давление и температуру из уравнения Клапейрона-Менделеева³. Сначала запишем соотношение

$$N = \frac{M}{\mu} N_A, \quad (1.8)$$

смысл которого очевиден: полное число молекул равно произведению числа молей в газе (M/μ) на число молекул в одном моле (N_A). Выражая из него M/μ и подставляя в уравнение (1.3), находим, что

$$\boxed{p = nkT}, \quad (1.9)$$

где величина

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (1.10)$$

называется **постоянной Больцмана**. Подчеркнем, что (1.9) есть не что иное, как уравнение Клапейрона-Менделеева, но записанное в другой форме.

Определяя из (1.9) концентрацию молекул в газе n_0 при нормальных условиях ($p = p_0$, $T = T_0$), получаем $n_0 \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Отсюда среднее расстояние между молекулами, согласно (1.6), равно $\langle r \rangle \approx 10^{-8} \text{ м}$. Напомним, что типичный радиус взаимодействия равен $r_0 \approx 10^{-9} \text{ м}$, т.е. примерно в десять раз меньше. Таким образом, при нормальных условиях модель идеального газа должна неплохо работать. Общий критерий применимости этой модели мы получаем, находя концентрацию n из уравнения состояния (1.9) и подставляя ее в условие (1.7):

$$\frac{r_0^3 p}{kT} \ll 1. \quad (1.11)$$

Итак, модель идеального газа работает тем лучше, чем выше температура и меньше давление газа.

Приведенные выше рассуждения дают представление о том, какого рода оценки можно проводить, исходя из атомно-молекулярного строения вещества. Мы теперь хотим показать, как, пользуясь статистическим методом, можно *вывести* уравнение состояния идеального газа.

Давление газа на стенку сосуда определяется соотношением

$$p = \frac{F}{S}, \quad (1.12)$$

³Мы имеем право использовать уравнение Клапейрона-Менделеева для проверки условия (1.7), так как предполагается, что (1.3) описывает идеальный газ.

где F — модуль нормальной силы, действующей на участок стенки с площадью S . Физическая причина давления газа состоит в следующем: молекулы, двигаясь беспорядочно, ударяют о стенку и передают ей некоторый импульс. Согласно законам механики, импульс, переданный стенке за единицу времени, есть сила, которая действует на стенку. Если стенку не удерживать равной силой, она начнет двигаться. Эти простые соображения подсказывают, как можно выразить давление через характеристики движения молекул. Нужно сначала найти импульс, который одна молекула передает стенке при ударе, затем нужно оценить число столкновений молекул со стенкой за секунду. Произведение этих величин даст нам импульс, переданный стенке за одну секунду, т.е. силу F . Разделив ее на площадь S рассматриваемого участка стенки, мы получим давление газа.

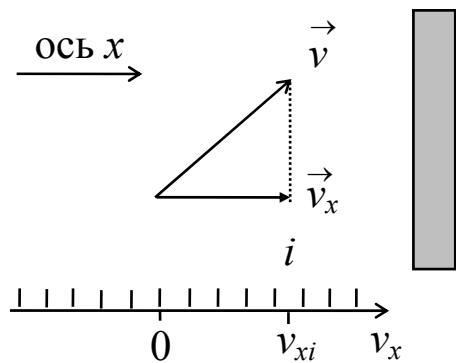


Рис. 1.2

Направим ось координат x перпендикулярно к стенке сосуда (см. Рис. 1.2). Заметим, что к стенке движутся только те молекулы, у которых $v_x > 0$, иначе молекула не попадет на выделенный участок S . Первая проблема, с которой мы сталкиваемся, состоит в том, что молекулы в газе имеют *разные скорости*. Поэтому импульс, переданный стенке молекулой, — случайная величина.

Поступим следующим образом: разобьем мысленно молекулы газа на группы по значению проекции скорости v_x . Поскольку эта проекция принимает непрерывный набор значений, который невозможно пронумеровать, мы разобьем ось v_x на малые интервалы (они показаны внизу на Рис. 1.2) и каждой группе молекул припишем некоторую проекцию скорости v_{xi} из интервала⁴. Количество молекул в единице объема, имеющих проекцию скорости v_{xi} , обозначим через n_i .

Итак, пусть молекула с проекцией скорости v_{xi} ударяется о стенку. С какой скоростью она отскочит? На первый взгляд, ответ должен быть неутешительным: предсказать заранее эту скорость невозможно, так как стенка сама состоит из беспорядочно дрожащих молекул. И все же, если газ находится в равновесном состоянии, можно предположить, что удары о стенку будут *в среднем упругие*. В самом деле, если, скажем, при ударе о стенку скорости молекул в среднем будут возрастать, то возникнет макроскопический *поток энергии* от стенки к газу. Ситуация станет явно неравновесной. По той же причине молекулы не могут в среднем терять скорость при ударе о стенку. Конечно, у одной молекулы скорость при ударе может стать несколько больше, у другой — несколько меньше, но, поскольку ударов очень много, разбросом в скоростях можно пренебречь⁵. Итак, будем считать, что если до

⁴Если взять интервалы достаточно малыми, то неважно, где именно v_{xi} лежит внутри интервала.

⁵Обращаем внимание читателя на то, что при исследовании свойств систем, состоящих из огромного числа частиц, все время приходится пользоваться аргументами,

столкновения со стенкой у молекулы была проекция скорости v_{xi} , то после столкновения она станет равной $-v_{xi}$. Импульс, переданный стенке равен $2mv_{xi}$, где m — масса молекулы.

Следующий шаг — найти импульс, переданный стенке всеми молекулами из рассматриваемой группы. Зафиксируем небольшой промежуток времени Δt . Тогда до стенки успеют долететь лишь те молекулы, которые находятся от нее не дальше, чем на расстоянии $v_{xi} \Delta t$. Число таких молекул равно $n_i v_{xi} \Delta t S$ (мы просто умножили концентрацию молекул выделенной группы на объем, из которого они долетели до стенки). Таким образом, импульс, переданный стенке за время Δt группой молекул с проекцией скорости v_{xi} равен

$$(2mv_{xi})(n_i v_{xi} \Delta t S) = 2mv_{xi}^2 n_i \Delta t S.$$

Теперь нужно просуммировать это выражение по всем группам молекул с различными v_{xi} , чтобы получить полный импульс ΔP , переданный стенке за время Δt . Вспомним, однако, что только половина молекул (с положительной проекцией скорости) движется по направлению к стенке. Чтобы не вводить ограничение $v_{xi} > 0$, мы просуммируем по *всем* значениям v_{xi} , а результат умножим на $1/2$. Итак, пишем

$$\Delta P = m \left(\sum_{v_{xi}} v_{xi}^2 n_i \right) \Delta t S.$$

Так как концентрация молекул в газе равна $n = \sum_{v_{xi}} n_i$, то наш результат для импульса, получаемого стенкой, можно представить в виде

$$\Delta P = mn \langle v_x^2 \rangle \Delta t S,$$

где

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{v_{xi}} v_{xi}^2 n_i. \quad (1.13)$$

Величина $\langle v_x^2 \rangle$ есть не что иное, как усредненный квадрат проекции скорости молекулы на ось x . Вспоминая теперь определение давления газа (1.12) и учитывая, что $F = \Delta P / \Delta t$, получаем

$$p = mn \langle v_x^2 \rangle. \quad (1.14)$$

Эта удивительно простая формула имеет один недостаток — в ней проекция скорости молекулы относится к специально выделенной оси x . От этого недостатка, однако, легко избавиться. Ясно, что в равновесном газе средний квадрат скорости в любом направлении должен иметь одинаковую величину, поэтому

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle, \quad (1.15)$$

выходящими за рамки чистой механики. Важную роль играют так называемые "статистические соображения".

где $\langle v^2 \rangle$ — средний квадрат модуля скорости молекулы. Теперь формулу (1.14) для давления газа можно записать в виде

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle. \quad (1.16)$$

Мы выделили последний множитель, потому что это — *средняя кинетическая энергия молекулы*.

Выражение (1.16) — важный результат, полученный на основе статистических соображений. Его часто называют **основным уравнением кинетической теории идеальных газов**. В частности, зная давление газа и концентрацию молекул, мы можем использовать (1.16), чтобы оценить среднюю скорость, с которой движутся молекулы в газе.

Интересно сравнить формулу (1.16) с формулой (1.9), которая эквивалентна экспериментальному уравнению Клапейрона-Менделеева. Так как обе эти формулы относятся к одному и тому же объекту — идеальному газу, то

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (1.17)$$

Мы доказали, что средняя кинетическая энергия молекулы в равновесном газе пропорциональна температуре газа по шкале Кельвина. Этот важный вывод стоит обсудить, но сначала нужно выяснить смысл температуры.

1.5. Температура

Понятие температуры появилось давно⁶. Первоначально оно отражало чувственные представления о степени нагретости тел. Первый шаг к научному определению температуры был сделан Галилеем (около 1597 г.), который изобрел **термометр** — прибор для измерения температуры. Следует, правда, отметить, что термометр Галилея, основанный на расширении газов при нагревании, измерял довольно неопределенную величину, так как его показания зависели не только от температуры, но и от величины атмосферного давления.

Первый современный (спиртовой) термометр был создан голландским стеклодувом Фаренгейтом в 1724 году. Новая важная идея, реализованная Фаренгейтом, состояла в использовании воспроизводимых "опорных точек" (равновесных состояний) для нанесения делений на шкале термометра. Опорные точки, взятые Фаренгейтом, были, по существу, произвольными. Например, одна из них имитировалась

⁶На латыни "temperatura" буквально означает "смесь". Несколько странное значение слова "температура" связано с тем, что первыми это понятие ввели древние врачи, которые определяли им охлаждающее и согревающее действие лекарственных смесей. Степень действия лекарства характеризовалось "градусами" (ступенями — по латыни).

смесью льда, поваренной соли и нашатыря⁷. Современная шкала Цельсия была предложена в 1742 году. В ней в качестве опорных точек используются "тройная точка воды" (состояние равновесия между льдом, водой и водяным паром) и точка кипения воды. В физике чаще используется шкала Кельвина (другие названия: "абсолютная шкала температур" и "газовая шкала температур"). Эта шкала специально выбрана так, чтобы уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона-Менделеева) имело вид (1.3).

Приведенные краткие сведения из истории температуры показывают, что фактически это понятие вводилось **операционно**, т.е. по способу измерения величины, которую мы называем температурой. До середины 19 века объективный смысл температуры оставался неясным. Даже в физике не было четкого различия между понятиями "температура" и "теплота". Точное термодинамическое определение температуры было дано немецким физиком Клаузиусом в 1848 году. Здесь мы лишь кратко остановимся на этом определении, так как более детальное обсуждение невозможно без изучения законов термодинамики.

Термодинамическое понятие температуры тесно связано с понятиями **теплового контакта между системами** и **теплового равновесия между системами**. В современной термодинамике под тепловым контактом понимается обмен энергией между системами на "молекулярном уровне", т.е. без макроскопического перемещения частей систем и обмена частицами. Иначе говоря, тепловой контакт происходит через границу между системами, где молекулы одной системы непосредственно взаимодействуют с молекулами другой системы. Простой пример теплового контакта систем A и B — измерение температуры медицинским термометром. В данном случае система A — термометр, система B — человеческое тело. Если теплового контакта системы с окружением нет, то система называется **изолированной** (или **теплоизолированной**)⁸.

Представим себе теплоизолированную систему, состоящую из двух "подсистем" (или частей) A и B , между которыми имеется тепловой контакт. Тогда, как мы уже отмечали, с течением времени вся система придет в равновесное состояние — это один из основных постулатов молекулярной физики. Между подсистемами A и B прекратится обмен энергией, т.е., как говорят, установится **тепловое равновесие**. Подчеркнем, что прекращение обмена энергией в тепловом равновесии следует понимать в макроскопическом смысле. На микроскопическом уровне обмен энергией между молекулами продолжается, но процесс передачи энергии от системы A к системе B и обратный процесс в среднем компенсируют друг друга.

Эксперимент показывает, что тепловое равновесие обладает следующим важным свойством⁹. Предположим, что система A находится в тепловом равновесии с системой B и системой C , т.е. приведение A в тепловой контакт с B и с C по отдельности не приводит к изменению их термодинамических параметров. Тогда можно утверждать, что системы B и C также находятся в тепловом равновесии.

⁷Несмотря на произвол в выборе опорных точек, шкала Фаренгейта до сих пор популярна в некоторых странах (в частности, в США). Нормальная температура человеческого тела составляет примерно 98 °F.

⁸Пример теплоизолированной системы — термос.

⁹Свойство, о котором пойдет речь, математики называют *транзитивностью*.

Это свойство теплового равновесия и лежит в основе операционного определения температуры.

Назовем **термометром** макроскопическую систему, обладающую следующими свойствами:

а) Термометр быстро приходит в тепловое равновесие с другими макроскопическими системами;

б) Термометр настолько мал, что при тепловом контакте с другой системой, он не изменяет ее макроскопического состояния;

в) При тепловом контакте у термометра может изменяться только один внутренний параметр a , который называется **термометрическим параметром**¹⁰;

г) при получении энергии в тепловом контакте термометрический параметр a монотонно растет¹¹.

Как ясно из перечисленных требований к термометру, это понятие — идеализация реальных систем, используемых на практике в качестве термометров.

Теперь можно дать достаточно общее операционное определение температуры, измеряемой с помощью термометра: **температурой T называется любая монотонная функция термометрического параметра**

$$T = f(a). \quad (1.18)$$

Вид функции $f(a)$ определяется выбором **шкалы температур**. В частности, можно выбрать шкалу так, чтобы T была пропорциональна a . Шкала Кельвина построена именно таким способом. В ней роль параметра a играет объем V идеального газа при фиксированных значениях давления p и массы газа m (или давление p при фиксированных V и m).

Процесс измерения температуры некоторой равновесной системы A можно представить так. Термометр вводится в тепловой контакт с A и измеряется значение термометрического параметра a . Затем по соотношению (1.18) определяется температура системы T_A . На практике обычно не нужно *вычислять* температуру; вид функции $f(a)$ задается делениями на термометре.

Мы пока ограничимся приведенным выше определением температуры. В дальнейшем мы увидим, что законы термодинамики позволяют дать и другое определение температуры без введения термометра. Важно подчеркнуть следующие моменты:

1. Температура является *макроскопическим параметром*, определенным, строго говоря, только для равновесных систем.

2. Равенство температур двух систем показывает, что эти системы находятся в тепловом равновесии друг с другом.

3. Между системами с *различными* температурами при тепловом контакте возникает обмен энергией, который продолжается до тех пор, пока температуры

¹⁰Обычно роль термометрического параметра играет объем (например, объем столбика ртути в медицинском термометре), однако это не обязательно. В так называемой *термопаре*, служащей для точных измерений температуры, термометрическим параметром является электрический ток (или электрическое напряжение).

¹¹В принципе, параметр a может и монотонно уменьшаться, но в современных термометрах эта возможность не используется.

систем не станут равными.

Вернемся к формуле (1.17), полученной на основе молекулярной картины давления газа на стенки сосуда. Мы видим, что температура имеет не только термодинамический, но и статистический смысл. Для идеального газа температура — величина, пропорциональная средней кинетической энергии, которая приходится на одну молекулу. С этой точки зрения процесс выравнивания температур двух газов, приведенных в тепловой контакт друг с другом, является вполне естественным. Более быстрые молекулы "горячего" газа при столкновениях с молекулами "холодного" газа будут передавать им избыток энергии, пока в среднем энергии молекул обоих газов не станут равными. В дальнейшем столкновения не могут привести к систематическому росту энергии молекул какого-то одного сорта, поэтому температуры газов останутся равными. Следует подчеркнуть, однако, что отождествление температуры со средней кинетической энергией молекулы (с точностью до множителя, зависящего от выбора шкалы температур) не дает полного представления о статистическом смысле температуры. Напомним, что наши рассуждения относились лишь к простейшей модели идеального газа.

Упражнения

1.1. Величина, определяемая соотношением

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}, \quad (1.19)$$

называется **средней квадратичной скоростью молекулы**. Используя формулу (1.17), вычислить среднюю квадратичную скорость молекул кислорода O_2 при нормальных условиях.

1.2. При описании неравновесных процессов часто используется понятие температуры, зависящей от времени. Например, мы говорим, что при тепловом контакте горячего и холодного тел температура горячего тела со временем уменьшается, а температура холодного тела возрастает. Попробуйте сформулировать условия, при которых возможно описание процесса с помощью зависящей от времени температуры.

2. Первый закон термодинамики

Как уже отмечалось, все результаты термодинамики следуют из нескольких общих утверждений, называемых **законами термодинамики** или **началами термодинамики**. В этой главе мы обсудим первый закон термодинамики, который есть не что иное, как закон сохранения энергии, применяемый к макроскопическим процессам.

2.1. Внутренняя энергия системы

Понятие внутренней энергии возникло в термодинамике до того, как было окончательно установлено атомно-молекулярное строение вещества. Поэтому иногда в

курсах термодинамики можно встретить определение внутренней энергии без упоминания атомов и молекул. Мы, однако, не будем следовать этой исторической традиции, поскольку с точки зрения современной молекулярной физики смысл внутренней энергии макроскопической системы фактически ничем не отличается от смысла энергии в механике.

Предположим, что рассматриваемая система состоит из атомов (т.е. одноатомных молекул), движение которых можно описать законами механики Ньютона. Тогда, как известно из курса механики, механическая энергия системы $E_{\text{мех}}$ может быть записана в виде суммы

$$E_{\text{мех}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + U, \quad (2.1)$$

где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия движения системы как целого¹², $E_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия системы во внешнем поле. Величина U , которая равна механической энергии в системе отсчета, движущейся со скоростью центра масс \vec{V}_c , представляет собой **внутреннюю энергию**. Обычно в термодинамике рассматривают системы, центр масс которых покоится. В таких случаях $E_{\text{кин}} = 0$, $E_{\text{пот}} = \text{const}$ и, следовательно, внутренняя энергия U с точностью до постоянного слагаемого совпадает с механической энергией системы. Как мы знаем, в механике Ньютона

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (2.2)$$

где N — полное число атомов в системе, $U_{ij} = U_{ji}$ — энергия взаимодействия атомов. Для идеального одноатомного газа внутренняя энергия равна сумме кинетических энергий атомов, так как энергией взаимодействия можно пренебречь. В жидкостях и твердых телах энергия взаимодействия дает примерно такой же вклад во внутреннюю энергию, как и кинетическая энергия атомов.

2.2. Внутренняя энергия идеального газа

Попробуем применить формулу (2.2) к вычислению внутренней энергии равновесного идеального газа. Мы предположим, что газ одноатомный и что внутренняя энергия — это суммарная кинетическая энергия атомов. На самом деле наше предположение не является столь очевидным, как может показаться на первый взгляд. Известно, что атом — сложная система, состоящая из электронов и ядра. В свою очередь, внутри ядра находятся нуклоны — протоны и нейтроны. Даже если мы не знаем, как все эти частицы движутся и взаимодействуют, ясно одно — соответствующая энергия должна быть включена во внутреннюю энергию газа. Вопрос о внутриатомной энергии весьма интересен и мы к нему позже вернемся, а пока просто пренебрежем возможным возбуждением атомов и всеми внутриатомными движениями.

¹²Когда говорят, что система движется как целое, имеют в виду, что движется ее центр масс. Кинетическая энергия такого движения равна $E_{\text{кин}} = MV_c^2/2$, где M — полная масса системы, V_c — скорость центра масс.

В нашей модели внутренняя энергия одноатомного идеального газа имеет вид

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} = N \langle \varepsilon \rangle, \quad (2.3)$$

где

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} \quad (2.4)$$

— средняя кинетическая энергия атома. Но, как мы выяснили в предыдущей главе, в равновесном газе средняя кинетическая энергия атома пропорциональна температуре по шкале Кельвина [см. формулу (1.17)]. Таким образом, внутренняя энергия равновесного одноатомного газа равна

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (2.5)$$

Полное число частиц в газе можно выразить через число молей: $N = (M/\mu) N_A$. Учитывая также, что $kN_A = R$, запишем формулу (2.5) в виде

$$U = \frac{3}{2} \frac{M}{\mu} RT. \quad (2.6)$$

Итак, кроме уравнения Клапейрона-Менделеева, мы получили еще одно уравнение состояния идеального газа. Оно связывает три термодинамических параметра: внутреннюю энергию, массу газа и его температуру. Отметим, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объема. Связано это с тем, что внутренняя энергия идеального газа складывается из кинетических энергий отдельных атомов; она не зависит от расстояния между атомами, которое изменяется с объемом. Для реальных (достаточно плотных) газов, жидкостей и твердых тел внутренняя энергия должна зависеть не только от температуры, но и от объема, поскольку с изменением объема изменяется вклад энергии взаимодействия.

Рассмотрим теперь идеальный газ, состоящий из *многоатомных молекул*. Ясно, что внутренняя энергия такого газа уже не будет равна сумме кинетических энергий поступательного движения молекул, так как молекулы могут вращаться и, кроме того, атомы в молекуле могут совершать колебания. Эти новые типы движения дают вклад во внутреннюю энергию газа. Как рассчитать среднюю энергию вращения молекул в равновесном состоянии или, скажем, вклад колебаний атомов во внутреннюю энергию газа? На первый взгляд эта задача кажется неразрешимой, так как молекулы могут быть по-разному устроены, иметь различную "жесткость" по отношению к колебаниям атомов и т.д. В 1871 году немецким физиком Людвигом Больцманом была доказана замечательная теорема, решающая эту задачу. Здесь мы лишь обсудим теорему Больцмана, так как ее доказательство требует привлечения мощного аппарата статистической механики.

Для формулировки теоремы Больцмана нам потребуется напомнить понятие "число степеней свободы", которое вводится в механике. Числом степеней свободы

механической системы называют число независимых координат, полностью определяющих положение системы в пространстве. Например, у материальной точки три степени свободы, так как ее положение можно определить тремя декартовыми координатами x , y и z . То же самое относится и к атому газа, если считать его материальной точкой. Предположим, что молекула состоит из \mathcal{N} атомов, которые мы будем рассматривать как материальные точки. Ясно, что у такой молекулы $3\mathcal{N}$ степеней свободы. Заметим, что вся совокупность координат атомов может описывать различные типы движения молекулы. Во-первых, молекула может перемещаться как целое, т.е., как говорят, совершать поступательное движение. Во-вторых, молекула может вращаться. Наконец, атомы в молекуле могут колебаться около положений равновесия. Каждый тип движения описывается некоторой комбинацией координат атомов. Найти нужную комбинацию координат атомов, описывающую какой-либо независимый тип движения, бывает очень сложно, особенно если число атомов в молекуле велико. Тем не менее, подсчитать число степеней свободы, соответствующих поступательному движению, вращениям и колебаниям, довольно просто.

Число поступательных степеней свободы $n_{\text{пост}}$ у любой молекулы равно трем¹³. Далее, в общем случае **число вращательных степеней свободы** $n_{\text{вращ}}$ также равно трем, так как молекула может вращаться вокруг трех взаимно перпендикулярных осей и, следовательно, нужно задать три угла поворота, определяющих ее ориентацию. Из этого правила есть исключение. Если молекула **линейная**, т.е. все атомы в равновесном положении выстроены вдоль одной линии, то число вращательных степеней свободы равно двум, так как отсутствует вращение вокруг оси, вдоль которой выстроены атомы. Отметим, что двухатомная молекула всегда является линейной, так что у нее две вращательные степени свободы. Как только мы подсчитали число поступательных и вращательных степеней свободы, **число колебательных степеней свободы** $n_{\text{кол}}$ легко определяется:

$$n_{\text{кол}} = 3\mathcal{N} - n_{\text{пост}} - n_{\text{вращ}} = 3(\mathcal{N} - 1) - n_{\text{вращ}}, \quad (2.7)$$

где число вращательных степеней свободы равно двум или трем, в зависимости от того, является ли молекула линейной или нет. В частности, используя эту формулу, находим, что у двухатомных молекул типа H_2 , O_2 , N_2 по одной колебательной степени свободы. Молекула воды H_2O имеет три колебательные степени свободы (эта молекула не является линейной).

Теперь мы готовы сформулировать теорему Больцмана для равновесного идеального газа, состоящего из сложных молекул. Больцману удалось доказать, что **в равновесном состоянии на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем $\frac{1}{2}kT$ кинетической и $\frac{1}{2}kT$ потенциальной энергии**. Эта теорема получила название **закона равномерного распределения энергии молекул по степеням свободы**. Таким образом, каждой поступательной и вращательной степеням свободы молекулы соответствует средняя энергия $\frac{1}{2}kT$, а каждой колебательной степени свободы — средняя энергия kT , поскольку при колебаниях атомы

¹³Соответствующими координатами могут быть, например, координаты центра масс молекулы x_c, y_c, z_c .

обладают не только кинетической, но и потенциальной (упругой) энергией взаимодействия. Из-за того, что средняя энергия колебаний вдвое превышает среднюю энергию поступательного движения и вращения, удобно ввести **эффективное число степеней свободы** i , равное

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}}, \quad (2.8)$$

где число колебательных степеней свободы входит с коэффициентом 2. Тогда закон о равномерном распределении энергии молекул можно сформулировать так: **на каждую эффективную степень свободы молекулы в равновесном состоянии приходится в среднем энергия $\frac{1}{2}kT$.**

Хотя строгое математическое доказательство теоремы Больцмана весьма сложное, с физической точки зрения эта теорема почти очевидна. В самом деле, при столкновениях молекул происходит случайный обмен энергией между различными типами движения. Нет никаких оснований считать, что при таком обмене энергия какого-то типа движения будет поддерживаться на уровне, превышающем энергии других типов движения.

Теорема Больцмана позволяет легко вычислить внутреннюю энергию любого идеального газа в равновесном состоянии. Так как средняя энергия одной молекулы равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (2.9)$$

то, повторяя рассуждения для одноатомного газа, находим

$$U = \frac{i}{2} \frac{M}{\mu} RT. \quad (2.10)$$

В частном случае одноатомного газа $i = 3$, и мы имеем наш прежний результат (2.6), полученный другим способом. Таким образом, кинетические соображения, которые привели к выражению (2.6), согласуются с теоремой Больцмана.

2.3. Теплота и работа

Внутренняя энергия любой макроскопической системы может изменяться, если в этой системе происходит равновесный или неравновесный процесс и система обменивается энергией с окружением.

Один из способов обмена энергией — **тепловой контакт между системами** или **теплообмен**, который мы уже рассматривали при обсуждении смысла температуры. Напомним, что тепловой контакт соответствует передаче энергии на молекулярном уровне, обычно через общую границу между системами. Энергия, переданная системе за счет ее теплового контакта с окружением, называется **количеством тепла** или просто **теплотой**. Обозначается количество тепла обычно буквой Q . Если речь идет о теплоте, полученной системой при бесконечно малом изменении ее состояния, используют обозначение δQ . Ясно, что теплота измеряется в тех же единицах, что и внутренняя энергия.

Заметим, что передать энергию системе можно не только за счет теплового контакта. Если окружающие тела действуют на систему некоторыми макроскопическими силами, то эти силы могут совершать **работу над системой**, изменяя ее внутреннюю энергию. В таких случаях говорят, что система находится в **механическом контакте** с окружением¹⁴.

В простейших случаях работа совершается при изменении объема системы V . Например, работу над газом или жидкостью производят силы давления на стенки со стороны внешних тел. Поскольку в дальнейшем мы будем часто иллюстрировать законы термодинамики, считая, что работа совершается при сжатии или расширении системы, получим математическое выражение для этого вида работы.

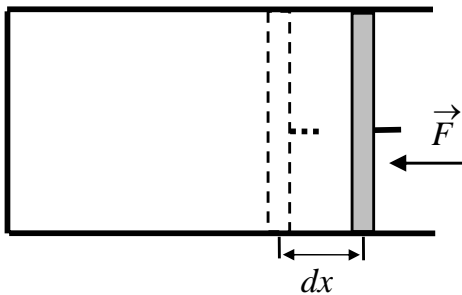


Рис. 2.1

Рассмотрим равновесный газ в сосуде, одна стенка которого представляет собой поршень, способный перемещаться (см. Рис. 2.1). Площадь поршня равна S . Предположим, что поршень переместился на малое расстояние dx . Тогда внешняя сила \vec{F} , приложенная к поршню, совершит элементарную работу

$$\delta A^{(\text{внеш})} = (-F) dx = -pS dx = -p dV. \quad (2.11)$$

Мы учли, что модуль внешней силы равен силе давления газа на поршень pS и то, что $dV = S dx$ есть изменение объема газа. Заметим, что *работа, совершенная системой (газом) над внешними телами*, $\delta A^{(\text{сист})}$, дается выражением (2.11) с обратным знаком, т.е.

$$\delta A^{(\text{сист})} = -\delta A^{(\text{внеш})} = p dV. \quad (2.12)$$

При расширении системы $dV > 0$, поэтому $\delta A^{(\text{сист})} > 0$, а $\delta A^{(\text{внеш})} < 0$. При сжатии знаки работ меняются на противоположные.

В каждом конкретном случае нужно ясно представлять себе, идет речь о работе *над системой* или о работе, которую совершает сама система над окружающими телами. Во избежании путаницы, в дальнейшем, если нет специального замечания, символ δA для элементарной работы и символ A для работы в конечном процессе будут относиться к работе рассматриваемой системы над внешними телами.

