М. М. Кумыш, А. Л. Суркаев, Т. А. Сухова



МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Волжский 2018

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ) ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М. М. Кумыш, А.Л. Суркаев, Т. А. Сухова

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Электронное учебное пособие



УДК 539.1(07) ББК 22.383я73 К 909

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой «Общая физика» Волжского филиала ГОУ ВПО МЭИ (ТУ)

В. Г. Кульков,

доктор технических наук, профессор кафедры «Прикладная математика и информатика» Волжского гуманитарного института (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный университет»

И. Ю. Мирецкий

Издается по решению редакционно-издательского совета Волгоградского государственного технического университета

Кумыш, М. М.

Молекулярная физика [Электронный ресурс] : учебное пособие / М. М. Кумыш, А. Л. Суркаев, Т. А. Сухова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ, — Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,1 МБ). — Волжский, 2018. — Режим доступа: http://lib.volpi.ru. — Загл. с титул. экрана. ISBN 978-5-9948-3133-5

Учебное пособие содержит изложение молекулярной физики в рамках курса «Общая физика». Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению (специальности) 15.03.05 «Конструкторскотехнологическое обеспечение машиностроительных производств» и 27.03.01

«Стандартизация и метрология», а также других технических специальностей.

Ил. 16, табл. 1, библиограф.: 15 назв.

ISBN 978-5-9948-3133-5

- © Волгоградский государственный технический университет, 2018
- © Волжский политехнический институт, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие авторов	.4
Глава 1. Основные представления молекулярной физики	.5
1.1. Статистическое и феноменологическое описание макроскопи-	
ческих систем	
 1.2. Развитие представлений о молекулярном строении вещества 1.3. Масса и размеры молекул. Атомная единица массы. Количество веще- 	8
ства10	
1.4. Давление. Основное уравнение молекулярно – кинетической теории газов	14
1.5. Измерение давления газа. Манометры. Барометры1	
Глава 2. Основные термодинамические понятия1	6
2.1. Внутренняя энергия термодинамической системы	
2.2. Работа, совершаемая термодинамической системой	
2.3. Теплота. Первое начало термодинамики	.9
2.4. Температура термодинамической системы. Методы измерения	_
температуры. Термометры	
2.5. Уравнение состояния идеального газа	26
Глава 3. Элементы молекулярно-кинетической теории идеального га-	
3a2	9
3.1. Число степеней свободы и внутренняя энергия идеального газа2	29
3.2. Теплоёмкость идеального газа	
3.3. Длина свободного пробега молекул газа	
	_
Глава 4. Статистическое описание равновесных состояний3	5
4.1. Элементарные сведения из теории вероятности	5
4.2. Барометрическая формула изотермической атмосферы. Распре-	
деление Больцмана	
4.3. Постулаты статистической физики	
4.4. Распределение Гиббса4	
4.5. Распределение Максвелла	
4.6. Характерные скорости5	
4.7. Экспериментальные проверки распределения Максвелла5	
4.8. Флуктуации5	
4.9. Статистическое обоснование второго начала термодинамики5	

Список библиографических источников.......58 Предисловие авторов

Данное учебное пособие посвящено разделу «Молекулярная физика», входящему в курс общей физики и предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по техническим направлениям, в частности, по специальностям 15.03.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» и 27.03.01 «Стандартизация и метрология».

Пособие является результатом обобщения курса лекций по молекулярной физике и термодинамики, которые читались авторами на протяжении нескольких лет в Волжском политехническом институте (филиале) Волгоградского технического университета перед студентами специализирующихся в области машиностроения, обучающихся по программе курса общей физики. Общий подход, близость изложения и взаимно дополняющий подобранный материал позволил авторам изложить свои наработки в данном пособии, но в объеме тематики, посвященной молекулярной физики. Что касается термодинамики, то она будет выпущена отдельным пособием. По мнению авторов, такое разделение поможет студентам легче адаптироваться к изучению всего предмета «Молекулярная физика и термодинамика». В пособие были включены темы по сокращенной программе, при этом авторы тщательно отбирали материал, но не в ущерб учебной программы и ясности изложения.

М. М. Кумыш, А. Л. Суркаев, Т. А. Сухова

Волгоград, 2018 г.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

1.1. Статистическое и феноменологическое описание макроскопических систем.

Две физические науки — молекулярная физика и термодинамика — занимаются изучением различных свойств макроскопических тел, изменений состояний вещества при тепловом (термодинамическом) равновесии. Эти две физические теории, взаимно дополняющие друг друга, исходят из различных точек зрения на изучаемые объекты.

Под макроскопическими телами или системами (makros (греч.) – большой) понимаются тела, состоящие из очень большого числа структурных единиц (атомов, молекул, ионов или других микроскопических частиц). Размеры макроскопических тел значительно больше размеров одного атома или молекулы.

Под *микроскопическими телами* (*mikros* (греч.) – маленький) понимаются тела, размерами сравнимые с размерами атомов ($\sim 10^{-10} \, M$).

Молекулярная физика представляет собой раздел физики, в котором изучается строение и свойства макроскопических тел, исходя из молекулярно-кинетических представлений, суть которых заключается в следующих, так называемых *основных положениях молекулярно-кинетической теории* (МКТ):

- 1. Вещество состоит из огромного числа структурных частиц (молекул, атомов, ионов).
- 2. Эти частицы находятся в непрерывном, хаотичном (беспорядочном), постоянном движении (проявлением этого движения является броуновское движение, а также диффузия).
- 3. Эти частицы взаимодействуют друг с другом (природа взаимодействия электромагнитная).

Так в 1 мм^3 воздуха при нормальных условиях содержится $n \approx 2,7 \cdot 10^{16} \text{ мм}^{-3}$ молекул, а в 1 мм^3 жидкости (или твердого тела) $n \approx 10^{19} \text{ мм}^{-3}$. Интенсивность этого движения увеличивается с ростом температуры, то есть зависит от температуры, поэтому такое движение микрочастиц называют *температуры*, поэтому такое движение микрочастиц называют *температуры*, поэтому такое движение микрочастиц называют *температуры*, поэтому такое движение микрочастиц называют *температуры*.

Ясно, что описание макросистемы законами механики (динамический метод) не подходит, так как при этом необходимо было бы определять координаты и скорости всех частиц, составляющих материальное тело (всего их будет 6N, если все тело состоит из N частиц). Тогда, для $1 \, mm^3$ воздуха пришлось бы составить $\approx 10^{17}$ уравнений, и затратить на решение время приблизительно равное времени жизни Вселенной. Поэтому при рассмотрении макроскопической системы оценивают суммарные результа-

ты действия молекул, и, пользуясь *статистическими методами*, получают усредненные величины, характеризующие движение большой совокупности частиц. Отсюда другое название молекулярной физики – *статистическая* физика.

Термодинамика, как наука, опирается на законы, полученные в результате обобщения огромного количества опытных данных, поэтому эти законы имеют достоверный характер. В её основе лежат три основных закона — начала термодинамики, которые формировались вне рассмотрения микроскопической природы изучаемых макроскопических тел:

- 1. Первое начало термодинамики отражает закон сохранения энергии для термодинамических систем.
- 2. Второе начало термодинамики отражает закон возрастания энтропии или можно сказать определяет направление протекания процесса.
- 3. *Третье начало термодинамики* (теорема *Нернста*) отражает закон недостижимости абсолютного нуля или, иначе говоря, определяет поведение энтропии при приближении температуры к абсолютному нулю и позволяет находить абсолютное значение энтропии.

Термодинамика даёт феноменологическое описание макроскопических тел и не рассматривает какие-либо модельные представления о микроскопической структуре вещества. Таким образом, в термодинамике устанавливаются связи между непосредственно наблюдаемыми макроскопическими физическими величинами, характеризующими состояние системы, такими как давление P, объем V, температура T, концентрация раствора и т.п. При этом микроскопические физические величины, как, например, размеры атомов и молекул, их массы в термодинамике не рассматриваются. В то же время термодинамический метод позволяет с общих позиций разобраться в физической сути целого ряда задач, не требуя сведений о микроскопической структуре вещества. В этом состоит неоценимое преимущество феноменологического подхода.

Tермодинамической системой называется совокупность макроскопических объектов, которые обмениваются энергией в виде теплоты Q или через механическую работу A как друг с другом так и с внешней средой.

Если между системой и внешней средой отсутствует теплообмен, то система называется адиабатически изолированной.

Если отсутствует передача энергии через совершение работы, то такая система называется механически изолированной.

И, наконец, если отсутствует всякий обмен энергией между системой и внешней средой, то система называется изолированной или замкнутой.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, описываемых совокупностью некоторых макроскопических параметров, в числе которых основными являются давление P, температура T и удельный (или молярный) объём.

Термодинамическим процессом называется всякий переход термодинамической системы из одного состояния в другое. При переходе изменяются параметры системы. Ввиду конечности скорости установления нового значения параметра, процесс протекает с нарушением равновесия системы. Только бесконечно медленный процесс будет состоять из последовательности равновесных состояний, в этом случае говорят о равновесном или квазистатическом процессе. Равновесный процесс может быть изображён

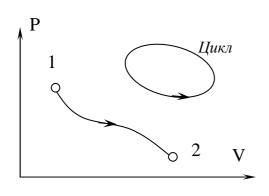


Рисунок 1. Графическое изображение обратимых процессов

графически (рисунок 1, кривая 1–2). Равновесный процесс может быть проведён в обратном направлении, проходя через те же состояния, но в обратной последовательности, – обратный процесс. Поэтому равновесный процесс еще называется обратимым.

Процесс, в результате которого система возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* или *циклом* (см. рис. 1).

С другой стороны термодинамический метод обладает и существенным недостатком, так как в нем, как уже было сказано, не рассматривается внутренний, атомно-молекулярный механизм явлений. Рассмотрение этого механизма и составляет задачу молекулярной физики, которая опирается на статистический метод.

Статистический метод основан на модельных представлениях об атомно-молекулярной структуре вещества. Его основная задача состоит в том, чтобы устанавливать законы поведения макроскопических тел, исходя из законов движения составляющих эти тела микроскопических частиц. Математическая основа метода — в применении законов теории вероятностей, а в качестве основной применяемой функции выступает функция распределения. В этом случае обычно ограничиваются нахождением функции распределения всех микрочастиц идентичны. Все наблюдаемые параметры макросистемы определяются путем нахождения средних значений динамических переменных микрочастиц. Статистический метод позволяет получить описание не только равновесных состояний макросистемы, но и найти характер её изменения с течением времени. Для этого применяется кинетическое и гидродинамическое описания макросистем.

Кинетическое описание макросистемы дает возможность на основе уравнений динамики микрочастиц получить кинетические уравнения, описывающие эволюцию с течением времени функции распределения. При этом уравнения физической кинетики применимы для описания необра-

тимых процессов.

При гидродинамическом описании составляются уравнения для средних значений динамических параметров среды (скорости течения, температуры, плотности и т.д.). В указанные уравнения входят кинетические коэффициенты (коэффициенты переноса) такие, как коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии и т.д. Отличительной особенностью кинетических коэффициентов от динамических параметров среды является отсутствие у них микроскопического аналога. Действительно, если для температуры таким микроскопическим аналогом является средняя кинетическая энергия микрочастицы, то коэффициент теплопроводности полностью теряет какой-либо физический смысл при переходе к описанию одной микрочастицы.

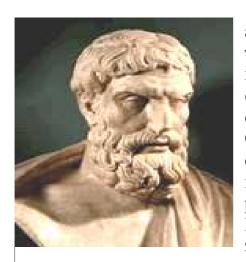
Статистический метод обладает меньшей общностью, чем термодинамический. Выводы статистической механики справедливы лишь в той степени, в какой справедливы сделанные предположения о поведении микроскопических частиц.

Преимущество статистического метода заключается в том, что он позволяет решать задачи, в принципе неразрешимые в рамках термодинамики. Так, статистический метод позволяет находить уравнение состояния и теплоемкость конкретных макроскопических систем. Он дает строгое обоснование законов классической термодинамики и в то же время устанавливает границы их применимости. Он предсказывает существование флуктуаций и позволяет определить их величину.

Из сказанного следует, **во-первых**, что и термодинамика и молекулярная физика не имеют четко ограниченной области изучаемых явлений, а представляют методы изучения любых макроскопических систем: газов, жидкостей, твердых тел, плазмы, электромагнитного излучения и т.д., **во-вторых**, что при подходе к вопросу об изменении состояния вещества с различных точек зрения, термодинамика и статистическая физика взаимно дополняют друг друга, образуя по существу единое целое.

1.2. Развитие представлений о молекулярном строении вещества

Еще в V в. до н. э. Левкипп и в последствие его ученик Демокрит развивали атомистическую гипотезу строения вещества, утверждая, что все тела состоят из мельчайших неизменяемых и неделимых частиц – атомов (аtomos (греч.) — неделимый). В частности, по Демокриту существуют только атомы и пустота. Атомы — неделимые материальные элементы, вечные, неразрушимые, непроницаемые, различаются формой, величиной, положением в пустоте; движутся в различных направлениях, из них образуются как отдельные тела, так и все бесчисленные миры; они невидимы для человека, и, действуя на органы чувств, вызывают ощущения.



Демокрит из Абдеры (приблизительно 460 г. до н. э. – 360 г. до н. э.)

Различное взаимное расположение атомов и их движение определяют свойства тел. Никаких опытных обоснований таких представлений, конечно, не было. Это были философские, чисто умозрительные представления о строении окружающих нас тел. Однако в последствии на два с лишним тысячелетия их идеи были фактически забыты, и лишь в начале XVII в. Ф. Бэкон, а еще через полвека французский математик Пьер Гассенди и Р. Бойль попытались связать тепловые явления с движением мельчайших частиц вещества, которые Гассенди предложил называть молекулами.

В дальнейшем молекулярные представления приобретают более отчетливые очер-

тания. Д. Бернулли в 1738 г. объяснил давление газа, исходя из молекулярно-кинетических представлений. М. В. Ломоносов также внес существенный вклад в молекулярно-кинетические представления. Он выступал против идеи «теплорода», предсказал существование абсолютного нуля, считал, что «причина тепла — вращение молекул».

Хаотическое движение молекул газа (жидкости) или колебательное движение молекул твердого тела называется *тепловым движением*. Энергия, связанная с этим движением, составляет *внутреннюю* энергию тела. Таким образом, молекулы или атомы находятся в непрерывном движении.



В 1827 г. Р. Броун наблюдал движение цветочной пыльцы под микроскопом (размер $\sim 10^{-6} \, M$) в капле жидкости.

Роберт Броун (21.XII.1773-10.VI.1858).

Английский ботаник. В 1827 г. обнаружил беспорядочное движение малых (размерами в нескольких мкм и менее) частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием толчков со стороны молекул окружающей среды. Видимые только под микроскопом взвешенные частицы движутся независимо друг от друга и описывают сложные зигзагообразные траектории. Это движение частиц впоследствии стали называть броуновским движением.

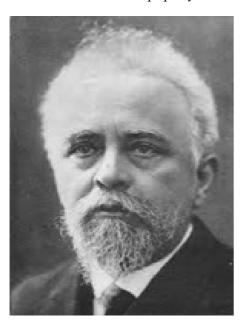
Природа *броуновского движения* была понята в 1905-1906 гг. В работах А. Эйнштейна и М. Смолуховского была разработана молекулярно-статистическая теория броуновского движения. Их теоретические предсказания были проверены экспериментальными исследованиями Ж.Б. Перрена, что окончательно убедило физиков в том, что

броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды.

