



УНИВЕРСИТЕТСКИЙ КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

В. А. Алешкевич

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

*Рекомендовано Ученым советом физического факультета МГУ
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
ВПО 011200 – Физика*



**МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2016**

УДК 530.1(075.8)

ББК 22.2

А 45

Алешкевич В. А. **Курс общей физики. Молекулярная физика.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1696-1.

Учебник является четвертым изданием серии «Университетский курс общей физики» и предназначен студентам физических специальностей вузов. Он соответствует новым программам, разработанным на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, и отражает современные тенденции и технологии физического образования.

Учебник написан в виде 25 тематических лекций. Каждая лекция содержит материал первого (базового) уровня, соответствующий программе курса и излагаемый в полном объеме в лекционной аудитории и закрепляемый на семинарских и лабораторных занятиях.

Материал второго уровня призван не только расширить кругозор учащегося в области уникальных материалов и композитов, их применений и открывающихся перспектив при использовании новых технологий, но и нести особую «мировоззренческую нагрузку». Это прежде всего знакомство учащихся с эволюционно-синергетической парадигмой, в рамках которой обсуждаются возникновение хаоса из порядка и обратный процесс самоорганизации, тепловой и энтропийный балансы Земли, проблема рационального использования и воспроизведения ограниченных земных ресурсов, динамика развития мировой системы в ближайшем столетии.

Рекомендовано Ученым советом физического факультета МГУ в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки ВПО 011200 — Физика.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	10
-------------------	----

Р А З Д Е Л 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ЛЕКЦИЯ 1	13
----------------	----

Термодинамические системы (13). Размеры атомов и молекул (14). Взаимодействие атомов и молекул (16). Ковалентная связь (17). Ионная связь (18). Водородная связь (19). Металлическая связь (20). Ван-дер-ваальсовы силы (21). Потенциал Леннарда-Джонса (21). Классическая модель молекулы (22). Масса атомов и молекул (23). Количество вещества (23).

ЛЕКЦИЯ 2	24
----------------	----

Температура (24). Термометры и температурные шкалы (25). Температурная шкала Ремера (25). Шкала Фаренгейта (25). Температурная шкала Реомюра (26). Температурная шкала Цельсия (26). Шкала Кельвина (27). Абсолютная термодинамическая шкала (27). Методы описания термодинамических систем (27). Динамические методы (28). Термодинамический метод (30). Статистический метод (31). Идеальный газ (32).

Р А З Д Е Л 2. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ

ЛЕКЦИЯ 3	33
----------------	----

Статистические закономерности (33). Вероятность (34). Простейшие математические операции с вероятностями (36). Среднее значение случайной величины (38). Дисперсия (39). Центральная предельная теорема (40). Микро- и макросостояния (41). Постулат равновероятности (42). Макросостояние (43). Эргодическая гипотеза (44).

ЛЕКЦИЯ 4	45
----------------	----

Статистика Больцмана (45). Пространственное распределение молекул (45). Биномиальное распределение (47). Термодинамическая вероятность для изолированной системы частиц идеального газа (52). Температура и ее статистический смысл (53). Распределение Гиббса (54). Подсистема в термостате (57).

РАЗДЕЛ 3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИЯМ. КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ

ЛЕКЦИЯ 5	58
Микроканоническая и каноническая системы (58). Вырождение газа (58). Намагничивание парамагнетика (59). Распределение Максвелла по скоростям (60). Распределение по энергиям (63). Частота ударов молекул о стенку (63). Экспериментальная проверка распределения Максвелла (64). Распределение молекул газа в поле силы тяжести (65). Принцип детального равновесия (66).	
ЛЕКЦИЯ 6	68
Распределение Максвелла–Больцмана (68). Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы (70). Опыты Перрена по определению числа Авогадро (72). Атмосфера планет (74).	
ЛЕКЦИЯ 7	75
Броуновское движение (Б. Д.) (75). Давление идеального газа (79). Закон Авогадро (79). Закон Дальтона (80). Уравнение Клапейрона–Менделеева (80). Энтропия и вероятность (81). Энтропия системы парамагнитных атомов (82).	
ЛЕКЦИЯ 8	83
Квантовые газы (83). Распределение Ферми–Дирака (83). Распределение Бозе–Эйнштейна (88). Формула Планка (89). Давление фотонного газа (90). Бозе–эйнштейновский конденсат (БЭК) (90).	