Завершая наше краткое обсуждение понятий теплоты и работы, подчеркнем еще раз: **теплота и работа представляют собой энергию, переданную системе двумя качественно различными способами**. Интуитивное представление об этих двух способах обмена энергией между макроскопическими системами первоначально возникло в технике в связи с появлением тепловых двигателей (сначала паровых, затем двигателей внутреннего сгорания и т.д.), поскольку основная задача любого теплового двигателя состоит в преобразовании теплоты в работу. Мы

¹⁴Для полноты упомянем третий тип контакта макроскопических систем, при котором они обмениваются энергией. **Материальным контактом** называется обмен частицами между системами. В дальнейшем мы обычно будем предполагать, что обмена частицами нет, так что число частиц (или масса системы) является фиксированным внешним параметром.

увидим, однако, что различие между теплотой и работой имеет и принципиально важную физическую сторону.

2.4. Первый закон термодинамики

Рассмотрим с энергетической точки зрения процесс перехода системы из некоторого начального состояния 1 в другое состояние 2. Пусть в течение процесса системе была передана теплота $Q_{1\rightarrow 2}$ и система совершила работу $A_{1\rightarrow 2}$. Если обозначить через $\Delta U_{1\rightarrow 2} = U_2 - U_1$ изменение внутренней энергии системы, то закон сохранения энергии требует, чтобы

$$\boxed{\Delta U_{1\rightarrow 2} = Q_{1\rightarrow 2} - A_{1\rightarrow 2}} \quad \text{или} \quad \boxed{Q_{1\rightarrow 2} = \Delta U_{1\rightarrow 2} + A_{1\rightarrow 2}}. \quad (2.13)$$

Эти соотношения являются математической формой **первого закона (первого начала) термодинамики**: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы и на работу системы против внешних сил. Как мы видим, первый закон термодинамики — это закон сохранения энергии в применении к макроскопическим процессам.

Во многих случаях удобно записывать первый закон термодинамики при передаче системе (бесконечно) малого количества тепла δQ . Тогда второе из соотношений (2.13) принимает вид

$$\boxed{\delta Q = dU + \delta A}, \quad (2.14)$$

где δA — элементарная работы системы, dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии системы.

Обратим внимание читателя на то, что мы обозначили малые величины δQ , δA и dU по-разному. Это не случайно, так как между работой, теплотой и изменением внутренней энергии имеется глубокое физическое различие. Дело в том, что внутренняя энергия U является однозначной **функцией состояния**, т.е. ее значение не зависит от того, *как* система попала в данное состояние. Поэтому величина dU есть настоящий дифференциал; она равна *малому изменению внутренней энергии*. С другой стороны, ни теплота δQ , ни работа δA дифференциалами не являются. Их значения зависят не только от того, как изменилось состояние системы, но и от того, *как происходил процесс*¹⁵.

При совершении системой **циклического процесса**, в результате которого система вновь возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии системы равно нулю. Математически это очевидное утверждение записывается так:

$$\oint_{\text{цикл}} dU = 0. \quad (2.15)$$

Символ \oint обозначает сумму приращений внутренней энергии в циклическом процессе. Вспоминая уравнение (2.14) и применяя его к циклическому процессу, получаем

$$Q_{\text{цикл}} = A_{\text{цикл}}, \quad (2.16)$$

¹⁵Для работы δA это видно из формулы (2.12), так как давление газа в различных процессах может меняться по-разному.

где $Q_{\text{цикл}}$ — теплота, полученная системой за цикл, а $A_{\text{цикл}}$ — работа, совершенная системой. Действие тепловых двигателей основано, как правило, на некотором циклическом процессе, совершаемом **рабочим телом** (водяным паром, продуктами сгорания бензина и т.д.). Важной характеристикой теплового двигателя является его **термический коэффициент полезного действия**

$$\eta = \frac{A_{\text{цикл}}}{Q_{\text{нагр}}}, \quad (2.17)$$

где $Q_{\text{нагр}} \geq 0$ — теплота, полученная рабочим телом от нагревателя. Вообще говоря, в циклическом процессе $Q_{\text{цикл}} \neq Q_{\text{нагр}}$, так как рабочее тело может *отдать* некоторое количества тепла другим телам (холодильнику). Назовем его $Q_{\text{хол}} \geq 0$. Очевидно, что

$$Q_{\text{цикл}} = Q_{\text{нагр}} - Q_{\text{хол}}. \quad (2.18)$$

Вспоминая первый закон термодинамики (2.16) для циклического процесса, получаем

$$A_{\text{цикл}} = Q_{\text{нагр}} - Q_{\text{хол}}. \quad (2.19)$$

Подстановка этого выражения в (2.17) приводит к следующей формуле для коэффициента полезного действия тепловых двигателей:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{хол}}}{Q_{\text{нагр}}}. \quad (2.20)$$

Это — все, что может сказать о тепловых двигателях первый закон термодинамики. Мы видим, что коэффициент полезного действия не может превышать единицу. Иначе говоря, ни один тепловой двигатель не может совершить работу, которая превышает теплоту, полученную рабочим телом от нагревателя. Двигатели с $\eta > 1$ часто называют *вечными двигателями первого рода*. До открытия закона сохранения энергии на изобретение таких двигателей было затрачено много усилий. Первый закон термодинамики утверждает, что вечный двигатель первого рода невозможен. С другой стороны, формула (2.20) не запрещает циклов с $\eta = 1$, в которых $Q_{\text{хол}} = 0$, т.е. вся теплота, полученная рабочим телом от нагревателя, преобразуется в работу. Мы вернемся к этой оптимистической возможности позже, когда познакомимся со вторым законом термодинамики.

Упражнения

2.1. Молекула аммиака NH_3 имеет форму пирамиды (см. Рис. 2.2).

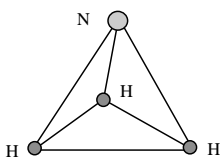


Рис. 2.2

В основании пирамиды лежат три атома водорода, а в вершине находится атом азота. Вычислить равновесную внутреннюю энергию одного моля газообразного аммиака при температуре T для двух моделей: а) молекула *абсолютно жесткая*, т.е. в тепловом равновесии нет колебаний атомов; б) молекула *упругая*, т.е. в ней происходят колебания.

2.2. Кроме анализа тепловых двигателей, термодинамика позволяет сделать некоторые заключения о **холодильных машинах**. Холодильная машина устроена

так, что $Q_{\text{цикл}} < 0$, т.е. в холодильной машине рабочее тело передает окружению больше теплоты, чем само получает. Домашний холодильник работает по тому же принципу — теплота от рабочего тела (газа фреона или какого-то другого теплоагента) передается окружающему воздуху. Для осуществления холодильного цикла внешние силы должны производить над рабочим телом некоторую работу $A_{\text{внеш}}$ (в домашнем холодильнике именно на это тратится электроэнергия). Термический коэффициент полезного действия холодильной машины определяется как отношение

$$\eta_{\text{хол}} = \frac{Q_{\text{внеш}}}{A_{\text{внеш}}}, \quad (2.21)$$

где $Q_{\text{внеш}} \geq 0$ — теплота, переданная холодильной машиной внешним телам. Используя первый закон термодинамики, покажите, что $\eta_{\text{хол}}$ не может превышать единицы. Какому требованию должен удовлетворять "идеальный холодильник" с $\eta_{\text{хол}} = 1$?

3. Применения первого закона термодинамики

В этой главе мы используем первый закон термодинамики для изучения равновесных макроскопических процессов. Мы будем предполагать, что состояние системы полностью описывается термодинамическими параметрами: давлением p , объемом V , температурой T и внутренней энергией U . Этих параметров достаточно для газов и жидкостей, но, вообще говоря, недостаточно для твердых тел, макроскопическое состояние которых зависит не только от объема, но и от формы тела.

Все, что может дать термодинамика, заключается в общем уравнении (2.14) для бесконечно малого равновесного процесса и в уравнениях состояния

$$p = p(V, T), \quad U = U(V, T). \quad (3.1)$$

Мы уже отмечали, что уравнения состояния не могут быть выведены в рамках термодинамики; чтобы получить их для рассматриваемой системы, следует обратиться к эксперименту или к какой-нибудь статистической модели. Для простейшей системы — идеального газа — уравнения состояния имеют вид

$$p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V}, \quad (3.2)$$

$$U = \frac{i}{2} \frac{M}{\mu} RT. \quad (3.3)$$

В дальнейшем мы будем обращаться к этим уравнениям для иллюстрации общих выводов.

3.1. Изопроцессы. Работа идеального газа в изопроцессах

В произвольном равновесном процессе изменяются все термодинамические параметры системы. Однако они не могут меняться произвольным образом, так как в любой момент времени должны выполняться уравнения состояния (3.1). Так как

всего имеется четыре параметра p , V , T , U и два уравнения состояния, то для описания процесса можно выбрать два любых параметра в качестве независимых; остальные два определяются уравнениями состояния. Это соображение позволяет изображать процессы графически (в виде диаграмм), используя систему координат, по осям которой откладываются два независимых параметра состояния. Наиболее распространенной является диаграмма $p-V$, где по оси абсцисс откладывается объем системы V , а по оси ординат — давление p . Применяются также диаграммы $p-T$ и $V-T$. На Рис. 3.1 равновесный процесс изображен в виде кривой, соединяющей точки $C_1(p_1, V_1)$ и $C_2(p_2, V_2)$. Эти точки характеризуют начальное (1) и конечное (2) состояния системы в процессе. При использовании диаграммы $p-V$ процесс должен быть задан математически уравнением $p = p(V)$. Популярность диаграммы $p-V$ объясняется тем, что она дает наглядное представление о работе системы.

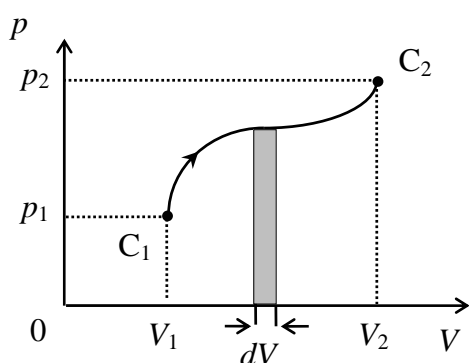


Рис. 3.1

На Рис. 3.1 работа системы в процессе изображается площадью криволинейной трапеции $V_1 C_1 C_2 V_2$. Подчеркнем, что работа $A_{1 \rightarrow 2}$ зависит от того, как изменялось давление $p = p(V)$ при переходе системы из состояния (1) в состояние (2), т.е. от формы кривой $C_1 C_2$.

С экспериментальной точки зрения наиболее интересны так называемые **изо-****процессы**, в которых один из термодинамических параметров фиксирован. Простейшими изопроецессами являются **изохорический процесс** ($V = \text{const}$), **изобарический процесс** ($p = \text{const}$), и **изотермический процесс** ($T = \text{const}$). Изохорический процесс происходит в системе с абсолютно жесткими стенками, фиксирующими объем. Ясно, что реальный процесс может рассматриваться как изохорический лишь приближенно, так как абсолютно жестких стенок не бывает. Для реализации изобарического процесса стенки системы (например, одна из них) должны быть подвижными; кроме того, внешнее давление на стенки должно быть зафиксировано¹⁶. Наконец, для протекания изотермического процесса интересующая нас система должна постоянно находиться в тепловом контакте с другой системой, температура которой равна заданному значению T . Эта внешняя система с постоянной температурой обычно называется **термостатом**. В простейших случаях роль термостата играет атмосферный воздух.

¹⁶Пример изобарического процесса — расширение и сжатие газа, заключенного в сосуд с подвижной стенкой в виде поршня с фиксированной нагрузкой (см. Рис. 1.1).

Применим общую формулу (3.4) к вычислению работы идеального газа в различных изопроцессах. Проще всего обстоит дело с работой в изохорическом процессе. Так как объем газа в этом процессе не изменяется, то

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изохор})} = 0. \quad (3.5)$$

Для изобарического процесса $p = p_1 = p_2$ в течение всего процесса. Поскольку в формуле (3.4) $p(V) = \text{const}$, получаем простой результат

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изобар})} = p(V_2 - V_1). \quad (3.6)$$

Чуть сложнее вычисляется работа газа в изотермическом процессе, так в этом процессе с увеличением объема газа его давление уменьшается. Зависимость $p(V)$ определяется уравнением состояния (3.2), где $T = \text{const}$. Поэтому

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изотерм})} = \frac{M}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

После вычисления элементарного интеграла находим

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изотерм})} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.7)$$

Как следует из (3.2), давление и объем идеального газа в изотермическом процессе удовлетворяют уравнению $pV = \text{const}$ (закон Бойля-Мариотта), поэтому $(V_2/V_1) = (p_1/p_2)$. Таким образом, вместо (3.7) можно пользоваться и такой формулой для работы:

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изотерм})} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3.8)$$

Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то в изотермическом процессе $U = \text{const}$. Тогда из первого закона термодинамики следует, что

$$Q_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изотерм})} = A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{изотерм})} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.9)$$

т.е. вся передаваемая газу теплота расходуется на совершение им работы против внешних сил. Ясно, что в изохорическом и изобарическом процессах часть теплоты переходит во внутреннюю энергию газа, так как в этих процессах температура изменяется.

3.2. Понятие теплоемкости

Количество тепла, при получении которого температура тела повышается на единицу температуры, называется **теплоемкостью**. Обозначается теплоемкость обычно

буквой C . Предположим, что тело получило бесконечно малое количество тепла δQ и при этом его температура изменилась от T до $T + dT$. Тогда, по определению, теплоемкость тела равна

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (3.10)$$

Важно иметь в виду, что теплоемкость тела зависит от условий, в которых происходит его нагревание. Иначе говоря, теплоемкость зависит от типа процесса, в котором тело получает теплоту. Теплоемкость тела не может быть отрицательной, но в различных процессах может принимать любое значение от 0 до ∞ .

Исходя из определения (3.10), легко сообразить, в каком процессе тело имеет нулевую теплоемкость. Это — **адиабатический процесс**, происходящий в теплоизолированном теле, когда $\delta Q = 0$. Заметим, что в адиабатическом процессе температура тела может изменяться за счет совершения работы. Итак, для любой системы, в которой происходит адиабатический процесс, $C = 0$. Возможен ли процесс, в котором теплоемкость тела бесконечна? Из (3.10) видно, что в таком процессе $dT = 0$, т.е. $T = \text{const}$. Мы приходим к заключению, что *в изотермическом процессе теплоемкость любой системы бесконечна*.

Теплоемкость может изменяться в ходе процесса, поскольку меняются параметры состояния тела. Например, количество тепла δQ_1 , необходимое для нагревания тела от температуры T_1 до температуры $T_1 + dT$, может отличаться от количества тепла δQ_2 , необходимого для нагревания тела от температуры T_2 до температуры $T_2 + dT$.

Наиболее часто в термодинамике используются теплоемкость при постоянном объеме C_v и теплоемкость при постоянном давлении C_p , которые записываются следующим образом:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p. \quad (3.11)$$

Индексы V и p в правых частях этих соотношений показывают, какой из термодинамических параметров остается постоянным при нагревании тела.

Если в процессе остается постоянным объем тела, то $\delta A = 0$ и, следовательно, $\delta Q = dU$, т.е. количество тепла, получаемое телом, равно изменению его внутренней энергии. Поэтому теплоемкость тела в изохорическом процессе можно записать в виде “настоящей” частной производной внутренней энергии тела по температуре¹⁷:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.12)$$

Таким образом, производя измерения C_v при различных значениях температуры и объема, можно, согласно (3.12), получить ценную информацию о том, как изменяется внутренняя энергия тела с изменением температуры. Физический смысл

¹⁷Напомним, что в общем случае внутренняя энергия тела зависит от его температуры и объема, т.е. $U = U(V, T)$. Если функция $f(x, y)$ зависит от двух независимых переменных x и y , то символом $(\partial f / \partial x)_y$ обозначается производная по x , получаемая обычным способом, если y постоянна. Аналогично следует понимать символ $(\partial f / \partial y)_x$.

теплоемкости C_p более сложный, так как в изобарическом процессе не только изменяется внутренняя энергия, но и совершается работа против внешних сил при изменении объема тела.

Теплоемкость пропорциональна количеству вещества в теле. Поэтому для сравнения теплоемкостей различных веществ используется **удельная теплоемкость**, т.е. теплоемкость единицы массы. Обычно удельная теплоемкость обозначается строчной буквой c . Очевидно, что в системе единиц СИ удельная теплоемкость имеет размерность Дж/кг · град. Химики обычно предпочитают использовать **молярную теплоемкость** — теплоемкость одного моля вещества. Размерность молярной теплоемкости Дж/моль · град.

3.3. Теплоемкость идеального газа

В случае идеального газа теплоемкости C_v и C_p легко находятся. Для простоты будем везде предполагать, что мы имеем дело с одним молем газа¹⁸. Так как внутренняя энергия идеального газа (3.3) не зависит от его объема V , то из соотношения (3.12) сразу получаем значение теплоемкости C_v . Для одного моля она равна

$$C_v = \frac{i}{2} R. \quad (3.13)$$

Мы видим, что теплоемкость идеального газа в изохорическом процессе постоянна и зависит только от эффективного числа степеней свободы одной молекулы.

Для вычисления теплоемкости C_p запишем первый закон термодинамики для бесконечно малого изменения состояния газа, когда объем изменился на dV и температура изменилась на dT :

$$\delta Q = dU + p dV, \quad (3.14)$$

где δQ — теплота, полученная газом. Мы собираемся применить уравнение (3.14) к изобарическому процессу, поэтому будем считать, что dU и dV — изменения внутренней энергии и объема при $p = \text{const}$. Разделим обе части уравнения (3.14) на dT и учтем, что $(\delta Q/dT)_p$, по определению, есть теплоемкость при постоянном давлении. Тогда мы приходим к соотношению

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.15)$$

Оно справедливо для любой макроскопической системы, так как всего лишь выражает закон сохранения энергии. Однако, чтобы вычислить производные в правой части, нужно использовать конкретные уравнения состояния. Для идеального газа внутренняя энергия является функцией только температуры, поэтому в данном случае

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v. \quad (3.16)$$

¹⁸Если число молей равно $\nu = M/\mu$, то теплоемкость газа C равна $C = \nu C_{\text{моль}}$, где $C_{\text{моль}}$ — молярная теплоемкость.

Последний член в (3.15) преобразуем с помощью уравнения состояния (3.2). Для одного моля газа $V = RT/p$, следовательно $(\partial V/\partial T)_p = R/p$. Подставляя это выражение в (3.15) и учитывая равенства (3.16), приходим к соотношению между молярными теплоемкостями идеального газа

$$\boxed{C_p = C_v + R}, \quad (3.17)$$

которое называется **формулой Майера**. Вспоминая результат (3.13) для C_v , мы можем записать теплоемкость одного моля идеального газа при постоянном давлении в виде

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \quad (3.18)$$

Формулы (3.13) и (3.18) позволяют экспериментально проверить классическую теорию теплоемкости, основанную на теореме Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы одной молекулы. В следующем параграфе будет показано, что наиболее просто измеряется отношение теплоемкостей

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (3.19)$$

Из (3.13) и (3.18) следует, что

$$\gamma = \frac{i+2}{i}. \quad (3.20)$$

Итак, классическая теория теплоемкости предсказывает, что для идеального газа γ не должна зависеть от температуры и определяется только эффективным числом степеней свободы молекулы. Таким образом, измерив γ для данного газа, можно определить i . С другой стороны, эту величину легко вычислить, зная, как устроены молекулы газа.

Вычислим отношение теплоемкостей различных газов, используя формулу (3.20) и правило (2.8) для подсчета эффективного числа степеней свободы.

Начнем с одноатомных газов. У одноатомной молекулы три степени свободы (все они — поступательные), поэтому $i = 3$. Это означает, что для одноатомных газов $\gamma = 5/3 \approx 1,667$.

Перейдем к двухатомным газам. У двухатомной молекулы $n_{\text{пост}} = 3$. Так как эта молекула линейная, то $n_{\text{вращ}} = 2$. Всего у двухатомной молекулы 6 степеней свободы. Вычитая число поступательных и вращательных степеней свободы, находим, что $n_{\text{кол}} = 1$. Итак, для двухатомной молекулы формула (2.8) дает $i = 7$ и, следовательно, $\gamma = 9/7 \approx 1,286$. Аналогичным образом можно вычислить отношение теплоемкостей и для газов с бóльшим числом атомов в молекуле. Посмотрим теперь, что дает эксперимент.

Газ	$T, ^\circ\text{C}$	γ
He	-180	1,66
Kr	19	1,68
Ar	15	1,668
H ₂	100	1,404
O ₂	100	1,399
HI	100	1,40
Br ₂	300	1,32
I ₂	185	1,30
NH ₃	15	1,31
C ₂ H ₆	15	1,22

В таблице приведены измеренные значения отношения теплоемкостей некоторых газов. Для одноатомных газов значение γ близко к теоретическому результату 1,667. Расхождение между экспериментом и теорией объясняется, вероятно, экспериментальными погрешностями.

Для двухатомных газов теоретическое значение γ равно 1,286. Мы видим, что для иода (I₂) имеется неплохое согласие между теорией и экспериментом. Для брома (Br₂) согласие хуже, а для водорода, кислорода и иодистого водорода γ существенно отличается от теоретического значения.

В то же время у газов H₂, O₂ и HI экспериментальные значения γ подозрительно близки к 1,4. Если мы подставим это значение в формулу (3.20), то обнаружим, что двухатомным молекулам H₂, O₂ и HI следует приписать 5 эффективных степеней свободы (вместо 7)! Если считать, что эти молекулы *абсолютно жесткие*, т.е. колебания в равновесном состоянии вообще отсутствуют, то получается как раз $i = 5$ и, следовательно, $\gamma = 7/5 = 1,4$. Итак, если мы хотим согласовать экспериментальные данные с теорией, нужно принять, что у двухатомных молекул H₂, O₂ и HI колебания "заморожены", а у молекул I₂ — нет. Заметим, что экспериментальное значение γ для брома показывает, что колебания молекул в этом газе возбуждены "частично". Вместо универсального значения $\gamma = 1,286$, которое следует из классической теории теплоемкости, эксперимент дает довольно запутанную картину поведения отношения теплоемкостей двухатомных идеальных газов.

Может быть "замораживание" колебаний характерно только для двухатомных молекул? Попробуем применить классическую теорию к аммиаку NH₃. Эта молекула имеет $4 \times 3 = 12$ степеней свободы; три из них — поступательные, три — вращательные (атомы в молекуле аммиака расположены в вершинах пирамиды). Остальные 6 степеней свободы соответствуют различным типам колебаний. Таким образом, для аммиака $i = 18$ и, по теореме Больцмана, $\gamma = 20/18 \approx 1,11$, что явно не соответствует экспериментальному значению $\gamma = 1,31$. Предположим, что в молекуле аммиака нет колебаний атомов. Тогда эффективное число степеней свободы сокращается до 6 и мы получаем $\gamma = 8/6 \approx 1,333$. Это значение лучше согласуется с экспериментом. Мы опять встречаемся с ситуацией, когда колебания молекул нужно считать "замороженными".

Ясно, что классическая теория теплоемкости газов не подтверждается экспериментом. Замечено это было давно. В лекции, прочитанной в 1869 году, Максвелл назвал загадку теплоемкостей идеального газа "наибольшей трудностью, стоящей перед молекулярной теорией". Почему же неспособность классической теории объяснить значения теплоемкостей газов столь важна? В конце концов, это всего лишь частный вопрос, а кинетическая теория к тому времени уже смогла объяснить множество других свойств газов. Причины для беспокойства были. Во-первых, теорема Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы — *строгая теорема классической статистической механики*. Ситуация, когда строгая теоре-

ма противоречит эксперименту, очень неприятна. Во-вторых, вычисляя γ , мы на самом деле учли *не все степени свободы молекулы*, поскольку внутри атомов тоже должно происходить какое-то движение¹⁹. Поэтому для одноатомных молекул $i > 3$ и, следовательно, γ должно быть меньше, чем теоретическое значение 1,667 (как видно из формулы (3.20), чем больше i , тем меньше γ). Таким образом, даже согласие классической теории и эксперимента для одноатомных газов кажется непонятным, так как приходится считать, что все внутренние степени свободы атомов "заморожены". Перечисленные трудности невозможно преодолеть, оставаясь в рамках классической физики. Например, даже если связь между атомами настолько жесткая, что они *практически не движутся*, средняя энергия колебаний двухатомной молекулы все равно должна составлять kT , так как она не зависит от жесткости связи.

Объяснение загадки теплоемкостей газов было найдено только с появлением квантовой механики, которая правильно описывает движение столь легких объектов, как атомы и молекулы. Одно из наиболее важных следствий из квантовых законов состоит в том, что энергия системы в стационарном состоянии не может быть любой; у каждой системы имеется свой набор возможных значений энергии. Эти значения энергии часто называют **энергетическим спектром системы**. В частности, энергия колебательной степени свободы молекулы может принимать значения лишь из набора $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ — целые числа, а ω — частота колебаний, соответствующая этой степени свободы. Символом $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с обозначена постоянная Планка h , деленная на 2π . Состояние с $n = 0$ и энергией E_0 называется **основным состоянием**; в этом состоянии находится невозбужденная молекула. Первое возбужденное состояние отделено от основного энергетической щелью $\Delta E = \hbar\omega$. Таким образом, для того, чтобы возбудить колебания молекулы, ей необходимо сообщить энергию, не меньшую, чем ΔE . Теперь представим себе двухатомную молекулу с частотой колебаний ω , находящуюся в газе. Получить энергию, необходимую для возбуждения колебаний, молекула может только при столкновении с другой молекулой — тогда часть кинетической энергии может перейти в энергию колебаний. Как мы знаем, средняя кинетическая энергия молекулы в равновесном газе равна $(3/2)kT$. Если температура T такова, что $kT \ll \hbar\omega$, то кинетической энергии сталкивающихся молекул просто *не хватает* на то, чтобы перевести хотя бы одну из них из основного состояния в возбужденное. В этом случае молекулы будут вести себя как абсолютно жесткие! С повышением температуры в газе растет число молекул, у которых хватает кинетической энергии на то, чтобы колебания возбуждались при столкновениях — данная степень свободы постепенно "размораживается", в нее уходит часть внутренней энергии газа, что приводит к увеличению теплоемкости. Наконец, при температурах таких, что $kT \gg \hbar\omega$, дискретность уровней энергии колебаний становится несущественной. Колебания сильно возбуждены и их энергию можно рассматривать как практически непрерывную величину; в этой области температур применимо классическое описание колебаний и должен быть справедлив за-

¹⁹Сейчас мы знаем, что внутри атомов движутся электроны. В 19 веке об электронах и устройстве атомов ничего не знали, но было ясно, что у атомов должны быть внутренние степени свободы.

кон равномерного распределения энергии по степеням свободы. Средняя энергия колебательной степени свободы молекулы становится примерно равной kT . Поскольку частоты ω различных типов колебаний сложной молекулы могут сильно различаться, зависимость теплоемкости многоатомного газа от температуры может быть весьма запутанной. Температура

$$T_v = \frac{\hbar\omega}{k} \quad (3.21)$$

называется **характеристической температурой** для колебательной степени свободы²⁰. Как мы только что выяснили, при $T \geq T_v$ колебания существенно влияют на теплоемкость газа. При $T \ll T_v$ подавляющая часть молекул находится в основном состоянии (по отношению к колебаниям) и молекулы ведут себя как абсолютно жесткие тела. Для водорода, например, $T_v \approx 6000$ К, поэтому при комнатных температурах можно считать, что у молекулы H_2 число эффективных степеней свободы равно пяти, т.е. колебательная степень свободы "заморожена".

Внимательный читатель может спросить: почему не наблюдается "замораживание" поступательных и вращательных степеней свободы молекул? По-видимому, в квантовой механике энергия этих типов движения тоже принимает только дискретный набор разрешенных значений. Дело в том, что характеристическая температура для вращений T_r (индекс "r" — первая буква слова "rotation") очень мала по сравнению с T_v ; для водорода, например, $T_r \approx 175$ К. Для остальных, более тяжелых молекул, она еще ниже. В принципе, если охладить газообразный водород до температур порядка T_r , то можно обнаружить падение теплоемкости, связанное с "замораживанием" вращений. Эффективное число степеней свободы молекулы уменьшается до трех и теплоемкость водорода становится такой же, как у одноатомных газов. Для поступательного движения молекул характеристическая температура столь низка, что наблюдать квантовые эффекты для этого типа движения практически невозможно.

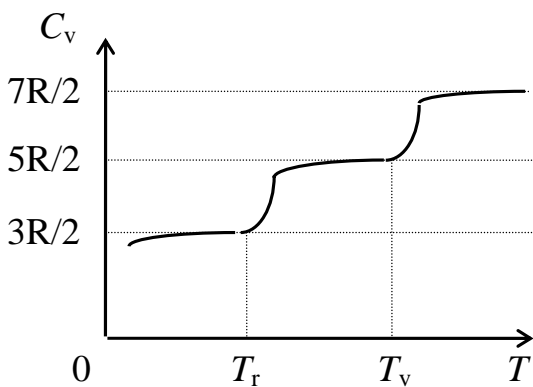


Рис. 3.2

Зависимость молярной теплоемкости водорода (и других двухатомных газов) от температуры схематично показана на Рис. 3.2. "Ступенчатый" вид графика подтверждает выводы квантовой теории теплоемкости. Имеется несколько интервалов температуры, где теплоемкость близка к постоянной, но в каждом из этих интервалов молекулам нужно приписывать различное эффективное число степеней свободы.

В дальнейшем мы для простоты будем считать, что у идеального газа теплоемкости C_p и C_v постоянны в рассматриваемом интервале температур.

²⁰Индекс "v" в (3.21) — первая буква английского слова "vibration" (колебание).

3.4. Адиабатический процесс

Кроме изопроцессов, в которых зафиксирован один из термодинамических параметров: V , p или T , на практике часто встречаются процессы, происходящие в теплоизолированной системе. Процесс, при котором теплота не поглощается и не выделяется системой, называется **адиабатическим процессом**²¹.

В адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, поэтому из первого закона термодинамики (2.14) следует, что

$$\delta A = -dU. \quad (3.22)$$

Смысл этого соотношения ясен: работа δA , производимая системой в адиабатическом процессе, равна убыли ее внутренней энергии. Предположим, что теплоизолированная система переходит из начального состояния 1 в некоторое другое состояние 2. Тогда, суммируя все элементарные работы δA , из (3.22) получаем

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{адиабат})} = U_1 - U_2, \quad (3.23)$$

где U_1 и U_2 — начальное и конечное значения внутренней энергии. Выражение (3.23) для работы в адиабатическом процессе справедливо для любой макроскопической системы. Если рассматриваемая система — идеальный газ, то

$$U = U(T) = C_v T \quad (3.24)$$

и, следовательно, формула (3.23) для идеального газа принимает вид

$$A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{адиабат})} = C_v (T_1 - T_2) \quad \text{для идеального газа} \quad (3.25)$$

Если газ расширяется, то $A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{адиабат})} > 0$ и, следовательно, $T_2 < T_1$. При сжатии газа $A_{1 \rightarrow 2}^{(\text{адиабат})} < 0$, поэтому $T_2 > T_1$. Иначе говоря, при адиабатическом расширении газ охлаждается, а при адиабатическом сжатии — нагревается.

Покажем, как можно из соотношения (3.22) вывести зависимость температуры газа от объема в адиабатическом процессе. Вспомянув формулу $\delta A = p dV$ для элементарной работы и используя выражение (3.24) для внутренней энергии, запишем (3.22) в таком виде:

$$p dV + C_v dT = 0. \quad (3.26)$$

Давление p можно исключить с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева. Будем считать для простоты, что количество молей газа $\nu = M/\mu$ равно единице. Тогда $p = RT/V$. Подставим это выражение в (3.26), разделим обе части уравнения на $C_v T$ и заменим отношение R/C_v на $\gamma - 1$ [это можно сделать на основании формулы Майера (3.17)]. В результате получаем уравнение

$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0, \quad (3.27)$$

²¹Этот термин образован из греческих слов: **a**(не) + **dia**(сквозь) + **bainein**(проходить).

которое легко проинтегрировать, если γ — постоянная величина. Интегрирование дает

$$(\gamma - 1) \ln V + \ln T = \text{const},$$

где в правой части стоит постоянная интегрирования. Переходя к степеням, находим, что для идеального газа в адиабатическом процессе

$$\boxed{TV^{(\gamma-1)} = \text{const}.} \quad (3.28)$$

Это соотношение называется **уравнением адиабаты идеального газа в переменных T и V** . Оно определяет закон, по которому изменяется температура теплоизолированного газа при изменении его объема. Например, для одноатомного газа $\gamma = 5/3$, поэтому $T = T_{\text{нач}} (V_{\text{нач}}/V)^{2/3}$, где $T_{\text{нач}}$ и $V_{\text{нач}}$ — значения температуры и объема в начале процесса.

Исключая в (3.28) температуру или объем с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева, легко вывести уравнения адиабаты в других термодинамических переменных. Например, подставляя $T = pV/R$, получаем уравнение адиабаты идеального газа в переменных p - V :

$$\boxed{pV^\gamma = \text{const}.} \quad (3.29)$$

Оно называется также **уравнением Пуассона**. В эксперименте уравнение (3.29) обычно используется для вычисления $\gamma = C_p/C_v$ по измеренным значениям давления и объема при адиабатическом сжатии или расширении газов.

Упражнения

3.1. Вычислить γ для газообразного этилена (C_2H_6), используя теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, и сравнить результат с экспериментальным значением (см. таблицу на стр. 26). Можно ли считать, что при комнатных температурах колебания молекул в этилене не возбуждены?

3.2. Вывести уравнение адиабаты идеального газа в переменных p - T . *Ответ:*

$$p^{(\gamma-1)}/T^\gamma = \text{const}. \quad (3.30)$$

3.3. Молярная теплоемкость идеального газа в некотором процессе изменяется по закону $C = \alpha/T$, где α — постоянная величина. Используя первый закон термодинамики (3.14), показать, что уравнение, связывающее параметры T и V в этом процессе имеет вид

$$TV^{(\gamma-1)} e^{\alpha/C_v T} = \text{const}.$$

4. Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики (или **второе начало термодинамики**) открыл французский инженер Сади Карно в 1824 году²². В работе "О движущей силе огня

²²Интересно, что первый закон термодинамики, т.е. закон сохранения энергии, был открыт Майером, Джоулем и Гельмгольцем значительно позже.

и о машинах, способных развивать эту силу", анализируя эффективность превращения теплоты в работу в тепловых двигателях, Карно дал весьма расплывчатую формулировку второго закона термодинамики, суть которой (если перевести ее на современный язык) заключается в том, что имеется принципиальное ограничение сверху на коэффициент полезного действия теплового двигателя, причем это ограничение не зависит от устройства двигателя. Точная формулировка второго закона термодинамики была дана в 1850 немецким физиком Рудольфом Клаузиусом и независимо в 1851 году шотландским физиком Уильямом Томсоном²³.

4.1. Различные формулировки второго закона термодинамики

Недостаточность первого закона термодинамики для описания макроскопических процессов можно проиллюстрировать на следующем простом примере. Представим себе изолированную систему, состоящую из двух частей (подсистем) 1 и 2, между которыми есть тепловой контакт. Если подсистемы не находятся в равновесии друг с другом, т.е. имеют различные температуры T_1 и T_2 , то между ними будет происходить теплообмен, пока температуры не сравняются и вся изолированная система не придет в равновесное состояние. Первый закон термодинамики утверждает, что в процессе теплообмена $Q_1 = -Q_2$, где Q_1 и Q_2 — количества тепла, полученные первой и второй подсистемами. Заметим, однако, что опираясь только на первый закон, невозможно определить, какая из величин, Q_1 или Q_2 , будет положительной. Другими словами, невозможно определить, будет ли теплота передаваться от более нагретого тела к менее нагретому телу или наоборот. С точки зрения первого закона оба случая возможны, лишь бы выполнялся баланс энергии. Между тем эксперимент показывает, что в описанной выше ситуации процесс всегда идет только в одном направлении — теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому²⁴.

Приведем еще один важный пример процессов, для анализа которых первого закона термодинамики явно недостаточно. В главе 2 мы получили выражение (2.20) для коэффициента полезного действия тепловых двигателей, работа которых основана на циклическом процессе, совершаемом газом или каким-либо другим рабочим телом. Первый закон термодинамики не запрещает существования двигателей с $Q_{\text{хол}} = 0$ и, следовательно, с $\eta = 1$. В таком двигателе, который получил название **вечного двигателя второго рода**²⁵, теплота, полученная рабочим телом, пол-

²³Впоследствии за научные заслуги он получил титул лорда Кельвина.

²⁴Мы знаем, что если $T_1 > T_2$, то теплота передается от первой подсистемы ко второй, однако это связано лишь с принятым определением шкалы температур — более нагретое тело имеет большую температуру. Важно, что процесс всегда идет *только в одном направлении*. Заметим, кстати, что первоначально шкала Цельсия была "перевернутой", т.е. тройной точке воды приписывалась температура в 100° , а точке кипения — 0° .

²⁵Напомним, что в вечном двигателе первого рода, у которого $\eta > 1$, работа совершается из ничего. Существование вечного двигателя первого рода отрицается первым законом термодинамики.

ностью превращается в работу или, как тоже говорят, работа совершается за счет охлаждения одного источника теплоты. Было бы очень заманчиво иметь возможность построения вечного двигателя второго рода, так как в нашем распоряжении был бы практически неисчерпаемый источник теплоты — океан. Важный вывод, к которому пришел Карно, состоял в том, что при постоянной температуре теплоту нельзя извлечь из ее источника и, следовательно, вечный двигатель второго рода невозможен. Заметим, что обратный процесс — полное превращение работы в теплоту — вполне возможно осуществить, например, с помощью трения.

Как уже упоминалось, второй закон термодинамики был независимо постулирован Клаузиусом и Томсоном. Они дали различные, но, как потом выяснилось, эквивалентные формулировки этого фундаментального закона:

- *Формулировка Клаузиуса:* **невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от холодного тела к горячему.**
- *Формулировка Томсона:* **невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является совершение работы за счет охлаждения одного тела.**

В обеих формулировках важное значение имеют слова "единственным результатом". Например, в холодильной машине (см. упражнение 2.2.) теплота передается от холодного тела к горячему, но это не единственный результат процесса; внешними силами совершается работа.

Убедимся в том, что приведенные выше формулировки второго закона термодинамики эквивалентны. Для этого покажем, что из отрицания одной формулировки следует отрицание другой.

Предположим сначала, что процесс Томсона возможен. Тогда, используя этот процесс, извлечем из холодного источника некоторое количество теплоты Q и полностью превратим его в работу, например, поднимем груз, не производя больше никаких изменений в состоянии окружающих тел. Теперь потенциальную энергию груза можно полностью превратить в теплоту с помощью трения и передать ее телу, более нагретому, чем источник. Таким образом, мы осуществили процесс Клаузиуса, т.е. передали теплоту от холодного тела горячему, не производя больше никаких изменений в окружающих телах.

Предположим теперь, что процесс Клаузиуса возможен. Тогда, взяв какой-нибудь тепловой двигатель, произведем циклический процесс, в котором рабочее тело получит от нагревателя теплоту $Q_{\text{нагр}}$ и отдаст холодильнику теплоту $Q_{\text{хол}}$, совершив при этом работу $A = Q_{\text{нагр}} - Q_{\text{хол}}$. Затем с помощью процесса Клаузиуса (мы предположили, что он возможен), вернем $Q_{\text{хол}}$ нагревателю. Единственным результатом всех этих действий является совершение работы A за счет теплоты $Q_{\text{нагр}} - Q_{\text{хол}}$, полученной от нагревателя. Таким образом, мы осуществили процесс Томсона.

Имеется еще несколько эквивалентных формулировок второго закона термодинамики. Немного позже мы обсудим одну из них, которая, по-видимому, является наиболее экономной и глубокой по смыслу. Но для этого нам потребуются дополнительные сведения о макроскопических процессах.

4.2. Обратимые и необратимые процессы

В главе 1 мы ввели понятия равновесных (квазистатических) и неравновесных процессов. Можно, однако, ввести и другую классификацию макроскопических процессов, важную для понимания второго закона термодинамики.

Предположим, что система в результате некоторого процесса переходит из состояния 1 в другое состояние 2. Если после этого систему можно вернуть хотя бы одним способом в исходное состояние 1, не производя в остальных телах никаких изменений, то будем называть процесс **обратимым**. Если это невозможно сделать, то процесс называется **необратимым**. Характерным примером необратимого процесса служит передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому при их тепловом контакте. То, что такой процесс необратим, следует непосредственно из второго закона термодинамики в формулировке Клаузиуса (докажите это сами). Необратимым является также любой процесс установления равновесного состояния в изолированной системе. Существуют ли обратимые процессы? Строго говоря, нет; все реальные процессы являются необратимыми. Этот факт тесно связан с тем, что, как мы говорим, время “течет в одну сторону”. Существуют, однако, макроскопические процессы, очень близкие к обратимым. В частности, равновесный (квазистатический) процесс является обратимым. Чтобы доказать это, напомним, что в квазистатическом процессе внешние параметры изменяются настолько медленно, что система в каждый момент находится в равновесном состоянии и значения ее внутренних параметров однозначно определяются значениями внешних параметров. Таким образом, если произошел квазистатический процесс и система перешла из состояния 1 в состояние 2, то систему можно вернуть в исходное состояние, изменяя значения внешних параметров в обратном порядке. Например, медленно сжав газ, можно вернуть его в исходное состояние в результате медленного расширения. Обратим внимание не то, что как в прямом, так и в обратном квазистатическом процессе система проходит через одни и те же промежуточные состояния.

Из сказанного выше ясно, что обратимый процесс является **идеализированным процессом**, так как, строго говоря, он должен происходить бесконечно медленно.

4.3. Коэффициент полезного действия обратимого цикла

В этом параграфе мы применим второй закон термодинамики к анализу циклических процессов. Вопросы, которыми мы займемся, имеют исключительно важное значение для техники, поскольку на циклических процессах основана работа всех тепловых двигателей и холодильных машин.

Рассмотрим две циклические тепловые машины²⁶, работающие в одинаковых внешних условиях, т.е. имеющие одинаковые тепловые резервуары — нагреватели и холодильники. Мы будем называть тепловую машину **обратимой**, если в ней используется обратимый рабочий цикл. В противном случае тепловая машина

²⁶Термин "тепловая машина" объединяет два термина — "тепловой двигатель" и "холодильная машина". Любой тепловой двигатель можно превратить в холодильную машину, запустив рабочий цикл в обратном направлении.

называется **необратимой**. Используя только первый и второй законы термодинамики, можно доказать, что **все обратимые тепловые машины, работающие в одинаковых внешних условиях, имеют одинаковый коэффициент полезного действия**. Мы докажем это утверждение для частного случая. Общее доказательство основано фактически на той же самой идее, но просто требует более длинных рассуждений.

Рассмотрим две обратимые тепловые машины 1 и 2, в которых используется один и тот же нагреватель и один и тот же холодильник (в общем случае имеется произвольное число нагревателей и холодильников). Тепловые машины могут иметь различное устройство и различные рабочие тела. Например, в одной машине рабочим телом может служить водяной пар, а в другой — пары бензина или что-то еще. Для простоты мы предположим также, что за один цикл обе машины совершают одинаковую работу A . Покажем, что они должны иметь одинаковые коэффициенты полезного действия, т.е. $\eta_1 = \eta_2$ независимо от устройства машин.

Наше доказательство будет построено следующим образом: мы предположим, что $\eta_1 \neq \eta_2$ и покажем, что это противоречит второму закону термодинамики. Пусть, для определенности, $\eta_1 > \eta_2$. Тогда, поскольку мы предполагаем, что машины производят одинаковую работу за цикл, из определения коэффициента полезного действия (2.17) следует, что $Q_{\text{нагр}}^{(1)} < Q_{\text{нагр}}^{(2)}$, где индексами 1 и 2 обозначены количества теплоты, которые были отобраны у нагревателей в каждой из машин. Соединим теперь наши тепловые машины так, как показано на Рис. 4.1.

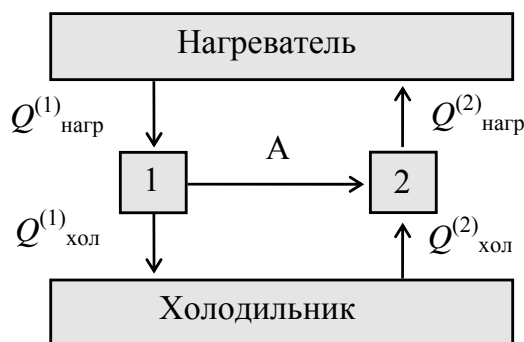


Рис. 4.1

Машина 1 забирает теплоту $Q_{\text{нагр}}^{(1)}$ у нагревателя, возвращает холодильнику теплоту $Q_{\text{хол}}^{(1)}$, совершая работу A . Эту работу мы используем для того, чтобы запустить цикл в машине 2 *в обратном направлении* (это можно сделать, так как цикл обратимый). Вторая машина за счет работы A заберет некоторое количество теплоты $Q_{\text{хол}}^{(2)}$ у холодильника и передаст теплоту $Q_{\text{нагр}}^{(2)}$ нагревателю. По предположению, $Q_{\text{нагр}}^{(1)} < Q_{\text{нагр}}^{(2)}$, поэтому единственным результатом цикла работы составной машины является передача теплоты $Q_{\text{нагр}}^{(2)} - Q_{\text{нагр}}^{(1)}$ от холодильника к нагревателю. Но это противоречит второму закону термодинамики (в формулировке Клаузиуса). Мы приходим к выводу, что коэффициент полезного действия обратимых тепловых машин, работающих в одинаковых внешних условиях, не зависит от их устройства и природы рабочего тела. Удивительно, что термодинамика позволяет сделать столь

общее заключение о любых тепловых машинах — о тех, которые уже созданы, и о тех, которые могут появиться в будущем.

Можно ли повысить коэффициент полезного действия теплового двигателя, сделав цикл необратимым? Легко убедиться в том, что это невозможно. Прежде всего покажем, что коэффициент полезного действия необратимого цикла не может превышать коэффициента полезного действия обратимого цикла. Предположим, что тепловой двигатель с необратимым циклом совершает работу A и имеет КПД η . Соединим его с обратимой машиной, которая совершает такую же работу A , как показано на Рис. 4.1, причем в качестве машины 2 используем обратимую машину. Повторяя наши прежние рассуждения, мы приходим к заключению, что η не может превышать КПД обратимой машины. На самом деле коэффициент полезного действия необратимой машины всегда *меньше*, чем у обратимой, работающей в тех же внешних условиях. Мы не будем приводить этого доказательства, так как с физической точки зрения вывод почти очевиден. Ограничимся простым примером, когда необратимость процесса в двигателе связана с тепловым контактом рабочего тела и других тел с более низкой температурой. Ясно, что такой контакт уменьшает внутреннюю энергию рабочего тела *без совершения работы*, что приведет к уменьшению коэффициента полезного действия. Эти простые соображения показывают, что в тепловом двигателе следует избегать непосредственного теплового контакта между телами с различными температурами.

4.4. Цикл Карно

Теперь мы рассмотрим специальный обратимый циклический процесс, сыгравший важную роль в построении термодинамики. Этот цикл впервые появился в уже упоминавшейся работе Сади Карно и поэтому называется **циклом Карно**. На Рис. 4.2 цикл Карно изображен в переменных p - V . Для определенности будем считать, что начальное состояние рабочего тела изображается точкой a на рисунке. Отдельные участки цикла Карно описывают следующие процессы, происходящие с рабочим телом:

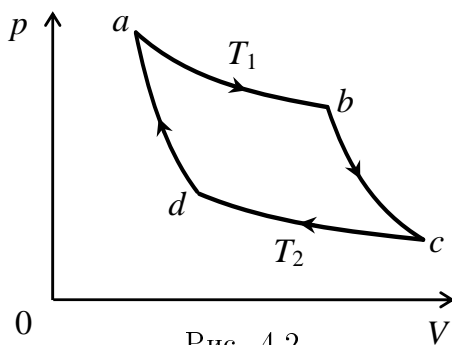


Рис. 4.2

$a \rightarrow b$ — изотермическое расширение при температуре T_1 ,

$b \rightarrow c$ — адиабатическое расширение,

$c \rightarrow d$ — изотермическое сжатие при температуре $T_2 < T_1$,

$d \rightarrow a$ — адиабатическое сжатие.

В процессе $a \rightarrow b$ рабочее тело находится в тепловом контакте с нагревателем, имеющем температуру T_1 , получает теплоту Q_1 и совершает положительную работу $A_{a \rightarrow b}$. Затем рабочее тело изолируется от нагревателя и расширяется адиабатически до тех пор, пока его температура не уменьшится до температуры холодильника T_2 .

После этого рабочее тело приводится в тепловой контакт с холодильником и изотермически сжимается, отдавая холодильнику теплоту Q_2 . Наконец, для того, чтобы вернуть рабочее тело в начальное состояние a , оно изолируется и адиабатически сжимается, пока его температура не станет снова равной T_1 .

Приступим к изучению цикла Карно. Прежде всего вычислим его КПД. На первый взгляд, эта задача кажется очень сложной и даже неразрешимой, так как рабочее тело может быть произвольным. Вспомним, однако, что КПД обратимого цикла не зависит от природы рабочего тела; это было доказано в предыдущем параграфе. Поэтому мы можем выбрать подходящее рабочее тело с наиболее простыми и известными уравнениями состояния. Результат, который мы получим для КПД цикла Карно, будет, тем не менее, универсальным для всех двигателей, работающих по этому циклу.

Ясно, что наиболее подходящим рабочим телом для наших целей является идеальный газ. Изотермический и адиабатический процессы в идеальном газе были подробно рассмотрены в главе 3, поэтому мы без особых комментариев воспользуемся полученными там соотношениями.

На изотермическом участке $a \rightarrow b$ цикла Карно (Рис. 4.2) внутренняя энергия идеального газа не изменяется²⁷ и, следовательно, $Q_1 = A_{a \rightarrow b}$. Используя формулу (3.7) для работы идеального газа при изотермическом расширении, запишем теплоту Q_1 , полученную газом от нагревателя, в виде

$$Q_1 = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}. \quad (4.1)$$

Аналогично, теплота Q_2 , отдаваемая газом холодильнику на участке $c \rightarrow d$, равна

$$Q_2 = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_c}{V_d}. \quad (4.2)$$

Покажем теперь, что логарифмы в формулах (4.1) и (4.2) равны. Поскольку участки $b \rightarrow c$ и $d \rightarrow a$ цикла Карно соответствуют адиабатическим процессам, а для идеального газа в адиабатическом процессе произведение $TV^{(\gamma-1)}$ остается постоянным [см. уравнение (3.28)], то можно записать

$$T_1 V_b^{(\gamma-1)} = T_2 V_c^{(\gamma-1)}, \quad T_1 V_a^{(\gamma-1)} = T_2 V_d^{(\gamma-1)}.$$

Деля первое равенство на второе, находим, что

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}.$$

Таким образом, логарифмы в (4.1) и (4.2) действительно равны. Это означает, что в цикле Карно

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}}. \quad (4.3)$$

²⁷Напомним, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры.

Вспоминая теперь формулу (2.20) для КПД любого цикла и учитывая, что в данном случае $Q_{\text{нагр}} = Q_1$ и $Q_{\text{хол}} = Q_2$, получаем с помощью соотношения (4.3)

$$\eta_{\text{Карно}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.4)$$

Таким образом, коэффициент полезного действия теплового двигателя, работающего по циклу Карно, зависит только от отношения температур холодильника и нагревателя и не зависит от устройства двигателя и выбора рабочего тела. Это утверждение получило название **теоремы Карно**.

4.5. Термодинамическое определение температуры

Из теоремы Карно можно вывести несколько следствий, которые играют фундаментальную роль во всей термодинамике. Вот одно из них. Вычисляя КПД цикла Карно, мы попутно вывели соотношение (4.3). Используя его, можно дать чисто термодинамическое определение температуры, которое совершенно не связано с понятием термометра. Впервые на это следствие из теоремы Карно обратил внимание У. Томсон (лорд Кельвин) в 1848 году, поэтому термодинамическая шкала температур называется также шкалой Кельвина.

Выберем какое-нибудь равновесное тело и припишем ему температуру, равную 1° . Тогда температуру T любого другого тела можно определить, измерив количества теплоты Q_1 и Q_2 в тепловом двигателе, работающем по циклу Карно между температурой тела и температурой в один градус. Действительно, для такого двигателя

$$T = \frac{Q_1}{Q_2} 1^\circ. \quad (4.5)$$

Например, если за один цикл Карно рабочее тело получает от нагревателя в десять раз больше тепла, чем отдает холодильнику при 1° , то температура нагревателя равна 10° . Шкала температур, построенная на основе теоремы Карно, называется **абсолютной шкалой температур**. Из соотношения (4.3) следует, что абсолютная температура совпадает с температурой по газовой шкале, так как при выводе этого соотношения было использовано уравнение состояния идеального газа.

Построение абсолютной шкалы температур — очень важное достижение термодинамики, так как при использовании эмпирической шкалы в различных областях температур приходится использовать различные термометры. В частности, газовая шкала пригодна только в том интервале температур, где хорошо работает уравнение Клапейрона-Менделеева. Если опираться на эмпирическое определение температуры, нет никакой гарантии того, что различные термометры в различных интервалах температур измеряют один и тот же параметр состояния. Можно сказать, что теорема Карно позволила придать температуре объективный физический смысл.

5. Энтропия

Покажем теперь, что из теоремы Карно следует существование нового параметра состояния макроскопических систем — **энтропии**²⁸. Понятие энтропии является более абстрактным и поэтому более сложным для понимания, чем, например, понятия температуры или давления. Мы увидим, однако, что энтропия играет особую роль в окружающем нас мире. Именно свойства энтропии определяют "стрелу времени" — то, что отличает "вчера" от "завтра".

5.1. Термодинамическое определение энтропии

Вернемся к соотношению (4.3), полученному для цикла Карно. Его можно истолковать следующим образом. Назовем величину

$$Q^{(\text{прив})} = \frac{Q}{T} \quad (5.1)$$

приведенным количеством тепла или просто **приведенной теплотой**. Величина (5.1) равна отношению теплоты, полученной системой при *постоянной температуре* T , к этой температуре. Заметим, что в цикле Карно приведенная теплота отлична от нуля только на участках $a \rightarrow b$ и $c \rightarrow d$ (см. Рис. 4.2), так как на двух остальных участках система теплоизолирована. При этом

$$Q_{a \rightarrow b}^{(\text{прив})} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad Q_{c \rightarrow d}^{(\text{прив})} = -\frac{Q_2}{T_2}. \quad (5.2)$$

На участке $a \rightarrow b$ цикла Карно система получает от нагревателя приведенную теплоту Q_1/T_1 и, согласно соотношению (4.3), такую же приведенную теплоту Q_2/T_2 возвращает холодильнику. Если ввести приведенную теплоту

$$\delta Q^{(\text{прив})} = \frac{\delta Q}{T}, \quad (5.3)$$

полученную системой в *бесконечно малом процессе*, то отмеченное выше свойство цикла Карно записывается в символическом виде

$$\oint_{\text{цикл Карно}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (5.4)$$

Если сравнить это соотношение с аналогичным соотношением (2.15) для изменения внутренней энергии в циклическом процессе, то можно высказать предположение, что величина $\delta Q/T$ представляет собой приращение dS некоторой новой функции состояния (т.е. нового термодинамического параметра) S . Тогда соотношение (5.4)

²⁸Энтропия была открыта Рудольфом Клаузиусом чисто теоретическим путем на основе теоремы Карно. Статистический смысл энтропии был выяснен Людвигом Больцманом в 1872 году.

просто выражает тот факт, что после возвращения системы в исходное состояние a параметр S принимает начальное значение S_a . Пока наше предположение о существовании нового термодинамического параметра S — всего лишь правдоподобная гипотеза. Чтобы его обосновать, нужно убедиться, что не только для цикла Карно, но и для *любого обратимого цикла* справедливо соотношение

$$\oint_{\text{обратимый цикл}} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (5.5)$$

Сложность заключается в том, что в произвольном цикле система может получать и отдавать теплоту при различных температурах. Другими словами, в произвольном циклическом процессе система может обмениваться теплотой с большим числом резервуаров, находящихся при различных температурах (в цикле Карно тепловых резервуаров всего два).

Для доказательства (5.5) рассмотрим произвольный обратимый цикл $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, совершаемый произвольной макроскопической системой. Изобразим этот цикл на диаграмме T - V (см. Рис. 5.1). Разобьем весь цикл на бесконечно малые участки и на каждом участке подключим нашу систему к обратимой машине Карно. На Рис. 5.1 показаны две такие машины K' и K'' ; одна подключена на прямом участке цикла, где температура системы равна T' , а другая — на обратном участке цикла, где температура системы равна T'' .

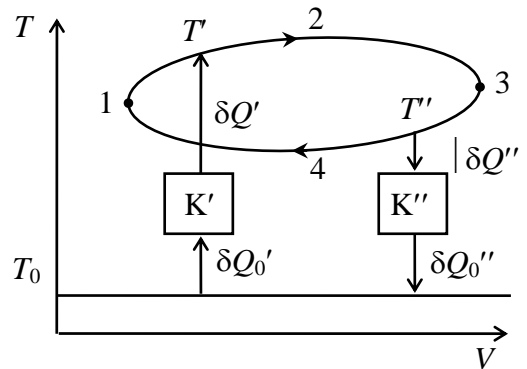


Рис. 5.1

Для всех машин Карно наша система служит одним из тепловых резервуаров. Другой резервуар — термостат, имеющий температуру T_0 . Машин Карно будут использоваться для подвода теплоты к системе на прямом участке цикла и отвода теплоты на обратном участке цикла.

Если обозначить через $\delta Q'$ теплоту, полученную системой от машины Карно K' при температуре T' , а через $\delta Q'_0$ — теплоту, полученную этой машиной от термостата, то, согласно соотношению (4.3), справедливому для цикла Карно, можно записать

$$\frac{\delta Q'}{T'} = \frac{\delta Q'_0}{T_0}. \quad (5.6)$$

Аналогично, обозначая через $\delta Q''$ теплоту, полученную системой от машины Карно K'' на обратном участке цикла (эта величина, как нетрудно сообразить, отрицатель-

на), а через $\delta Q''_0$ — теплоту, отданную машиной Карно K'' термостату, получаем

$$\frac{\delta Q''}{T''} = -\frac{\delta Q''_0}{T_0}. \quad (5.7)$$

Предположим, что все устройство, включающее нашу систему, вспомогательные машины Карно и термостат, совершает один цикл, в результате которого система и все машины возвращаются в свои исходные состояния. Важно отметить, что вся теплота, отобранная у термостата, должна быть ему возвращена, иначе мы приходим к противоречию со вторым законом термодинамики. Действительно, допустим, например, что за цикл у термостата *изъяли* некоторую теплоту Q . Тогда, поскольку все остальные участники процесса — система и вспомогательные машины Карно — вернулись в свои исходные состояния, получается, что в результате одного цикла удалось полностью преобразовать теплоту Q в работу. Это противоречит второму закону термодинамики. Случай, когда в результате цикла термостат *получил* некоторую теплоту Q , мы предлагаем читателю проанализировать самостоятельно²⁹. Итак, термостат не получает никакой теплоты за один цикл. Это означает, что сумма всех $\delta Q'_0$ в точности равна сумме всех $\delta Q''_0$. Но тогда, складывая соотношения (5.6) и (5.7) для всех участков цикла, показанного на Рис. 5.1, мы приходим к результату (5.5).