Исторически статистическая теория как наука возникла позже термодинамики, которая являлась феноменологической наукой, оперирующей динамическими закономерностями.

Жан Батист Перрен (30.IX.1870–17.IV.1942).

Французский физик, член Парижской Академии Наук (1923 г.). По окончании Высшей нормальной школы в Париже (1894 г.) работал там же. С 1898 г. – в Парижском университете (профессор с 1910 г.). В 1940 г., после капитуляции Франции, выехал в США. Исследовал природу катодных и рентгеновских лучей (1895–98 г.) и доказал, что



первые представляют собой поток заряженных частиц. Изучал электрокинетические явления и предложил прибор для исследования электроосмоса (1904 г.). Работы Перрена по изучению броуновского движения явились экспериментальным подтверждением теории Эйнштейна-Смолуховского; они позволили Перрену получить значение числа Авогадро, хорошо согласующееся со значениями, полученными др. методами, и окончательно доказать реальность молекул. Установил бимолекулярную структуру тонких мыльных пленок. Совместно с сыном Ф. Перреном исследовал явления флуоресценции. Был популяризатором науки, его книга «Атомы» (1913 г., русский перевод 1924 г.) стала классической. Почетный член АН СССР (1929 г., член-корреспондент 1924 г.). Лауреат Нобелевской премии «За работу по дискретной природе материи и, в особенности за открытие седиментационного равновесия» (1926 г.).

В 1-ой половине XIX в. появились экспериментальные подтверждения гипотезы об атомно-молекулярном строении вещества. Далее появились выдающиеся работы Дж. Максвелла в молекулярной физике, электродинамике, оптике и других областях, а также работы Л. Больцмана. Последний заложил основы статистической физики, кинетической теории газов, теории излучения и других явлений. В трудах этих великих физиков были заложены основы молекулярно-кинетической теории. Используемая модель молекул — это твердые шарики, движение которых подчиняется законам Ньютона и некоторым общим принципам (законам сохранения). Эта теория имела успех в объяснении большинства явлений в газах. К концу XIX века Дж. Гиббсу удалось завершить построение классической теории, связав воедино термодинамику и молекулярную статистику.

1.3. Масса и размеры молекул. Атомная единица массы. Количество вещества

Молекулы вещества состоят из атомов различных химических элементов. Атом состоит из *ядра* и электронов, образующих электронные оболочки. Ядра атомов состоят из нуклонов: *протонов* (p) и *нейтронов* (n). Так как масса электрона приблизительно в 1840 раз меньше массы нуклона

(массы протона и нейрона почти совпадают), то, именно, масса ядра определяет массу атома.

Химический признак атома определяется количеством протонов в ядре. Изменение количества протонов изменяет химические свойства элемента. Изменение же количества нейтронов лишь изменяет массу атома, не изменяя его положения в периодической системе элементов.

В ядре атома углерода содержится 6 протонов. Количество нейтронов может быть 3, 4, 5, 6, 7 и др. Образуются различные изотопы углерода: ... C^{11} , C^{12} , C^{13} ,... и т.д. Наиболее распространённый и являющийся устойчивым оказался изотоп C^{12} . Он и служит основой для определения атомной единицы массы.

Атомной единицей массы (а.е.м.) называется единица массы равная 1/12 массы атома углерода C^{12} , обозначается m_{ed} :

$$m_{eo} = \frac{m_{am}(C^{12})}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Массы атомов принято измерять в относительных единицах.

Относительной атомной массой (A_r) или атомной массой химического элемента называется отношение массы атома этого элемента (m_{am}) к 1/12 массы атома C^{12} , то есть к a.e.m.:

$$A_{r} = \frac{m_{am}}{m_{e\partial}}.$$

Относительной молекулярной массой (M_r) или молекулярной массой вещества называется отношение массы молекулы этого вещества $(m_{\text{мол}})$ к 1/12 массы атома C^{12} :

$$M_r = \frac{m_{_{MOЛ}}}{m_{_{e\partial}}}$$
.

По определению атомная масса углерода C^{12} равна точно 12 *а.е.м*. Все остальные элементы имеют дробное значение относительной массы.

На сегодняшний день таблица химических элементов содержит 117 позиций. Поэтому возможные значения масс атомов оказываются порядка $m_{am} \sim 10^{-25} - 10^{-27} \ \kappa z$, массы молекул в целом сравнимы или на несколько порядков больше масс атомов.

По определению относительные массы – безразмерные $[A_r] = [M_r] = 1$.

Aтомный или молекулярный веса — устаревшие названия атомной или молекулярной масс соответственно.

Опытным путём установлено, что в $12\ \emph{e}$ изотопа углерода C^{12} находится $N_{_A}=6.02\cdot 10^{^{23}}$ атомов. Это так называемое *число Авогадро*.

Количество (порция) вещества, в котором содержится N_A структурных частиц (молекул, или атомов – при атомарной структуре вещества), называется *молем* (*моль*).

Таким образом, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

 ${\it 3акон \ Asoradpo}$: в равных объемах газа (V) при одинаковых температуре (T) и давлении (P) содержится равное количество молекул.

Отсюда вытекает важное следствие: один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы. В частности, при нормальных условиях ($P = 101325\ \Pi a,\ T = 273,16\ K$) этот объем, называемый молярным объемом, равен:

$$V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{M}^3 \cdot \mathrm{Mоль}^{-1}.$$



Амедео Авогадро (9.VIII.1776-9.VII.1856).

Итальянский физик и химик, член Туринской Академии Наук (с 1819 г.). Окончил юридический факультет Туринского университета (1792 г.). Труды относятся к различным областям физики и химии. Заложил основы молекулярной теории. Открыл в 1811 г. закон, названный его именем (закон Авогадро). Именем Авогадро названа универсальная постоянная — число молекул в 1 моль идеального газа. Создал метод определения молекулярной массы. Установил точный количественный атомный состав молекул многих веществ, а также состав ряда соединений щелочных и щелочноземельных металлов, метана, этилового спирта, этилена.

Mолярная масса (M) какого-либо вещества — масса одного моля указанного вещества, определяется как произведение массы одной молекулы на число Авогадро:

$$M = m_{MOR} N_A = M_r m_{e\partial} N_A . (1.1)$$

Единица молярной массы в СИ: $[M] = \kappa z / моль$.

В массе m какого — либо вещества, молярная масса которого равна M содержится v молей (количество вещества):

$$v = \frac{m}{M}.\tag{1.2}$$

В этой же массе вещества содержится число частиц N равное

$$N = \nu N_A \tag{1.3}$$

Таким образом, количество вещества у равно:

$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{N \, m_{MOR}}{N_A \, m_{MOR}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{\rho V_{mr}} = \frac{V}{V_{mr}}, \tag{1.4}$$

где V – объем взятой массы вещества, V_m – объем молярной массы вещества. Единица количество вещества в СИ: [v]=моль.

Оценка размеров атомов и молекул. На примере воды оценим размер молекулы воды (H_2O). Вода в жидком состоянии является конденсированной средой, как, впрочем, и лед. Это значит, что молекулы плотно упакованы «касаясь» друг друга. Молярная масса воды М равна 18 кг/кмоль. Объём одной киломоли воды равен

$$V_{vu} = 18 \cdot 10^{-3} \, \text{M}^3$$

тогда на одну молекулу воды приходится часть объёма $V_{\it 0}$ равная

$$V_o = \frac{V_{\scriptscriptstyle KM}}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{6.02 \cdot 10^{26}} \approx 30 \cdot 10^{-30} \,\text{m}^3$$
.

Для оценки линейных размеров молекулы воды представим ее в виде куба со стороной d, тогда

$$d = \sqrt[3]{V_0} = \sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \,\text{м} = 3$$
 Å (ангстрем)

Молекулы других веществ (несложных в химическом отношении) также имеют размеры порядка нескольких ангстрем.

1.4. Давление. Основное уравнение молекулярно – кинетической теории газов

Напомним, что давлением называется скалярная физическая величина P, равная

$$P = \lim_{\Delta S \to 0} \frac{\Delta F_n}{\Delta S} = \frac{dF_n}{dS},\tag{1.5}$$

где ΔF_n — нормальная сила, действующая на участок поверхности тела площади ΔS . Единица давления в СИ: $\int P = \frac{H}{M^2} = \Pi a$ (Паскаль). Давление является макроскопическим параметром термодинамической системы.

С другой стороны давление, создаваемое газом исходя из молекулярно-кинетических представлений, можно определить следующим образом.

При упругом ударе одной молекулы об стенку в направлении оси x, нормальной поверхности, передаётся импульс k_x , равный

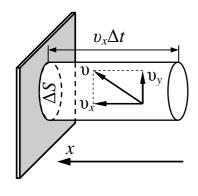
$$k_{\rm r} = 2mv_{\rm r}. \tag{1.6}$$

Так как различные молекулы имеют и различные скорости то, импульс передаваемый стенке будет различным. Ясно, что среднее векторное значение скоростей молекул в рассматриваемой неподвижной емкости равно нулю: $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$, тогда и средние значения проекций скоростей молекул на оси координат равны нулю: $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$.

Так как $\upsilon^2 = \upsilon_x^2 + \upsilon_y^2 + \upsilon_z^2$ и, считая, что все молекулы имеют одинаковые массы $m_1 = m_2 = \ldots = m$, то для всей совокупности молекул можно определить среднее значение квадрата скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} v_i^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{N} v_{xi}^2}{N} + \frac{\sum_{i=1}^{N} v_{yi}^2}{N} + \frac{\sum_{i=1}^{N} v_{zi}^2}{N} = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle, \tag{1.7}$$

здесь можно учесть, что ни одно из направлений ничем не выделяется, поэтому можно считать, что $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Тогда получаем, что



$$<\upsilon^2>=3\langle\upsilon_x^2\rangle$$
.

В качестве некоторой средней скорости в направлении оси x возьмем именно корень квадратный из среднего значения квадрата скорости по оси x:

$$v_{cp.kg.} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\sqrt{3}}, \qquad (1.8)$$

в таком случае средний импульс передаваемый стенке каждой молекулой будет равен:

$$\langle k_x \rangle = 2m \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\sqrt{3}} \,.$$
 (1.9)

За время Δt в площадку ΔS попадут те молекулы, которые находятся в объёме цилиндра $\Delta V = \Delta S \sqrt{\langle \upsilon_x^2 \rangle} \Delta t$ и движутся к ней.

Число молекул в единице объема (*концентрация* молекул) можно определить отношением полного числа всех молекул газа N, находящихся в емкости к ее объему:

$$n = \frac{N}{V} \,. \tag{1.10}$$

При концентрации молекул равной n, только половина из них имеют скорость в направлении оси x (вторая половина молекул имеют обратное направление), тогда число молекул, которые ударятся об площадку ΔS за время Δt , равно:

$$N = \frac{1}{2}n\Delta V = \frac{1}{2}n\Delta S \Delta t \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \frac{1}{2}n\Delta S \Delta t \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\sqrt{3}}.$$
 (1.11)

Тогда полный импульс, передаваемый стенке на площадке ΔS , за время Δt с учетом (1.9) и (1.11) будет равен

$$\Delta K_x = \langle k_x \rangle N = m n \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \Delta S \Delta t.$$

Отсюда, согласно второму закону Ньютона (сила равна скорости изменения импульса), получаем для нормальной составляющей силы:

$$F_{x} = \frac{\Delta K_{x}}{\Delta t} = \frac{mn\langle v^{2} \rangle \Delta S}{3}.$$
 (1.12)

Полученное выражение определяет силу, действующую нормально на поверхность площадью ΔS . Тогда, подставляя (1.12) в (1.5), получаем:

$$P = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle. \tag{1.13}$$

Таким образом, давление идеального газа прямо пропорционально массе молекулы m, числу молекул s единице объёма s (концентрации) и среднему значению квадрата скорости движения молекул $\langle v^2 \rangle$.

Выражение (1.13) можно представить следующим образом:

$$P = \frac{2}{3}n\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3}n\langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{2}{3}n\langle E_{noc} \rangle. \tag{1.14}$$

Здесь $\langle E_{\scriptscriptstyle noc} \rangle$ — среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул. Соотношения (1.13) и (1.14) выражают основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа, или уравнение Клаузиуса (1857 г.). Таким образом, давление идеального газа составляет 2/3 плотности кинетической энергии поступательного движения молекул.

Давление P является макроскопическим параметром состояния термодинамической системы, непосредственно связанным с такими микроскопическими параметрами, как импульс p, масса m и скорость v молекул вещества.

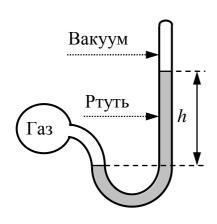
Подставляя (1.10) в (1.14), после несложных преобразований получим:

$$PV = \frac{2}{3}N\langle E_{noc}\rangle = \frac{2}{3}U, \qquad (1.15)$$

где U представляет собой полную кинетическую энергию поступательного движения всех молекул находящихся в объеме V, или внутреннюю энергию газа:

$$U = \frac{3}{2}PV. \tag{1.16}$$

1.5. Измерение давления газа. Манометры. Барометры



В сильно разреженном газе молекулы находятся на относительно больших расстояниях друг от друга и в состоянии равновесия можно пренебречь взаимодействием между молекулами (идеальный газ). Молекулы сталкиваются только со стенками сосуда. В этом случае рассматривается

давление газа на стенку сосуда. С микроскопической точки зрения давление в газе, определяемое числом столкновений с выделенной площадкой, является величиной флуктуирующей во времени. Однако усредненное воздействие за время, значительно большее, чем время между двумя столкновениями, и есть давление.

Для измерения давления газа или жидкости в закрытых емкостях служат приборы – *манометры*. Простейший из них – ртутный манометр – изображен на рисунке 3. Один конец изогнутой трубки запаян и, когда ртуть отделяется от этого конца под действием силы тяжести, то появляется вакуумное пространство, где давление равно нулю. Давление измеряемого газа (тела) измеряется по разности ртутных уровней (высоты ртутного столба), обращенных к газу и к запаянному концу:

$$P = \rho g h$$

где ρ – плотность ртути, а h – высота ртутного столба.

Для измерения атмосферного давления служат *барометры*. Простейший барометр изображен на рисунке 4. Это – барометр Торричелли – трубка с ртутью и одним запаянным концом опрокинута открытым концом в сосуд с ртутью. Пространство в верхней части трубки содержит только пары ртути, давлением которых при обычной температуре можно пренебречь (Торичеллиева пустота). По высоте столба ртути определяется атмо-

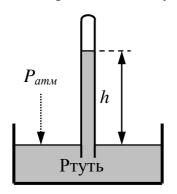


Рисунок 4. Ртутный барометр

сферное давление:

$$P = mg/S = \rho g h$$
,

где S — площадь сечения ртутного столба, т.е. трубки.

Сложности возникают при измерении больших и малых давлений газа. При больших давлениях для его измерения используются поршневые манометры. Наибольшие сложности приходится преодолевать при измерении малых давлений ($p \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ мм. pm. cm.). Прямыми методами такие давления измерить невозможно. В этом случае

используют вторичные манометры — ионизационные и термоэлектрические. Иногда используют такой прием: сжимают исследуемый газ до состояния, когда можно измерить давление, а затем, зная условия сжатия, можно вычислить малое исходное давление.