РАЗДЕЛ 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ. НУЛЕВОЕ И ПЕРВОЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

ЛЕКЦИЯ 9	95
Нулевое начало термодинамики (95). Первое начало термодинамики (95). Уравнение состояния, внутренняя энергия и работа (98). Термодинамическая аддитивность (99). Теплоемкость процесса (99). Теплоемкость идеального газа. Формула Майера (100). Теплоемкость твердых тел (102). Тепловые фононы (107). Теплоемкость жидкостей (108).	
ЛЕКЦИЯ 10	110
Процессы в идеальных газах (110). Циклические процессы (113). Цикл Карно (114). Двигатель Стирлинга (116).	
ЛЕКЦИЯ 11	118
Паровая турбина (118). Холодильная установка и тепловой насос (119). Двигатели внутреннего сгорания (ДВС) (122). Тепловой баланс Земли (ТБЗ) (124).	

РАЗДЕЛ 5. ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

ЛЕКЦИЯ 12	127
Второе начало термодинамики (127). Формулировка Кельвина (127). Формулировка Клаузиуса (128). Эквивалентность обеих формулировок (128). Термодинамическое определение энтропии (129). Первая теорема Карно (130). Термодинамическая шкала температур (130). Энтропия и термодинамическая вероятность (131). Вторая теорема Карно (133). Неравенство Клаузиуса (133). Второе начало термодинамики и энтропия (134). Цикл Карно в переменных S и T (136).	
ЛЕКЦИЯ 13	137
Термодинамические функции (137). Максимальная работа и свободная энергия (140). Химический потенциал (141). Критерии устойчивости термодинамических систем (142). Полезные термодинамические соотношения (143). Формулы для теплоемкостей (144). Методы охлаждения газов (145).	
ЛЕКЦИЯ 14	148
Третье начало термодинамики (148). Магнитное адиабатическое охлаждение (149). Флуктуации (150). Термодинамические функции и статистическая сумма (153). Эволюционно-синергетическая парадигма (153). Тепловая смерть Вселенной (155). Самоорганизация (156). Порядок и хаос (159). Бифуркации (163).	

РАЗДЕЛ 6. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

ЛЕКЦИЯ 15	166
Изотермы реального газа (166). Правило рычага (168). Влажность воздуха (168). Уравнение Ван-дер-Ваальса (168). Изотермы газа Ван-дер-Ваальса (170). Внутренняя энергия газа ВдВ (172). Адиабатическое охлаждение газа ВдВ (172). Охлаждение при дросселировании газа ВдВ (173). Интегральный эффект Джоуля–Томсона (174). Физический смысл температуры инверсии (174). Закон соответственных состояний (175).	
ЛЕКЦИЯ 16	177
Другие уравнения состояния реального газа (177). Вирialное уравнение состояния простой жидкости (178). Сжижение газов (179). Сжижение природного газа (181). Критическое состояние вещества (181). Сверхкритический флюид (СКФ) (182). Поверхностное натяжение (184). Условия равновесия на границе двух жидкостей (186). Условие равновесия на границе жидкость–твердое тело (186). Избыточное давление (188). Капиллярные явления (188).	
ЛЕКЦИЯ 17	190
Твердые тела (190). Кристаллографические системы (192). Кристаллографические плоскости (195). Рентгеноструктурный анализ кристаллов (196). Нейтронография (198). Электронография (198). Дефекты кристаллических	

решеток (199). Полиморфизм (200). Фуллерен (203). Нанотрубки (204). Графен (205). Твердые материалы (206). Фрактал (207).

ЛЕКЦИЯ 18	211
Молекулярное движение в жидкостях (211). Молекулярное движение в твердых телах (212). Полимеры (212). Изгиб длинных молекул (216). Жидкие кристаллы (ЖК) (219).	

Р А З Д Е Л 7. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

ЛЕКЦИЯ 19	223
Равновесие в двухфазной гетерогенной системе (223). Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (224). Фазовый переход первого рода (224). Равновесие жидкости и пара (224). Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью (226). Кипение жидкостей (227). Перегретая жидкость (228). Переохлажденный пар (229). Равновесие системы «твердое тело–жидкость» (229). Выращивание кристаллов (232). Равновесие системы «твердое тело–пар» (232).	
ЛЕКЦИЯ 20	234
Равновесие в гетерогенной системе (234). Правило фаз Гиббса (235). Металлический водород (235). Адсорбция. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) (236). Фазовые превращения гелия (238). Фазовые переходы второго рода (240). Переход в сверхпроводящее состояние (241). Равновесие в гомогенной системе (244).	
ЛЕКЦИЯ 21	246
Принцип Ле Шателье–Брауна (246). Жидкие растворы (247). Законы Рауля и Генри (248). Диаграммы состояний растворов (249). Кипение жидких растворов (250). Осмотическое давление (251). Диссоциация. Закон разведения Оствальда (253). Тепловое ионизационное равновесие. Уравнение Саха (253).	