Равенство (5.5) эквивалентно следующему утверждению: **для любых двух состояний системы 1 и 2 интеграл от приведенной теплоты $\delta Q/T$ вдоль любого обратимого процесса, переводящего систему из состояния 1 в состояние 2, имеет одно и то же значение.**

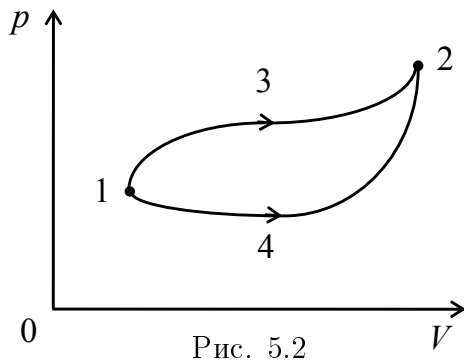


Рис. 5.2

Для доказательства изобразим эти два состояния, например, на диаграмме p - V (см. Рис. 5.2). Кривые $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ изображают два произвольных обратимых процесса. Совершим теперь полный цикл, пройдя из состояния 1 в состояние 2 по пути $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ и вернувшись по пути $2 \rightarrow 4 \rightarrow 1$.

Тогда мы можем записать

$$\oint_{\text{цикл}} \frac{\delta Q}{T} = 0 = \int_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 4 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Отсюда сразу же следует приведенное выше утверждение.

²⁹Нужно просто запустить весь цикл составного устройства в противоположном направлении и учесть, что все процессы, происходящие в течение цикла, являются обратимыми.

Зафиксируем теперь некоторое равновесное состояние системы, которое обозначим индексом 0. Для каждого другого равновесного состояния a введем новый параметр состояния — **энтропию** S_a , которая, по определению, равна

$$S_a = S_0 + \int_0^a \frac{\delta Q}{T}, \quad (5.8)$$

где интеграл вычисляется вдоль *любого обратимого процесса*, в результате которого система переводится из состояния 0 в состояние a . Величина S_0 — энтропия состояния 0; ее значение в термодинамике может быть произвольным³⁰. Гарантией того, что энтропия является **функцией состояния**, т.е. определяется только значениями внешних термодинамических параметров, является доказанная нами независимость интеграла в правой части (5.8) от выбора обратимого процесса.

Хотя в термодинамике сама энтропия определяется только с точностью до произвольного слагаемого S_0 , *разность значений энтропии* для двух равновесных состояний 1 и 2 является однозначной величиной:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (5.9)$$

Для бесконечно малого **обратимого** изменения состояния системы мы имеем соотношение

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (5.10)$$

которое называется **равенством Клаузиуса**. Равенство Клаузиуса — один из наиболее важных результатов термодинамики. Для обратимых процессов оно фактически эквивалентно второму закону термодинамики и выражает этот закон в очень компактной математической форме.

Для иллюстрации возможностей, заключенных в равенстве Клаузиуса, мы приведем два примера его использования. Покажем, во-первых, что с помощью равенства Клаузиуса можно очень просто вычислить коэффициент полезного действия цикла Карно для произвольной системы (а не только для идеального газа). С этой целью изобразим цикл Карно на диаграмме T - S (см. Рис. 5.3).

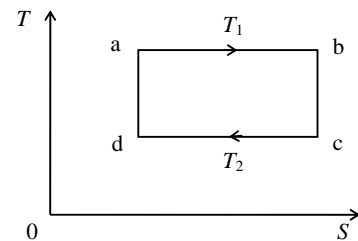


Рис. 5.3.

На этой диаграмме цикл Карно имеет вид прямоугольника для любой системы, так как на изотермических участках постоянна температура системы, а на адиабатических участках постоянна энтропия ($\delta Q = 0$). Согласно равенству Клаузиуса (5.10), при любом бесконечно малом обратимом изменении состояния $\delta Q = T dS$. Поэтому теплота Q_1 , полученная системой от нагревателя при температуре T_1 , и теплота $Q_2 > 0$, отданная холодильнику при темпе-

³⁰Позже мы увидим, что, в отличие от термодинамики, статистическая механика позволяет определить абсолютное значение энтропии.

ратуре T_2 , могут быть записаны в виде

$$Q_1 = \int_a^b T dS = T_1 (S_b - S_a), \quad Q_2 = - \int_c^d T dS = T_2 (S_c - S_d). \quad (5.11)$$

Но, поскольку участки $a \rightarrow b$ и $c \rightarrow d$ соответствуют адиабатическим процессам, мы имеем $S_a = S_d$ и $S_b = S_c$. Поэтому из равенств (5.11) получаем $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$. Отсюда, как мы уже знаем, сразу следует выражение (4.4) для КПД цикла Карно.

В качестве второго примера сравним коэффициенты полезного действия различных тепловых двигателей, для которых фиксированы *максимальная* T_{\max} и *минимальная* T_{\min} температуры рабочего тела. Вообще говоря, в циклическом процессе рабочее тело может находиться в тепловом контакте со многими тепловыми резервуарами, температуры которых заключены между T_{\max} и T_{\min} . Величина $T_{\max} - T_{\min}$ называется **перепадом температур в цикле**.

Итак, предположим, что перепад температур фиксирован. Попробуем ответить на вопрос — существует ли наиболее эффективный цикл, коэффициент полезного действия которого максимален, или все обратимые циклы, работающие при одном и том же перепаде температур, имеют одинаковый КПД? Собственно говоря, именно этот вопрос и исследовал Карно в своей знаменитой работе, приведшей к открытию второго закона термодинамики.

Напомним, что для произвольного обратимого теплового двигателя справедливо соотношение (5.5), которое эквивалентно равенству Клаузиуса. Запишем это соотношение в виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{нагр}} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\text{хол}} \frac{|\delta Q|}{T} = 0.$$

Мы разбили интеграл вдоль рабочего цикла двигателя на две части. Первый интеграл вычисляется на тех участках, где рабочее тело *получает теплоту* от нагревателей, а второй вычисляется на тех участках, где рабочее тело *отдает теплоту* холодильникам. Заменяв в первом интеграле T на T_{\max} , мы можем только уменьшить интеграл, поскольку температура любого нагревателя не превосходит максимальной температуры в цикле. Аналогично, второй интеграл может только увеличиться, если заменить в нем температуру холодильников на T_{\min} . Прделав эти операции, находим, что

$$\frac{Q_{\text{нагр}}}{T_{\max}} - \frac{Q_{\text{хол}}}{T_{\min}} \leq 0, \quad (5.12)$$

где $Q_{\text{нагр}}$ — теплота, полученная рабочим телом от всех нагревателей, а $Q_{\text{хол}} > 0$ — теплота, отданная всем холодильникам в цикле. Заметим, что знак равенства относится к случаю, когда все нагреватели имеют одинаковую температуру T_{\max} , а все холодильники — одинаковую температуру T_{\min} . Это справедливо только для цикла Карно, в котором рабочее тело получает и отдает теплоту при постоянных температурах. Таким образом, из (5.12) следует

$$\frac{Q_{\text{хол}}}{Q_{\text{нагр}}} \geq \frac{T_{\min}}{T_{\max}}, \quad (5.13)$$

причем знак равенства относится к циклу Карно, а знак неравенства — ко всем остальным обратимым циклам при том же перепаде температур. Используя формулу (2.20) для КПД произвольного цикла и формулу (4.4) для КПД цикла Карно, мы приходим к заключению, что **при заданном перепаде температур в цикле, максимальный коэффициент полезного действия имеет цикл Карно**. Иначе говоря, цикл Карно является наиболее эффективным циклом для тепловых двигателей³¹.

Из равенства Клаузиуса (5.10) для энтропии в любом обратимом цикле следует соотношение

$$\oint_{\text{обратимый цикл}} dS = 0, \quad (5.14)$$

которое похоже на закон сохранения энергии в циклическом процессе [см. (2.15)]. Отметим, однако, что эта аналогия между поведением внутренней энергии и энтропии применима только к *обратимым циклическим процессам*. Для необратимых циклов, как мы увидим позже, закона сохранения энтропии уже не существует, в то время как внутренняя энергия сохраняется в любом циклическом процессе.

5.2. Примеры вычисления энтропии

До сих пор наши рассуждения относились к самым общим ситуациям и мы фактически использовали лишь сам факт *существования* энтропии и ее связь с теплотой. Ясно, что для практических применений энтропии необходимо знать, как связана энтропия с другими термодинамическими параметрами, скажем, — с температурой тела T и с его объемом V . Соотношение $S = S(V, T)$ представляет собой некоторое уравнение состояния. Как мы знаем, все уравнения состояния либо берутся из эксперимента, либо вычисляются на основе подходящей микроскопической модели вещества. К сожалению, не существует прибора, который измерял бы непосредственно энтропию, поэтому для извлечения информации об энтропии из доступных экспериментальных данных часто требуется немало изобретательности. Мы приведем несколько примеров того, как можно вычислить энтропию для конкретной системы.

Естественно начать с простейшей системы — идеального газа. Покажем, что энтропия идеального газа может быть вычислена точно. Запишем первый закон термодинамики для бесконечно малого (обратимого) изменения состояния идеального газа [уравнение (3.14)], выразив теплоту δQ через изменение энтропии с помощью равенства Клаузиуса (5.10). Мы получаем уравнение, которое объединяет первый

³¹Рабочие циклы реальных двигателей, таких как бензиновый двигатель внутреннего сгорания, двигатель Дизеля и др., отличаются от цикла Карно. Хотя у этих циклов КПД меньше, чем у цикла Карно, они позволяют получить большую мощность двигателя.

и второй законы термодинамики для равновесных (обратимых) процессов³²:

$$T dS = dU + p dV. \quad (5.15)$$

Будем рассматривать энтропию идеального газа как функцию объема и температуры. Тогда удобно преобразовать уравнение (5.15) так, чтобы дифференциал dS выражался через дифференциалы dT и dV . С последним членом все в порядке, а дифференциал внутренней энергии идеального газа можно записать в виде $dU = (M/\mu) C_v^{(m)} dT$, где $C_v^{(m)}$ — молярная теплоемкость газа при постоянном объеме³³. Давление p выразим через T и V из уравнения Клапейрона-Менделеева. После всех этих манипуляций, уравнение (5.15) принимает вид

$$dS = \frac{M}{\mu} C_v^{(m)} \frac{dT}{T} + \frac{M}{\mu} R \frac{dV}{V}. \quad (5.16)$$

Мы разделили обе части уравнения на T , чтобы получить дифференциал энтропии "в чистом виде". Уравнение (5.16) показывает, как изменяется энтропия газа, если температура и объем в обратимом процессе получают бесконечно малые приращения. Это уравнение легко интегрируется. Результат имеет вид

$$S(V, T) = \frac{M}{\mu} C_v^{(m)} \ln T + \frac{M}{\mu} R \ln V + \text{const}. \quad (5.17)$$

Он содержит произвольную постоянную, но в этом нет ничего удивительного; мы уже отмечали, что в термодинамике энтропия любой системы определяется с точностью до произвольного слагаемого. Если мы возьмем два произвольных равновесных состояния газа 1 и 2, то для разности значений энтропии в этих состояниях получим выражение

$$S_2 - S_1 \equiv S(V_2, T_2) - S(V_1, T_1) = \frac{M}{\mu} C_v^{(m)} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (5.18)$$

которое уже не зависит от выбора постоянной в (5.17). Часто бывает удобно использовать для энтропии равновесного идеального газа выражение

$$S(V, T) = S_0(V_0, T_0) + \frac{M}{\mu} C_v^{(m)} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (5.19)$$

Вместо произвольной постоянной оно содержит энтропию некоторого (произвольного) состояния газа с температурой T_0 и объемом V_0 .

Мы нашли энтропию газа как функцию температуры и объема, однако в конкретных задачах бывает удобно использовать другие независимые переменные.

³²Подчеркнем, что уравнение (5.15) справедливо для *произвольной макросистемы*, а не только для идеального газа.

³³Как обычно, мы предполагаем, что в рассматриваемом интервале температур теплоемкость идеального газа постоянна.

Чтобы найти, например, энтропию $S(p, T)$ в виде функции давления и температуры, достаточно в формуле (5.17) исключить объем, т.е. выразить его через p и T с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева. Аналогичным образом можно найти выражение для функции $S(p, V)$.

Из формулы (5.19) ясно, что энтропия газа пропорциональна числу молей $\nu = M/\mu$. Иначе говоря, энтропия газа пропорциональна его массе (или количеству молекул). Это свойство энтропии характерно не только для идеальных газов. Нетрудно сообразить, что для произвольных макроскопических систем энтропия является **аддитивной величиной**. Смысл этого термина такой. Если мысленно разделить систему на k *макроскопических* частей (подсистем), то энтропия всей системы S будет равна сумме энтропий подсистем:

$$S = \sum_{i=1}^k S_i. \quad (5.20)$$

Идея доказательства очень проста. Представим себе, что в системе происходит бесконечно малый равновесный процесс. Так как в любом равновесном процессе в каждый момент все подсистемы имеют одинаковую температуру, а $\delta Q = \sum_i \delta Q_i$, где δQ_i — теплота, полученная i -ой подсистемой, то термодинамическое определение энтропии (5.8) сразу же приводит к свойству (5.20).

Для произвольной системы (например, для жидкости или твердого тела) дифференциальное уравнение (5.15) не удастся проинтегрировать так же просто, как для идеального газа, поскольку уравнения состояния $U = U(V, T)$ и $p = p(V, T)$ имеют весьма сложный вид, а часто и неизвестны. В некоторых случаях изменение энтропии при переходе системы из одного равновесного состояния в другое можно найти непосредственно из формулы (5.9), если удастся вычислить теплоту, полученную системой. Приведем два простых примера.

Предположим, что интересующее нас тело (газ, жидкость или твердое тело) обменивается теплотой с окружением, в результате чего его температура изменяется. Если считать теплоемкость тела C в процессе *постоянной величиной*³⁴, то, поскольку $\delta Q = C dT$, интеграл в правой части соотношения (5.9) легко вычисляется и мы получаем

$$\Delta S_{\text{нагрев}} = C \ln \frac{T_{\text{кон}}}{T_{\text{нач}}}, \quad (5.21)$$

где $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{кон}}$ — значения температуры тела в начальном и конечном состоянии.

Даже при постоянной температуре два равновесных состояния тела могут иметь различные значения энтропии, если для обратимого перевода тела из одного состояния в другое ему нужно передать теплоту³⁵. Иллюстрацией служит процесс плавления твердых тел. Известно, что плавление может происходить при постоянной

³⁴Приближение постоянной теплоемкости неплохо работает, например, для жидкостей при комнатных температурах, если, конечно, изменение температуры в процессе достаточно мало.

³⁵Для идеального газа это видно, например, из выражения (5.18). Если $T = \text{const}$, а объем газа увеличивается, то газ совершает работу за счет подводимого тепла и, следовательно, его энтропия возрастает.

температуре, однако телу нужно сообщить некоторую теплоту, равную $Q_{\text{пл}} = Mq$, где M — масса расплавленного тела, а q — теплота, необходимая для того, чтобы расплавить единицу массы, т.е. **удельная теплота плавления**. Таким образом, если плавление происходит при температуре $T_{\text{пл}}$, то из формулы (5.9) следует, что энтропия возрастает на величину

$$\Delta S_{\text{пл}} = M \frac{q}{T_{\text{пл}}}. \quad (5.22)$$

5.3. Закон возрастания энтропии

Итак, в обратимых процессах энтропия системы изменяется только за счет теплообмена с окружающими телами; при получении теплоты энтропия системы возрастает, а при передаче теплоты окружению энтропия системы уменьшается. В обратимом адиабатическом процессе, когда система теплоизолирована, энтропия остается постоянной. Таким образом, обратимый адиабатический процесс относится к изопроцессам. Фиксированным термодинамическим параметром в этом процессе является энтропия системы S .

Ситуация совершенно меняется, если в изолированной системе происходит *необратимый процесс*. Представим себе, что система состоит из двух частей (подсистем), имеющих различные температуры T_1 и T_2 . Если подсистемы могут обмениваться энергией, то со временем их температуры будут выравниваться и, в конце концов, установится равновесие с общей температурой T . В любой момент времени энтропию системы S можно представить в виде суммы энтропий подсистем:

$$S = S_1 + S_2. \quad (5.23)$$

Как видно из дифференциального соотношения (5.15), энтропия каждой подсистемы может изменяться со временем по двум причинам — вследствие изменения внутренней энергии или изменения объема. Для простоты будем считать, что объемы подсистем постоянны, а энтропии S_1 и S_2 изменяются только благодаря обмену энергией. Тогда изменения энтропий подсистем за малый интервал времени dt можно записать в виде $dS_1 = dU_1/T_1$ и $dS_2 = dU_2/T_2$. Для изменения энтропии всей системы получаем

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2}.$$

Из закона сохранения энергии следует, что $dU_1 = -dU_2$, поэтому

$$dS = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.24)$$

Если $T_1 \neq T_2$, то энтропия изолированной системы изменяется. Величина dU_1 положительна, если $T_1 < T_2$, и отрицательна, если $T_1 > T_2$, так как самопроизвольно теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому (согласно второму закону термодинамики). Но тогда правая часть (5.24) всегда *положительна*, если $T_1 \neq T_2$, и равна нулю в случае равенства температур, т.е. в тепловом равновесии между подсистемами. Мы приходим к выводу, что энтропия изолированной системы будет возрастать со временем, пока не установится равновесное состояние.

Приведем еще один пример, показывающий, что необратимые процессы в изолированных системах идут с возрастанием энтропии.



Рис. 5.4.

Рассмотрим цилиндр объема V с перегородкой (см. Рис. 5.4). В секции с объемом $V_1 < V$ находится равновесный идеальный газ. Если теперь быстро убрать перегородку, то газ окажется в *неравновесном состоянии*, так как для молекул станет доступен весь объем цилиндра. С течением времени газ займет весь цилиндр и окажется в новом равновесном состоянии.

Подсчитаем изменение энтропии газа. Заметим, что расширяясь в пустоту, газ не совершал работы. Поскольку теплота тоже не подводилась, то внутренняя энергия газа в начале и в конце процесса одна и та же. Для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры, поэтому расширение газа в пустоту происходит при постоянной температуре³⁶. Изменение энтропии газа можно найти с помощью соотношения (5.18). В данном случае $T_1 = T_2$ и $V_2 = V$, поэтому

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V}{V_1} > 0. \quad (5.25)$$

Мы опять видим, что в необратимом процессе энтропия растет.

В первом из приведенных примеров мы заметили, что возрастание энтропии в неравновесной теплоизолированной системе тесно связано со вторым законом термодинамики. Это обстоятельство не является случайным. Подробный анализ, который мы не имеем возможности здесь приводить, показывает, что второй закон термодинамики эквивалентен следующему утверждению: **энтропия теплоизолированной системы не может убывать; она либо возрастает (в неравновесной системе), либо остается постоянной (в равновесной системе)**. Это утверждение называется **законом возрастания энтропии**. Поскольку все реальные процессы являются необратимыми, мы приходим к заключению, что второй закон термодинамики устанавливает *направление процессов*, которые могут происходить в природе: **все реальные процессы идут с ростом энтропии, если в систему включены все объекты, участвующие в процессе**.

Что можно сказать об изменении энтропии системы, которая обменивается теплотой с окружением? Для обратимых процессов ответ дается равенством Клаузиуса (5.10). Если же неизолированная система переходит из одного состояния в другое в результате необратимого процесса, то изменение ее энтропии определяется, во-первых, полученной теплотой и, во-вторых, ростом энтропии из-за необратимости процесса. Отсюда ясно, что в самом общем случае изменение энтропии в

³⁶ *Необратимый* процесс расширения идеального газа в пустоту кажется похожим на *обратимый* изотермический процесс, но это не так. Для обратимого расширения перегородка должна *медленно* выдвигаться, чтобы газ в каждый момент времени находился в равновесном состоянии. В этом случае газ совершает работу за счет теплоты, которую нужно подводить, чтобы температура оставалась постоянной.

бесконечно малом процессе удовлетворяет неравенству

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}}, \quad (5.26)$$

которое называется **неравенством Клаузиуса**. Знак равенства в (5.26) относится к обратимому процессу.

5.4. Статистический смысл энтропии

В термодинамике необратимость реальных процессов фактически постулируется. Хотелось бы понять "механизм" необратимости — причину, по которой процессы в природе охотно идут в одном направлении и никогда не идут в обратном направлении.

Поскольку все, что происходит с веществом, сводится, в конце концов, к движению и взаимодействию молекул, кажется разумным поискать причину необратимости в законах механики. Проблема, однако, оказывается гораздо сложнее и интереснее, так как законы механики Ньютона *обратимы во времени*. Если мы нашли какое-то решение уравнений движения для молекул, то при замене $t \rightarrow -t$ мы получим другое решение, которое описывает движение молекул с противоположными скоростями. В этом *обращенном* движении все конфигурации молекул в пространстве повторяются, но в обратном порядке. Вернемся, например, к примеру с необратимым расширением газа, рассмотренному в предыдущем параграфе (см. Рис. 5.4.). Законы механики не запрещают процесс, в котором молекулы самопроизвольно вернутся в первоначальный объем, что приведет к уменьшению энтропии. Таким образом, сами по себе законы механики Ньютона не дают ответа на вопрос о происхождении необратимости. Законы более точных микроскопических теорий — релятивистской механики, квантовой механики и т.д. также обратимы во времени, поэтому решить проблему необратимости, опираясь *только* на законы механики, не удастся. Оговоримся сразу: физика пока не дала исчерпывающего ответа на вопрос о происхождении необратимости или, как говорят, о существовании "стрелы времени". Не исключено, что необратимость — фундаментальный закон природы, который не может, даже в принципе, быть сведен к каким-то другим законам. Это не означает, конечно, что проблема необратимости — белое пятно в физике. Благодаря многим выдающимся ученым, среди которых Максвелл, Больцман, Гиббс и другие, в настоящее время создана и успешно применяется теория необратимых процессов, основанная на статистической механике микрочастиц. Установлено, что необратимость процессов связана со следующими особенностями макроскопических систем: а) с большим числом частиц в системе; б) с неустойчивостью решений динамических уравнений, описывающих движение частиц, по отношению к изменению начальных условий. На простом языке последнее свойство означает, что движение частиц в макроскопической системе является "практически случайным", т.е. "непредсказуемым".

Ключевыми понятиями в статистической теории макроскопических тел являются понятия **микроскопического состояния** и **макроскопического состояния** (или термодинамического состояния) системы. Мы уже кратко обсуждали эти два

понятия в § 1.1. Напомним, что микроскопическое состояние системы из N молекул определяется так же, как в механике, — заданием положений молекул в пространстве и их скоростей. На математическом языке: в каждый момент времени задаются N радиусов-векторов молекул $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ и N векторов скоростей $\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N$. Ясно, что микроскопическое состояние хаотически изменяется со временем даже в том случае, когда макроскопическое состояние является равновесным.

Обратим внимание на очевидный, но очень важный факт: **одному и тому же макроскопическому состоянию соответствует огромное число различных микроскопических состояний, в которых может оказаться система.** Например, если макроскопическое состояние газа задается его объемом V , то при этом молекулы внутри сосуда могут расположиться огромным числом различных способов. Или, скажем, если задана внутренняя энергия газа U , то ее по-разному можно распределить между молекулами. Таким образом, макроскопическому состоянию с заданной внутренней энергией соответствует огромное число микроскопических состояний с различными наборами координат и скоростей молекул.

Из приведенных соображений следует, что имеется интересная возможность сравнения макроскопических состояний с точки зрения их "упорядоченности" (или, наоборот, "неупорядоченности", т.е. "хаотичности"). В самом деле, *микроскопическое состояние* системы можно назвать полностью "упорядоченным", так как известно, где находится каждая молекула и с какой скоростью она движется. Чем больше различных микроскопических состояний соответствует макроскопическому состоянию, тем оно более "хаотичное". Другими словами, чем больше число возможных микроскопических состояний, тем меньше информации о поведении отдельных молекул. Назовем **статистическим весом** Ω макроскопического состояния **число различных микроскопических состояний, которые соответствуют данному макроскопическому состоянию.** Соответствующие микроскопические состояния обычно называют **доступными микроскопическими состояниями.**

Предположим, что два макроскопических состояния системы 1 и 2 имеют статистические веса $\Omega(1)$ и $\Omega(2)$. Тогда макроскопическое состояние, у которого статистический вес больше, является более хаотичным или менее упорядоченным.

Итак, статистический вес может служить разумной количественной мерой хаотичности макроскопического состояния. К сожалению, вычислить статистический вес в явном виде удастся только для простых моделей реальных систем. В частности, это удастся сделать для различных состояний идеального газа. Методами вычисления Ω занимается статистическая механика; для наших целей достаточно просто понимать смысл этой величины.

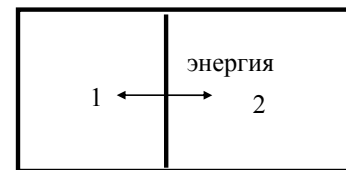


Рис. 5.5.

Мы хотим теперь показать, что статистический вес имеет непосредственное отношение к энтропии. Рассмотрим максимально упрощенную ситуацию, так как переход к общему случаю требует лишь немного воображения и много математических символов. Представим себе изолированную систему (см. Рис. 5.5), состоящую из двух частей (подсистем). Подсистемы разделены жесткой перегородкой, через

которую они могут обмениваться энергией. Если подождать достаточно долго, то внутренняя энергия всей системы U распределится между подсистемами так, что установится тепловое равновесие.

Чтобы понять, почему система "выбирает" это единственное состояние, рассмотрим *все возможные* макроскопические состояния, в которых энергия U каким-то образом распределена между подсистемами. Каждое такое состояние характеризуется энергиями подсистем U_1 и U_2 , но на самом деле только одна из этих величин является независимой, так как всегда должно выполняться условие

$$U = U_1 + U_2. \quad (5.27)$$

Заметим теперь, что статистический вес макроскопического состояния всей системы $\Omega(U_1, U_2)$ при заданных U_1 и U_2 можно записать в виде

$$\Omega(U_1, U_2) = \Omega_1(U_1) \Omega_2(U_2), \quad (5.28)$$

где Ω_1 и Ω_2 — статистические веса подсистем. Смысл соотношения (5.28) довольно прост. Так как любое микросостояние всей системы — это комбинация микросостояний отдельных подсистем, то для перебора доступных микросостояний всей системы нужно каждое из Ω_1 микросостояний подсистемы 1 скомбинировать с Ω_2 микросостояниями подсистемы 2. Полное число всех таких комбинаций равно, очевидно, произведению $\Omega_1 \Omega_2$.

Благодаря случайному характеру движения частиц, в системе, изображенной на Рис. 5.5, энергия может случайным образом распределяться между подсистемами. Если обозначить через $\Omega_0(U)$ число *всех возможных* микросостояний всей изолированной системы, энергия которых равна U , то для каждого макроскопического состояния с энергиями подсистем U_1 и U_2 величина

$$P(U_1, U_2) = \frac{\Omega(U_1, U_2)}{\Omega_0(U)} \quad (5.29)$$

есть то, что в математике называется **вероятностью**³⁷. Мы приходим к интересной точке зрения на статистический вес макроскопического состояния: он пропорционален вероятности обнаружить систему в этом состоянии при заданных внешних условиях³⁸.

На первый взгляд, приведенные выше статистические соображения противоречат термодинамике. В самом деле, согласно нулевому закону термодинамики (см. раздел 1.2.), изолированная система, предоставленная самой себе, приходит в *равновесное состояние*, в котором, как утверждает второй закон термодинамики, максимальна энтропия. Как только установилось равновесие, внутренние энергии подсистем должны иметь некоторые равновесные значения $U_1^{(\text{равн})}$ и $U_2^{(\text{равн})}$, при которых температуры подсистем равны. Однако из формулы (5.29) следует, что

³⁷Вероятность (5.28) равна отношению числа тех микросостояний всей системы, которые соответствуют данному распределению энергии между подсистемами, к числу всех возможных микросостояний.

³⁸В данном случае внешние условия задаются значением энергии U всей изолированной системы.

при заданной полной энергии U изолированная система может случайно оказаться в огромном числе различных макросостояниях, в каждом из которых энергия U как-то распределена между подсистемами 1 и 2. В принципе, допустимы *любые* значения U_1 и U_2 , лишь бы выполнялось равенство $U = U_1 + U_2$. Налицо парадокс: многочисленные эксперименты с макросистемами подтверждают постулат термодинамики о существовании теплового равновесия, а статистические соображения, основанные на случайном характере движения частиц, приводят к выводу, что у изолированной системы при фиксированных внешних условиях возможны различные макроскопические состояния, в том числе и *неравновесные*.