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

2.1. Внутренняя энергия термодинамической системы

Энергия – универсальная мера различных форм движения и взаимодействия. С различными формами движения материи связывают различные формы энергии: механическую, тепловую, электромагнитную, ядерную и др. В одних случаях форма движения материи не изменяется (например, горячее тело и холодное тело обмениваются тепловым движением), а в других случаях – переходит в иную форму (например, в результате трения механическое движение превращается в тепловое).

Полная энергия термодинамической системы $E_{nолн}$ представляет собой сумму:

- 1) кинетической энергии движения всех тел, входящих в систему $E_{\kappa u \mu}$;
 - 2) потенциальной энергии взаимодействия всех тел между собой E_{63} ;
- 3) потенциальной энергии взаимодействия всех тел системы с внешними телами $E_{nom, \, \textit{внеш}}$;
 - 4) энергии, содержащейся внутри тел системы $E_{\it вн. тел.}$.

Если из полной энергии вычесть кинетическую энергию, характеризующую макроскопическое движение системы как целого, и потенциальную энергию взаимодействия её тел с внешними макроскопическими телами, то оставшаяся часть будет представлять собой внутреннюю энергию термодинамической системы:

$$U = E_{non} - E_{\kappa u \mu} - E_{nom, \, \kappa \mu e u \mu}$$
.

Bнутренняя энергия U термодинамической системы включает в себя энергию микроскопического движения и взаимодействия частиц системы, а так же их внутримолекулярную и внутриядерную энергии.

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 \,. \tag{2.1}$$

Примечание к выражению (2.1): в элементарном процессе изменение внутренней энергии является дифференциалом, то есть dU.

2.2. Работа, совершаемая термодинамической системой

Как известно из механики, $paboma\ A$ — скалярная величина, количественно характеризующая величину обмена энергией между механически взаимодействующими телами, т.е. это форма передачи энергии от одного тела другому посредством механического взаимодействия.

В общем виде, элементарная работа δA , совершаемая силой F на

элементарном перемещении $d\vec{r}$ определяется следующим соотношением:

$$\delta A = \vec{F} d\vec{r} = F dr \cos \alpha = F_s dr, \qquad (2.2)$$

где dr — элементарный путь, $F_s = F \cos \alpha$ — проекция вектора \vec{F} на направление вектора $d\vec{r}$.

В термодинамической системе понятие работы сохраняет свой смысл. Чтобы изменить энергию тела, надо совершить над ним работу.

Рассмотрим цилиндр с поршнем, заполненный газом (рисунок 5). Пусть под действием газа поршень переместился вверх на бесконечно малое расстояние dx.. Давление газа P практически не изменится и, если

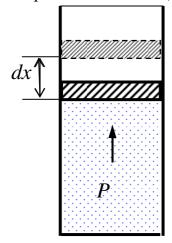


Рисунок 5. К понятию работы в термодинамике

площадь поршня — S; тогда сила, действующая на поршень, равна F = PS. При перемещении поршня согласно выражению (2.2), совершается элементарная работа $\delta A = PS \, dx$. Но $S \, dx$ равно увеличению объема газа dV. Следовательно:

$$\delta A = P \, dV. \tag{2.3}$$

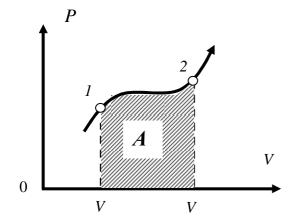
В протекающем процессе система может совершать положительную или отрицательную работу. При сжатии газа внешняя среда (сила) совершит положительную работу, тогда система совершает отрицательную работу, и, наоборот, при расширении газа, его работа положительна, а работа внешней среды – отрицательна.

Выражение (2.3) справедливо в общем случае и не зависит от формы сосуда, если давление всюду однородно.

Для конечного процесса работа, проделанная системой, получается в результате интегрирования уравнения (19):

$$A = \int_{V_I}^{V_2} P(V) dV, \qquad (2.4)$$

где V_1 и V_2 – начальное и конечное значения объема. Чтобы вычислить ра-



боту газа, надо знать зависимость P = P(V).

При использовании графического описания процесса, работа A имеет простое геометрическое истолкование (рисунок 6): на диаграмме (P, V) процесс перехода изображается кривой, соединяющей точки 1 и 2, форма которой за-

висит от вида рассматриваемого процесса. Соотношение (2.5) означает, что совершаемая во время процесса работа A равна заштрихованной на рисунке 6 площади. Интеграл (2.4) зависит от пути перехода из состояния с объемом V_1 в состояние с объемом V_2 , так как функция P(V) может иметь различный вид. Работа не является функцией состояния тела и зависит от способа перехода тела из одного состояния в другое. Эту особенность мы будем в дальнейшем отмечать специальным знаком дифференцирования « δ » для обозначения элементарной работы: δA . То есть элементарная работа δA не является дифференциалом. Но операция интегрирования (2.4) производится обычным способом.

Термодинамические процессы, в которых начальное и конечное состояния системы одинаковы, называются *циклическими* (круговыми) процессами или *циклами*.

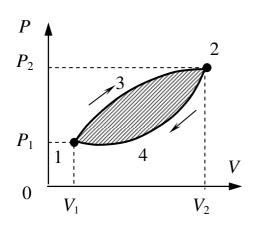


Рисунок 7. Работа цикла

На рисунке 7 показан цикл в переменных (P, V), который изображен замкнутой кривой (1-3-2-4-1). При этом, работа A, выполненная системой во время цикла, равна площади, заключенной внутри этой кривой. В самом деле, работа, выполняемая во время процесса (1-3-2), положительна и равна площади, криволинейной трапеции $(V_1 -1-3-2 -V_2)$, а работа, совершаемая во время процесса (2-4-1), отрицательна и равна площади, криволинейной трапеции $(V_1 -1-4-2 -V_2)$. Суммарная работа равна разности этих двух площадей и, следовательно, равна площади внутри замкнутой кривой (1-3-1)

2-4-1), изображающей цикл. Здесь цикл протекает по часовой стрелке и работа цикла положительна, но, если цикл протекает против часовой стрелки, то работа цикла отрицательна.

2.3. Теплота. Первое начало термодинамики

Tеплота или количество теплоты Q — скалярная величина, количественно характеризующая процесс обмена энергией между взаимодействующими телами посредством теплообмена, т.е. без переноса вещества и совершения механической работы.

Чтобы изменить энергию тела, не обязательно совершать над ним работу. Например, если жесткую емкость с газом привести в соприкосновение с более нагретым телом, например, поместим эту емкость в ванночку с кипятком. В этом случае никакой макроскопической работы не совершается, однако давление при постоянном объеме емкости растет, значит энергия газа увеличивается. В таком случае говорят, что к системе подвели некоторое

количество теплоты.

При теплообмене передача энергии происходит на микроскопическом уровне, при столкновениях молекул. Результат каждого отдельного столкновения предсказать невозможно. Но в среднем, с макроскопической точки зрения, при соударении энергичных молекул нагретой воды со стенками сосуда энергия переходит от воды к сосуду, далее при столкновениях молекул газа, энергия от стенок сосуда (конечно, тоже только в среднем, только в макроскопическом масштабе) переходит к молекулам газа. В результате энергия перетекает от горячей воды к прохладному газу.

Таким образом, количество теплоты Q – это форма передачи энергии от одного тела другому посредством взаимодействия между молекулами соприкасающихся тел, т.е. та же работа A, только на микроуровне. Но если затрачиваемая работа A может пойти на увеличение любого вида энергии, то теплота Q без предварительного преобразования в работу пойдет только на увеличение внутренней энергии U термодинамической системы. Существенно, что количество тепла Q зависит от того, каким способом это тепло подводится к телу (например, при постоянном давлении P или при постоянном объеме V). Т.е. количество теплоты, как и работа, *не является функцией состояния* тела и зависит от способа перехода тела из одного состояния в другое. Поэтому элементарная теплота, то есть количество теплоты, передаваемое в элементарном процессе, также будем обозначать δQ .

Единицы измерения теплоты в системе CU: $[Q] = 1 \ Дж (Джоуль)$.

Таким образом, в силу закона сохранения энергии можно утверждать, что теплота Q, подводимая к термодинамической системе, идет на изменение ее внутренней энергии и на работу, совершаемую термодинамической системой над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A, \tag{2.5}$$

а для элементарного процесса будем иметь:

$$\delta Q = dU + \delta A. \tag{2.5*}$$

Выражения (2.5) и (2.5*) составляют первое начало термодинамики.

2.4. Температура термодинамической системы. Методы измерения температуры. Термометры

Одним из важнейших понятий физики является понятие *температуры*. Вначале температурой называли физическую величину, характеризующую тепловое состояние тела, степень его нагретости. Суждения о степени нагретости тел, основанные на чувственном восприятии, весьма ограничены и неточны. К тому же они зависят от условий, в которых до этого находились наши органы восприятия. Например, если мы левую руку опустим в холодную воду, а правую – в горячую, а затем обе руки погрузим в промежуточную теплую воду, то для левой руки она покажется теплой, а для правой – холодной. Кроме того, с помощью осязания мы не можем

определить различие в тепловых состояниях тел, сильно нагретых или охлажденных.

Опыт показывает, что в замкнутой системе теплота всегда передается от горячего тела к холодному, т.е. если тело A передаёт телу B энергию, тогда считается, что $T_A > T_B$. После того как температуры всех частей системы уравняются, то теплообмен прекратится, и наступит состояние теплового равновесия. В этом случае можно говорить, что температура этих тел одинакова, т.е. $T_A + T_B$.

Таким образом, температура является количественным показателем, определяющим направление перехода теплоты. Равенство температур во всех частях системы – условие теплового равновесия. Для оценки степени отклонения макроскопических тел от теплового равновесия вводится понятие разности температур, аналогичное понятию разности потенциальных энергий в механике, характеризующей степень отклонения системы от механического равновесия (например, маятника). Если температуру одно из состояний считать нулевым, то можно говорить не о разности температур, а просто о температуре. В этом случае температурой называется физическая величина, являющаяся мерой отклонения данного тела от теплового равновесия с другим телом, состояние которого условно принято за нулевое.

Андерс Цельсий (27.XI.1701-25.IV.1744).

Шведский астроном и физик. Ученому принадлежит большое количество работ по астрономии, геофизике и физике. Ему удалось внести вклад в изучение северных тер-



риторий, в частности он принимал участие в Лапландской экспедиции (1736-1737 г.) по измерению меридиана. По возвращении из полярных областей Цельсий начал активную работу по организации и строительству астрономической обсерватории в Упсале и в 1740 г. стал ее директором. В 1742 г. он предложил 100градусную шкалу термометра, в которой первоначально за 0 (ноль) градусов (0 °C) принималась температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении, а за 100 °C градусов — температура таяния льда. Впоследствии он перевернул шкалу и теперь по его новой шкале за ноль градусов принимается температура таяния льда, а за 100 градусов — температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении.

Температура непосредственно не измеряется. Для определения значения температуры какого-либо тела необходимо выбрать *эталон температуры*, то есть тело, которое при определённых равновесных условиях, и достаточно легко воспроизводимых, имело бы определённое значение температуры. Это значение температуры называется *реперной точкой* (*репер* — от фр. метка, исходная точка) соответствующей *шкалы температур*. Шкала температур — это упорядоченная последовательность значений температуры, позволяющая количественно определять температуру того или иного тела. Например, точки таяния льда и кипения воды при нормальном атмосферном давлении выбраны в качестве реперных точек в температур-

ных шкалах, предложенных А. Цельсием, Р. Реомюром, Д. Фаренгейтом. Последний создал первые практически пригодные спиртовой и ртутный термометры, широко используемые до сих пор. Температурные шкалы Реомюра и Фаренгейта применяют в настоящее время в США и Великобритании. В шкалах Цельсия, Реомюра, Фаренгейта интервал значений температуры между состояниями тающего льда и кипящей воды разделен соответственно на 100, 80 и 180 частей (градусов), а реперные точки обозначены цифрами 0 и 100; 0 и 80; 32 и 212.



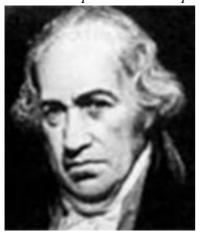
Рене Антуан Фершо Реомюр (28.ІІ.1683-18.Х.1757).

Французский естествоиспытатель, член Парижской АН (1708 г.). Родился в Ла-Рошеле. Научные труды Реомюра посвящены математике, физике, химической технологии, зоологии и ботанике. Разработал способ производства матового стекла. В 1715 г. начал заниматься металлургией железа. Опубликовал несколько работ, из которых наиболее известны «Искусство превращения ковкого железа в сталь» и «Искусство умягчения литого чугуна»; в них были изложены научные основы термической обработки чугуна и стали, предложена первая теория закалки стали. В 1730 г. Реомюр описал изобретённый им спиртовой термометр, шкала которого определялась точками кипения и замерзания воды. Шкала Реомюра долгое время была распространена в Европе, но в настоящее время вышла из употребления. Опыты Реомюра с водно-спиртовыми смесями положили начало

систематическим исследованиям растворов. В области зоологии Реомюр осветил вопросы биологии общественных насекомых и тлей.

Даниэль Габриэль Фаренгейт (24.V.1686–16.IX.1736).

Немецкий физик, почти всю жизнь прожил в Голландии, где занимался изготовлением точных метеорологических приборов. В 1709 г. изготовил спиртовой, в 1714 г.. – ртутный



термометр, использовав новый способ очистки ртути. Для ртутного термометра Фаренгейт построил шкалу, имеющую три реперные точки: 0°F соответствовал температуре смеси вода – лед – нашатырный спирт, 96 °F – температуре тела здорового человека, а в качестве контрольной температуры было принято значение 32 °C для точки таяния льда. Шкала Фаренгейта применяется во многих англоязычных странах, хотя постепенно уступает место шкале Цельсия. Помимо изготовления термометров, Фаренгейт занимался усовершенствованием барометров и гигрометров. Исследовал также зависимость изменения температуры кипения жидкости от атмосферного давления и содержания в ней солей, обнаружил явление переохлаждения воды.

Считая, что объём изменяется линейно с температурой, можно состоянию, соответствующему объёму V, приписывать температуру t:

$$t^{\circ}C = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} 100^{\circ}, \quad t^{\circ}R = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} 80^{\circ}, \quad t^{\circ}F = 32 + \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} 180.$$

Эти шкалы температур называются эмпирическими. Они зависят от

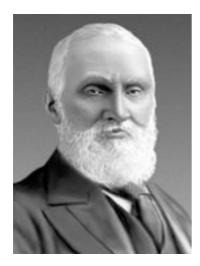
свойств термометрического тела.

Введенная в 1742 г. *температурная шкала Цельсия* широко используют и сегодня. При этом температура таяния льда берется равной 0 $^{\circ}$ *C*, а температура кипения воды становится приблизительно равной 99,975 $^{\circ}$ *C*. Возникающие при этом поправки, как правило, не имеют существенного значения, так как большинство используемых спиртовых, ртутных и электронных термометров не обладают достаточной точностью. Это позволяет не учитывать указанные, очень небольшие поправки.

После введения Международной системы единиц (СИ) к применению рекомендованы две температурные шкалы. Первая рекомендованная шкала — *термодинамическая*, которая не зависит от свойств используемого вещества (рабочего тела) и вводится посредством цикла Карно. Единицей измерения температуры в этой температурной шкале является [T] = 1 K (кельвин). Эта единица названа в честь У. Томсона (лорд Кельвин), который разрабатывая эту шкалу, сохранил величину единицы измерения температуры такой же, как и в температурной шкале Цельсия. Вторая рекомендованная температурная шкала — *международная практическая*. Эта шкала имеет 11 реперных точек — соответствующих температурам фазовых переходов ряда чистых веществ, причём значения этих температурных точек постоянно уточняются. Единицей измерения температуры в международной практической шкале также является «кельвин» (K).