Разгадка этого парадокса состоит в следующем. Заметим, что возможные макросостояния имеют *различные вероятности* (5.29). Те макросостояния, которые имеют бóльший статистический вес, будут появляться чаще, а макросостояния с малым статистическим весом — реже. Если выбрать энергию U_1 первой подсистемы в качестве независимой случайной переменной³⁹, то распределение вероятностей $P_{\text{макро}}(U_1)$ для возможных макросостояний изолированной системы примет вид

$$P_{\text{макро}}(U_1) = P(U_1, U - U_1) = \frac{\Omega_1(U_1) \Omega_2(U - U_1)}{\Omega_0(U)}. \quad (5.30)$$

Хотя явно вычислить статистические веса макроскопических подсистем очень трудно, а часто и просто невозможно, поведение функции $P_{\text{макро}}(U_1)$ легко предсказать, исходя из простых соображений. Ясно, что $\Omega_1(U_1)$ является монотонно возрастающей функцией U_1 , а $\Omega_2(U - U_1)$ — монотонно убывающей функцией U_1 . Как известно из математики, если $f(x) = f_1(x)f_2(x)$, где f_1 — монотонно возрастающая функция, а f_2 — монотонно убывающая функция, то $f(x)$ имеет максимум при некотором значении аргумента $x = x^{(0)}$. Таким образом, вероятность (5.30) имеет максимум при некоторых значениях $U_1^{(0)}$ и $U_2^{(0)} = U - U_1^{(0)}$. Макросостояние с таким распределением энергии между подсистемами будет появляться чаще всего. Иначе говоря, бóльшую часть время наблюдения $t_{\text{набл}}$ изолированная система будет проводить в состоянии с $U_1 = U_1^{(0)}$ и $U_2 = U_2^{(0)}$. Естественно предположить, что это наиболее вероятное макросостояние и есть *равновесное состояние изолированной системы*, а $U_1^{(0)}$ и $U_2^{(0)}$ совпадают с равновесными энергиями подсистем $U_1^{(\text{равн})}$ и $U_2^{(\text{равн})}$. Оценка статистического веса неравновесных состояний [в разобранном нами примере — по формуле (5.29)] показывает, что для макроскопических систем максимум вероятности является чрезвычайно резким, т.е. большие отклонения от равновесия настолько маловероятны, что практически никогда не наблюдаются в эксперименте. В термодинамике просто пренебрегают этими случайными отклонениями состояния макроскопической системы от теплового равновесия. Заметим, однако, что *малые* отклонения от равновесия или, как говорят, **флуктуации** возникают довольно часто и даже приводят к наблюдаемым эффектам. Например, малые флуктуации плотности в атмосфере приводят к рассеянию света Солнца и являются причиной голубого цвета неба.

Итак, с точки зрения статистической механики, равновесное состояние макроскопической системы при фиксированных внешних условиях это *наиболее вероят-*

³⁹Напомним, что из двух величин U_1 и U_2 только одна является независимой, так как всегда $U_1 + U_2 = U$.

ное состояние, или состояние с максимально возможным статистическим весом. Другие возможные (неравновесные) состояния имеют существенно меньший статистический вес и, следовательно, вероятность их появления очень мала. Напомним также, что в начале данного раздела мы отмечали, что статистический вес характеризует степень "неупорядоченности" или "хаотичности" макроскопического состояния. Таким образом, **при заданных внешних условиях равновесное состояние является наиболее "неупорядоченным" или "хаотичным" из всех возможных состояний**. Впервые этот важный вывод был сделан немецким физиком Людвигом Больцманом. Он предположил также, что статистический вес макросостояния должен быть как-то связан с энтропией системы в этом состоянии, так как, согласно второму закону термодинамики, в равновесном состоянии изолированной системы ее энтропия максимальна.

Статистический вес не может быть просто пропорционален энтропии, так как энтропия — величина аддитивная и, следовательно, энтропия системы, состоящей из двух подсистем, равна $S = S_1 + S_2$, а для статистического веса, как показывает формула (5.28), мы имеем другое соотношение: $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$. Впрочем, кандидат на звание энтропии уже ясно виден — это логарифм Ω , поскольку логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей. Таким образом, можно определить энтропию как логарифм статистического веса состояния⁴⁰, но для выяснения связи статистической энтропии с термодинамической, желательно, чтобы они имели одинаковую размерность. Больцман предложил определить статистическую энтропию произвольного макроскопического состояния изолированной системы выражением

$$S = k \ln \Omega, \quad (5.31)$$

где k — уже хорошо известная читателю постоянная Больцмана. Тогда в тепловом равновесии статистическая энтропия оказывается в точности равной термодинамической энтропии. Соотношение (5.31) между энтропией и статистическим весом (т.е., фактически, *вероятностью*) макроскопического состояния является фундаментальным соотношением статистической механики и называется **формулой Больцмана**⁴¹. Рассмотренный нами пример не является, конечно, выводом формулы Больцмана. Заметим, что вывести формулу Больцмана вообще нельзя; в статистической механике она служит *определением энтропии*.

Остановимся кратко на том, что нового вносит формула Больцмана в понимание второго закона термодинамики. Мы уже отмечали, что термодинамический закон возрастания энтропии, который устанавливает необратимость макроскопических процессов, трудно совместить с обратимостью законов механики. Формула Больцмана говорит о том, что возрастание энтропии в изолированной системе не является единственно возможным процессом. В принципе, энтропия может и убывать, так как неравновесные состояния с малым значением энтропии имеют *ненулевую*

⁴⁰В современной статистической механике часто так и делают.

⁴¹Эта формула высечена на памятнике Больцману, установленному на его могиле. Как было сказано в одной из речей на открытии памятника, "формула Больцмана сохранит свою силу даже тогда, когда все памятники будут погребены под мусором тысячелетий."

вероятность. Если подождать достаточно долго, то самопроизвольное отклонение изолированной системы от равновесия будет обязательно обнаружено.

Представим себе, что изолированная система была приготовлена в сильно неравновесном состоянии. Например, одна из подсистем, изображенных на Рис. 5.5, была сильно нагрета. Такое состояние обладает значительно меньшим статистическим весом, чем равновесное состояние или, другими словами, имеет малую вероятность. Если систему предоставить самой себе, то в подавляющем большинстве случаев система будет переходить в более вероятные состояния, т.е. в системе будет устанавливаться тепловое равновесие и энтропия будет возрастать. Таким образом, закон возрастания энтропии является *статистическим законом*, а необратимость реальных процессов объясняется тем, что вероятность процессов с уменьшением энтропии является крайне маловероятным.

В заключении этой главы отметим еще одно интересное следствие из формулы Больцмана (5.31). Предположим, что система охлаждается, т.е. уменьшается ее температура. С уменьшением температуры уменьшается внутренняя энергия системы U и, следовательно, статистический вес состояния $\Omega(U)$, так как он определяет число способов, которыми энергию можно распределить между молекулами. До каких пор можно уменьшать статистический вес? Ясно, что он не может стать меньше единицы и, следовательно, энтропия системы не может стать отрицательной. По мере уменьшения внутренней энергии температура системы приближается к абсолютному нулю температур, поэтому разумно предположить, что

$$\boxed{S \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0.} \quad (5.32)$$

Утверждение, что энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю называется **теоремой Нернста** или **третьим законом термодинамики**⁴². Сам Нернст пришел к формулировке третьего закона термодинамики, анализируя экспериментальные данные о свойствах тел при очень низких температурах. Приведенные выше соображения нельзя считать, конечно, обоснованием теоремы Нернста. Более подробный анализ показывает, что в рамках классического описания движения частиц такое обоснование вообще невозможно, так как статистический вес состояния классической системы всегда значительно больше единицы. Поведение энтропии, предсказываемое теоремой Нернста (5.32), было доказано лишь в квантовой статистической механике.

Упражнения

5.1. Вывести уравнение адиабаты идеального газа в переменных T - V , используя выражение (5.17) для энтропии и учитывая, что в обратимом адиабатическом процессе $S = \text{const}$.

5.2. В теплоизолированном сосуде смешиваются равные количества (массы m) горячей и холодной воды с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$). Считая удельную теплоемкость воды c постоянной величиной, найти конечную температуру смеси T и изменение энтропии ΔS в процессе. Проверить, что $\Delta S > 0$.

⁴²Напомним, что второй закон термодинамики определяет энтропию только с точностью до произвольной постоянной.

6. Статистика идеального газа

В конце предыдущей главы мы видели, что статистический подход к изучению макроскопических систем позволяет глубже понять законы термодинамики и даже выяснить границы применимости этих законов. Теперь мы используем статистические методы для более детального анализа равновесного состояния простейшей макроскопической системы — идеального газа.

6.1. Основные понятия теории вероятностей

Математическим аппаратом статистической механики служит теория вероятностей, поэтому имеет смысл кратко остановиться на ее основных понятиях. Мы не можем, конечно, дать сколько-нибудь строгое и последовательное изложение этой теории; наши аргументы будут скорее основаны на интуитивном представлении о вероятности, которое каждый приобретает в жизни.

Основное понятие в теории вероятностей — понятие **случайного события**, которое в заданных условиях может произойти, а может и не произойти. Теория вероятностей применяется в ситуациях, когда условия появления события могут *многократно воспроизводиться*. Предположим, что произведено большое число N испытаний, в которых событие A появилось N_A раз. Предел относительной частоты появления события

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad (6.1)$$

называется его **вероятностью**. На практике перейти к пределу $N \rightarrow \infty$, конечно, невозможно, однако выводы теории вероятностей дают хорошие предсказания для частоты появления случайных событий и при конечных, но достаточно больших N . Из определения (6.1) следует, что $0 \leq P(A) \leq 1$. Событие, для которого $P(A) = 0$, называется **невозможным**, а событие, для которого $P(A) = 1$ — **достоверным**. В дальнейшем при работе с вероятностями мы не будем явно указывать, что $N \rightarrow \infty$, хотя всегда такой предел предполагается.

Два события A_1 и A_2 называются **независимыми**, если появление события A_1 не влияет на вероятность появления события A_2 . Для независимых случайных событий вероятность $P(A_1, A_2)$ их одновременного появления равна произведению вероятностей, т.е.

$$P(A_1, A_2) = P(A_1) P(A_2) \quad (\text{для независимых событий}). \quad (6.2)$$

Это утверждение называется **теоремой об умножении вероятностей**. Доказать его можно следующим образом. Предположим, что проведено N испытаний. Обозначим через $N(A_1, A_2)$ число испытаний, когда происходят одновременно события A_1 и A_2 . Тогда

$$P(A_1, A_2) = \frac{N(A_1, A_2)}{N} = \frac{N(A_1)}{N} \frac{N(A_1, A_2)}{N(A_1)}.$$

первая дробь в правой части при большом N есть вероятность события A_1 . Вторая дробь — так называемая условная вероятность события A_2 , т.е. вероятность этого

события при условии, что событие A_1 произошло. Независимость событий означает, что $N(A_1, A_2)/N(A_1) \rightarrow N(A_2)/N$ при $N \rightarrow \infty$. Таким образом, мы приходим к формуле (6.2). Теорема об умножении вероятностей справедлива для произвольного числа независимых событий A_1, A_2, \dots, A_k . Доказательство мы оставляем читателю в качестве упражнения.

Другое важное свойство, которым могут обладать случайные события, — их **несовместность**. Два события называются несовместными, если при любом испытании может произойти только одно из них. В дальнейшем нам понадобится одно важное утверждение, относящееся к несовместным событиям. Если события A_1 и A_2 несовместны, то вероятность появления события A_1 или события A_2 , равна сумме их вероятностей, т.е.

$$\boxed{P(A_1 \text{ или } A_2) = P(A_1) + P(A_2)} \quad (\text{для несовместных событий}). \quad (6.3)$$

Это утверждение называется **теоремой о сложении вероятностей**. Для его доказательства заметим, что число испытаний $N(A_1 \text{ или } A_2)$, в которых произошло событие A_1 или событие A_2 , в общем случае можно записать так: $N(A_1 \text{ или } A_2) = N(A_1, \bar{A}_2) + N(A_2, \bar{A}_1) + N(A_1, A_2)$, где символ \bar{A} означает, что событие A не произошло. Предполагается, что A_1 и A_2 несовместны, поэтому $N(A_1, A_2) = 0$, $N(A_1, \bar{A}_2) = N(A_1)$, $N(A_2, \bar{A}_1) = N(A_2)$. После деления $N(A_1 \text{ или } A_2)$ на N , мы приходим к формуле (6.3). Теорема о сложении вероятностей справедлива не только для двух, но и для произвольного числа попарно несовместных событий. Доказательство опять оставляем читателю в качестве упражнения.

Приведем одно важное следствие из теоремы о сложении вероятностей. Предположим, что в рассматриваемой ситуации нам удалось определить **полный набор попарно несовместных событий** A_1, A_2, \dots, A_k . Полнота набора означает, что в каждом испытании *обязательно* происходит одно из событий A_i . Иначе говоря, полный набор включает все возможные альтернативы результатов испытаний. Событие, состоящее в том, что произошло A_1 , или A_2 , ..., или A_k , есть достоверное событие, поэтому

$$\boxed{\sum_{i=1}^k P(A_i) = 1} \quad (\text{для полного набора несовместных событий}). \quad (6.4)$$

Теоремы (6.2) и (6.3) часто используются в практических задачах. Идея вычисления вероятности какого-нибудь события A состоит в том, чтобы представить его как одновременное наступление более простых независимых событий B_1, \dots, B_m или в виде совокупности некоторого набора попарно несовместных событий C_1, \dots, C_n (альтернатив). Если вероятности событий B_i или C_j известны⁴³, вероятность $P(A)$ вычисляется по теореме об умножении или по теореме о сложении вероятностей.

Приведем два простых примера из игры в кости⁴⁴. Предположим, что игра ведется двумя костями, каждая из которых имеет шесть граней. Из соображений

⁴³В каждой конкретной задаче вероятности полного набора попарно несовместных событий задаются или определяются из "разумных соображений".

⁴⁴Оценка шансов в азартных играх послужила одним из стимулов для развития теории вероятностей в 17 веке.

симметрии ясно, что вероятность выпадения i очков ($i = 1, 2, \dots, 6$) при бросании каждой кости равна $P(i) = 1/6$. Найдем вероятность $P(1, 3)$ того, что при бросании двух костей на первой выпадет 1 очко, а на второй — 3 очка. Данное событие — одновременное появление двух независимых событий с известными вероятностями, поэтому $P(1, 3) = P(1)P(3) = 1/36$. Вычислим теперь вероятность события A , которое состоит в том, что сумма очков на двух костях равна 4. Событие A можно разложить на попарно несовместные события (обозначим их числом очков на первой и второй костях): $(1, 3)$, $(2, 2)$, $(3, 1)$. Вероятность каждой из альтернатив равна, очевидно, $1/36$. Поэтому $P(A) = 3 \cdot (1/36) = 1/12$.

Для приложений теории вероятностей к физическим проблемам наиболее важное значение имеет понятие **случайной величины**. Случайная величина — это физическая величина x , при измерении которой можно получить любое значение из некоторого набора $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k$. Примерами случайных величин могут служить координаты молекулы, ее скорость или кинетическая энергия. Заметим, однако, что в молекулярной физике наиболее интересные случайные величины имеют, к сожалению, непрерывный набор значений, который невозможно занумеровать каким-то индексом. Для простоты мы сначала рассмотрим **дискретные случайные величины**, т.е. величины с *дискретным набором возможных значений* x_i , а потом покажем, как перейти к непрерывному случаю.

Вероятность $P(x_i)$ появления при измерении некоторого значения x_i дискретной случайной величины равна, очевидно,

$$P(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(x_i)}{N}, \quad (6.5)$$

где $N(x_i)$ — число измерений, в которых появляется это значение, к полному числу измерений. Совокупность величин $P(x_i)$ называется **распределением вероятностей**. Оно полностью описывает свойства дискретной случайной величины.

Появления значений x_i при измерении образуют, очевидно, полную систему попарно несовместных событий, поэтому распределение вероятностей любой случайной величины должно удовлетворять условию

$$\sum_{\text{все } x_i} P(x_i) = 1, \quad (6.6)$$

которое называется **условием нормировки для распределения вероятностей**.

Зная распределение вероятностей, можно вычислить **среднее значение** случайной величины, которое определяется как среднее арифметическое из значений, полученных в большом числе измерений⁴⁵:

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\text{все } x_i} x_i N(x_i).$$

⁴⁵Именно средние значения имеют смысл объективных результатов экспериментальных измерений физических величин.

Переходя к пределу $N \rightarrow \infty$ и вспоминая определение (6.5), получаем

$$\bar{x} \equiv \langle x \rangle = \sum_{\text{все } x_i} x_i P(x_i). \quad (6.7)$$

В теории вероятностей среднее значение, вычисленное по этой формуле, часто называется **математическим ожиданием** для случайной величины. В физике, однако, этот термин не прижился.

С помощью распределения вероятностей можно также вычислить среднее значение любой функции случайной величины $\varphi(x_i)$ (проверьте сами!):

$$\langle \varphi \rangle = \sum_{x_i} \varphi(x_i) P(x_i). \quad (6.8)$$

Например,

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{x_i} x_i^2 P(x_i).$$

Приведем еще один пример использования распределения вероятностей. Вычислим вероятность $P(a < x < b)$ того, что при измерении случайной величины x получится значение, лежащее в интервале от a до b . Это событие можно разложить на попарно несовместные события $A_i(x = x_i; a < x_i < b)$. Поэтому, согласно теореме о сложении вероятностей,

$$P(a < x < b) = \sum_{a < x_i < b} P(x_i). \quad (6.9)$$

Обычно при изучении физических систем приходится иметь дело с несколькими случайными величинами. Для простоты предположим, что таких величин всего две; обозначим их x и y . Аналогом распределения вероятностей для одной случайной величины в данном случае является **совместное распределение вероятностей** $P(x_i, y_j)$. Величина $P(x_i, y_j)$ есть вероятность того, что при измерении для x будет получено значение x_i , а для y — значение y_j . Ясно, что совместное распределение вероятностей удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{\text{все } x_i, y_j} P(x_i, y_j) = 1. \quad (6.10)$$

Обобщение правила вычисления средних значений (6.11) на случай двух случайных величин очевидно. Если $\Phi(x_i, y_j)$ — произвольная функция этих величин, то

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{x_i, y_j} \Phi(x_i, y_j) P(x_i, y_j). \quad (6.11)$$

Статистически независимыми случайными величинами естественно называть такие величины, для которых

$$P(x_i, y_j) = P(x_i) P(y_j). \quad (6.12)$$

Действительно, для независимых величин события, состоящие в том, что $x = x_i$ и $y = y_j$, должны быть независимыми событиями.

Докажем, что в данном случае

$$\boxed{\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle} \quad (\text{для независимых случайных величин}). \quad (6.13)$$

Для этого преобразуем среднее значение $\langle xy \rangle$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle xy \rangle &\equiv \sum_{x_i, y_j} x_i y_j P(x_i, y_j) = \sum_{x_i, y_j} x_i y_j P(x_i) P(y_j) = \\ &= \left(\sum_{x_i} x_i P(x_i) \right) \left(\sum_{y_j} y_j P(y_j) \right) = \langle x \rangle \langle y \rangle, \end{aligned}$$

где мы использовали соотношение (6.12) для независимых случайных величин.

Покажем теперь, что, зная совместное распределение вероятностей $P(x_i, y_j)$, можно найти распределения вероятностей $P(x_i)$ и $P(y_j)$ (при этом величины x и y не обязаны быть независимыми). Для этого заметим, что событие $A(x = x_i)$, вероятность которого равна $P(x_i)$, можно разложить на попарно несовместные события $A_j(x = x_i, y = y_j)$, где y_j — любое возможное значение y . Тогда, согласно теореме о сложении вероятностей, имеем

$$\boxed{P(x_i) = \sum_{\text{все } y_j} P(x_i, y_j)}. \quad (6.14)$$

Аналогичным образом находится распределение вероятностей для y .

До сих пор все было просто, так как приведенные выше понятия для дискретных случайных величин — очевидные обобщения понятий элементарной теории вероятностей. Как уже отмечалось, многие физические величины являются **непрерывными случайными величинами**, т.е. они имеют *непрерывный набор возможных значений* (например, координаты или скорость молекулы). Предположим, что x — непрерывная случайная величина, которая может принимать *любое* значение от некоторого минимального значения x_{\min} до максимального x_{\max} . Разберемся, почему наши предыдущие построения теперь не справедливы. Прежде всего заметим, что само понятие “вероятность $P(x)$ того, что при измерении непрерывной случайной величины получится значение x ” теперь не имеет смысла. Точнее, эта вероятность для любого $x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$ *равна нулю!* Дело в том, что число измерений N (даже если оно очень велико) всегда пренебрежимо мало по сравнению с количеством возможных значений x в интервале от x_{\min} до x_{\max} . Даже если допустить, что проведено бесконечно много измерений N , подавляющее число значений x вообще не появится⁴⁶! Следовательно, вероятность появления *точного* значения x непрерывной случайной величины [т.е. частота его появления, вычисленная по формуле (6.5)] равна нулю.

⁴⁶ Действительно, любая серия измерений дает *дискретный* набор значений случайной величины, в то время как возможные значения x — *непрерывны*. В математике доказывается, что даже бесконечный набор дискретных точек не может “покрыть” непрерывное множество.

Как же разумно ввести распределение вероятностей для значений непрерывной случайной величины? Поскольку мы уже знаем, как поступать с дискретными величинами, превратим нашу случайную величину x в дискретную.

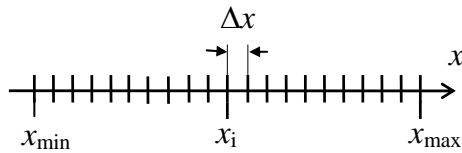


Рис. 6.1

Для этого разобьем интервал (x_{\min}, x_{\max}) на большое число \mathcal{N} интервалов $\Delta x = (x_{\max} - x_{\min})/\mathcal{N}$ и занумеруем их индексом i (см. Рис. 6.1). Чтобы вернуться к непрерывной случайной величине, нужно будет потом выполнить предел $\mathcal{N} \rightarrow \infty$.

Так как число интервалов \mathcal{N} конечно, можно определить вероятность того, что при измерении значение x попадет в i -й интервал:

$$\delta P_i = P(x_i < x < x_i + \Delta x). \quad (6.15)$$

Совокупность величин δP_i можно рассматривать как распределение вероятностей для интервалов i . Это распределение удобно изображать графически в виде **гистограммы** (см. Рис. 6.2). Площадь каждой полоски на гистограмме равна вероятности δP_i . Поэтому высота полоски определяется как $f(x_i) = \delta P_i/\Delta x$. Таким образом, $f(x_i)$ есть вероятность попадания x в единичный интервал.

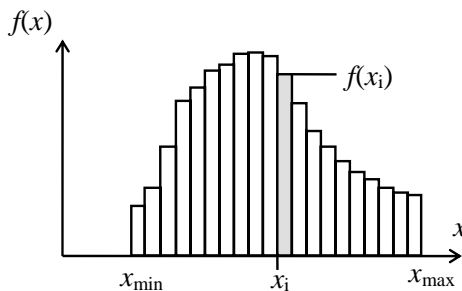


Рис. 6.2

Заметим, что вместо распределения вероятностей δP_i для описания свойств случайной величины x можно использовать набор значений $f(x_i)$. Поскольку попадание значения x в разные интервалы Δx — попарно несовместные события, то мы имеем условие нормировки

$$\sum_i \delta P_i = \sum_i f(x_i) \Delta x = 1. \quad (6.16)$$

Дальше все просто. При стремлении интервалов Δx к нулю гистограмма превращается в непрерывную функцию $f(x)$, показанную на Рис. 6.3.

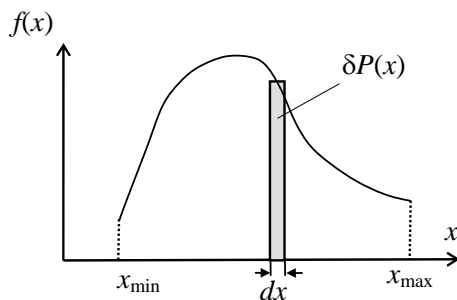


Рис. 6.3

Эта функция называется **функцией распределения непрерывной случайной величины**. На первый взгляд может показаться, что $f(x)$ представляет собой вероятность получить значение x при измерении случайной величины. Однако, как мы уже выяснили, такая вероятность для непрерывной случайной величины равна нулю.

Для правильной интерпретации функции распределения заметим, что реальный смысл имеет лишь вероятность $\delta P(x)$ того, что значения случайной величины попадают в малый *интервал* dx около x (на практике выбор dx определяется погрешностью измерений, но с математической точки зрения можно считать dx бесконечно

малым интервалом). Так как $f(x)$ получается из гистограммы как предел высоты полоски, то можно записать

$$\boxed{\delta P(x) = f(x) dx.} \quad (6.17)$$

Это равенство показывает, что $f(x)$ есть *вероятность, отнесенная к единичному интервалу значений непрерывной случайной величины*. По этой причине функцию распределения называют также **плотностью вероятности**⁴⁷.

Таким образом, основной характеристикой непрерывной случайной величины x служит ее функция распределения $f(x)$, которая заменяет собой распределение вероятностей $P(x_i)$ для дискретной случайной величины. Подчеркнем, что при использовании функции распределения всегда нужно помнить, что сама по себе $f(x)$ не является вероятностью какого-то события. Связь $f(x)$ с вероятностью дается формулой (6.17). Иногда, для краткости, употребляют нестрогий термин “вероятности значений непрерывной случайной величины”. Ясно, что в таких случаях имеется в виду функция распределения этих значений.

Если функция распределения известна, то, используя формулу (6.17), можно легко обобщить все важные соотношения, полученные для дискретных случайных величин, на непрерывный случай. Прежде всего заметим, что функция распределения удовлетворяет условию нормировки

$$\boxed{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x) dx = 1,} \quad (6.18)$$

которое следует из соотношения (6.16) в пределе бесконечного числа интервалов на гистограмме. Заметим также, что $x_{\text{н.в.}}$, при котором функция распределения максимальна, можно назвать **наиболее вероятным значением** случайной величины (см. Рис. 6.3), так как вероятность $\delta P(x_{\text{н.в.}}) = f(x_{\text{н.в.}}) dx$ — самая большая (при фиксированном dx).

Для вычисления среднего значения непрерывной случайной величины имеем очевидное правило

$$\boxed{\langle x \rangle = \int x \delta P(x) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x f(x) dx.} \quad (6.19)$$

Более того, можно усреднять **функции случайной величины** $\varphi(x)$. Так как при попадании x в бесконечно малый интервал $(x, x + dx)$ случайная величина φ принимает значение $\varphi(x)$, то

$$\boxed{\langle \varphi(x) \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \varphi(x) f(x) dx.} \quad (6.20)$$

⁴⁷Случайная величина x может быть размерной (скажем, скорость молекулы v). В этом случае речь идет о *размерном* единичном интервале. Например, для скорости $\Delta v = 1$ м/с. Поэтому в общем случае $f(x)$ имеет размерность x^{-1} .

Рассмотрим, наконец, ситуацию, когда нас интересуют несколько непрерывных случайных величин. Для простоты мы опять ограничимся двумя величинами x и y , оставляя обобщение читателю. **Совместная функция распределения** двух непрерывных случайных величин $F(x, y)$ определяется соотношением

$$\boxed{\delta P(x, y) = F(x, y) dx dy,} \quad (6.21)$$

где $\delta P(x, y)$ есть вероятность того, что при измерении значение первой величины попадет в интервал $(x, x + dx)$, а значение второй — в интервал $(y, y + dy)$. Если величины x и y — статистически независимы, ясно, то

$$\boxed{F(x, y) = f_1(x) f_2(y)} \quad (\text{для независимых случайных величин}). \quad (6.22)$$

Отметим, что функции распределения f_1 и f_2 имеют, вообще говоря, разный вид. Для полноты приведем соотношения между совместной функцией распределения и функциями распределения для отдельных случайных величин (не обязательно независимых):

$$f_1(x) = \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} F(x, y) dy, \quad f_2(y) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} F(x, y) dx. \quad (6.23)$$

Эти соотношения аналогичны формуле (6.14) и являются, очевидно, следствием теоремы о сложении вероятностей.

6.2. Функции распределения для молекул

Жизнь молекул в веществе полна случайных событий, а их движение и взаимодействие можно характеризовать множеством случайных величин. Наиболее интересными являются координаты и скорости молекул. Эти величины принимают непрерывные значения, поэтому мы должны использовать язык функций распределения. В зависимости от того, какого рода информация о молекулах нас интересует, можно ввести много различных функций распределения. Остановимся только на некоторых, наиболее важных.

Предположим, что мы хотим найти функцию распределения для модуля скорости молекулы v , которая несомненно является случайной величиной, так как меняется при каждом столкновении. Минимальное возможное значение скорости молекулы равно нулю. Что касается максимально возможного значения, то, строго говоря, скорость молекулы не должна превышать скорости света c . Так как при разумных значениях температуры вероятность встретить молекулу с $v \approx c$ ничтожно мала, для простоты мы можем позволить скорости меняться от нуля до бесконечности. Функция распределения для модуля скорости $F(v)$ вводится так же, как мы это делали в предыдущем параграфе для произвольной непрерывной случайной величины. Определением для $F(v)$ служит соотношение

$$\boxed{\delta P(v) = F(v) dv,} \quad (6.24)$$

где $\delta P(v)$ — вероятность того, что скорость молекулы попадает в интервал от v до $v + dv$. Предположим, что мы нашли функцию распределения $F(v)$. Как ее использовать для описания свойств газа? Представим, что удалось одновременно измерить скорости всех N молекул. Так как в макроскопической системе N очень велико (порядка числа Авогадро, т.е. $N \approx 10^{23}$), то этот гипотетический эксперимент можно рассматривать как N испытаний (причем $N \gg 1$) и определить вероятность как отношение

$$\delta P(v) = \frac{\delta N(v)}{N}, \quad (6.25)$$

где $\delta N(v)$ — число молекул, скорости которых лежат в интервале $(v, v + dv)$. Сравнивая равенства (6.1) и (6.2), находим, что

$$\delta N(v) = N F(v) dv. \quad (6.26)$$

Таким образом, можно сказать, что функция $F(v)$ описывает *распределение молекул по значениям модуля скорости*. Наш результат (6.26) — частный случай так называемого **закона больших чисел**, согласно которому вероятность $P(A)$ равна доле большого числа однотипных объектов, находящихся в одинаковых условиях и обладающих некоторым свойством A . Закон больших чисел является основой **статистики** — практического применения теории вероятностей к исследованию больших коллективов самой различной природы.

Остановимся на общих свойствах функции распределения $F(v)$. Во-первых, по определению, она удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1. \quad (6.27)$$

Во-вторых, среднее значение любой функции скорости $\varphi(v)$ вычисляется по правилу

$$\langle \varphi(v) \rangle = \int_0^{\infty} \varphi(v) F(v) dv. \quad (6.28)$$

В частности, средняя кинетическая энергия молекулы $\langle \varepsilon \rangle$ выражается через функцию распределения молекул по скоростям в виде

$$\langle \varepsilon \rangle \equiv \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv. \quad (6.29)$$

Нетрудно сконструировать и другие функции распределения, относящиеся к скорости молекул. Например, если нас интересует не только то, с каким модулем скорости движутся молекулы, но и как они распределены по направлениям движения,

естественно ввести функцию распределения $F(v_x, v_y, v_z)$, зависящую от проекций скорости. Смысл этой функции заключается в соотношении

$$\boxed{\frac{\delta N(v_x, v_y, v_z)}{N} = F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z,} \quad (6.30)$$

где $\delta N(v_x, v_y, v_z)$ — число молекул, проекции скорости которых на оси координат заключены в интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ и $(v_z, v_z + dv_z)$. Так как каждая из проекций скорости молекулы может иметь любое из значений от $-\infty$ до $+\infty$, то условие нормировки для $F(v_x, v_y, v_z)$ запишется в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z F(v_x, v_y, v_z) = 1. \quad (6.31)$$

Мы рекомендуем читателю самому дать определение и записать условие нормировки для функций распределения молекул по отдельным проекциям скорости — $f_1(v_x)$, $f_2(v_y)$, $f_3(v_z)$. Рекомендуем также убедиться, что каждая из этих функций распределения может быть получена из функции $F(v_x, v_y, v_z)$. Например,

$$f_1(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z F(v_x, v_y, v_z). \quad (6.32)$$

Надеемся, что принцип построения функций распределения для молекул читателю ясен.

6.3. Распределение молекул равновесного газа по скоростям

Функция распределения $F(v_x, v_y, v_z)$ молекул равновесного газа по проекциям скорости и функция распределения $F(v)$ молекул по модулю скорости были получены английским физиком Джеймсом Максвеллом в 1859 году. Замечательно то, что Максвелл решил эту задачу чисто теоретическим путем, используя теоремы теории вероятностей и некоторые "разумные соображения" о характере движения молекул в равновесном газе. Мы воспроизведем в упрощенном виде аргументы Максвелла.

Если газ находится в равновесии, то естественно считать, что проекции скорости молекулы v_x , v_y и v_z являются независимыми случайными величинами⁴⁸. Тогда мы можем записать для функций распределения равенство

$$F(v_x, v_y, v_z) = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z). \quad (6.33)$$

Заметим теперь, что в равновесном газе *вид* функций распределения для всех координатных осей должен быть одинаков, так как все направления движения молекул в равновесии эквивалентны. Поэтому мы можем писать просто $f(v_x)$ и т.д., опуская

⁴⁸Фактически наше предположение соответствует тому, что равновесное состояние — наиболее хаотичное из всех возможных макроскопических состояний.

индекс проекции скорости. Далее, исходя опять-таки из того, что газ находится в равновесии, можно утверждать, что $f(v_x) = f(-v_x)$, т.е. положительное и отрицательное значения проекции скорости равновероятны. Другими словами, каждая их функций распределения молекул по проекциям скорости — четная функция. Это свойство выполняется, если

$$f(v_x) = C\varphi(v_x^2), \quad f(v_y) = C\varphi(v_y^2), \quad f(v_z) = C\varphi(v_z^2), \quad (6.34)$$

где $\varphi(w)$ — новая, пока неизвестная функция. Мы выделили из нее постоянный и пока неизвестный множитель C . Обратимся к функции распределения в левой части равенства (6.33). Ясно, что она — четная функция каждого их аргументов, т.е. фактически зависит от v_x^2 , v_y^2 и v_z^2 . Все аргументы должны входить в функцию распределения $F(v_x, v_y, v_z)$ симметричным образом, поскольку в тепловом равновесии все направления эквивалентны. Это означает, что F может зависеть только от квадрата скорости $|\vec{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, но не от ее направления. Таким образом, равенство (6.33) можно записать в виде

$$C'\varphi'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = C^3 \varphi(v_x^2) \varphi(v_y^2) \varphi(v_z^2), \quad (6.35)$$

где мы использовали такое представление для функции F :

$$F(v_x, v_y, v_z) = C' \varphi'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (6.36)$$

C' — еще одна постоянная. Между неизвестными функциями, входящими в соотношение (6.35), имеется простая связь. Полагая, например, $v_y = v_z = 0$, мы видим, что $\varphi'(v_x^2)$ пропорциональна $\varphi(v_x^2)$, так как $\varphi(0)$ — некоторая постоянная величина. Можно распорядиться коэффициентами C' и C так, чтобы функции φ и φ' были не просто пропорциональны, а *совпадали*. Взглянув еще раз на равенство (6.35), нетрудно сообразить, что для этого требуется, чтобы $C' = C^3$ и $\varphi(0) = 1$. Тогда вместо (6.36) получаем

$$F(v_x, v_y, v_z) = C^3 \varphi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (6.37)$$

Таким образом, для функции φ мы имеем уравнение

$$\varphi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \varphi(v_x^2) \varphi(v_y^2) \varphi(v_z^2). \quad (6.38)$$

Решив его, из формул (6.34) и (6.37) можно найти все интересующие нас функции распределения.

В математике разработаны специальные методы решения уравнений, подобных (6.38), но в данном случае вид решения нетрудно угадать. Действительно, мы ищем функцию, которая обладает тем свойством, что ее значение от суммы аргументов равно произведению таких же функций от каждого из аргументов. Кроме того, $\varphi(0) = 1$. Этими свойствами обладает только показательная функция вида

$$\varphi(x) = e^{-\alpha x}, \quad (6.39)$$

где α — произвольная постоянная⁴⁹. Итак, мы получаем простые выражения для равновесных функций распределения молекул по скоростям:

$$f(v_x) = C e^{-\alpha v_x^2}, \quad f(v_y) = C e^{-\alpha v_y^2}, \quad f(v_z) = C e^{-\alpha v_z^2}, \quad (6.40)$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = C^3 e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}. \quad (6.41)$$

Остается определить постоянные C и α . Пока можно лишь утверждать, что обе они положительны. Условие $C > 0$ следует из определения функций (6.40) и (6.41) как плотностей вероятности. Что касается постоянной α , то она должна быть положительной, чтобы функции распределения не приводили к абсурду — неограниченному росту плотности вероятности при возрастании скорости молекулы.

Покажем, что постоянную C можно выразить через α . Для этого вспомним, что каждая из функций распределения должна удовлетворять условию нормировки. Например, это условие для функции $f(v_x)$ имеет вид

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = 1. \quad (6.42)$$

Введем новую переменную интегрирования $y = \sqrt{\alpha} v_x$. Ясно, что пределы интегрирования по y и пределы интегрирования по v_x совпадают. Если теперь выразить дифференциал dv_x через дифференциал новой переменной с помощью очевидного соотношения $dv_x = dy/\sqrt{\alpha}$, то условие нормировки (6.42) запишется так:

$$\frac{C}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = 1. \quad (6.43)$$

Интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi} \quad (6.44)$$

хорошо известен в математике и называется интегралом Пуассона. Подставляя его значение в (6.43), находим, что

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}. \quad (6.45)$$

Итак, остается определить лишь постоянную α . Поступим следующим образом. Из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул (см. § 2.2.) известно, что средняя кинетическая энергия молекулы, связанная с движением вдоль оси x , равна

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT. \quad (6.46)$$

⁴⁹Вообще говоря, $\varphi(x)$ не обязана быть экспонентой; подходит любая функция вида $a^{-\alpha'x}$ с произвольными a и α' . Заметим, однако, что любую показательную функцию легко превратить в экспоненту — нужно просто переопределить постоянную α' (докажите это сами).

Отсюда средний квадрат проекции скорости выражается через температуру и массу молекулы газа. С другой стороны, среднее значение $\langle v_x^2 \rangle$ можно вычислить, используя правило теории вероятностей

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x. \quad (6.47)$$

Поскольку результаты для $\langle v_x^2 \rangle$ должны совпадать, то, вычислив интеграл, мы найдем α . Интеграл в правой части соотношения (6.47) можно преобразовать следующим образом⁵⁰:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x &= -\frac{d}{d\alpha} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \right) = \\ &= -\frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy \right) = -\frac{d}{d\alpha} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}}. \end{aligned}$$

Подставляя результат в (6.47), получаем

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha}.$$

Сравнение с (6.46) позволяет определить α , а затем с помощью формулы (6.45) — и нормировочную постоянную C :

$$\alpha = \frac{m}{2kT}, \quad C = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}. \quad (6.48)$$

Теперь функции распределения молекул по скоростям (6.40) и (6.41) можно записать в окончательном виде:

$$\boxed{f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT},} \quad (6.49)$$

$$\boxed{F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}, \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.} \quad (6.50)$$

Для краткости мы привели выражение только для одной из функций (6.40).

Функция распределения (6.50) называется **распределением Максвелла**. Если читатель вспомнит ход рассуждений, которые привели нас к этому распределению,

⁵⁰Советуем читателю внимательно рассмотреть и запомнить приведенные ниже преобразования, так как они являются частным случаем полезного приема для вычисления многих интегралов с экспонентой и другими функциями — так называемого “метода дифференцирования интеграла по параметру”.

то он заметит, что нигде не использовался тот факт, что равновесная система представляет собой именно газ. Все аргументы в равной степени могут быть применены к жидкостям и твердым телам! Таким образом, распределение Максвелла справедливо для любой равновесной системы⁵¹.

6.4. Распределение молекул по модулю скорости

Во многих случаях направления скоростей молекул не представляют интереса и можно перейти от функции распределения (6.50) к менее подробному описанию теплового движения молекул с помощью *функции распределения молекул по модулю скорости* $F(v)$, которая была введена в § 6.2.

Связь между функциями распределения $F(v_x, v_y, v_z)$ и $F(v)$ легко найти, если вспомнить их статистический смысл. Из соотношения (6.30) видно, что величину $NF(v_x, v_y, v_z)$ можно рассматривать как *объемную плотность* точек, изображающих молекулы газа в пространстве скоростей (см. Рис. 6.4), где на осях координат отложены проекции скорости.

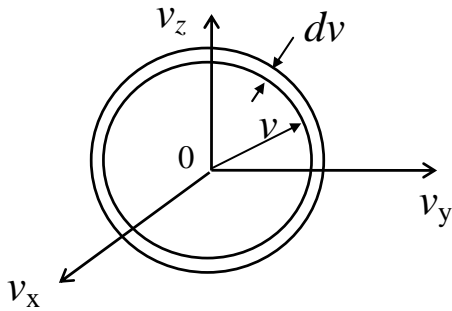


Рис. 6.4

Поэтому число молекул с модулем скорости, заключенным между v и $v + dv$, можно записать в виде $NF(v_x, v_y, v_z) d\Omega$, где $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ и $d\Omega = 4\pi v^2 dv$ — объем бесконечно тонкого шарового слоя с радиусом v и толщиной dv . С другой стороны, по смыслу функции распределения $F(v)$, это же число молекул равно $NF(v) dv$. Так как $NF(v_x, v_y, v_z) d\Omega = NF(v) dv$, то мы сразу получаем

$$F(v) = 4\pi v^2 F(v_x, v_y, v_z), \quad v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2.$$

Подстановка выражения (6.50) для $F(v_x, v_y, v_z)$ дает

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (6.51)$$

График функции $F(v)$ приведен на Рис. 6.5. Напомним, что она удовлетворяет условию нормировки (6.27).

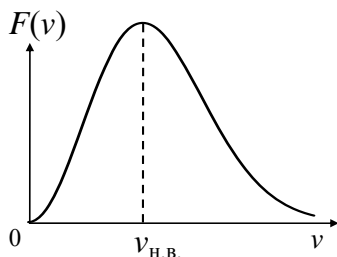


Рис. 6.5

Скорость $v_{\text{н.в.}}$, при которой $F(v)$ максимальна, называется **наиболее вероятной скоростью молекулы**. Для нахождения $v_{\text{н.в.}}$ воспользуемся известным математическим правилом нахождения максимума функции. Дифференцируя выражение (6.51) по v и приравнявая результат к нулю, легко проверить, что

$$v_{\text{н.в.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (6.52)$$

⁵¹С оговоркой, что движение молекул описывается классической механикой.

Используя правило (6.28), можно теперь вычислить в явном виде среднее значение любой функции скорости v . В частности, **средняя** или **средняя арифметическая скорость** молекулы равновесного газа определяется формулой

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv. \quad (6.53)$$

Подставляя сюда выражение (6.51) для $F(v)$ и интегрируя, получаем

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (6.54)$$

Приведем еще одну характеристику теплового движения молекул — **среднюю квадратичную скорость**

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (6.55)$$

Она определяет среднюю кинетическую энергию молекулы (см. § 2.2):

$$\frac{mv_{\text{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (6.56)$$

Все три скорости, $v_{\text{н.в.}}$, $\langle v \rangle$ и $v_{\text{кв}}$, отличаются друг от друга численными множителями порядка единицы. Для оценочных расчетов любая из этих скоростей может быть использована в качестве характерной скорости теплового движения молекул.

6.5. Распределение молекул по координатам в потенциальном поле

В этом параграфе мы обсудим еще один интересный пример функции распределения, описывающей равновесные свойства идеального газа.

Предположим, что равновесный газ находится во внешнем потенциальном поле (например, в поле силы тяжести). Ясно, что в этом случае концентрация молекул не будет всюду одинакова, так как на молекулы действуют внешняя сила и состояние с постоянной концентрацией неустойчиво. Найдем равновесную концентрацию молекул $n(x, y, z) \equiv n(\vec{r})$, если задана потенциальная энергия молекулы $U(\vec{r})$ во внешнем поле.

Заметим, что величина $n(x, y, z)/N$ имеет смысл **функции распределения молекул по координатам**, так как

$$\delta N(x, y, z) = n(x, y, z) dx dy dz,$$

где $\delta N(x, y, z)$ — число молекул, координаты которых заключены в интервалах $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$.

Рассмотрим объем газа, заключенный между двумя бесконечно близкими эквипотенциальными поверхностями (см. Рис. 6.6). Если расстояние (вдоль нормали) между эквипотенциальными поверхностями равно dl , а разность потенциальных энергий молекулы на этих поверхностях равна dU , то величина силы, действующей каждую молекулу в выделенном объеме, связана с dU очевидным соотношением

$$dU = F dl. \quad (6.57)$$

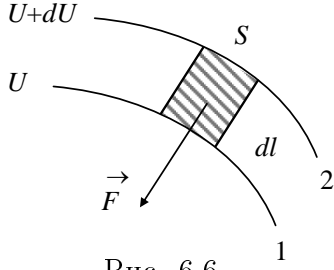


Рис. 6.6

Для того, чтобы выделенный объем газа находился в механическом равновесии, необходимо, чтобы суммарная внешняя сила, действующая на все молекулы в этом объеме, была уравновешена силами давления со стороны соседних объемов. Таким образом, давления газа p_1 и p_2 на эквипотенциальных поверхностях 1 и 2 (см. Рис. 6.6) должны быть различными.

Очевидно, что знак изменения давления $dp = p_2 - p_1$ при переходе с эквипотенциальной поверхности 1 на поверхность 2 противоположен знаку dU . Если средняя концентрация молекул в выделенном объеме равна n , а площадь основания равна S , то суммарная внешняя сила, действующая на молекулы, запишется в виде $FnS dl = nS dU$, где мы использовали соотношение (6.57). С другой стороны, избыточная сила давления, действующая на выделенный объем, равна $dp S$. Таким образом, учитывая, что знаки dp и dU противоположны, мы можем записать условие механического равновесия малого объема газа в виде

$$dp = -n dU. \quad (6.58)$$

Это дифференциальное соотношение можно проинтегрировать, если исключить давление с помощью уравнения состояния идеального газа

$$p = nkT, \quad (6.59)$$

где T — температура газа. Заметим, что в равновесном газе из-за теплового контакта между отдельными объемами температура всюду одинакова, несмотря на присутствие внешнего поля. Подставляя выражение (6.59) в (6.58) и разделяя переменные n и U , приходим к уравнению

$$\frac{dn}{n} = -d\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (6.60)$$

Отсюда следует, что в любой точке с координатами x, y, z

$$\ln n(x, y, z) = -\frac{U(x, y, z)}{kT} + \ln C,$$

где C — некоторая постоянная. Переходя от $\ln n$ к концентрации молекул, находим

$$n(x, y, z) = C e^{-U(x,y,z)/kT}. \quad (6.61)$$

Эта формула называется **распределением Больцмана**.

Для определения постоянной C , входящей в распределение Больцмана, требуется одно дополнительное условие. Например, если известна концентрация молекул n_0 в точке, где $U = 0$, то, очевидно, $C = n_0$ и распределение Больцмана запишется в виде

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-U(x,y,z)/kT}. \quad (6.62)$$

Другой часто используемый способ определения C основан на условии нормировки для распределения Больцмана. Заметим, что величина $n(x, y, z) dV$ равна числу молекул в бесконечно малом объеме dV около точки с координатами x, y, z . Поэтому интеграл от $n(x, y, z)$ по всему объему газа V должен быть равен полному числу молекул N . Используя выражение (6.61) для равновесной концентрации молекул, находим, что

$$C = \frac{N}{\int_V e^{-U/kT} dV}. \quad (6.63)$$

Во многих практических задачах интерес представляет *отношение* концентраций молекул n_1 и n_2 в некоторых точках 1 и 2. Из формулы (6.61) следует, что это отношение равно

$$\boxed{\frac{n_1}{n_2} = e^{-(U_1 - U_2)/kT}}, \quad (6.64)$$

где U_1 и U_2 — значения потенциальной энергии молекулы в точках 1 и 2. Мы видим, что отношение равновесных концентраций молекул в двух точках не зависит от значения постоянной C и, кроме того, не зависит от выбора точки, где потенциальная энергия принимается равной нулю.

Как уже отмечалось, распределение Больцмана применимо для любого внешнего потенциального силового поля, действующего на молекулы газа. Предположим, что равновесный газ находится в однородном поле тяжести. Направим ось z системы координат противоположно направлению силы тяжести $\vec{F} = m\vec{g}$, где \vec{g} — ускорение свободного падения. Тогда потенциальная энергия молекулы зависит только от z и может быть записана в виде $U(z) = mgz$; как обычно, мы считаем, что $U = 0$ при $z = 0$. Прежде чем подставлять выражение для потенциальной энергии в распределение Больцмана, перейдем от концентрации $n(z)$ к давлению $p(z)$, которое может быть непосредственно измерено. Для этого нужно просто умножить обе части соотношения (6.62) на kT и затем воспользоваться уравнением состояния (6.59). Кроме того, в показателе экспоненты в (6.62) запишем

$$\frac{U(z)}{kT} = \frac{mgz}{kT} = \frac{\mu gz}{RT}, \quad (6.65)$$

где $\mu = N_A m$ — молярная масса газа и $R = kN_A$ — газовая постоянная. С учетом сказанного выше, распределение Больцмана (6.62) в однородном поле тяжести преобразуется в так называемую **барометрическую формулу**

$$p(z) = p(z = 0) e^{-\mu gz/RT}, \quad (6.66)$$

которая описывает изменение давления с высотой в *изотермической атмосфере*⁵².

Распределение Больцмана (6.61) имеет многочисленные приложения. В частности, оно применяется в физике полупроводников, где газы свободных электронов и дырок находятся в эффективном электрическом поле, которое создается внешними источниками и самими зарядами в полупроводнике. Закон Больцмана позволяет описать распределение носителей заряда, которое играет исключительно важную роль в работе полупроводниковых устройств — диодов, транзисторов и т.д.

Упражнения

6.1. Вывести выражение (6.52) для наиболее вероятной скорости молекулы.

6.2. Вычислить среднюю скорость молекулы $\langle v \rangle$, используя выражение (6.51) для функции распределения молекул по модулю скорости. Проверить, что результат совпадает с (6.54).

6.3. Найти среднее значение обратной величины скорости молекулы $\langle 1/v \rangle$ в равновесном газе. *Ответ:*

$$\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \sqrt{\frac{2m}{kT}} = \frac{4}{\pi \langle v \rangle}. \quad (6.67)$$

6.4. Используя функцию распределения (6.51), записать выражение для числа $\delta N(\varepsilon)$ молекул газа, кинетические энергии которых заключены между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. *Указание:* учесть, что случайные величины ε и v связаны соотношением $\varepsilon = mv^2/2$.

Ответ:

$$\delta N(\varepsilon) = 2\pi N (\pi kT)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon. \quad (6.68)$$

7. Кинетика идеального газа

До сих пор мы, в основном, изучали равновесные свойства макроскопических систем и квазистатические (равновесные) процессы. О неравновесных процессах были высказаны лишь самые общие утверждения. Наиболее важное из них — закон возрастания энтропии системы при установлении теплового равновесия. В практических задачах, однако, требуется более детальное описание неравновесных процессов. В частности, большой интерес представляет реакция системы на внешние воздействия, которые выводят ее из равновесия. Типичный пример такого рода — реакция системы на внешние поля (электрическое, магнитное и т.д.). Другой важный вопрос — насколько быстро возвращается система в тепловое равновесие, если в начальный момент она находится в неравновесном состоянии ?

Неравновесные макроскопические системы изучают специальные науки — **термодинамика неравновесных процессов** и **неравновесная статистическая механика**. Сами названия говорят о двух различных методах, которые аналогичны термодинамическому и статистическому методам изучения равновесных систем.

⁵²Для земной атмосферы предположение о постоянстве температуры является лишь грубым приближением, так как земная атмосфера не находится в тепловом равновесии и температура уменьшается с высотой.

Применительно к процессам в газах, неравновесная статистическая механика часто называется **кинетической теорией** или просто **кинетикой**. В этой главе мы обсудим основные положения кинетической теории, предполагая, что движение молекул описывается механикой Ньютона.

7.1. Среднее время и средняя длина пробега молекул

Молекулы газа движутся свободно в промежутках между столкновениями, приводящими к резкому изменению их скоростей. Эта простая микроскопическая картина позволяет дать качественное и даже неплохое количественное описание неравновесных процессов в газах.

Характер движения одной молекулы в газе является весьма запутанным. Траектория представляет собой ломаную линию с большим количеством звеньев (см. Рис. 7.1).

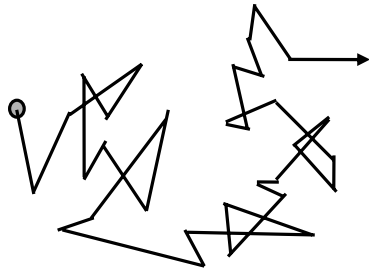


Рис. 7.1

Промежутки времени между последовательными столкновениями выделенной молекулы с другими молекулами газа весьма различны, как и расстояния между столкновениями. Поэтому естественно ввести некоторые *усредненные* величины, которые будут служить характеристиками столкновений.

Назовем **средним временем свободного пробега** промежутков времени τ между последовательными столкновениями одной молекулы, усредненный по большому числу столкновений. Таким образом,

$$\tau = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \tau_i, \quad (7.1)$$

где $\mathcal{N} \gg 1$ — число столкновений молекулы за некоторое достаточно большое время наблюдения, а τ_i — случайные промежутки времени между последовательными столкновениями. Иногда удобно трактовать формулу (7.1) несколько иначе. Вместо большого числа измерений \mathcal{N} над одной молекулой, мы можем представить себе *однократное* измерение промежутка времени между последовательными столкновениями для N молекул газа. В этом случае τ_i — результат измерения для i -й молекулы. Таким образом, мы можем определить τ как среднее по молекулам, а не как среднее по столкновениям одной молекулы. Можно доказать, что эти два определения τ совпадают, если молекул достаточно много. В теории газов мы имеем дело именно с такой ситуацией, поэтому в дальнейшем, в зависимости от удобства, будут использоваться оба определения статистических средних, относящихся к одной молекуле.

Величина, обратная среднему времени свободного пробега,

$$z = \frac{1}{\tau}, \quad (7.2)$$

есть, очевидно, *среднее число столкновений молекулы с другими молекулами газа за единицу времени*. Наконец, введем **среднюю длину свободного пробега**

$$\lambda = \langle v \rangle \tau, \quad (7.3)$$

т.е. среднее расстояние, которое пролетает молекула от одного столкновения до следующего⁵³.

Оценим характерные значения τ , z и λ для газов. Как видно из соотношений (7.2) и (7.3), достаточно определить лишь одну из этих величин, поскольку для средней скорости мы имеем выражение (6.54). Начнем со средней длины свободного пробега. Так как молекулы взаимодействуют друг с другом лишь на расстояниях порядка размеров самих молекул, для оценки λ можно воспользоваться **моделью твердых шаров**. Минимальное расстояние d , на которое сближаются молекулы при столкновении, будем называть **эффективным диаметром молекулы** (см. Рис. 7.2а).

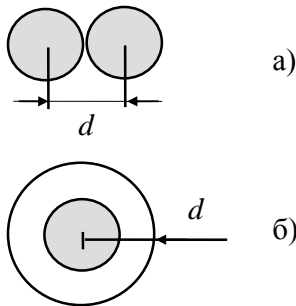


Рис. 7.2

Заметим, что каждая молекула представляет для других молекул "мишень", радиус которой равен d (см. Рис. 7.2б), а площадь сечения —

$$\sigma = \pi d^2. \quad (7.4)$$

Величина σ называется **эффективным сечением молекулы**.

Представим себе некоторую молекулу A , движущуюся в газе из таких же молекул. Между двумя последовательными столкновениями молекула A в среднем проходит расстояние λ . Отсюда следует, что в цилиндре, площадь которого равна σ , а высота равна λ , должен в среднем находиться одна молекула газа, с которой сталкивается молекула A . Таким образом, мы можем записать

$$n \lambda \sigma \approx 1,$$

где n — концентрация молекул, т.е. их среднее число в единице объема. Отсюда находим, что

$$\lambda \approx \frac{1}{\sigma n}. \quad (7.5)$$

Наши рассуждения не являются строгими, так как мы не учитывали, что молекулы в газе движутся с разными скоростями. Ясно, что быстрые молекулы пролетают между столкновениями большее расстояние, чем медленные молекулы. Вывод точного выражения для λ в модели твердых шаров был дан Максвеллом с учетом распределения молекул по скоростям. Математически этот вывод довольно сложен, а

⁵³Понятие средней длины свободного пробега было впервые введено Рудольфом Клаузиусом в 1858 году. Этот год можно считать началом развития кинетической теории.

результат очень прост:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{0,707}{\sigma n}. \quad (7.6)$$

Он отличается от выражения (7.5) только численным множителем порядка единицы. Во всех наших расчетах, которые проводятся с точностью до порядка величин, мы будем опускать множители вроде $\sqrt{2}$, тем более, что сама модель твердых шаров является приближенной⁵⁴.

Оценим среднюю длину свободного пробега молекулы в газе при нормальных условиях, т.е. при температуре $T = 0^\circ\text{C} \approx 273\text{ К}$ и при давлении $p = 1\text{ атм} \approx 10^5\text{ Па}$. Концентрация молекул при этих условиях равна $n = p/kT \approx 3 \cdot 10^{25}\text{ м}^{-3}$. Характерное значение диаметра молекулы — несколько ангстрем⁵⁵. Тогда, по порядку величины, эффективное сечение молекулы (7.4) равно $\sigma \approx 10^{-19}\text{ м}^2$. Используя эти оценки, из формулы (7.5) получаем

$$\lambda \approx 3 \cdot 10^{-7}\text{ м} = 3 \cdot 10^{-5}\text{ см}. \quad (7.7)$$

На макроскопической шкале средняя длина свободного пробега молекулы газа очень мала, но, в то же время, она велика по сравнению с размерами молекул. Так как $d \approx 10^{-10}\text{ м}$, то $\lambda/d \approx 10^3$.

Используя соотношения (7.2), (7.3) и (7.5), можно теперь оценить среднее время свободного пробега и среднее число столкновений молекулы в газе:

$$\tau \approx \frac{1}{\langle v \rangle n \sigma}, \quad (7.8)$$

$$z \approx \langle v \rangle n \sigma. \quad (7.9)$$

Рассмотрим, например, кислород при нормальных условиях. Запишем формулу (6.54) для средней скорости молекулы в виде

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad (7.10)$$

где мы учли, что $k/m = R/\mu$. Подставим сюда молярную массу кислорода (O_2) $\mu = 32 \cdot 10^{-3}\text{ кг/моль}$ и положим $T = 273\text{ К}$. Простые вычисления дают

$$\langle v \rangle \approx 500\text{ м/с}. \quad (7.11)$$

Вспоминая оценку (7.7) для средней длины свободного пробега, находим

$$\tau \approx 10^{-9}\text{ с}, \quad z \approx 10^9\text{ с}^{-1}. \quad (7.12)$$

⁵⁴Силы взаимодействия "включаются" постепенно при сближении молекул. Поэтому минимальное расстояние d , на которое сближаются молекулы, зависит от их кинетической энергии; чем больше кинетическая энергия, тем меньше d . Так как средняя кинетическая энергия молекул газа растет с температурой, то эффективный диаметр и, следовательно, эффективное сечение (7.4) уменьшаются с повышением температуры.

⁵⁵Напомним, что $1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ см} = 10^{-10}\text{ м}$.