Уильям Кельвин (26.VI.1824-17.XII.1907).

Английский физик, один из основателей термодинамики и кинетической теории газов, член



Лондонского королевского общества. В 1845 г. он разработал электрический метод получения изображений, затем занялся фундаментальными проблемами теории теплоты, предложил абсолютную шкалу температур (1848 г.), дал одну из формулировок второго начала термодинамики (1851 г.) и ввел понятие рассеяния энергии. В 1851 г. обнаружил изменение электрического сопротивления ферромагнетиков при их намагничивании. Совместно с Джоулем открыл эффект охлаждения газа при его адиабатическом расширении, а также предсказал явление переноса тепла электрическим током. В 1870 г. установил зависимость упругости насыщенного пара от формы поверхности жидкости. Занимался также различными вопросами гидродинамики (теория приливов), астрофизики (теория происхождения зодиакального света), геофизики (теория охлаждения земного шара) и т.д. Почетный член Петербургской АН.

Термодинамическая шкала температур — это такая шкала, которая не зависит от свойств термометрического тела, она совпадает с идеальной газовой шкалой, в которой в качестве термометрического тела берётся идеальный газ. Самым лучшим термометрическим веществом (из реально существующих) является водород, поскольку по своим свойствам он наиболее близок к идеальному газу.

Расчеты показывают, что при температуре T = 0 давление газа P = 0.

Температуру, соответствующую нулевому давлению водорода, назвали абсолютным нулем, а температуру, отсчитываемую от абсолютного нуля, – mермодинамической или абсолютной температурой T.

Связь между шкалой Цельсия и термодинамической шкалой:

$$TK = t \,{}^{\circ}C + 273,15.$$

В настоящее время основной реперной точкой как термодинамической шкалы, так и международной практической шкалы температур является *температур* воды. Эта точка соответствует строго определенным значениям температуры и давления, при которых вода может одновременно существовать в твердом, жидком и газообразном состояниях. Причем, если состояние термодинамической системы определяется, только значениями температуры и давления, то тройная точка может быть только одна. В системе СИ температура тройной точки воды принята равной $T = 273,15 \ K$ при давлении $P = 609 \ \Pi a$.

Кроме задания реперных точек, определяемых с помощью эталона температуры, необходимо выбрать *термодинамическое свойство тела*, описывающееся физической величиной, изменение которой является *признаком изменения температуры* или *термометрическим признаком*. Это свойство должно быть достаточно легко воспроизводимо, а физическая величина — легко измеряемой. Тело, с помощью измерения термометрического признака которого осуществляется измерение температуры, называется *термометрическим телом*.

Термометрическими признаками могут быть изменения: объёма (при постоянном давлении) или давления (при постоянном объеме) газа или жидкости, электрического сопротивления тел, разности электрического потенциала на границе раздела двух проводящих тел и т.д. Соответствующие этим признакам приборы для измерения температуры (*термометры*) будут: газовый и ртутный термометры, термометры, использующие в качестве датчика термосопротивление или термопару.

Другой метод измерения температуры реализован в *пирометрах* – приборах для измерения *яркостной температуры* тел по интенсивности их теплового излучения. При этом достигается равновесное состояние термодинамической системы, состоящей из самого пирометра и теплового излучения, принимаемого им.

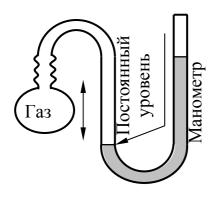


Рисунок 8. Газовый термометр постоянного объема

Для определения температуры по газовой шкале используются газовые термометры. Наиболее простым газовым термометром является газовый термометр постоянного объема (рисунок 8). Измерение температуры в этом случае основано на законе Шарля. Газовый термометр представляет собой сосуд, заполненный газом (азотом, аргоном или гелием) и соединенный гибкой трубкой с ртутным

манометром. Измеряемой физической величиной, обеспечивающей определение температуры, является давление газа при некотором фиксированном объёме. Постоянство объёма достигается тем, что вертикальным перемещением левой трубки уровень в правой трубке манометра доводится до одного и того же значения (опорной метки) и в этот момент производится измерения разности высот уровней жидкости в манометре. Сначала измеряют давление при некоторой фиксированной температуре T_0 . Затем измеряют давление при температуре T_0 и давление T_0 T_0

$$T = T_o \frac{P}{P_o}.$$

Учет различных поправок (например, теплового расширения стеклянных деталей термометра, адсорбции газа и т.д.) позволяет достичь точности измерения температуры газовым термометром постоянного объема, равной одной тысячной кельвина. Газовые термометры используют для градуировки других видов термометров, например, жидкостных. Они более удобны на практике, однако, шкала жидкостного термометра, проградуированного по газовому, оказывается, как правило, неравномерной. Это связано с тем, что плотность жидкостей нелинейным образом зависит от их температуры.

Жидкостиной термометр — это наиболее часто используемый в обыденной жизни термометр, основанный на изменении объёма жидкости при изменении её температуры. В ртутно-стеклянном термометре термометрическим телом является ртуть, помещенная в стеклянный баллон с капилляром. Термометрическим признаком является расстояние от мениска ртути в капилляре до произвольной фиксированной точки. Ртутные термометры используют в диапазоне температур от -35 °C до нескольких сотен градусов Цельсия. При высоких температурах (свыше +300 °C) в капилляр накачивают азот (давление до 100 атм или 10^7 Πa), чтобы воспрепятствовать кипению ртути. Применение в жидкостном термометре вместо ртути таллия позволяет существенно понизить нижнюю границу измерения температуры до -59 °C.

Другими видами широко распространённых жидкостных термометров являются спиртовой (от $-80\,^{\circ}C$ до $+80\,^{\circ}C$) и пентановый (от $-200\,^{\circ}C$ до $+35\,^{\circ}C$). Отметим, что воду не целесообразно применять в качестве термометрического тела в жидкостном термометре: объём воды с повышением температуры (до $4\,^{\circ}C$) сначала падает, а потом растёт, что делает невозможным использование объема воды в качестве термометрического признака.

В металлическом термометре сопротивления измерение температуры основано на явлении роста сопротивления металла с ростом температуры. Термометрическим признаком является электрическое сопротивление термометрического тела — металлической проволоки. Чаще всего ис-

пользуют платиновую проволоку, а также медную проволоку или их различные сплавы. Диапазон применения таких термометров от водородных температур ($\sim 20~K$) до сотен градусов Цельсия.

В полупроводниковом термометре сопротивления (термисторе) измерение температуры основано на явлении уменьшения сопротивления полупроводников с ростом температуры. Так как температурный коэффициент сопротивления полупроводников по абсолютной величине может значительно превосходить соответствующий коэффициент металлов, то и чувствительность таких термометров может значительно превосходить чувствительность металлических термометров. Диапазон применения таких термометров от нескольких кельвин до сотен градусов Цельсия.

Другой принцип измерения температуры реализован в *термопарах*. Термопара представляет собой электрический контур, спаянный из двух различных металлических проводников, один спай которых находится при измеряемой температуре (измерительный спай), а другой (свободный спай) – при известной температуре, например, при комнатной температуре. Из-за разности температур спаев возникает электродвижущая сила (термо-ЭДС), измерение которой позволяет определять разность температур спаев, а, следовательно, температуру измерительного спая. В таком термометре термометрическим телом является спай двух металлов, а термометрическим признаком – возникающая в цепи термо-ЭДС. Диапазон измеряемых температур от нескольких десятков кельвин (температуры жидкого азота) до полутора тысяч градусов Цельсия.

2.5. Уравнение состояния идеального газа

Изучение термодинамики начинается с изучения *идеального газа*. Анализ поведения этой *простейшей модели* облегчает нам переход к изучению более сложных объектов. Напомним, что смысл построения модели заключается в том, чтобы выделить те свойства объекта, которые играют существенную роль. Таким образом, идеальный газ – это совокупность маленьких упругих гладких шариков, хаотически движущихся во всем доступном им объеме и взаимодействующих лишь при непосредственном соприкосновении. Такая модель применима лишь для достаточно разреженных газов, когда объем сосуда значительно превышает суммарный объем молекул.

Таким образом, в модель идеального газа заложены свойства:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
 - 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Уравнение состояния термодинамической системы представляет собой аналитическую формулу, связывающую параметры состояния систе-

мы. Если состояние системы может быть полностью описано с помощью трех параметров: давления P, объема V и температуры T, то уравнение состояния в самом общем виде будет иметь форму:

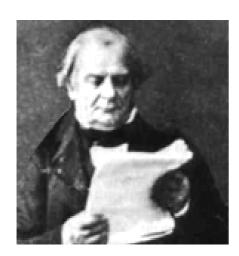
$$f(P, V, T) = 0.$$

Конкретный вид этой формулы зависит от физических свойств рассматриваемой термодинамической системы.

Обобщение многочисленных экспериментальных данных показывает, что большинство газов при комнатной температуре и давлении порядка одной атмосферы близки к идеальным, и с достаточно высокой точностью могут быть описаны уравнением состояния для идеальных газов, называемым уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$PV = vRT = \frac{m}{M}RT = \frac{N}{N_{AR}}RT, \qquad (2.6)$$

здесь учтено, что количество вещества $v = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_{_{AB}}}$. R – универсальная газовая постоянная.



Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (26.І.1799—28.І.1864). Французский физик, член Парижской Академии Наук (1858 г.). Окончил Политехническую школу в Париже (1818 г.). В 1820—30 г. работал в Петербурге в Институте инженеров путей сообщения. По возвращении во Францию был профессором Школы мостов и дорог в Париже. В 1834 г. обратил внимание на работу С. Карно, повторил его рассуждения и, впервые применив графический метод в термодинамике, придал его результатам геометрическую форму. Исследуя цикл Карно, вывел уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона). Ввел зависимость точки плавления и кипения от давления (уравнение Клапейрона—Клаузиуса).

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



Русский ученый-энциклопедист. Ранние научные работы посвящены изучению изоморфизма и удельным объемам (1854–56 г.). Открыл (1860 г.) «температуру абсолютного кипения жидкостей». Автор фундаментального труда «Основы химии». В ходе работ над первым изданием пришел к идее о периодической зависимости свойств химических элементов от их атомных весов. В 1869–1871 г. изложил основы учения о периодичности, открыл периодический закон и разработал периодическую систему химических элементов. На основе системы впервые предсказал (1870 г.) существование и свойства нескольких не открытых еще элементов. Осуществил фундаментальный цикл работ по изучению растворов, разработав гидратную тео-

рию растворов. Создал (1873 г.) новую метрическую систему измерения температуры. Нашел (1874 г.) общее уравнение состояния идеального газа, обобщив уравнение Клапейрона (уравнение Клапейрона-Менделеева).

 Φ изический смысл молярной газовой постоянной R — численно равна работе изобарного расширения 1 моля идеального газа при нагревании его на 1 K.

Учтем, что n = N/V, кроме того, введем новую константу – постоянную Больцмана:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \, \text{Дж/K},$$

т.е. это работа одной молекулы, совершаемая при изобарном расширении идеального газа при нагревании его на 1 K.

Тогда выражение (2.4) можно представить следующим образом:

$$P = nkT. (2.6*)$$

Сравнивая формулы (1.14) и (2.6), получаем для средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа:

$$\langle E_{\scriptscriptstyle n} \rangle = \frac{3}{2} kT \,. \tag{2.7}$$

Из уравнения (2.7) следует, что при T=0 K энергия $\langle E_n \rangle = 0$, т.е. при 0 K прекращается поступательное движение молекул газа, а следовательно, его давление P=0. Таким образом, *термодинамическая температура* является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа и формула (2.2) раскрывает молекулярнокинетическое толкование температуры.

Используя выражения (1.14) и (2.2) и, учитывая, что масса газа $m = Nm_{\scriptscriptstyle M}$, несложно получить формулу для средней квадратичной скорости теплового движения молекул:

$$v_{cp.\kappa e.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_{_M}N_{_A}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{_M}}}. \qquad (2.8)$$

Расчеты показывают, что даже при комнатной температуре (293 K) скорости движения молекул огромны: например, для воздуха ($M = 0.0289 \ \kappa \text{г/моль}$) $\upsilon_{\text{ср.кв.}} = 502.7 \ \text{м/c}$, но из-за постоянных столкновений молекул друг с другом, скорость диффузии в сотни тысяч раз меньше.

Уравнение (2.6*) позволяет определить давление смеси газов. Из него следует, что давление, создаваемое идеальным газом, не зависит от физико-химических свойств молекул, образующих газ. Считая газы находящимися в равновесном состоянии, концентрацию молекул в смеси можно представить как сумму концентраций молекул всех газов n_i , входящих в смесь:

$$n = \sum_{i=1}^K n_i .$$

Использование данного выражения позволяет для суммарного давления смеси газов P записать:

$$P = \sum_{i=1}^{K} P_i \,, \tag{2.9}$$

где P_i – *парциальное давление i*-го газа смеси, то есть давление, которое оказывал бы *i*-й газ смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Формула (2.9) описывает закон, открытый Д. Дальтоном, который заключается в равенстве давления, создаваемого смесью газов, сумме парциальных давлений всех газов, составляющих эту смесь. Из этого закона следует, что в равновесном состоянии на характер взаимодействия каждого газа из смеси со стенками сосуда не оказывает влияние присутствие других газов.

Джон Дальтон (6.IX.1766-27.VII.1844).



Английский физик и химик, член Лондонского королевского общества (1822 г.). Преподавал математику в Кендале и Манчестере. С 1794 г. являлся членом, затем секретарем, а с 1817 г. председатель Манчестерского литературно-философского общества. Изучая свойства газовых смесей, Дальтон открыл закон парциальных давлений газов (1801 г.) и зависимость растворения газов от их парциального давления. Исследовал зависимость испарения жидкости от давления, температуры и др. факторов. В 1802 г. установил (несколько раньше Ж. Гей-Люссака и независимо от Ж. Шарля), что при постоянном давлении при одинаковом повышении температуры все газы расширяются одинаково. Дальтону принадлежат основополагающие работы по химической атомистике. В 1794 г. впервые описал дефект зрения (которым страдал

сам), получивший название дальтонизма.

Глава 3

ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

3.1. Число степеней свободы и внутренняя энергия идеального газа

До сих пор мы рассматривали модель идеального газа, молекулы которого считались материальными точками, то есть одноатомный газ. Для таких молекул число их степеней свободы равняется количеству координат, необходимому для задания их положения в пространстве. Очевидно,

что число координат в трехмерном пространстве, а, следовательно, и число степеней свободы одноатомного газа равно трем (i = 3).

Однако газ может быть двухатомным, трёхатомным и т.д. В этом случае двухатомные молекулы имеют дополнительно две вращательные степени свободы, так как учет вращения вокруг оси, соединяющей атомы, считающиеся материальными точками, не имеет смысла. Следовательно, для такой молекулы i = 5. Для молекул, состоящих из трех и более жестко связанных атомов, число дополнительных вращательных степеней свободы равно трем, а суммарное число степеней свободы i = 6. Естественно, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.