Итак, молекула газа, который мы называем "разреженным", сталкивается с другими молекулами примерно миллиард раз за секунду. Столь большая частота столкновений позволяет объяснить парадокс, с которым встретились физики на раннем этапе развития кинетической теории. Поскольку характерные скорости теплового движения молекул составляют несколько сотен метров в секунду [см. оценку (7.11)], может показаться, что запах примесного вещества в воздухе должен распространяться практически мгновенно по всей комнате. Между тем, процесс распространения запаха в спокойном воздухе происходит довольно медленно. Ясно, что причина этого — столкновения молекул примеси с молекулами воздуха. В результате столкновений траектории молекул примеси представляют собой ломаные линии, показанные на Рис. 7.1. Хотя молекулы мечутся с большой скоростью в различных направлениях, упорядоченная диффузия примесного вещества происходит сравнительно медленно.

До сих пор мы рассматривали газ, состоящий из одинаковых молекул. Покажем теперь, как можно обобщить понятия средней длины и среднего времени свободного пробега на смеси газов. Предположим, что газ состоит из молекул l сортов. Молекулы сорта i сталкиваются с молекулами всех сортов $j = 1, 2, \dots, l$. Обозначим через z_i полное число столкновений молекулы сорта i за секунду, а через z_{ij} — число столкновений этой молекулы с молекулами только сорта j . Мы имеем очевидное соотношение

$$z_i = \sum_{j=1}^l z_{ij}, \quad (7.13)$$

которое послужит основой для всех дальнейших рассуждений. Каждое из слагаемых z_{ij} легко вычислить, используя тот же подход, что и для газа из одинаковых молекул. Фактически, мы можем сразу воспользоваться соотношением (7.9), которое, однако, нужно немного изменить для рассматриваемого случая. Напомним, что в (7.9) $\langle v \rangle$ — средняя скорость молекулы A , для которой мы вычисляем среднее число столкновений. Поэтому при вычислении z_{ij} нужно заменить $\langle v \rangle \rightarrow \langle v_i \rangle$. С другой стороны, n в формуле (7.9) — концентрация молекул, с которыми сталкивается молекула A . Ясно, что в данном случае нужно взять концентрацию n_j . Наконец, σ в формуле (7.9) — эффективное сечение молекулы A при ее столкновениях с другими молекулами. Если нас интересуют столкновения молекул сорта i с молекулами сорта j , то соответствующее эффективное сечение равно

$$\sigma_{ij} = \pi (r_i + r_j)^2, \quad (7.14)$$

где r_i и r_j — эффективные радиусы молекул сорта i и сорта j . Заметим, что $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Из приведенных выше соображений следует, что

$$z_{ij} = \langle v_i \rangle \sigma_{ij} n_j. \quad (7.15)$$

Таким образом, для полного числа столкновений молекулы сорта i в смеси газов получаем

$$z_i = \langle v_i \rangle \sum_{j=1}^l \sigma_{ij} n_j. \quad (7.16)$$

Среднее время свободного пробега τ_i молекулы сорта i находится как величина, обратная (7.16): $\tau_i = z_i^{-1}$. Средняя длина свободного пробега молекул этого сорта равна $\lambda_i = \langle v_i \rangle \tau_i = \langle v_i \rangle / z_i$ или

$$\lambda_i = \frac{1}{\sum_j \sigma_{ij} n_j}. \quad (7.17)$$

В качестве примера рассмотрим смесь двух различных газов. Формула (7.17) дает для средних длин свободного пробега молекул каждого сорта выражения

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sigma_{11} n_1 + \sigma_{12} n_2}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{\sigma_{21} n_1 + \sigma_{22} n_2}, \quad (7.18)$$

где $\sigma_{12} = \sigma_{21}$.

Следует отметить, что формула (7.17) является приближенной, так как она получена без учета распределения молекул по скоростям. Точный расчет λ_i даже в модели твердых шаров довольно сложен. Мы приведем лишь результаты для смеси двух газов:

$$\lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma_{11} n_1 + \sigma_{12} n_2 \sqrt{1 + m_1/m_2}}, \quad (7.19)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{\sigma_{21} n_1 \sqrt{1 + m_2/m_1} + \sqrt{2} \sigma_{22} n_2},$$

где m_1 и m_2 — массы молекул сорта 1 и 2. Как мы видим, с учетом распределения молекул по скоростям средние длины пробега существенно зависят от отношения масс молекул. Предположим, например, что концентрации n_1 и n_2 примерно одинаковы, а $m_1 \ll m_2$, т.е. молекулы сорта 1 — “легкие”, а молекулы сорта 2 — “тяжелые”. Тогда формулы (7.19) дают

$$\lambda_1 \approx \frac{1}{\sqrt{2} \sigma_{11} n_1 + \sigma_{12} n_2}, \quad \lambda_2 \approx \frac{\sqrt{m_1/m_2}}{\sigma_{21} n_1}. \quad (7.20)$$

Отсюда, в частности, следует, что $\lambda_2 \ll \lambda_1$, т.е. длина пробега для “тяжелых” молекул значительно меньше, чем для “легких”.

7.2. Явления переноса. Диффузия в газах

В этой главе мы применим кинетическую теорию к **явлениям переноса**; так называют неравновесные процессы, которые сопровождаются потоками молекул, тепла, заряда и т.д.

Простым примером явления переноса может служить диффузия примесных частиц в газе. Предположим, что в газ введено небольшое количество молекул другого газа или каких-либо других примесей (например, ионов). Если концентрация примесей n' неоднородна в пространстве, то состояние системы является неравновесным. Благодаря столкновениям частицы примеси начнут постепенно распространяться

по всему объему газа. В конце концов установится равновесное состояние, в котором концентрация примесей n' уже не будет зависеть от координат⁵⁶.

Математически диффузию можно описать функцией $n'(\vec{r}, t)$, которая представляет собой концентрацию примесей в точке \vec{r} в момент времени t . В принципе, нам следовало бы вывести уравнение, которому удовлетворяет эта функция, а затем, решив его, получить полное описание процесса диффузии. Мы не будем, однако, заходить столь далеко и ограничимся лишь обсуждением некоторых простых закономерностей, наблюдаемых в эксперименте.

Представим себе ситуацию, когда процесс диффузии является *стационарным* и концентрация примесей $n'(x)$ зависит только от одной координаты x (т.е. неоднородность примесей имеет "слоистую" структуру). Стационарность процесса можно обеспечить, например, постоянно подводя к газу новые порции примеси и удаляя примесные частицы "на выходе".

С помощью макроскопических наблюдений можно измерить **градиент концентрации примесей** dn'/dx и **плотность потока примесей** J_x — среднее число примесных частиц, пересекающих за одну секунду площадку единичной площади в положительном направлении оси x . Размерность плотности потока примесей есть, очевидно, $1/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. Заметим также, что, по определению, J_x может быть как положительной, так и отрицательной величиной, в зависимости от того, в какую сторону диффундируют примеси.

В равновесном состоянии $n' = \text{const}$ и, следовательно, градиент концентрации dn'/dx равен нулю. Ясно, что при этом отсутствует и средний поток примесей. Если *отклонение от равновесия мало*, т.е. концентрация примесей n' меняется вдоль оси x достаточно плавно, то, как показывает эксперимент, градиент концентрации и плотность потока примесей пропорциональны друг другу:

$$J_x = -D \frac{dn'}{dx}. \quad (7.21)$$

Это эмпирическое соотношение называется **законом Фика**, а коэффициент пропорциональности D называется **коэффициентом диффузии**⁵⁷. Знак "минус" в формуле (7.21) учитывает, что примеси распространяются в сторону уменьшения концентрации.

Покажем, как кинетическая теория газов позволяет вывести закон Фика (7.21) и оценить значение коэффициента диффузии. Рассмотрим площадку с площадью S , расположенную перпендикулярно к оси x , вдоль которой изменяется концентрация примесей n' (см. Рис. 7.3).

⁵⁶Подчеркнем, что в данном случае мы рассматриваем медленное распространение частиц примеси, которое происходит только за счет молекулярного движения. Именно такой процесс называется диффузией. Перемешать газы можно значительно быстрее, создав *конвективные потоки*. Обычно смешение газов происходит в результате комбинации конвекции и диффузии.

⁵⁷Закон Фика справедлив не только для газов, но и для жидкостей и твердых тел. Значение коэффициента диффузии зависит от свойств вещества, в котором происходит диффузия, и от природы примесей.

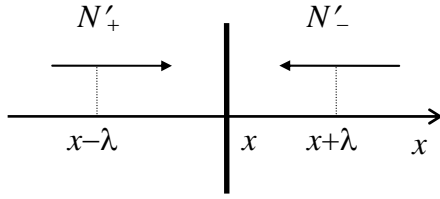


Рис. 7.3

Для оценки плотности потока примесных частиц через площадку S возьмем промежуток времени, равный среднему времени свободного пробега частицы примеси τ' (все величины, относящиеся к примесным частицам, мы будем обозначать буквами со штрихом). Тогда

$$J_x = \frac{N'_+ - N'_-}{\tau' S}, \quad (7.22)$$

где N'_+ — число примесных частиц, которые пересекают площадку S за время τ' в положительном направлении оси x , а N'_- — число примесных частиц, которые проделывают это в отрицательном направлении оси x . Точное вычисление N'_+ и N'_- представляет собой довольно трудную задачу, так как примесные частицы движутся с различными скоростями во всевозможных направлениях. Поэтому мы сделаем несколько грубых приближений, которые, тем не менее, не искажают качественную картину процесса. Во-первых, будем считать, что все примесные частицы движутся с одной и той же средней скоростью $\langle v' \rangle$. Во-вторых, распределение частиц по направлениям движения мы учтем, считая, что примерно $1/6$ часть примесных частиц движется в положительном направлении оси x и такая же часть частиц движется в отрицательном направлении этой оси⁵⁸. Наконец, примем, что число примесных частиц N'_+ определяется концентрацией n' в точке с координатой $x - \lambda'$, а число частиц N'_- — концентрацией в точке с координатой $x + \lambda'$, где λ' — средняя длина свободного пробега примесной молекулы. Это предположение выглядит вполне разумным, так как быстрые частицы могут за время τ' долететь до площадки S из точек, находящихся дальше, чем λ' , а медленные частицы прилетают из точек, находящихся ближе, чем λ' . Таким образом, *средний поток примесей* должен зависеть от того, насколько отличаются концентрации на расстояниях порядка средней длины пробега от площадки.

Используя перечисленные выше приближения, запишем

$$N'_+ = \frac{1}{6} \langle v' \rangle \tau' S n'(x - \lambda'), \quad N'_- = \frac{1}{6} \langle v' \rangle \tau' S n'(x + \lambda'), \quad (7.23)$$

где мы учли, что примесные частицы, пересекающие площадку S в каждом из направлений, находятся в объеме $\langle v' \rangle \tau' S$. Подставляя выражения (7.23) в формулу (7.22) для плотности потока примесных частиц, получим

$$J_x = -\frac{1}{6} \langle v' \rangle [n'(x + \lambda') - n'(x - \lambda')]. \quad (7.24)$$

⁵⁸Множитель $1/6$ вводится из следующих соображений. Предположим, что все частицы можно грубо разделить на группы, каждая из которых движется вдоль одной из трех осей координат. Тогда, поскольку все направления равновероятны, примерно $1/6$ часть частиц движется в положительном направлении оси x и такая же часть — в отрицательном направлении оси x .

Так как разность концентраций, стоящая в скобках, мала (длина свободного пробега — микроскопическое расстояние), ее можно представить в виде

$$n'(x + \lambda') - n'(x - \lambda') \approx 2\lambda' \frac{dn'}{dx}. \quad (7.25)$$

После этого соотношение (7.24) совпадает с законом Фика (7.21), а для коэффициента диффузии получается выражение

$$D = \frac{1}{3} \lambda' \langle v' \rangle. \quad (7.26)$$

Мы не можем претендовать на точное значение множителя в этой формуле, так как наш анализ был основан на весьма грубых приближениях. Интересно, что строгая теория диффузии, в которой учитывается распределение частиц примеси и молекул основного газа по скоростям, дает такую же формулу для коэффициента диффузии, причем с тем же самым множителем $1/3$.

Из выражения (7.26) можно вывести интересные следствия, которые допускают экспериментальную проверку. Для простоты будем считать, что молекулы примеси и молекулы основного газа примерно одинаковы по массе и эффективному сечению⁵⁹. В этом случае можно не различать величины, относящиеся к примесным частицам и к молекулам основного газа. Подставляя в (7.26) выражения (6.54) и (7.5) для средней скорости и длины свободного пробега и опуская все коэффициенты, находим, как коэффициент диффузии зависит от температуры и давления газа:

$$D \sim \frac{T^{3/2}}{p}. \quad (7.27)$$

Концентрацию молекул n мы исключили с помощью уравнения состояния $p = nkT$ и предположили, что эффективное сечение молекулы σ — постоянная величина. Зависимость (7.27) хорошо согласуется с экспериментальными данными по диффузии в газах⁶⁰.

7.3. Теплопроводность газов

Рассмотрим теперь перенос тепла в газе, в котором имеется стационарный градиент температуры dT/dx . Экспериментально такую ситуацию можно реализовать, например, в плоском слое газа, верхняя часть которого поддерживается при температуре T_1 , а нижняя часть — при температуре $T_2 \neq T_1$. Для наблюдения **теплопроводности** в чистом виде, газ в верхней части должен быть горячее, чем внизу,

⁵⁹Процесс диффузии молекул в газе, состоящем из таких же молекул, называется **самодиффузией**. Чтобы наблюдать самодиффузию, примесные молекулы нужно каким-то способом "пометить". Например, можно наблюдать диффузию молекул радиоактивного изотопа в газе.

⁶⁰Как уже отмечалось, на самом деле σ слегка зависит от T , поэтому зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается формулой (7.27) менее точно, чем его зависимость от давления.

потому что в противном случае могут возникнуть идущие вверх конвективные потоки газа (такие потоки воздуха от нагретой земли, можно заметить в жаркий летний день).

Анализ явления теплопроводности газов во многом напоминает анализ диффузии, поэтому наши рассуждения будут более краткими. Обозначим через q_x **плотность потока тепла** вдоль оси x . По определению, эта величина равна количеству тепла, переносимому за одну секунду через площадку с единичной площадью в положительном направлении оси x . Размерность плотности потока тепла очевидна — Дж/м²·с. Эксперимент показывает, что в случае, когда температура $T(x)$ меняется от точки к точке достаточно плавно, выполняется соотношение

$$q_x = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (7.28)$$

которое называется **законом Фурье**. По математической форме закон Фурье напоминает закон Фика (7.21) для диффузии. Коэффициент пропорциональности κ (греческая буква "каппа") между плотностью потока тепла и градиентом температуры называется **коэффициентом теплопроводности**⁶¹.

Вычисление коэффициента теплопроводности газов проводится примерно так же, как вычисление коэффициента диффузии. Рассмотрим снова площадку S , расположенную перпендикулярно к оси x (см. Рис. 7.3) и найдем количество тепла ΔQ , переносимого через площадку S за время, равное среднему времени свободного пробега τ . Очевидно, что ΔQ равно разности значений энергии теплового движения, которую переносят молекулы, пересекающие площадку в двух направлениях. Величина средней энергии $\bar{\epsilon}$ молекулы газа зависит от температуры, поэтому молекула, летящая вдоль оси x , переносит в среднем энергию $\bar{\epsilon}(x - \lambda)$, а молекула, летящая в противоположном направлении, переносит в среднем энергию $\bar{\epsilon}(x + \lambda)$.

Повторяя рассуждения, приведенные в предыдущем параграфе (советуем читателю самому это проделать), получаем для плотности потока тепла выражение

$$q_x = -\frac{1}{6} \langle v \rangle n [\bar{\epsilon}(x + \lambda) - \bar{\epsilon}(x - \lambda)]. \quad (7.29)$$

Два члена в этом выражении соответствуют вкладу молекул, летящих в положительном и отрицательном направлениях оси x . Здесь нужно сделать одно замечание. Напомним, что средняя скорость молекулы $\langle v \rangle$ и концентрация молекул n зависят от температуры. Таким образом, если температура изменяется вдоль оси x , то кажется, что для молекул, летящих справа и слева, величина $n\langle v \rangle$ должна иметь различные значения. Мы, однако, при записи формулы (7.29) не учитывали это различие. Возникает вопрос — почему? Дело в том, что в нашем упрощенном анализе $(1/6)n\langle v \rangle$ играет роль среднего потока частиц вдоль оси x . Если эта величина различна слева и справа от площадки, то, как нетрудно сообразить, имеется средний (конвективный) поток газа через площадку. Мы же рассматриваем ситуацию, когда конвективных потоков нет, а перенос энергии происходит только из-за столкновений молекул; именно такой процесс называется теплопроводностью. Поэтому

⁶¹Закон Фурье (7.28) справедлив не только для газов, но и для жидкостей и изотропных кристаллов.

мы считаем, что слева и справа от площадки только средняя энергия молекулы имеет различные значения.

Вернемся к соотношению (7.29) и преобразуем его в закон Фурье (7.28). Сначала нужно выразить среднюю энергию молекулы через температуру. Для газа это сделать нетрудно, поскольку $\bar{\varepsilon} = (i/2) kT$, где i — эффективное число степеней свободы молекулы. Далее, считая, что температура мало меняется на расстоянии порядка длины пробега молекулы, можно записать $T(x + \lambda) - T(x - \lambda) \approx 2\lambda (dT/dx)$. После этого формула (7.29) для плотности потока тепла принимает вид закона Фурье:

$$q_x = -\frac{i}{6} k n \langle v \rangle \lambda \frac{dT}{dx}. \quad (7.30)$$

Отсюда находим коэффициент теплопроводности газа:

$$\kappa = \frac{i}{6} k n \langle v \rangle \lambda. \quad (7.31)$$

Предлагаем читателю в качестве упражнения доказать (см. Упражнение 7.2.), что это выражение может быть представлено и в таком виде:

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_v, \quad (7.32)$$

где $\rho = mn$ — плотность массы в газе, а c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Формулы (7.31) и (7.32) — важные результаты кинетической теории теплопроводности газов. Мы, конечно, не можем гарантировать правильность числового коэффициента, так как использовали довольно грубые приближения, но ожидаем, что зависимость коэффициента теплопроводности от характеристик молекул и термодинамических параметров передается правильно⁶².

Обратим внимание на одно интересное и совсем не очевидное следствие из формулы (7.31). Если вспомнить соотношение $\lambda = 1/n\sigma$, то коэффициент теплопроводности можно записать в виде

$$\kappa = \frac{i}{6\sigma} k \langle v \rangle. \quad (7.33)$$

Средняя скорость молекулы, как известно, зависит от температуры и не зависит от плотности газа. Эффективное сечение σ зависит от размеров молекул и слегка зависит от температуры. Таким образом, мы приходим к выводу, что *коэффициент теплопроводности не зависит от плотности газа!* Дело в том, что с уменьшением плотности уменьшается число молекул, переносящих энергию, но одновременно увеличивается длина свободного пробега молекул. Эти факторы точно компенсируют друг друга. Впрочем, наши рассуждения не годятся для газов, в которых длина свободного пробега молекул того же порядка, что и размеры сосуда⁶³. В таких

⁶²Более точный расчет коэффициента теплопроводности действительно приводит к формуле (7.31), но с другим числовым коэффициентом.

⁶³При выводе формулы (7.31) мы предполагали, что температура мало изменяется на расстояниях порядка длины свободного пробега. В сильно разреженных газах молекула может пролететь от одной стенки до другой вообще без столкновений с другими молекулами.

газах коэффициент теплопроводности начинает убывать при уменьшении плотности. Этот факт учитывается при изготовлении сосудов Дьюара и термосов. Пока расстояние между двойными стенками термоса d значительно превосходит длину свободного пробега λ , откачка газа между стенками не приводит к улучшению теплоизоляции. Если, однако, плотность газа понизится настолько, что $d \approx \lambda$, откачка становится эффективной.

7.4. Вязкость газов

Хорошо известно, что, в отличие от твердых тел, жидкость или газ легко привести в движение, приложив напряжение сдвига. Общей теорией движения жидкостей и газов занимается специальная наука — *гидродинамика*⁶⁴. Мы обсудим только один вопрос, имеющий непосредственное отношение к кинетике, — возникновение сил внутреннего трения в газе, т.е. **вязкости**.

Предположим, что имеются две пластины, между которыми находится газ (см. Рис. 7.4), причем одна из пластин неподвижна, а другая движется параллельно ей с постоянной скоростью u_0 .

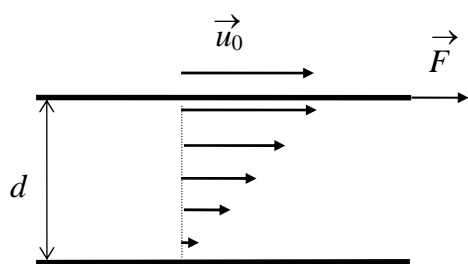


Рис. 7.4

Если измерить силу F , которую необходимо приложить к верхней пластине для поддержания ее движения, то окажется, что эта сила пропорциональна площади пластины S и отношению u_0/d , где d — расстояние между пластинами.

Таким образом, эксперимент показывает, что

$$F = \eta \frac{u_0}{d} S. \quad (7.34)$$

Коэффициент пропорциональности η называется **коэффициентом вязкости**.

Если перейти к общему случаю, то мы можем рассмотреть в газе малую площадку ΔS , параллельную скорости потока \vec{u} (см. Рис. 7.5).

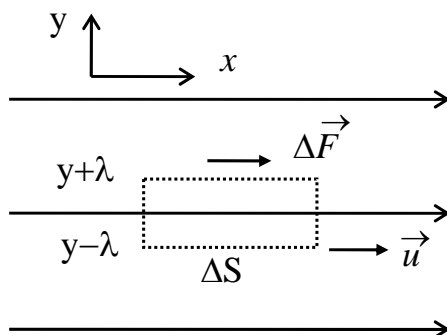


Рис. 7.5

⁶⁴По отношению к газам обычно употребляется термин "газодинамика".

Если вблизи площадки при перемещении на малое расстояние Δy поперек потока скорость потока изменяется на величину Δu_x , то сила ΔF , действующая на площадку, запишется в виде

$$\Delta F = \eta \frac{\Delta u_x}{\Delta y} \Delta S = \eta \frac{du_x}{dy} \Delta S. \quad (7.35)$$

Это соотношение называется **ньютоновским законом вязкости**.

Физическая причина возникновения сил вязкости состоит в следующем. Если газ движется со скоростью $u_x(y)$, то каждая молекула обладает импульсом $p_x = m u_x$ *упорядоченного движения*. В то же время молекулы, участвуя в тепловом движении, совершают переходы между слоями с различными скоростями упорядоченного движения. В ситуации, показанной на Рис. 7.5, "медленные" молекулы, пересекающие площадку снизу, при столкновениях отбирают часть импульса упорядоченного движения у молекул, расположенных выше площадки. Наоборот, "быстрые" молекулы, пересекающие площадку сверху, передают часть своего импульса упорядоченного движения "медленным" молекулам. В результате газ выше площадки испытывает силу торможения, а газ ниже площадки — ускоряющую силу. Эти силы и являются силами вязкости. Они стремятся выровнять скорости движения слоев газа.

Покажем, что описанная картина вязкости приводит к ньютоновскому закону (7.35). Согласно законам механики, сила ΔF , приложенная к площадке ΔS (см. Рис. 7.5), равна импульсу упорядоченного движения, который переносят молекулы через площадку за одну секунду. Как и раньше, будем считать, что скорости теплового движения всех молекул примерно одинаковы и равны средней скорости $\langle v \rangle$. Кроме того, при рассмотрении теплового движения разделим молекулы на шесть одинаковых потоков, параллельных координатным осям. Эти грубые приближения значительно упрощают анализ, однако мы не можем гарантировать высокой точности при вычислении коэффициента вязкости.

Возьмем промежуток времени, равный среднему времени свободного пробега молекулы в газе τ . В течение этого времени площадку ΔS пересекают молекулы, испытавшие "последнее столкновение" выше или ниже площадки на расстоянии, примерно равном средней длине пробега λ . Количества молекул, которые пересекли площадку за время τ сверху и снизу, одинаковы и равны

$$\Delta N = (1/6) n \langle v \rangle \tau \Delta S. \quad (7.36)$$

Импульс упорядоченного движения ΔP_+ , перенесенный "быстрыми" молекулами из верхнего слоя газа, можно записать в виде

$$\Delta P_+ = \Delta N m u_x(y + \lambda). \quad (7.37)$$

где m — масса молекулы. Аналогично, импульс ΔP_- , перенесенный "медленными" молекулами из нижнего слоя газа, равен

$$\Delta P_- = \Delta N m u_x(y - \lambda). \quad (7.38)$$

Таким образом, для силы вязкости ΔF , приложенной к площадке ΔS , получаем

$$\Delta F = \frac{1}{\tau} (\Delta P_+ - \Delta P_-) = \frac{\Delta N}{\tau} m [u_x(y + \lambda) - u_x(y - \lambda)]. \quad (7.39)$$

Подставим сюда выражение (7.36) для ΔN и запишем разность скоростей через градиент:

$$u_x(y + \lambda) - u_x(y - \lambda) \approx 2\lambda \frac{du_x}{dy}.$$

В результате мы приходим к ньютоновскому закону (7.35) для силы вязкости и находим следующее выражение для коэффициента вязкости:

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} mn \langle v \rangle \lambda.} \quad (7.40)$$

Поскольку длина свободного пробега λ обратно пропорциональна n , коэффициент вязкости *не зависит от плотности газа*. Как и в случае теплопроводности, это утверждение не справедливо для сильно разреженных газов, в которых длина свободного пробега соизмерима с размерами сосуда.

Упражнения

7.1. Вычислить коэффициент диффузии легкого газа в тяжелом. *Указание:* Обозначим через n_1 и m_1 концентрацию и массу легкой примеси. Обозначения n_2 и m_2 будут относиться к основному газу. В данном случае коэффициент диффузии (7.26) следует записать в виде $D = (1/3) \lambda_1 \langle v_1 \rangle$. Среднюю длину пробега λ_1 легкой примеси в тяжелом газе можно найти с помощью первой формулы из (7.19), где $m_1 \ll m_2$ и $n_1 \ll n_2$. Средняя скорость v_1 выражается через температуру и массу молекулы m_1 обычным образом. *Ответ:*

$$D = \frac{1}{3\sigma_{12}n_2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}.$$

7.2. Вывести выражение (7.32) для коэффициента теплопроводности газа.

8. Реальные газы

Общие принципы термодинамики и статистической механики применимы ко всем макроскопическим системам, однако мы подробно обсуждали лишь самую простую модель — идеальный газ. Многие интересные свойства реальных газов не описываются этой моделью. Например, сжимая реальные газы, их можно перевести в жидкое состояние. Ничего подобного нет в уравнении Клапейрона-Менделеева $pV = (M/\mu)RT$ (или $p = nkT$). Согласно этому уравнению, плотность газа монотонно растет с ростом давления, в то время как при конденсации газа в жидкость плотность может скачком возрасти на несколько порядков.

Последовательное изучение макроскопических систем, отличных от идеального газа, — трудная задача. Для этого требуется глубокое знакомство не только с термодинамикой и статистической механикой, но и с математикой, поскольку сложность проблем очень велика. Мы поставим более скромную задачу — понять причину отклонения от законов идеального газа и качественно объяснить некоторые свойства реальных газов.

8.1. Силы взаимодействия между молекулами

Физической причиной отклонения от законов идеального газа является то, что между молекулами существуют силы взаимодействия, которые не учитываются в модели идеального газа. Поскольку строение молекул весьма разнообразно, не существует общего закона взаимодействия, пригодного во всех случаях. Можно, однако, отметить одно общее свойство сил молекулярного взаимодействия: **молекулы отталкиваются на малых расстояниях и притягиваются на больших расстояниях.**

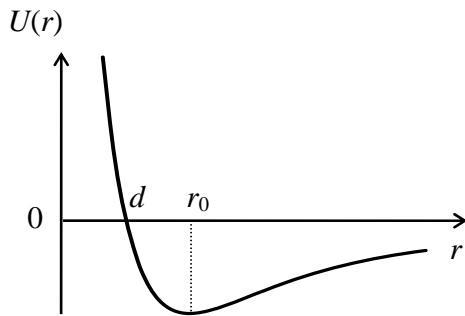


Рис. 8.1

Следует уточнить смысл понятий "малое расстояние" и "большое расстояние" между молекулами. Во многих случаях взаимодействие молекул можно описать с помощью энергии взаимодействия $U(r)$, зависящей только от расстояния r между центрами молекул. Примерный ход кривой $U(r)$ показан на Рис. 8.1.

Если $r > r_0$, то при сближении молекул энергия взаимодействия уменьшается. Следовательно, молекулы притягиваются. При $r < r_0$ притяжение сменяется отталкиванием. Особенно быстро энергия взаимодействия растет при $r \leq d$, где величину d можно условно принять за эффективный диаметр молекулы. В § 1.4. мы уже приводили характерные значения для d и r_0 . Напомним: $d \approx 10^{-10}$ м, $r_0 \approx 10^{-9}$ м. В качестве модельного выражения для энергии взаимодействия молекул часто используется так называемый **потенциал Ленарда-Джонса**

$$U(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}, \quad (8.1)$$

где a и b — подгоночные параметры; их значения подбираются для молекул данного сорта. Первый член в (8.1) — энергия отталкивания, а второй — энергия притяжения молекул.