Поступательное, вращательное и колебательное виды движения связаны с некоторым запасом энергии, вычислить который в классической статистической физике позволяет закон Больцмана о равномерном распределении энергий по степеням свободы молекул: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная kT/2, а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная kT. Колебательная степень «обладает» вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы.

Таким образом, в самом общем случае для определения суммарной энергии одной молекулы газа необходимо вместо выражения (2.7) использовать формулу:

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT. \tag{3.1}$$

Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия для произвольной массы m газа будет равна сумме энергий N молекул:

$$U = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} \frac{N}{N_A} N_A kT = \frac{i}{2} vRT.$$
 (3.2)

Отметим, что использование выражений (3.1) и (3.2) для многоатомных газов, в молекуле которых атомы связаны не жестко, не является корректным. Это объясняется тем, что колебательные степени свободы обладают при нормальных условиях значительно меньшей, в сравнение с kT, энергией. Только при достаточно высокой температуре, порядка $10^3 \, K$, энергия колебательных степеней свободы становится сравнима с kT. Одна-

ко для газов, находящихся при нормальных условиях, закон равнораспределения может быть применён для поступательных и вращательных степеней свободы с достаточно высокой степенью точности. Этим объясняется широкое использование при практических расчетах МКТ.

3.2. Теплоёмкость идеального газа

Характеристикой интенсивности теплообмена служит *теплоем-кость*, определяемая как количество теплоты, которое надо подвести к телу в данном процессе, чтобы его температура возросла на один кельвин:

$$C_{mena} = \frac{\delta Q}{dT}, \quad [C_{mena}] = \mathcal{L}$$
жс/К. (3.3)

Очевидно, что теплоемкость термодинамической системы изменяется при изменении количества вещества в ней. Для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, их теплоемкость пропорциональна количеству вещества. Это позволяет ввести для описания свойств тела удельную теплоемкость C_{vo} и молярную теплоемкость C_{mon} :

$$c_{yo} = \frac{C_{mena}}{m}, \quad [c_{yo}] = \mathcal{A} \mathcal{H} (\kappa \varepsilon \cdot K),$$
 (3.4)

$$C_{\text{мол}} = \frac{C_{\text{мела}}}{V}, \quad [C_{\text{мол}}] = \mathcal{A}\mathcal{H}/(\text{моль}\cdot K).$$
 (3.5)

Эти теплоемкости связаны между собой через молярную массу M:

$$C_{MOR} = c_{VO}M. ag{3.6}$$

Применим первый закон к системам типа однородной жидкости, состояния которых определяются двумя из трех переменных P, V и T. Чтобы избежать неправильного толкования того, какая переменная является независимой при вычислении частной производной, будем заключать символ частной производной в скобки и помещать внизу скобок ту величину, которая при частном дифференцировании остается постоянной. Таким образом, $(\partial U/\partial T)_V$ означает частную производную U по T при постоянном V; причем T и V взяты в качестве независимых переменных. Эта производная отличается от частной производной $(\partial U/\partial T)_P$, при взятии которой остается постоянным давление P.

Рассмотрим теперь процесс, при котором независимые переменные изменяются на бесконечно малые величины. Для такого процесса первое начало термодинамики (2.5*) с учетом (1.9) можно переписать в виде:

$$\delta Q = dU + P \, dV. \tag{3.7}$$

Теплоемкость, так же как и количество переданной телу теплоты, зависит от того, каким образом теплота передавалась этому телу.

Определим теплоёмкость (C_V) идеального газа в *изохорическом* процессе. Поскольку при V = const, то dV = 0, то уравнение (3.7) для одного моля вещества запишется в виде:

$$C_{V} = \frac{(\delta Q)_{V}}{dT} = \left(\frac{\partial U_{MOJb}}{\partial T}\right)_{V}, \tag{3.8}$$

т.е. *молярная теплоемкость газа при постоянном объеме* C_V равна изменению внутренней энергии 1 *моля* газа при повышении его температуры на 1 K.

В соответствии с формулой (3.2) внутренняя энергия идеального газа линейно зависят от его температуры. Из этого следует, что молярная теплоемкость идеального газа в изохорическом процессе постоянна $C_V = const$, и не зависит от температуры идеального газа. Тогда выражение для его внутренней энергии с точностью до произвольной постоянной, которую обычно принимают равной нулю, принимает следующей вид:

$$U = vU_m = vC_V T. \tag{3.9}$$

Отсюда следует, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от его температуры и не зависит от других параметров его состояния, в частности, от его объема.

Используя формулы (3.2) и (3.8), можем записать формулу для молярной теплоемкости идеального газа при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{i}{2}R. (3.10)$$

При использовании выражения (3.10) для практических расчетов *реальных газов* необходимо помнить, что оно является приближенным. При значительных изменениях температуры теплоемкость газа может существенно изменяться. Дело в том, что надо учитывать квантование энергии вращения и колебаний молекул (возможны не любые вращательные и колебательные энергии, а лишь определенный дискретный ряд значений энергий). Например, для молекул водорода, при температуре порядка 50 K вращательные степени свободы как бы «вымерзают» и его молярная теплоёмкость $C_V \approx {}^3/{}_2R$. А при температурах порядка 300-400~K вращательные степени свободы «включаются» и его теплоёмкость $C_V \approx {}^5/{}_2R$. При дальнейшем повышении температуры начинают проявляться колебательные степени свободы. Для двухатомного газа, например водорода, это приводит к увеличению энергии его молекулы на величину $k_B T$, и соответственно к возрастанию молярной теплоемкости на R. Поэтому при очень высоких температурах молярная теплоёмкость C_V водорода стремится к значению ${}^7/{}_2R$.

Если газ нагревается *изобарически*, то поскольку при P = const, dP = 0, уравнение (2.3) для одного моля вещества запишется в виде:

$$C_{P} = \frac{(\delta Q)_{P}}{dT} = \left(\frac{\partial U_{MOI}}{\partial T}\right)_{P} + PdV. \tag{3.11}$$

Учитывая, что dU_{MON}/dT не зависит от вида процесса и всегда равна C_V , и, продифференцировав уравнение Клапейрона-Менделеева (2.5) для одного моля газа по T (при P = const), получим:

$$C_P = C_V + R. ag{3.12}$$

Выражение (3.12) называется уравнением Майера: оно показывает, что C_P всегда больше C_V на величину молярной газовой постоянной R. Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа.

Из формулы (3.12) с учетом выражения (3.10) получим:

$$C_P = \frac{i+2}{2}R. {(3.13)}$$

Закон равнораспределения энергии по степеням свободы позволяет определять теплоемкость не только газов, но и твёрдых тел. Атомы, входящие в состав кристаллической решетки, совершают колебания около положений равновесия. Энергия этих колебаний и представляет собой внутреннюю энергию твердого тела. Каждый атом в кристаллической решетке имеет 3 колебательные степени свободы. В соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии имеем — на каждую колебательную степень свободы приходится средняя энергия kT, а на один атом — 3kT. Внутренняя энергия 1 *моля* твердого вещества равна:

$$U_m = 3N_A kT = 3RT. (3.14)$$

Поэтому молярная теплоемкость вещества в твердом состоянии равна:

$$C_V \approx C_P = 3R \approx 24.9 \, \text{Дж/(моль·К)}.$$
 (3.15)

Соотношение (3.15) называется законом Дюлонга—Пти и может быть сформулировано как закон постоянства молярной теплоёмкости при постоянном объёме для большинства твёрдых тел, состоящих из простых



соединений. Для твердых тел практически не существует различия между C_P и C_V из-за ничтожно малой работы при расширении или сжатии.

Пьер Луи Дюлонг (12.II.1785—19.VII.1838). Французский физик и химик, член Парижской АН (1823 г.). Профессор химии Ветеринарной школы. С 1820 г. профессор физики Политехнической школы в Париже. Впервые получил хлористый азот (1811 г.) и фосфорноватистую кислоту (1816 г.). В 1815 г., почти одновременно с Г. Дэви, предложил водородную теорию кислот. В 1819 г. совместно с А. Пти установил закон теплоемкости твердых тел (закон

Дюлонга — Пти); они вывели также общую формулу скорости охлаждения тел и изобрели катетометр. В 1824—30 г. Дюлонг совместно с Д. Араго определил давление насыщенного водяного пара при различных температурах.

Алекси Терез Пти (2.X.1791–21.VI.1820).

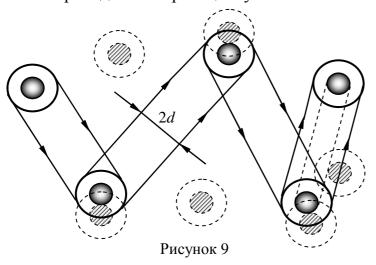


Французский физик. Научные работы посвящены теплоте и молекулярной физике. Вместе с П. Дюлонгом исследовал охлаждение тел в пустоте, вывел (1818 г.) формулу для скорости охлаждения нагретых тел. Разработал метод изучения теплопроводности газов, а также методы определения коэффициента теплового расширения и удельной теплоёмкости твердых тел. В 1819 г. совместно с Дюлонгом эмпирически установил, что произведение удельных теплоёмкостей простых твёрдых тел на атомную массу образующих элементов есть величина приблизительно постоянная (закон Дюлонга – Пти). Закон удельной теплоёмкости послужил впоследствии основой метода приближённой оценки атомных масс тяжёлых элементов. Совместно с П. Дюлонгом изобрёл (1816 г.) катетометр.

Опыт показывает, что у многих твердых тел (химических элементов) молярная теплоемкость при обычных температурах действительно близка к 3R. Однако при низких температурах наблюдаются значительные расхождения между теорией и экспериментом. Это показывает, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы является приближением. Наблюдаемая на опыте зависимость теплоемкости от температуры может быть объяснена только на основе квантовых представлений.

3.3. Длина свободного пробега молекул газа

Проведем теперь оценку длины свободного пробега ℓ молекул газа.



Эта величина численно равна среднему расстоянию, которое пролетает молекула между очередными её столкновениями с другими молекулами газа (рисунок 9). В общем случае длина пути между последовательными столкновениями различна, но так как мы имеем дело с огромным числом

молекул, и они находятся в беспорядочном движении, то можно говорить о средней длине свободного пробега молекул $< \ell >$.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы d. Он зависит от скорости сталкивающихся молекул, т.е. от температуры газа (несколько уменьшается с ростом температуры).

Так как за 1 сек молекула проходит в среднем путь, равный средней арифметической скорости $<\upsilon>$ и, если < Z> — среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 сек, то средняя длина свободного пробега:

$$\langle \ell \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle Z \rangle}.$$

Для определения < Z > представим себе молекулу в виде шарика диаметром d, которая движется среди других «застывших» молекул. Эта молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых находятся на расстояниях, равных или меньших d.

Среднее число столкновений за 1 $ce\kappa$ равно числу молекул в объеме $V = \pi d^2 < \upsilon >$ «ломаного» цилиндра:

$$\langle Z \rangle = nV = n\pi d^2 \langle v \rangle$$

где n — концентрация молекул.

Расчеты показывают, что при учете движения других молекул:

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

Тогда средняя длина свободного пробега:

$$<\ell> = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}.$$
 (3.16)

Глава 4

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

4.1. Элементарные сведения из теории вероятности

Случайные события — обычное явление в жизни. Примеры случайных событий: выпадение «орла» или «решки» при бросании монеты, выпадение числа при бросании игрального кубика (кости), выигрыш в лотерею и так далее. Однотипные испытания, т.е. события, с точки зрения доступной нам информации неотличимые друг от друга, могут иметь по случайным причинам, по неуловимым для нас обстоятельствам различный исход. Как часто могут происходить те или иные случайные события определяются математической величиной — вероятностью.

Пусть имеется некоторая макроскопическая система, находящаяся в заданном состоянии. Предположим, что какая-то характерная для системы величина x может иметь дискретные значения: $x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_s$.

Осуществим над системой очень большое число N измерений величины x, приводя систему перед каждым измерением в одно и то же исходное состояние. Вместо того чтобы производить повторные измерения над одной и той же системой, можно взять N одинаковых систем, находящихся в одном и том же состоянии, и осуществить однократное измерение величины x у всех этих систем. Такой набор одинаковых систем, находящихся в одинаковом состоянии, называется cmamucmuveckum cuctem cmamucmuveckum cmamu

$$W_i = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i}{N}$$

называется вероятностью появления результата x_i .

Поскольку $\sum N_i = N$, можем записать:

$$\sum W_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1,$$

т.е. сумма вероятностей всех возможных результатов измерения равна единице – это так называемое условие нормировки.

Вероятность получить либо результат x_i либо x_i равна:

$$W_{i \text{ или } j} = \frac{N_i + N_j}{N} = \frac{N_i}{N} + \frac{N_j}{N} = W_i + W_j$$
,

это *теорема о сложении вероятностей*, применимая, только если события *i* и *j* несовместимы. Действительно, если у игральной кости выпала «пятерка», значит, «шестерка» не выпала, и наоборот. А вот если завтра с вероятностью 50 % будет дождь и с той же вероятностью – град, это еще не означает что либо дождь, либо град выпадет. Дождь и град совместимы, и потому теорема сложения вероятностей в данном случае неприменима.

Для независимых событий i и j справедлива meopema yмножения ве- poятностей:

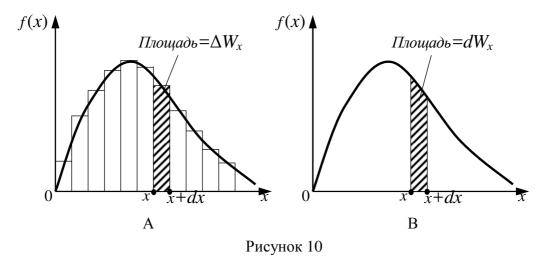
$$W_{i \text{ M } j} = W_i W_j$$
.

Зная вероятности появления различных результатов изменения, можно найти среднее значение всех результатов. По определению среднего:

$$\langle x \rangle = \frac{\sum N_i x_i}{N} = \sum W_i x_i.$$

Распространим полученные результаты на случай, когда характеризующая систему величина x может принимать ряд значений от 0 до ∞ . В этом случае говорят, что величина имеет *сплошной* (или непрерывный) спектр значений (в предыдущем случае спектр значений был *дискретным*).

Возьмем очень малую величину a (скажем, $a = 10^{-6}$). Найдем число измерений ΔN_0 , при которых результат измерений находится в интервале от 0 до a (то есть 0 < x < a), число измерений ΔN_1 при которых a < x < 2a,



..., ΔN_x при которых результат измерений находится в интервале от x до x+a и т.д. Вероятность того, что результат измерений окажется в интервале от 0 до a, равна $\Delta W = \Delta N_0/N$ в интервале от a до $2a-\Delta W = \Delta N_1/N$, ..., в интервале от x до $(x+a)-\Delta W_x = \Delta N_x/N$. Начертим ось x и отложим вверх от нее полоски ширины a и высоты $\Delta W/a$. Полученная столбчатая диаграмма называется *гистограммой* (рисунок 10 A). Площадь полоски, левый край которой имеет координату x, равна ΔW_x , а площадь всей гистограммы – единице.

Гистограмма наглядно характеризует вероятность получения результатов измерений, заключающихся в различных интервалах ширины a. Чем меньше ширина интервала a, тем детальнее будет характеризоваться распределение вероятностей значений величины x. В пределе при а \rightarrow 0 ступенчатая линия, ограничивающая гистограмму, превратится в гладкую кривую (рисунок 10 В), называется функцией распределения вероятностей f(x).

В соответствии со способом построения кривой распределения площадь столбика ширины dx равна вероятности того, что результат измерения окажется в пределах от x до x + dx. Обозначив эту вероятность через dW_x , можно написать:

$$dW_x = f(x)dx. (4.1)$$

Индекс «x» при dW в формуле (4.1) указывает на то, что имеется в виду вероятность для интервала, левый край которого лежит в точке с координатой. Площадь, ограниченная кривой распределения, так же, как и площадь гистограммы, равна единице. Это означает, что:

$$\int dW_x = \int f(x)dx = 1.$$

Интегрирование производится по всему интервалу возможных значений величины x.

Зная функцию распределения f(x), можно найти среднее значение результатов измерения величины x.

Если dW_x — вероятность получения результата в пределах от x до x+dx, то $NdW_x=dN_x$, т.е. в dN_x случаях будет результат равный x. Тогда сумма всех возможных результатов равна $\int x \, dN_x = \int x N \, dW_x = \int x N f(x) dx$, разделив на N, получим среднее значение величины x:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \int x dN_x = \int x f(x) dx.$$
 (4.2)

Аналогичные рассуждения дают, что среднее значение некоторой функции можно вычислить по формуле:

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int \varphi(x) f(x) dx.$$
 (4.3)

Рассмотрим некоторые свойства выражений (4.2) и (4.3).

1. Среднее значение от суммы две различные функции $\phi_1(x)$ и $\phi_2(x)$ от одной случайной величины x равно сумме их средних значений:

$$\langle \varphi_1(x) + \varphi_2(x) \rangle = \langle \varphi_1(x) + \varphi_2(x) \rangle.$$

2. Если C постоянная, то среднее значение от произведения постоянной величины на функцию $\varphi(x)$ равно:

$$\langle C\varphi(x)\rangle = C\langle \varphi(x)\rangle$$
.

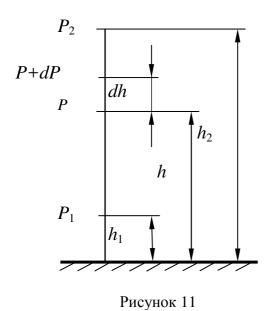
3. Если $\varphi_1(x)$ функция случайной величины x, а $\varphi_2(y)$ функция другой случайной величины y, тогда среднее значение функций этих переменных равно произведению их средних значений:

$$\langle \varphi_1(x) \varphi_2(y) \rangle = \langle \varphi_1(x) \rangle \langle \varphi_2(y) \rangle.$$

4.2. Барометрическая формула изотермической атмосферы. Распределение Больцмана

При выводе основного уравнения МКТ газов предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объему. Однако молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли. Тяготение, с одной стороны, и тепловое движение молекул, с другой, приводят к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа P с высотой h убывает.

Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова. Если атмосферное давление на высоте h равно P (рисунок 11), то на высоте h+dh оно равно P+dP (при dh>0 dP<0, так как давление с вы-



сотой убывает). Разность давлений P и P + dP равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой dh с площадью основания, равной единице площади:

$$-dP = \rho g dh, \qquad (4.4)$$

где ρ – плотность газа на высоте h (dh настолько мало, что при изменении высоты в этом пределе плотность газа можно считать постоянной).

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа (2.5), преобразуем выражение (4.4):

$$dP = -\frac{MPg}{RT}dh. (4.5)$$

Если g и T считать постоянными, уравнение (4.5) легко интегрируется:

$$P_2 = P_1 e^{-\frac{M_B(h_2 - h_1)}{RT}}. (4.6)$$

Полученное выражение (4.6) называется *барометрической формулой*. Она показывает зависимость давления от высоты в изотермической атмосфере. Реальная атмосфера не изотермична, а если говорить об очень больших высотах, то и ускорение силы тяжести *g* не постоянно. Однако в небольших пределах, для высот в сотни метров, иногда в несколько километров, вариации температуры не очень велики, тем более не изменяется заметно *g*. На этом обстоятельстве, в частности, основывается применение простейших *гидростатических альтиметров* (высотомеров) — фактически они замеряют изменения давления, а шкала градуируется в значениях высоты. Точность таких приборов, конечно, невелика.

При постоянной температуре давление пропорционально концентрации молекул n (P = nkT). Поэтому формулу (4.6) можно представить в виде зависимости концентрации молекул от высоты:

$$n_2 = n_1 e^{\frac{-Mg(h_2 - h_1)}{RT}} = n_1 e^{\frac{-mg(h_2 - h_1)}{kT}} = n_1 e^{\frac{-U_2 - U_1}{kT}}.$$
(4.7)

Распределение молекул по высоте является и распределением по значениям потенциальной энергии (распределение Больцмана).

Мы видим, что скорость изменения концентрации молекул с высотой зависит от молярной массы газа M. Чем легче молекулы, тем медленнее

меняется их концентрация n. И действительно, атмосфера Земли с высотой обогащается более легкими газами.

Если частицы имеют одинаковую массу и находятся в состоянии хаотического теплового движения, то распределение Больцмана (4.7) справедливо в любом внешнем потенциальном поле, а не только в поле сил тяжести.

Обратим внимание на одно важное обстоятельство. При любой температуре концентрация молекул падает до нуля лишь на бесконечном расстоянии от поверхности. Если же учесть зависимость *g* от высоты, то даже для бесконечности получается конечное (не равное нулю) значение концентрации. Это, конечно, означает одно: атмосфера не может быть равновесной, молекулы входящих в ее состав газов непрерывно «убегают» от Земли. Почему же Земля все-таки имеет атмосферу?

Атмосферу могут покинуть молекулы, которые, попав на достаточно большую высоту, где уже практически невозможны соударения с другими молекулами, имеют скорость не меньше «скорости убегания» (второй космической скорости). Количество таких молекул, а значит, и скорость потери атмосферы зависит от двух величин. С одной стороны это масса планеты, определяющая «скорость убегания». С другой – температура атмосферы, определяющая долю молекул, имеющих достаточно большую скорость. Оказывается, что, например, для Земли время, за которое может существенно измениться плотность атмосферы, составляет миллиарды лет.

Средняя температура на Луне практически такая же, как на Земле, а на Марсе она даже несколько меньше. Но массы этих небесных тел заметно меньше массы Земли. Меньше и «скорость убегания». В результате время рассеяния атмосферы для них составляет «всего» несколько сот миллионов лет, и в настоящее время они практически лишены атмосферы.

С другой стороны, на спутнике Сатурна Титане «скорость убегания» практически такая же, как на Луне. Однако он гораздо дальше от Солнца, и температура там составляет всего лишь около $100\,K$, поэтому Титану удается удерживать атмосферу из метана CH_4 и аммиака NH_3 , газов более легких, чем азот и кислород, а значит, более склонных к рассеянию.

Наблюдать непосредственно распределение молекул по высоте практически невозможно. О нем мы судим по косвенным признакам — давлению P и температуре T. Но барометрическая формула должна быть справедливой по отношению к любым частицам. Первым прямую проверку этого соотношения произвел Ж. Перрен в 1908 г., наблюдением в микроскоп распределения по высоте взвешенных в воде частиц гуммигута диаметром около 0.5 мкм, масса которых составляла примерно 10^{-16} кг.

4.3. Постулаты статистической физики

Термин «состояние» используется как применительно к термодинамической системе в целом, так и по отношению к отдельной подсистеме. В этих двух случаях в него вкладывается различный смысл.

Ограничимся простейшим случаем, когда система — некоторое количество одноатомного идеального газа, а подсистемами являются отдельные молекулы. Состояние системы характеризуется температурой, давлением, плотностью (или концентрацией молекул).

Состояние молекулы, которую будем считать материальной точкой, можно считать заданным, если известны ее положение и скорость или импульс. Иначе говоря, состояние молекулы определяется положением изображающей точки в фазовом пространстве.

Для материальной точки фазовое пространство — пространство шести измерений. Это могут быть три координаты в обычном, конфигурационном пространстве — x, y, z и три координаты в пространстве импульсов — p_x , p_y , p_z или x, y, z и три координаты в пространстве скоростей — v_x , v_y , v_z .

В равных фазовых объемах содержится одинаковое число состояний.

Это обстоятельство позволяет нам по желанию, из соображений удобства рассматривать в одних случаях распределение подсистем по состояниям, по ячейкам, в других — по некоторым, достаточно произвольно выбранным, но равным между собой фазовым объемам.

Если о каждой молекуле известно, в какой квантовой ячейке она находится, мы знаем *микросостояние* системы. С достаточной полнотой это состояние можно считать известным, если известно, в каком малом фазовом объеме, включающем достаточно близкие состояния, находится молекула.

Однако, с макроскопической точки зрения безразлично, какие именно молекулы находятся в той или иной ячейке. *Макросостояние* системы может зависеть только от того, сколько молекул находится в каждой ячейке. Более того, если подсистемы являются одинаковыми микрочастицами (как в рассматриваемом случае — молекулы одного газа), они вообще неразличимы. То есть максимум информации, который может быть известен о совокупности таких подсистем — их распределение: сколько подсистем находится в каждом из состояний.

Термодинамика утверждает, что попавшая в равновесное состояние система при неизменных внешних условиях будет вечно находиться в одном и том же, именно в этом равновесном состоянии.

Статистическая физика может делать только вероятностные предсказания. На основе сведений о свойствах микросистем, на основе моделей, описывающих эти свойства, статистика предсказывает вероятности распределений микросистем по состояниям. А эти распределения, в свою очередь, определяют состояние системы, и, таким образом, выводы статистики сводятся к предсказанию вероятностей того или иного состояния системы.

Исходные положения статистики можно свести к трем постулатам, которые являются результатом обобщения большого объема опытных данных.

- 1. Все доступные микросостояния системы равновероятны.
- 2. Равновесию соответствует наиболее вероятное распределение

(подсистем по состояниям).

3. Вероятность пребывания подсистемы в некотором состоянии определяется только энергией состояния. («Энергия состояния» — энергия, которой обладает подсистема, находящаяся в данном состоянии).

Эта система постулатов требует определенных комментариев.

Может показаться, что первые два постулата прямо противоречат друг другу. Чтобы выяснить, что противоречия тут нет, разберем предельно упрощенный пример. Пусть система состоит из N частиц. Каждая частица может находиться в одном из трех состояний: состояние 1 с энергией $\varepsilon_1 = \varepsilon$, состояние 2 с энергией $\varepsilon_2 = 2\varepsilon$, состояние 3 с энергией $\varepsilon_3 = 3\varepsilon$. Полная энергия системы $E = 2N\varepsilon$. Сравним два распределения: a – все частицы находятся в состоянии 2; δ – одна частица в состоянии 1, одна – в состоянии 3, остальные частицы – в состоянии 2.

Варианту a отвечает единственное микросостояние системы. Что касается варианта δ , то тут в состояние 1 можно поместить любую из N частиц, и при этом в состоянии 3 может оказаться любая из остальных N-1 частиц. Всего, таким образом, распределению δ отвечает N(N-1) микросостояний системы, и оно, согласно второму постулату, именно в N(N-1) раз вероятнее распределения a. Понятно, что во столько же раз вероятнее макросостояние, соответствующее второму варианту.

Третий постулат — естественное обобщение результата, к которому мы пришли, анализируя барометрическую формулу (4.6): распределение молекул по сосуду зависит от внутренней энергии U, которой обладает молекула в той или иной части сосуда.

4.4. Распределение Гиббса

Рассмотрим замкнутую систему из N подсистем (частиц), каждая из которых может находиться в любом из K возможных состояний. Если в состоянии с номером i находится N_i подсистем, каждая из которых имеет энергию ε_i , то, во-первых, $\sum N_i = N$ и, во-вторых, $\sum \varepsilon_i N_i = E$. Полное число молекул N и энергия системы U – постоянные величины; поэтому их дифференциалы равны нулю:

$$dN = \sum dN_i = 0, \quad dU = \sum \varepsilon_i dN_i = 0. \tag{4.8}$$

Нас интересует только *наиболее вероятное распределение*. Поэтому нам не обязательно выписывать сами вероятности распределений, нас устроит любая величина, монотонно зависящая от этой вероятности. В силу первого постулата такой величиной, прямо пропорциональной вероятности распределения, является число микросостояний системы, соответствующих данному распределению. Подсчитаем его.

Пусть в некотором микросостоянии в первой ячейке находятся частицы A и B, во второй – C, D и E, в третьей F и G и так далее.

Перестановки подсистем не меняют распределения. Всего можно

насчитать для N частиц N! перестановок. Однако некоторые из них не меняют и микросостояния: в первой ячейке частицы A и B или в первой ячейке B и A — утверждения тождественные. Следовательно, каждая ячейка уменьшает число эффективных (меняющих микросостояние) перестановок в N_i ! раз. Таким образом, число микросостояний системы, которыми может осуществляться данное распределение (макросостояние), или, как это назвал M. Планк, *статистический вес* Ω распределения равен:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! ... N_i! ... N_K!}.$$
(4.9)

Величину Ω часто называют *термодинамической вероятностью*. В отличие от математической вероятности термодинамическая не нормирована – для любого возможного распределения она не меньше единицы, в то время как только сумма математических вероятностей составляет единицу.

Если частицы системы могут с равной вероятностью W принимать некоторое количество K дискретных состояний и число частиц в системе равно N (для определенности будем считать K << N), то соотношение между вероятностью W и статистическим весом Ω принимает вид:

$$\Omega = K^N W$$
.

Рассмотрим способы распределения N частиц между двумя половинами ёмкости (рисунок 12). Пусть идеальный газ, состоит из N частиц, помещенных в сосуд, разделенный пополам перегородкой. В перегородке

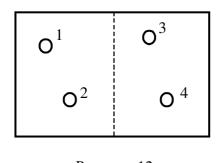


Рисунок 12

имеются отверстия, через которые молекулы могут случайным образом переходить из левой половины в правую и обратно (см рисунок 12). В качестве макросостояния будем считать определённое число частиц *п* в левой половине ёмкости. В качестве микросостояния будем считать конкретное расположение нашей частицы во всём объёме.

Пусть N=4. Каждая частица имеет вероятность быть в любой половине равную $W_i=1/2$. Пребывание любой частицы в какой-либо половине статистически независимо от пребывания других частиц. Согласно первому постулату статистической физики все доступные микросостояния системы равновероятны, поэтому любое микросостояние имеет одинаковую вероятность реализации равную произведению вероятностей нахождения всех N частиц где-либо, т.е. $W_i = (1/2)^N = (1/2)^n = 1/16$ (таблица 1).

Статистический вес, соответствующий макросостоянию, когда n – частиц в левой половине, N – n частиц в правой половине равен:

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} = \Omega(n, N-n). \tag{4.10}$$

Расчеты W и Ω для рассматриваемого случая сведены в табл. 6.1.

Таблица 1.