Отметим, что зависимость энергии взаимодействия от расстояния, показанная на Рис. 8.1, и модельное выражение (8.1) имеют смысл только для электрически нейтральных молекул. В ионизованных газах между электронами и ионами действуют кулоновские силы притяжения и отталкивания, для которых радиус взаи-

модействия бесконечен⁶⁵. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением систем, состоящих из нейтральных молекул.

Роль сил притяжения и отталкивания легко понять, не прибегая к сложным теоретическим построениям. Ясно, что именно силы притяжения между молекулами приводят к тому, что газ превращается в жидкость, а затем в твердое тело. Для конденсации газа в жидкость температура должна быть достаточно низка, чтобы тепловое движение не "разбросало" молекулы по всему объему. Так как средняя кинетическая энергия молекулы составляет примерно kT , то мы ожидаем, что переход газа в жидкость должен происходить, если $kT \leq |U(r_0)|$.

Учет сил отталкивания фактически эквивалентен учету влияния *конечных размеров молекул*. Когда плотность становится достаточно большой, конечность размеров молекул препятствует дальнейшему сжатию системы. Это объясняет, в частности, хорошо известный факт, что для заметного сжатия жидкости или твердого тела необходимо прикладывать очень большое давление.

8.2. Изотермы реальных газов

Прежде чем перейти к более подробному анализу роли сил притяжения и отталкивания молекул на свойства газов, мы кратко остановимся на некоторых экспериментальных данных. На Рис. 8.2 изображены типичные изотермы реального газа в переменных p - V . В случае идеального газа мы имели бы семейство гипербол $p \sim (1/V)$, выражающих закон Бойля-Мариотта при изотермическом сжатии или расширении.

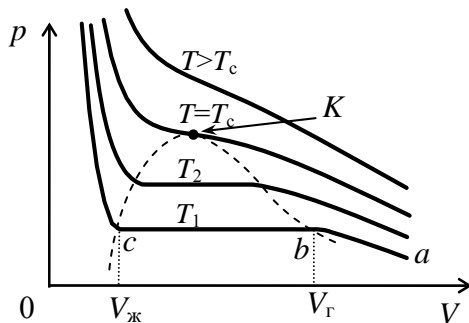


Рис. 8.2

Изотермы реального газа ведут себя гораздо интереснее. Рассмотрим подробнее одну из изотерм реального газа. Пусть газ сжимается квазистатически при постоянной температуре, начиная с состояния a . Тогда точка, изображающее состояние газа, будет перемещаться по изотерме вверх.

Участок $a \rightarrow b$ напоминает часть изотермы идеального газа, так как при большом объеме концентрация молекул мала и, следовательно, влияние сил взаимодействия незначительно. Начиная с точки b , давление в системе перестает повышаться, и она распадается на две **однородные части**, или **фазы**, — газообразную и жидкую. Процесс изотермического сжатия двухфазной системы изображается участком $b \rightarrow c$ горизонтальной прямой. Количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе — увеличивается. В точке c мы снова имеем однофазную систему — жидкость. Величины V_g и $V_{ж}$ соответствуют объемам

⁶⁵Полностью ионизованный газ, состоящий из заряженных частиц разных знаков, называется **плазмой**. Из-за большого радиуса взаимодействия плазма обладает многими уникальными свойствами. В настоящее время физика плазмы стала самостоятельным разделом молекулярной физики.

газовой и жидкой фаз для данной массы вещества. Наконец, участок изотермы при $V < V_{\text{ж}}$ описывает сжатие жидкости.

Проводя процесс сжатия газа при более высокой температуре, можно заметить, что расслоение системы на две фазы происходит при меньшем значении объема $V_{\text{г}}$. При этом разность объемов двух фаз $V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}$ уменьшается с ростом температуры (см. Рис. 8.2). Это легко понять. В самом деле, с ростом температуры увеличивается средняя энергия теплового движения молекул, которое препятствует конденсации газа. Поэтому приходится сильнее сжимать газ, чтобы проявилось влияние сил притяжения между молекулами.

Обратим внимание на то, что горизонтальный участок на изотермах реального газа появляется лишь при $T < T_c$, где T_c называется **критической температурой** для данного вещества. При температурах выше T_c расслоения системы на жидкую и газообразную фазы не происходит. Изотерма $T = T_c$ называется **критической изотермой**, а состояние системы, в котором исчезает различие между газообразной и жидкой фазами (точка K на Рис. 8.3), называется **критической точкой**.

Таким образом, *сжимаемая газ, его можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической; это невозможно сделать никаким повышением давления, если температура выше критической*. Понятие критической температуры было впервые введено английским физиком Томасом Эндрюсом в 1869 году⁶⁶. До этого предпринимались многочисленные попытки путем сжатия газов перевести их в жидкое состояние. Оставалось неясно, однако, почему при сжатии одних газов происходит сжижение, а других — нет. После работ Эндрюса положение разъяснилось. В настоящее время поведение вещества вблизи критической точки является одной из интереснейших проблем молекулярной физики, по которой ведутся интенсивные экспериментальные и теоретические исследования.

8.3. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Обсудим теперь вопрос о том, как учесть влияние молекулярных сил на уравнение состояния реальных газов. К сожалению, до сих пор никому не удалось получить уравнение состояния, которое точно описывает поведение экспериментальных изотерм, включая фазовый переход газ-жидкость, свойства вещества около критической точки и т.д. Основная трудность заключается в том, что, хотя закон взаимодействия молекул достаточно прост, энергия взаимодействия системы зависит от огромного числа переменных — координат всех молекул. Поэтому достаточно строгий анализ удастся провести лишь в случаях, когда отклонения от законов идеального газа относительно малы, т.е. фактически для участка изотермы $a \rightarrow b$

⁶⁶Справедливости ради следует отметить, что у Эндрюса были предшественники. Французский физик Каньяр де ля Тур еще в 1822 году заметил, что при нагревании жидкости в запаянном сосуде при некоторой температуре исчезает видимая граница между жидкостью и ее паром. Каньяр де ля Тур пришел к правильному предположению, что для каждого вещества существует такая температура, выше которой оно может существовать только в газообразной фазе. К аналогичному заключению пришел русский физик и химик Д.И. Менделеев в 1861 году при изучении капиллярных явлений.

(см. Рис. 8.2), где ничего принципиально нового с газом не происходит. Были предложены различные модельные уравнения состояния, описывающие изотерму в целом. Мы ограничимся обсуждением лишь одного такого уравнения состояния — **уравнения Ван-дер-Ваальса**. Хотя этот пример довольно стар⁶⁷, уравнение Ван-дер-Ваальса, благодаря своей простоте и ясному физическому смыслу, до сих пор часто используется для качественного описания реальных газов и жидкостей.

Рассмотрим физические аргументы, приводящие к уравнению Ван-дер-Ваальса. Для простоты будем предполагать, что число молей газа ν равно единице.

Мы уже отмечали, что учет молекулярных сил отталкивания сводится фактически к учету конечных размеров молекул. Если b — суммарный объем всех молекул, то *объем, доступный для движения молекул*, будет равен $V - b$, где V — объем сосуда. Понятие "объем всех молекул" не является, на самом деле, вполне определенным, так как молекулы — не твердые шарики. Поэтому величину b разумно рассматривать как некоторый подгоночный параметр.

Первое из предположений Ван-дер-Ваальса состояло в том, что именно доступный для движения молекул объем $V - b$ должен входить в уравнение состояния вместо всего объема сосуда.

Второе предположение Ван-дер-Ваальса касается учета сил притяжения между молекулами. Физически ясно, что силы притяжения действуют как некоторое дополнительное давление на газ, удерживающее молекулы друг около друга⁶⁸. В грубом приближении можно считать, что эффективное давление на газ равно сумме $p + p_{\text{мол}}$, где p — внешнее давление со стороны стенок⁶⁹, а член $p_{\text{мол}}$ — "молекулярное давление"; оно описывает вклад сил притяжения. Наглядно появление молекулярного давления можно представить себе следующим образом. Рассмотрим молекулы, сталкивающиеся со стенкой сосуда. В идеальном газе на них действует только сила со стороны стенки. В плотном газе на молекулу, оказавшуюся в пристеночном слое, дополнительно действует молекулярная сила f , втягивающая молекулу внутрь газа. Таким образом, на единицу площади пристеночного слоя действует молекулярная сила $p_{\text{мол}} = f N_{\text{сл}}$, где $N_{\text{сл}}$ — среднее число молекул в пристеночном слое, отнесенное к единице площади. Важно отметить, что каждая из величин — f и $N_{\text{сл}}$ — пропорциональна концентрации молекул n . Действительно, сила f , действующая на молекулу в пристеночном слое, пропорциональна числу партнеров, с которыми взаимодействует данная молекула, и поэтому f пропорциональна числу молекул n в единице объема. Пропорциональность между $N_{\text{сл}}$ и концентрацией очевидна. Мы приходим к важному заключению, что $p_{\text{мол}} \sim n^2$. Поскольку $n = N/V$, то можно записать

$$p_{\text{мол}} = \frac{a}{V^2}, \quad (8.2)$$

где a — некоторая постоянная. Соотношение (8.2) играет важную роль в теории Ван-дер-Ваальса.

⁶⁷Модельное уравнение состояния реальных газов было предложено голландским физиком Ван-дер-Ваальсом в 1873 году.

⁶⁸Наглядной демонстрацией этого факта служит падающая капля жидкости, в которой молекулы удерживаются без стенок только молекулярными силами притяжения.

⁶⁹Заметим, что p одновременно равно давлению газа на стенку.

Итак, мы имеем три термодинамических параметра, характеризующих состояние реального газа: доступный для движения молекул объем $V - b$, эффективное давление на газ $p + p_{\text{мол}}$ и температуру T . Остается связать из друг с другом, что даст нам требуемое уравнение состояния. Ван-дер-Ваальс предположил, что эти три параметра связаны точно так же, как параметры V , p и T в уравнении Клапейрона-Менделеева. Из этого предположения сразу следует, что уравнение состояния для одного моля имеет вид

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,} \quad (8.3)$$

где мы использовали выражение (8.2) для молекулярного давления. Уравнение (8.3) называется **уравнением Ван-дер-Ваальса для одного моля газа**.

Уравнение Ван-дер-Ваальса легко записать для произвольного числа ν молей. Если газ занимает объем V , то объем одного моля равен V/ν . Эту величину надо подставить вместо V в уравнение (8.3). Таким образом, для ν молей уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT. \quad (8.4)$$

Его можно, очевидно, записать и так:

$$\boxed{\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT.} \quad (8.5)$$

Постоянные a и b обычно называются **поправками Ван-дер-Ваальса**. Они подбираются для данного вещества так, чтобы изотермы, построенные с помощью уравнения (8.3), точнее соответствовали реальным изотермам. В качестве примера выпишем общепринятые значения поправок Ван-дер-Ваальса для водяного пара:

$$a = 0,545 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}, \quad b = 3,04 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}. \quad (8.6)$$

Для других газов поправки Ван-дер-Ваальса имеют тот же порядок величины.

Было бы интересно сравнить изотермы Ван-дер-Ваальса с реальными изотермами. Прежде всего заметим, что в случае, когда

$$b \ll V, \quad a/V^2 \ll p, \quad (8.7)$$

уравнение Ван-дер-Ваальса (8.3) практически совпадает с уравнением Клапейрона-Менделеева для одного моля. Таким образом, те участки изотерм Ван-дер-Ваальса, которые соответствуют разреженному газу, совпадают с изотермами идеального газа. Рассмотрим теперь изотерму Ван-дер-Ваальса для всех возможных значений объема системы.

Типичная изотерма, построенная с помощью уравнения (8.3), показана на Рис. 8.3. В отличие от реальных изотерм, изображенных на Рис. 8.2, изотермы Ван-дер-Ваальса содержат волнообразный участок $abcde$ (сплошная кривая).

Наиболее подозрительным является участок bcd , где давление системы растет при расширении (или, что то же самое, уменьшается при сжатии). Ясно, что участок bcd описывает *неустойчивые состояния* системы, и поэтому не может быть реализован в действительности. Появление неустойчивых состояний на изотермах Ван-дер-Ваальса — весьма неприятный дефект модели.

Можно, однако, сформулировать правило построения плоского участка ace , который соответствует наблюдаемой изотерме. Допустим, что система находится в состоянии a (Рис. 8.3) и затем совершает обратимый циклический процесс $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow c \rightarrow a$. Согласно фундаментальному термодинамическому равенству (5.5), имеем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (8.8)$$

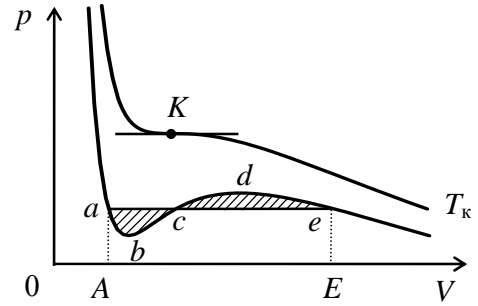


Рис. 8.3.

Оба процесса, входящие в цикл, ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$) и ($e \rightarrow c \rightarrow a$), являются изотермическими процессами. Различаются они тем, что в первом случае система проходит однофазные состояния (включая неустойчивые), а во втором случае — двухфазные состояния, которые наблюдаются в реальном эксперименте. Так как в рассматриваемом цикле $T = \text{const}$, то соотношение (8.8) принимает вид $\oint \delta Q = 0$. Вспоминая первый закон термодинамики $\delta Q = dU + p dV$ и учитывая, что $\oint dU = 0$, находим, что

$$\oint p dV = 0,$$

или

$$\int_{a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e} p dV = \int_{a \rightarrow c \rightarrow e} p dV. \quad (8.9)$$

Итак, законы термодинамики требуют, чтобы площадь прямоугольника $AaceE$ на Рис. 8.3 была равна площади криволинейной фигуры $AabcdeE$. Как легко заметить, это означает, что плоский участок изотермы ace нужно провести так, чтобы были равны площади abc и cde , заштрихованные на Рис. 8.7. Это изящное правило для изотерм Ван-дер-Ваальса было предложено Максвеллом и поэтому называется **правилом Максвелла**.

Интересно, что теория Ван-дер-Ваальса предсказывает существование критической температуры, выше которой система находится в однофазном состоянии. Чтобы показать это, вернемся к уравнению Ван-дер-Ваальса (8.3) для одного моля газа. Умножив его на V^2 и раскрыв скобки, получим

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (8.10)$$

Температура T в этом уравнении играет роль фиксированного параметра. Каждому значению T соответствует некоторая изотерма. Положим, кроме того, $p = \text{const}$ в (8.10). Тогда мы получим кубическое уравнение для V . Его корни определяют

точки, в которых изобара $p = \text{const}$ пересекает изотерму на плоскости p - V . Поскольку все коэффициенты в уравнении (8.10) — действительные числа, из теории кубических уравнений следует, что уравнение может иметь либо один, либо три действительных корня. Нетрудно убедиться, что случай, когда корень один, соответствует высоким температурам. В самом деле, уравнение (8.3) можно записать в виде

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (8.11)$$

При достаточно высоких температурах вторым членом в правой части можно пренебречь. Тогда каждому значению давления соответствует единственное значение объема системы $V \approx b + RT/p$. Итак, при достаточно высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса имеют вид монотонно опускающихся кривых и, следовательно, описывают однофазные состояния системы.

При более низких температурах и некоторых значениях p уравнение (8.10) имеет три корня, т.е. изобара $p = \text{const}$ пересекает изотерму в трех точках. Этот случай, показанный на Рис. 8.3, обсуждался выше. Мы видели, что с помощью правила Максвелла можно построить горизонтальный участок изотермы, описывающий двухфазные состояния системы. Ясно, что при некоторой *критической температуре* T_k все три корня уравнения (8.10) становятся равными. Соответствующая *критическая изотерма* всюду монотонно опускается, за исключением *критической точки* K , которая является точкой перегиба изотермы (см. Рис. 8.3).

Исходя из этих соображений, можно выразить все три термодинамических параметра в критической точке, T_c , V_c и p_c , через постоянные a и b , которые входят в уравнение Ван-дер-Ваальса. Так как критическая точка K является точкой перегиба критической изотермы, то в этой точке должны выполняться соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0, \quad (8.12)$$

где зависимость $p = p(V, T_c)$ описывается уравнением (8.11). После вычисления производных, следует подставить $p = p_c$, $V = V_c$ и затем решить уравнения (8.12) совместно с уравнением изотермы (8.11). Элементарные преобразования, которые мы оставляем читателю в качестве упражнения, приводят к результату

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \quad (8.13)$$

Напомним, что приведенное значение критического объема V_c относится к одному молю вещества. Для ν молей $V_c = 3\nu b$.

Отметим одно интересное следствие из формул (8.13). Величина

$$K_c = \frac{RT_c}{p_c V_c} \quad (8.14)$$

называется **критическим параметром**. Используя выражения (8.13), полученные в теории Ван-дер-Ваальса, легко проверить, что критический параметр не зависит

от конкретных значений a и b , т.е. является *универсальной постоянной* для всех систем, описываемых уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$K_c = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (8.15)$$

Критические параметры для реальных газов имеют такой же порядок величины, но для различных веществ они имеют различные значения, и все они больше значения $8/3$, которое предсказывается теорией Ван-дер-Ваальса. Например, для воды (H_2O) $K_c = 4,46$, а для кислорода (O_2) $K_c = 3,42$.

8.4. Метастабильные состояния

Когда мы обсуждали изотермы Ван-дер-Ваальса, мы заметили, что участок bcd (см. Рис. 8.3) соответствует неустойчивым состояниям, которые не могут наблюдаться в реальных экспериментах. Однако остается вопрос о том, имеют ли физический смысл участки изотермы ab и de , для которых выполняется условие устойчивости

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (8.16)$$

В то время как горизонтальный участок ace описывает двухфазные состояния, участки ab и de описывают *однофазные состояния*, причем на участке ab мы имеем дело с однородной жидкостью, в которой задержался переход в газообразное состояние, а на участке de — с газом, в котором не началась конденсация в жидкую фазу. Можно сказать, что участок ab описывает **перегретую жидкость**, а участок de — **пересыщенный пар**. Состояния, подобные перегретой жидкости и пересыщенного пара, действительно наблюдаются в эксперименте. Их принято называть **метастабильными состояниями**. Такие состояния обладают *ограниченной устойчивостью*, т.е. вещество может находиться в метастабильной фазе до тех пор, пока оно не приведено в контакт с другой, более устойчивой фазой. В частности, перегретая жидкость сразу же закипает, если в нее попадают пузырьки воздуха или пара. Пересыщенный пар быстро превращается в насыщенный пар (с частичной конденсацией), если в систему попадает хотя бы одна капля жидкости. Итак, метастабильные состояния, предсказанные теорией Ван-дер-Ваальса, могут возникать при специальных условиях. Грубо говоря, для этого система должна быть максимально очищена от возможных зародышей стабильной фазы. Если, например, мы хотим получить пересыщенный пар, то систему следует очистить от пыли или других мелких частиц, которые служат центрами конденсации. Еще более эффективными центрами конденсации являются заряженные частицы, попавшие в систему. Это свойство заряженных частиц используется в *камере Вильсона* — одном из важнейших приборов ядерной физики и физики элементарных частиц.

Камера Вильсона заполняется смесью, состоящей из какого-нибудь инертного (неконденсирующегося) газа (гелия, аргона и т.д.) и насыщенного пара жидкости (воды, спирта и т.д.). Одна из стенок камеры делается подвижной, что позволяет менять объем камеры. При быстром адиабатическом расширении в камере создается пересыщенный пар. Так как смесь тщательно очищена, конденсации не происходит, пока в камеру не влетает заряженная частица. На своем пути эта частица

образует цепочку ионов, на которых происходит конденсация паров жидкости в виде маленьких капелек. Цепочка капелек (*трек*) освещается и фотографируется. Измерение длины треков, их кривизны в магнитном поле, количества капелек на единице длины трека и т.д. позволяет определить заряд, энергию и другие характеристики элементарных частиц.

В 1952 американским физиком Д.А. Глейзером была изобретена *пузырьковая камера*, в которой для регистрации заряженных частиц используется перегретая жидкость. В пузырьковой камере жидкость имеет температуру, превышающую температуру кипения. От закипания она удерживается высоким давлением. Для приведения камеры в рабочее состояние давление резко понижают и жидкость оказывается в метастабильном состоянии. Если в камеру влетает заряженная частица, она вызывает вскипание жидкости вдоль траектории. Трек частицы представляет собой цепочку пузырьков пара. В настоящее время пузырьковая камера практически вытеснила камеру Вильсона, поскольку она обладает многими важными преимуществами. В частности, рабочее вещество пузырьковой камеры имеет значительно более высокую плотность, чем газ в камере Вильсона. Так как ядра рабочего вещества играют роль "мишеней" для регистрируемых частиц, применение пузырьковой камеры позволяет наблюдать большое число столкновений. Обычно в качестве рабочего вещества пузырьковых камер на современных ускорителях используется жидкий водород.

8.5. Внутренняя энергия реального газа

Мы пока занимались следствиями из того факта, что уравнение состояния $p = p(V, T)$ для реальных газов отличается от уравнения Клапейрона-Менделеева. Обсудим теперь другое уравнение состояния — зависимость внутренней энергии от объема и температуры: $U = U(V, T)$.

Напомним, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объема. Считая, что в рассматриваемой области температур теплоемкость газа постоянна⁷⁰, можно записать

$$U = U(T) = C_v T. \quad (8.17)$$

Наши дальнейшие рассуждения будут относиться к одному молю вещества, поэтому в формуле (8.17) C_v — молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме.

Переходя к реальным газам, легко сообразить, что их внутренняя энергия должна зависеть от объема, поскольку при изменении объема изменяется среднее расстояние между молекулами, от которого зависит вклад энергии взаимодействия во внутреннюю энергию системы. Найти какое-то универсальное уравнение состояния $U = U(V, T)$ невозможно, так как устройство реальных систем и законы взаимодействия молекул могут быть самыми разнообразными. Мы хотим показать, однако, что из термодинамики можно получить полезную формулу для производной

⁷⁰Это означает, что эффективное число степеней свободы одной молекулы остается постоянным (см. обсуждение в Главе 3).

$(\partial U/\partial V)_T$, которая определяет быстроту изменения внутренней энергии произвольной системы при изменении объема.

Запишем первый закон термодинамики для квазистатического процесса в дифференциальной форме

$$T dS = dU + p dV, \quad (8.18)$$

где мы воспользовались равенством Клаузиуса $\delta Q = T dS$ для бесконечно малого количества тепла. Будем считать, что все термодинамические величины в (8.18) являются функциями объема системы V и температуры T . Предположим теперь, что в бесконечно малом процессе, описываемом уравнением (8.18), $T = \text{const}$. Тогда

$$dS = (\partial S/\partial V)_T dV, \quad dU = (\partial U/\partial V)_T dV.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (8.18) и сокращая на dV , получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \quad (8.19)$$

На первый взгляд, мы почти ничего не добились, так как для произвольной системы производную энтропии по объему невозможно вычислить или измерить. Мы исключим эту производную с помощью математического приема, который очень часто встречается в термодинамике. Вернемся к уравнению (8.18) и преобразуем левую часть следующим образом:

$$T dS = d(TS) - S dT. \quad (8.20)$$

Введем теперь новую функцию состояния

$$\boxed{F = U - TS}, \quad (8.21)$$

которая называется в термодинамике **свободной энергией**⁷¹. Тогда с помощью (8.18) и (8.20) дифференциал dF можно записать в виде

$$dF = -S dT - p dV. \quad (8.22)$$

Если в качестве независимых внешних параметров выбраны объем и температура, то уравнение (8.22) определяет дифференциал функции $F(V, T)$ через дифференциалы независимых переменных. В этом состоит основное преимущество уравнения (8.22) перед (8.20). Из (8.22) следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (8.23)$$

Вспомним теперь, что для любой функции двух переменных $f(x, y)$ смешанные производные удовлетворяют соотношению $\partial^2 f/\partial x \partial y = \partial^2 f/\partial y \partial x$. Для функции $F(V, T)$ оно означает, что

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}.$$

⁷¹Свободная энергия является одним из так называемых **термодинамических потенциалов**. Для более подробного знакомства с методом термодинамических потенциалов рекомендуем обратиться к учебникам [1,2].

Подстановка первых производных (8.23) приводит к равенству

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (8.24)$$

которое позволяет исключить в (8.19) производную энтропии по объему. В результате мы приходим к формуле

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.} \quad (8.25)$$

Заметим, что правая часть этой формулы может быть вычислена, если известно уравнение состояния $p = p(V, T)$. Например, мы можем воспользоваться уравнением Ван-дер-Ваальса. Записав его в виде (8.11) (для простоты считаем, что число молей ν равно единице), находим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}.$$

Теперь из формулы (8.25) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}. \quad (8.26)$$

Интегрирование этого уравнения вдоль изотермы ($T = \text{const}$) дает

$$U(V, T) = -\frac{a}{V} + f(T), \quad (8.27)$$

где $f(T)$ — "постоянная интегрирования"; она может зависеть от температуры. Так как при $V \rightarrow \infty$ выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса должно переходить в выражение (8.17) для внутренней энергии идеального газа, то $f(T) = C_v T$ и, следовательно,

$$\boxed{U(V, T) = C_v T - \frac{a}{V}.} \quad (8.28)$$

Отсюда видно, что внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса меньше, чем внутренняя энергия идеального газа при тех же самых T и V . В этом проявляется роль сил притяжения между молекулами.

Тот факт, что внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема, используется в технике для получения низких температур и для сжижения газов. К сожалению, мы не можем здесь углубиться в интересную область техники низких температур или хотя бы обсудить термодинамические идеи, лежащие в ее основе⁷². Приведем лишь один пример процесса, который приводит к охлаждению неидеального газа и который не дает эффекта, если газ идеален. Рассмотрим расширение газа "в пустоту", т.е. без совершения работы (см. Рис. 5.4).

⁷²Физические принципы получения низких температур и методы сжижения газов подробно рассмотрены в учебнике [2].

В этом случае внутренняя энергия газа остается постоянной. Для идеального газа из того, что $U = \text{const}$, автоматически следует, что $T = \text{const}$, так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Таким образом, охладить идеальный газ при его расширении в пустоту невозможно. В случае неидеального газа $U = U(V, T)$, поэтому постоянство внутренней энергии не означает, что температура остается постоянной. Обратимся, например, к формуле (8.28) для внутренней энергии в модели Ван-дер-Ваальса. Предположим, что объем газа изменился на dV при постоянной внутренней энергии. Тогда из (8.28) следует, что

$$C_v dT + \frac{a}{V^2} dV = 0,$$

или

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{a}{C_v V^2} < 0. \quad (8.29)$$

Таким образом, неидеальный газ, расширяясь в пустоту, охлаждается. Непосредственно процесс расширения в пустоту в технике низких температур не используется — он малоэффективен. Отметим, однако, что все промышленные методы сжижения газов основаны на том, что для неидеального газа $(\partial T / \partial V)_U < 0$. Выше мы доказали это неравенство для газа Ван-дер-Ваальса [см. формулу (8.29)].

Упражнения

- 8.1. Вывести выражения (8.13) для критических параметров.
 8.2. Показать, что функция $G = F + pV = U - TS + pV$, которая называется **термодинамическим потенциалом Гиббса**, удовлетворяет уравнению

$$dG = -S dT + V dp.$$

Какие следствия можно извлечь из этого уравнения?

- 8.3. Проверить, что для идеального газа формула (8.25) дает очевидный результат $(\partial U / \partial V)_T = 0$.

Библиографический список

- [1] Савельев И.В. Курс общей физики. Том 1. — М. 1982 г.
 [2] Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том 2. — М. 1990 г.
 [3] Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. — М. 1989 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	1
1. Основные понятия молекулярной физики	1
1.1. Макроскопическое состояние	2
1.2. Равновесное состояние. Уравнения состояния	3
1.3. Равновесные процессы	4
1.4. Модель идеального газа. Давление газа на стенки	5
1.5. Температура	9
Упражнения	12
2. Первый закон термодинамики	12
2.1. Внутренняя энергия системы	12
2.2. Внутренняя энергия идеального газа	13
2.3. Теплота и работа	16
2.4. Первый закон термодинамики	17
Упражнения	19
3. Применения первого закона термодинамики	20
3.1. Изопроцессы. Работа газа в изопроцессах	20
3.2. Понятие теплоемкости	22
3.3. Теплоемкость идеального газа	24
3.4. Адиабатический процесс	29
Упражнения	30
4. Второй закон термодинамики	30
4.1. Различные формулировки второго закона термодинамики	31
4.2. Обратимые и необратимые процессы	33
4.3. Коэффициент полезного действия обратимого цикла	33
4.4. Цикл Карно	35
4.5. Термодинамическое определение температуры	37
5. Энтропия	38
5.1. Термодинамическое определение энтропии	38
5.2. Примеры вычисления энтропии	43
5.3. Закон возрастания энтропии	46
5.4. Статистический смысл энтропии	48
Упражнения	53
6. Статистика идеального газа	54
6.1. Основные понятия теории вероятностей	54
6.2. Функции распределения для молекул	61
6.3. Распределение молекул равновесного газа по скоростям	63
6.4. Распределение молекул по модулю скорости	67
6.5. Распределение молекул по координатам в потенциальном поле	68
Упражнения	71

7. Кинетика идеального газа	71
7.1. Среднее время и средняя длина пробега молекул	72
7.2. Явления переноса. Диффузия в газах	76
7.3. Теплопроводность газов	79
7.4. Вязкость газов	82
Упражнения	84
8. Реальные газы	84
8.1. Силы взаимодействия между молекулами	85
8.2. Изотермы реальных газов	86
8.3. Уравнение Ван-дер-Ваальса	87
8.4. Метастабильные состояния	92
8.5. Внутренняя энергия реального газа	93
Упражнения	96
Библиографический список	96