таолица т.							
Макросостояния		Способы реализа-		Число способов		Математическая вероятность данного состояния $W = (1/2)^N \Omega$	
		ции состояния		реализации данно-			
Число частиц в		№ молекул		го состояния – тер-			
ёмкости		находящихся		модинамическая			
слева	справа	слева	справа	вероятность Ω		VV - (1/2) S2	
0	4	-	1, 2, 3, 4	1		1/16	
1	3	1	2, 3, 4	4	$\sum \Omega_i = 16$	4/16=1/4	$\sum W_i = 1$
		2	1, 3, 4				
		2 3	1, 2, 4				
		4	1, 2, 3				
2	2	1, 2	3, 4	6		6/16=3/8	
		1, 3	2, 4				
		1, 4	2, 3				
		2, 3	1, 4				
		2, 4	1, 3				
		3, 4	1, 2				
3	1	1, 2, 3	4	4		4/16=1/4	
		1, 2, 4	3				
		1, 3, 4	2				
		2, 3, 4	1				
4	0	1, 2, 3, 4	-	1		1/16	

Для наиболее вероятного распределения статистический вес Ω максимален, а значит, его дифференциал равен нулю. Конечно, равен нулю и дифференциал логарифма статистического веса, т.е.

$$d(\ln \Omega) = -\sum d(\ln N_i!) = 0. \tag{4.11}$$

Допустим, не только N >> 1, но и все $N_i >> 1$. Тогда можно использовать приближение $\ln N! = N \ln N - N$, которое пригодно для больших N, и условие максимума $\ln \Omega$ (4.11) принимает вид:

$$\sum \ln N_i \, dN_i = 0. \tag{4.12}$$

Теперь умножим выражения (4.10) соответственно на постоянные (т.е. не зависящие от N_i) множители α и β , сложим их и прибавим (4.12). В результате получим:

$$\sum (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0. \tag{4.13}$$

Условие (4.13) будет выполнено при любых dN_i только если все выражения в скобках равны нулю, т.е. $\ln N_i = -\alpha - \beta \epsilon_i$, откуда:

$$N_i = e^{-\alpha} - e^{\beta \varepsilon_i}$$
.

Если мы припишем энергии в некоторой ячейке нулевое значение, а число частиц в этой ячейке обозначим через N_0 , то придем к формуле

$$N_i = N_0 e^{-\beta \varepsilon_i} \,. \tag{4.14}$$

В случае если N_i зависят только от потенциальной энергии, выражение (4.14) должно совпасть с распределением Больцмана (4.7). Но это означает, что $\beta = 1/(kT)$, и окончательно имеем:

$$N_i = N_0 e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}}. (4.15)$$

Если имеется в виду идеальный газ, и энергия подсистемы ε_i в некотором состоянии есть просто сумма ее потенциальной энергии во внешнем поле и кинетической энергии, распределение (4.15) называется распределением Максвелла-Больцмана.

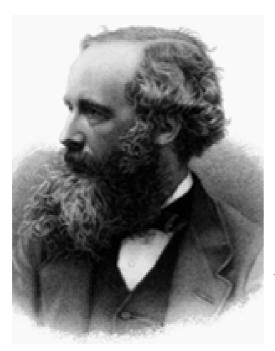
В общем случае, для любых слабо взаимодействующих подсистем, это – одна из форм записи *распределения Гиббса*. Часто его записывают в несколько иной эквивалентной форме. Введем обозначение $\mu = -\alpha kT$. Тогда распределение (4.15) принимает вид:

$$N_i = N_0 e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}. (4.16)$$

Величина µ называется химическим потенциалом и является потенциалом Гиббса в расчете на одну частицу.

4.5. Распределение Максвелла

Статистическое описание равновесных состояний может быть выполнено с использованием предположения о том, что в равновесной термодинамической системе два любых противоположно направленных про-



цесса должны компенсировать друг друга. Если указанное предположение не выполняется, то это приведет к возникновению в системе упорядоченных движений или процессов, и ее состояние станет неравновесным.

Требование взаимной компенсации двух любых противоположно направленных процессов можно выразить в виде принципа детального равновесия: В равновесной термодинамической системе вероятности протекания прямого и обратного процессов одинаковы.

Джеймс Клерк Максвелл (13.VI.1831-05.XI.1879).

Английский физик, создатель классической электродинамики, один из основоположников статистической физики, организатор и первый директор (с 1871 г.) Кавендишской лаборатории. Развивая идеи М. Фарадея, создал теорию электромагнитного поля (уравнения Максвелла); ввел понятие о токе смещения, предсказал существование электромагнитных волн, выдвинул идею электромагнитной природы света. Установил статистическое распределение, названное его именем. Исследовал вязкость, диффузию и теплопроводность газов. Показал, что кольца Сатурна состоят из отдельных тел. Труды по цветному зрению и колориметрии (диск Максвелла), оптике (эффект Максвелла), теории упругости (теорема Максвелла, диаграмма Максвелла — Кремоны), термодинамике, истории физики и др.

Данная формулировка справедлива для любых, в том числе и микроскопических процессов, имеющих очень малые пространственные размеры.

В 1866 г. Дж. Максвелл применил принцип детального равновесия для нахождения функции распределения молекул идеального газа по скоростям, находящегося в состоянии термодинамического равновесия в отсутствии внешнего поля. Позднее было показано, что принцип детального равновесия также приводит к распределению Гиббса.

Вид функции распределения, совпадающий с полученным при применении принципа детального равновесия, может быть установлен и с по-

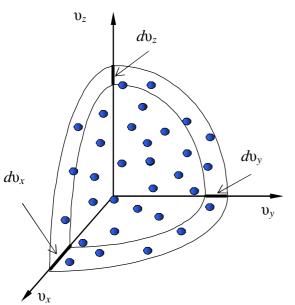


Рисунок 13. Пространство скоростей (υ-пространство)

мощью более формальных рассуждений, не связанных с исследованием особенностей взаимодействия молекул газа между собой. Рассмотренный ниже подход был предложен Дж. Максвеллом в 1859 г.

Рассмотрим равновесное состояние газа. Каждая молекула газа имеет в данный момент скорость v, которая в последующие моменты из-за столкновений будет всё время меняться по модулю и направлению.

Введём в рассмотрение υ -пространство (пространство скоростей), в котором каждой молекуле имеющей компанию υ_x , υ_y , υ_z соответствующей точке этого простран-

ства с этим набором координат (рисунок 13). В виду равноправности всех направлений движения расположение точек относительно начала координат будет сферически симметричным. Значит плотность точек в υ -пространстве зависит лишь от модуля скорости. Запишем эту плотность в виде $Nf(\upsilon)$, где N – полное число молекул в данной массе газа.

Количество молекул, компоненты скоростей которых находятся в

пределах от υ_x до $\upsilon_x + d\upsilon_x$, от υ_y до $\upsilon_y + d\upsilon_y$ и от υ_z до $\upsilon_z + d\upsilon_z$ можно представить в виде $dN_{\upsilon_x,\upsilon_x,\upsilon_z} = Nf(\upsilon)d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$.

Тогда
$$\frac{dN_{v_x,v_y,v_z}}{N} = f(v)dv_xdv_ydv_z = dW_{v_x,v_y,v_z}$$
 – вероятность того, что

компоненты скоростей молекулы будут в выше оговорённых пределах.

Количество молекул, скорости которых лежат в пределах от υ до $\upsilon + d\upsilon$, соответственно равно:

$$dN_{v} = Nf(v) 4\pi v^{2} dv, \qquad (4.17)$$

где $4\pi v^2 dv$ – объём области между сферами радиусов от v до v + dv.

Соответственно вероятность того, что скорость молекул будут в пределах от υ до $\upsilon+d\upsilon$:

$$dW_{v} = dN_{v}/N. \tag{4.18}$$

Подставляя выражение (4.17) в формулу (4.18), получаем:

$$dW_{v} = f(v) 4\pi v^{2} dv = F(v) dv,$$

где $F(v) = f(v) 4\pi v^2 - является функцией распределения молекул газа по абсолютным значениям скоростей или плотностью вероятности.$

Вероятность того, что компонента скорости v_x лежит в пределах от v_x до $v_x + dv_x$ равна $dW_{v_x} = \varphi(v_x)dv_x$, аналогично $dW_{v_x} = \varphi(v_y)dv_y$, $dW_{v_z} = \varphi(v_z)dv_z$.

Ввиду равноправности всех направлений движений функции $\phi(\upsilon_x)$, $\phi(\upsilon_y)$, $\phi(\upsilon_z)$ имеют одинаковый вид. Нахождение компоненты скоростей описанных в пределах статистически независимых друг то друга, поэтому вероятность того, что компоненты скоростей находятся в описанных пределах равна произведению вероятностей:

$$dW_{\upsilon_{x},\upsilon_{y},\upsilon_{z}} = dW_{\upsilon_{x}}dW_{\upsilon_{y}}dW_{\upsilon_{z}} = \varphi(\upsilon_{x})\varphi(\upsilon_{y})\varphi(\upsilon_{z})d\upsilon_{x}d\upsilon_{y}d\upsilon_{z} = f(\upsilon)d\upsilon_{x}d\upsilon_{y}d\upsilon_{z},$$

где $f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)$.

Возьмём логарифм от функции f(v):

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z), \tag{4.19}$$

и продифференцируем по υ_x :

$$\frac{\partial \ln f(v)}{\partial v_x} = \frac{1}{f(v)} f'(v) \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{\phi(v_x)} \phi'(v_x),$$

а так как:

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_x} = \frac{1}{2} \frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v},$$

то будем иметь:

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x} = -\alpha. \tag{4.20}$$

Из выражения (4.20) видно, что правая часть не зависит от υ_y , υ_z , значит и левая не зависит от υ_y и υ_z , тогда левая часть не должна зависеть от υ_x , следовательно, и правая часть не зависит от υ_x , значит, эти выражения постоянны и равны некоторой константе α .

Проинтегрируем функцию $\phi(v_x)$ из уравнения (4.20):

$$\ln \varphi(v_x) = -\frac{1}{2}\alpha v_x^2 + \ln A,$$
 (4.21)

где A = const.

Решение уравнения (4.21) имеет вид:

$$\varphi(v_x) = Ae^{\frac{\alpha v_x^2}{2}}. (4.22)$$

Аналогично получим, что:

$$\varphi(v_y) = Ae^{\frac{-\alpha v_y^2}{2}}, \quad \varphi(v_z) = Ae^{\frac{-\alpha v_z^2}{2}}. \tag{4.23}$$

Выражения (4.22) и (4.23) позволяют найти вид функции f(v):

$$f(v) = A^3 e^{-\frac{\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\alpha}{2}} = A^3 e^{-\frac{\alpha v^2}{2}}.$$
 (4.24)

Найдём значения A и α. По виду функции можно заключить, что $\alpha > 0$, что обеспечивает $f(\upsilon) \to 0$ при $\upsilon \to 0$, тогда возможно провести нормировку функции распределения $f(\upsilon)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1 \quad \text{или} \quad A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}} dv_x = 1.$$
 (4.25)

Для нахождения интеграла (4.25) можно использовать интеграл Пуассона, предварительно вводя обозначение $\beta = \alpha/2$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}},$$

применение которого дает:

$$A\sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} = 1$$
 или $A = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$. (4.26)

Чтобы найти α , продифференцируем интеграл Пуассона по β , используя правило нахождения среднего значения (4.3):

$$\left\langle x^{2}\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^{2}} x^{2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^{3}}}.$$
 (4.27)

В нашем случае применение формулы (4.27) дает:

$$\left\langle v_x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) v_x^2 dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha v^2}{2}} v_x^2 dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}. \quad (4.28)$$

Используя закон Больцмана о равномерном распределении энергий по степеням свободы молекул (3.1) и формулу кинетической энергии $\varepsilon = m_0 v_x^2 / 2$, можем записать, что $\langle v_x^2 \rangle = kT/m_0$, где m_0 – масса одной молекулы, тогда из выражения (4.28) несложно выразить величину α :

$$\alpha = \frac{m_o}{kT}.\tag{4.29}$$

Таким образом, с учетом формул (4.26) и (4.29) функция распределения значений проекции скорости υ_x (4.22) приобретает форму:

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{\frac{m_0 v_x^2}{2kT}},$$
(4.30)

функция распределения молекул газа по скоростям (4.24) соответственно будет иметь вид:

$$f(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}},$$
 (4.31)

а функция распределения Максвелла по абсолютным значениям скоростей:

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} 4\pi v^2$$
 (4.32)

Зная распределение молекул по скоростям, можно определить распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения. Для этого нужно перейти от переменной υ к переменной $\varepsilon = m_0 \upsilon^2 / 2$, тогда $\upsilon = (2\varepsilon/m_0)^{-1/2} d\varepsilon$.

Функция распределения молекул по скоростям:

$$dN_{\varepsilon} = N \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = N f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где dN_{ϵ} – число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от ϵ до ϵ + $d\epsilon$.

Таким образом, функция распределения молекул по энергиям теплового движения:

$$f(\varepsilon) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}. \tag{4.33}$$

В качестве примера, используя функцию (4.33), определим среднюю

кинетическую энергию < молекулы идеального газа:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_{0}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT.$$
 (4.34)

Как видно, данный результат совпадает с полученным выражением (2.7).

Вследствие достаточно общего метода получения распределений, они применимы не только для газов, но и для любых систем, движение микрочастиц которых описывается уравнениями классической механики.

4.6. Характерные скорости

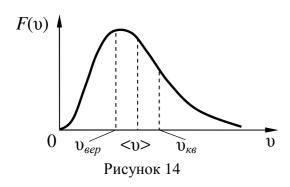


График функции (4.32) приведен на рисунке 14. Функция $F(\upsilon)$, начинаясь от нуля, достигает максимума при υ_{sep} , называемой наиболее вероятной скоростью, и затем асимптотически стремится к нулю. Кривая несимметрична относительно υ_{sep} . Площадь, охватываемая кривой, равна единице.

Значение υ_{sep} можно найти, продифференцировав функцию $F(\upsilon)$ по ар-

гументу υ , приравняв результат нулю (постоянные множители опускаем) и используя условие для максимума выражения $F(\upsilon)$:

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{\frac{-m_0 v^2}{2kT}} \right) = 2v \left(I - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) e^{\frac{-m_0 v^2}{2kT}} = 0.$$

Значения $\upsilon = 0$ и $\upsilon = \infty$ соответствуют минимумам функции $F(\upsilon)$, а значение υ , при котором выражение в скобках становится равным нулю, и есть искомая наиболее вероятная скорость υ_{gep} :

$$v_{\text{\tiny sep}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \,. \tag{4.35}$$

Из формулы (4.35) следует, что при повышении температуры максимум функции F(v) сместится вправо (значение наиболее вероятной скорости становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

С помощью функции F(v) можно рассчитать *среднюю скорость мо-* лекул $\langle v \rangle$ и *среднее значение квадрата скорости* $\langle v^2 \rangle$:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \int_{0}^{\infty} \mathbf{v} F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT}} \mathbf{v}^3 d\mathbf{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (4.36)$$

$$\left\langle v^{2}\right\rangle = \int_{0}^{\infty} v^{2} F(v) dv = \left(\frac{m_{0}}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{m_{0}v^{2}}{2kT}} v^{4} dv = \frac{3kT}{m_{0}} = \frac{3RT}{M}.$$

Выражение $\sqrt{\left\langle \mathbf{v}^2 \right\rangle}$ называется *средней квадратичной скоростью*:

$$v_{cp.\kappa g.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$
 (4.37)

и оно совпадает с формулой (2.8), полученной с позиций МКТ.

Таким образом, выделяют три скорости, характеризующие состояние газа:

1) наиболее вероятная υ_{gen} ;

2) средняя $\langle \upsilon \rangle = 1,13\upsilon_{eep}$;

3) средняя квадратичная $v_{cp,\kappa e.} = 1,22v_{sep}$.

Вернемся к формуле (4.25). Скорость молекулы, по крайней мере, не может быть больше скорости света. Правомерно ли интегрирование распространять до бесконечной скорости?

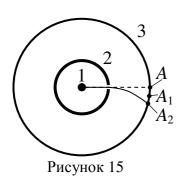
Экспоненциальный множитель приводит к тому, что при заметном превышении переменной υ_x наиболее вероятной скорости υ_{sep} функция $\varphi(\upsilon_x)$ очень быстро убывает. Уже для $\upsilon_x = 10\upsilon_{sep}$ получаем:

$$\int_{10v_{eep}}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 10^{-43}.$$

Одна молекула со скоростью больше $10v_{\it sep}$ приходится в среднем примерно на 10^{20} молей. Ненамного больше воздуха во всей земной атмосфере! А ведь это всего лишь скорость около $5 \, \kappa \textit{м/c}$. Так что распределение дает неверные значения вероятности только для тех скоростей, которые на практике просто не встречаются.

Основная цель интегрирования распределения в бесконечных пределах — вычисление нормировочных множителей. Из приведенных оценок ясно, что погрешность, вносимая в эти вычисления «неправомерным» расширением пределов интегрирования до бесконечности, неуловимо мала.

4.7. Экспериментальные проверки распределения Максвелла



Первые опыты по прямому измерению тепловых скоростей молекул выполнил О. Штерн в 1920 г. (рисунок 15). Платиновая проволока 1, покрытая слоем серебра, нагревалась до 1000 °С. При такой температуре от проволоки уже идет заметный поток испаряющихся атомов серебра. При неподвижном цилиндре 2 прошедшие через щели атомы

попадают на внутреннюю поверхность цилиндра 3 возле точки A.

Отто Штерн (17.II.1888-17.VIII.1969).

Немецкий физик. С 1921 г. профессор университета во Франкфурте-на-Майне, с 1922 г.

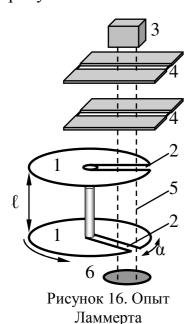


профессор университета в Ростоке. С 1923 г. профессор и директор Физико-химической лаборатории университета в Гамбурге. С 1933 г. жил и работал в США. Профессор Технологического института Карнеги в Питсбурге (1933—45 г.). Проводил исследования по ядерной физике, квантовой физике, термодинамике. Разработал метод молекулярных пучков, измерил (1920 г.) скорость теплового движения молекул газа (опыт Штерна), доказал (1922 г.) существование пространственного квантования (опыт Штерна—Герлаха). Открыл (1929 г.) дифракцию атомов и молекул; измерил (1933 г.) магнитный момент протона. В 1943 г. Штерн был удостоен Нобелевской премии по физике «за вклад в развитие метода молекулярных пучков, открытие и измерение магнитного момента протона».

Если устройство заставить вращаться вокруг оси, совпадающей с проволокой, место попадания атомов на цилиндр сместится, и смещение будет зависеть от скорости атомов. Скорости атомов различны, и, в результате, получается размытая полоска A_1A_2 . По смещению полоски относительно исходного положения A можно судить о скоростях атомов. С помощью таких опытов Штерн получил значение средней скорости атомов, а позже, значительно усовершенствовав методику, и распределение молекул по скоростям.

Но точность этого опыта была недостаточной для установления конкретного вида распределения.

Прямые измерения скорости атомов ртути в пучке были выполнены в 1929 г. Ламмертом. Упрощенная схема этого эксперимента показана на рисунке 16.



Два диска 1, насаженные на общую ось, имели радиальные прорези 2, сдвинутые друг относительно друга на угол α. Напротив щелей находилась печь 3, в которой нагревался до высокой температуры легкоплавкий металл. Разогретые атомы металла, в данном случае ртути, вылетали из печи и с помощью коллиматора 4 направлялись В необходимом направлении. Наличие двух щелей в коллиматоре обеспечивало движение частиц между дисками по прямолинейной траектории 5, параллельной их оси. В установке Ламмерта в дисках было сделано множество щелей (они на рисунке не изображены) с целью увеличения интенсивности прошедшего пучка. Далее атомы, прошедшие прорези в дисках, регистрировались с помощью детектора 6. Вся описанная установка помещалась в глубокий вакуум.

При вращении дисков с постоянной угловой скоростью ω , через их прорези беспрепятственно проходили только атомы, имевшие скорость $\upsilon = \omega \ell/\alpha$. Изменяя угловую скорость вращения дисков можно было отбирать из пучка молекулы, имеющие определенную скорость υ , и по регистрируемой детектором интенсивности судить об относительном содержании их в пучке.

Все проведенные эксперименты подтвердили справедливость полученного Максвеллом распределения по скоростям для атомных и молекулярных пучков.

4.8. Флуктуации

В основе статистической физики лежат представления о вероятностном характере законов термодинамики. Так, система, находящаяся в неравновесном состоянии, не обязательно эволюционирует по направлению к равновесию — такое развитие событий лишь наиболее вероятно. Существует конечная вероятность самопроизвольного перехода системы из равновесного состояния в некоторое неравновесное, хотя эта вероятность, по-видимому, тем меньше, чем больше новое состояние отличается от равновесного. Подобное явление называется флуктуацией.

С математической точки зрения ϕ луктуация — отклонение случайной величины от среднего значения. Флуктуация характеризует, как часто состояние системы и ее параметры отклоняются от своих средних значений.

$$\Delta x = x - \langle x \rangle. \tag{4.35}$$

Поскольку отклонения случайной величины от среднего значения могут быть различными при разных измерениях, то удобнее характеризовать их тоже средней величиной. Но тогда определение среднего значения для этого не годится, поскольку среднее значение от него будет равно 0:

$$\langle \Delta x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$$
.

Поэтому в качестве меры отклонения берут не само отклонение Δx , а квадрат флуктуации $(\Delta x)^2$:

$$(\Delta x)^2 = (x - \langle x \rangle)^2,$$

и тогда рассматривают среднюю квадратичную флуктуацию величины х:

$$<(\Delta x)^2> = <(x - < x >)^2>.$$
 (4.36)

Преобразуем выражение (4.36), раскрыв скобки:

$$<(\Delta x)^2> = - ^2.$$

Часто характеризуют флуктуации, так называемой *дисперсией*, определяемой как квадратный корень из средней квадратичной флуктуации:

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \tag{4.37}$$

Важное понятие – относительная квадратичная флуктуация определяется отношением дисперсии к самому среднему значению:

$$\eta = \frac{\sigma}{\langle x \rangle} \tag{4.38}$$

С помощью формул (4.37) и (4.38) можно оценивать вероятность случайных событий, которые не должны происходить самопроизвольно.

С понятием флуктуаций непосредственно связан парадокс, сформулированный в 1852 г. Томсоном (лордом Кельвином) и названый им гипотезой *теловой смерти Вселенной*. Подробный анализ этой гипотезы был выполнен Клаузиусом, который считал правомерным распространение на всю Вселенную закона возрастания энтропии. Действительно, если рассмотреть Вселенную как адиабатически изолированную термодинамическую систему, то, учитывая ее бесконечный возраст, на основании закона возрастания энтропии можно сделать вывод о достижении ею максимума энтропии, то есть состояния термодинамического равновесия. Но в реально окружающей нас Вселенной этого не наблюдается.

Представления о наличии флуктуации снимают эту проблему. В рамках доэйнштейновских представлений о строении Вселенной наиболее последовательное решение дает флуктуационная гипотеза Больцмана. Если Вселенная бесконечна в пространстве, то имеется конечная, пусть весьма малая, вероятность сколь угодно обширной, но все же пространственно ограниченной, и сколь угодно энергичной флуктуации. Если к тому же Вселенная «живет» бесконечное время, то, хотя в целом она уже давно достигла равновесного состояния, время от времени ничтожная вероятность гигантской флуктуации осуществляется. И нам просто «повезло» родиться в тот промежуток времени, когда в объеме, содержащем около 10^{79} элементарных частиц, параметры заметно отличаются от средних по Вселенной. Впрочем, если бы не было такой флуктуации, не было бы не только нас, но и звезд, планет, галактик.

Таким образом, неверно утверждение Клаузиуса о стремлении энтропии Вселенной к максимуму. Она уже достигла состояния с максимальной энтропией, но в ходе флуктуации отклоняется от него.

Отметим еще, что второе начало термодинамики получено в предположении аддитивности таких термодинамических параметров, как энтропия, энергия. Но в космических масштабах важнейшую роль играет гравитация. Неаддитивность гравитационной энергии ставит под сомнение применение второго начала термодинамики ко всей Вселенной, как к бесконечной во времени и пространстве, однородной в больших масштабах и стационарной «ньютоновской» Вселенной, так и к конечной в пространстве и времени Вселенной общей теории относительности.

4.9. Статистическое обоснование второго начала термодинамики

Флуктуации возникают в любых термодинамических системах. Для равновесных систем вероятность возникновения тех или иных флуктуаций зависит от их величины. Чем больше флуктуация, тем меньше вероятность ее возникновения.

Очевидно, что самопроизвольный переход из неравновесного состояния в равновесное состояние является гораздо более вероятным, чем обратный переход. Этот вывод соответствует второму началу термодинамики, утверждающему, что термодинамическая система самопроизвольно переходит из неравновесного состояния в равновесное, а обратный процесс может происходить только при внешних воздействиях на систему.

Таким образом, можно утверждать, что всякий самопроизвольный, необратимый процесс, переводящий систему из неравновесного состояния в равновесное, с точки зрения статистической теории с гораздо большей вероятностью возникает в природе, чем ему обратный. То есть, необратимыми являются процессы, вероятность протекания которых в прямом направлении выше вероятности их протекания в обратном направлении. Это приводит к возникновению в природе преимущественного направления протекания термодинамических процессов и их необратимости.

Термодинамической величиной, характеризующей направление протекания самопроизвольных термодинамических процессов, является энтропия. Установим связь между величиной энтропии S, соответствующей состоянию термодинамической системы, и вероятностью возникновения этого состояния W.

Рассмотрим простейший пример. В сосуде находится N молекул идеального газа. Какова вероятность того, что все они окажутся в одной половине сосуда?

Вероятность обнаружить некоторую конкретную молекулу в какойто определенной, например, левой половине сосуда равна 1/2. Для молекул идеального газа вероятности попадания в ту или иную часть сосуда можно считать независимыми. Тогда по теореме умножения для N молекул вероятность оказаться в одной половине сосуда равна $(1/2)^N$. Понятно, что вероятность обнаружить молекулу или все N молекул где-то в сосуде равна единице. Дальнейшие обобщения привело Больцмана к формулированию гипотезы о пропорциональности энтропии логарифму вероятности состояния:

$$S = k \ln W. \tag{4.41}$$

Энтропия определена с точностью до произвольной постоянной. Умножение всех вероятностей на постоянный множитель изменяет лишь начало отсчета энтропии, не изменяя разностей энтропии состояний. Поэтому под знак логарифма мы можем подставить любую величину, про-

порциональную вероятности состояния. Наиболее удобной во многих случаях является нормировка, при которой вместо математической вероятности w, величины, зачастую с трудом поддающейся расчету, используется «термодинамическая вероятность» – статистический вес Ω . Тогда формула Больцмана (4.41) для энтропии принимает вид:

$$S = k \ln \Omega. \tag{4.42}$$

В этом виде формула Больцмана позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы. В самом деле, чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Так как реальные процессы необратимы, то можно утверждать, что все процессы в замкнутой системе ведут к увеличению ее энтропии – принцип возрастания энтропии. При статистическом толковании энтропии это означает, что процессы в замкнутой системе идут в направлении увеличения числа микросостояний, иными словами, от менее вероятных состояний к более вероятным, до тех пор, пока вероятность состояния не станет максимальной.

Отметим, однако, что эти утверждения имеют место для систем, состоящих из очень большого числа частиц, но могут нарушаться в системах с малым числом частиц.

Вернемся к нашей задаче. Вероятность скопления, например, сотни молекул в одной половине сосуда составляет $(1/2)^N \approx 10^{-30}$. Если характерный размер сосуда порядка 1 cm, молекула переходит из одной половины в другую примерно через каждые 10^{-5} c (принимаем скорость молекул равной 1 κ m/c). Каждые 10^{-7} c «состояние» системы меняется — какая-нибудь молекула переходит из одной половины сосуда в другую, число молекул в левой (и правой) половине сосуда меняется.

В секунду мы можем наблюдать 10^7 состояний, но только одно из 10^{30} состояний отвечает скоплению молекул в одной половине сосуда. Значит, такое событие будет происходить раз в 10^{23} $c = 3 \cdot 10^{15}$ лет. Напомним, что время жизни нашей Вселенной оценивается «всего лишь» в $2 \cdot 10^{10}$ лет. То есть, такое событие можно считать невероятным. Понятно, что уже совершенно невероятно скопление в одной половине сосуда, например, моля газа.

Большие отклонения от равновесия для макроскопических тел, когда $N \approx 10^{23}$ и больше, практически невозможны. Но небольшие отклонения не только вероятны, они вполне наблюдаемы, в действительности они происходят непрерывно. Вероятность того, что в одной половине сосуда молекул идеального газа будет, например, на 1 % больше, чем в другой, можно определить прямым расчетом не только для сотни молекул, но и для моля газа.

Соотношение Больцмана дает больше: оно позволяет вычислить вероятности тех или иных отклонений системы от равновесного состояния, оценить флуктуации различных параметров для самых разнообразных систем.

Список библиографических источников

- 1. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. 2-е изд., стереотип. СПб.: Лань, 2007. 448 с.
- 2. Базаров И.П. Заблуждения и ошибки в термодинамике. 3-е изд. М: Едиториал УРСС, 2011. 120 с.
- 3. Базаров И.П. Термодинамика. 5-е изд., стереотип. СПб.: Лань, 2010 384 с.
- 4. Белонучкин В.Е., Заикин Д.А., Ципенюк Ю.М. Основы физики. Курс общей физики: Учебн. В 2 т. Т. 2. Квантовая и статистическая физика. / Под ред. Ю.М. Ципенюка. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 504 с.
- 5. Василевский А.С. Курс теоретической физики. Термодинамика и статистическая физика. М: Дрофа, 2006. 240 с.
- 6. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. 3-е изд, испр. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 280 с.
- 7. Карно С., Томсон У. (лорд Кельвин), Клаузиус Р. Второе начало термодинамики. 2-е изд. М.: Либроком, 2009. 312 с.
- 8. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика: в 4 томах. Том 4. Квантовая статистика. 2-е изд. М: КомКнига, 2010 352 с.
- 9. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М: МЭИ, 2008. 496 с.
- 10. Новиков И.И. Термодинамика. 2-е изд., исправ. СПб.: Лань, 2009 592 с.
- 11. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 2-е изд. М: Бином. Лаборатория знаний, 2010. 536 с.
- 12. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М: Мир, 2009 464 с.
- 13. Савельев И.В. Курс физики: в 3 т. Т. 1. Механика. Молекулярная физика. 4-е изд., стереотип. СПб.: Лань, 2008 –354 с.
- 14.Сивухин Д.В. Общий курс физики: в 5 т. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика. 5-е изд., исправ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006 544 с.
- 15. Трофимова Т.И. Курс физики 18-е изд., стереотип. М.: Академия, 2010-560 с.

Электронное учебное издание

Михаил Маркович **Кумыш** Анатолий Леонидович **Суркаев** Татьяна Александровна **Сухова**

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 41. Подписано к использованию 19.12.2018. Формат 60х84 1/16. Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,69.

Волгоградский государственный технический университет. 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ. 404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42a.