Р А З Д Е Л 8. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

ЛЕКЦИЯ 22	256
Диффузия (256). Теплопроводность (258). Вязкость (259). Электропроводность (259). Термодиффузия (259). Термоэлектричество (261). Нестационарная диффузия (261). Измерение коэффициента взаимной диффузии (263). Нестационарная теплопроводность (263). Измерение теплопроводности (265). Метод лазерной вспышки (267). Измерение коэффициента вязкости (268).	
ЛЕКЦИЯ 23	270
Свободная конвекция (270). Конвективная неустойчивость (271). Вынужденная конвекция (273). Конвективное движение в мантии Земли (273). Термодинамические силы и потоки (274). Поток энтропии (274). Энтропийный баланс Земли (275). Энтропия живых существ (276). Информационная энтропия (276). Динамика мировой системы (278).	

Р А З Д Е Л 9. ПРОСТЕЙШАЯ КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

ЛЕКЦИЯ 24	281
Физическая кинетика (281). Длина свободного пробега (281). Столкновение разных молекул (283). Столкновение в смеси газов (283). Вероятностный характер процесса столкновения (283). Столкновение частиц со стенкой сосуда (285). Перенос вещества (диффузия) (285). Перенос импульса (вязкость) (286). Перенос энергии (теплопроводность) (287). Разреженные газы (288). Молекулярная эффузия (289). Молекулярное течение (290).	
ЛЕКЦИЯ 25	293
Сосуд Дьюара (293). Получение вакуума (293). Явления переноса в жидкостях (297). Самодиффузия (297). Вязкость (298). Теплопроводность (299). Явления переноса в твердых телах (299). Теплопроводность в твердых телах (300). Кинетическое уравнение Больцмана (301). Физический вакуум (303).	
Предметный указатель	305

ПРЕДИСЛОВИЕ

Традиционно считается, что предметом молекулярной физики является изучение молекулярной формы движения материи, рассматриваемой как совокупность огромного числа частиц, находящихся в постоянном движении и взаимодействующих друг с другом.

Однако представление о том, что материя состоит из отдельных частиц — атомов — возникло еще в Древней Греции (Левкипп и Демокрит, V век до н. э.), основы атомно-молекулярного учения впервые были изложены М. В. Ломоносовым в его работе «Элементы математической химии» (1741 г.). В ней утверждалось, что все вещества состоят из мельчайших «нечувствительных» частичек двух видов — элементов и корпускул, физически неделимых и обладающих способностью взаимного сцепления. Свойства веществ определяются свойствами этих частичек, находящихся в непрерывном движении. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц.

В современном понимании более мелкие частицы — элементы — соответствуют атомам, а более крупные — корпускулы — соответствуют молекулам.

В последующем в развитие атомно-молекулярного учения большой вклад внесли Дж. Дальтон, А. Лавуазье, Ж. Пруст, А. Авогадро, Й. Берцелиус, Д. И. Менделеев и др.

За более чем 250 лет эти идеи о строении вещества прошли всестороннюю проверку, и их справедливость была полностью подтверждена. В настоящее время на атомно-молекулярном учении базируются все наши представления о строении материи, о свойствах веществ и о природе физических и химических явлений.

В XX веке появились технические возможности наблюдать дискретную структуру строения вещества с помощью электронного микроскопа (ЭМ) (Э. Руск, 1932 г.), позволившего получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз, т. е. разрешающая способность современного электронного микроскопа может быть меньше одного ангстрема!

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) (Г. Бинниг, Г. Рорер 1981 г.) позволил получать изображения (топографию) поверхности электропроводящих твердых тел с пространственным разрешением порядка межатомных расстояний.

Созданный позднее атомно-силовой микроскоп (АСМ) (Г. Бинниг, К. Куэйт, К. Гербер, 1982 г.) представлял собой модификацию СТМ и позволял исследовать поверхности непроводящих образцов.

Таким образом, эти приборы и их многочисленные разновидности позволили непосредственно получать информацию о дискретной структуре твердых тел, «наблюдать» большие молекулы, образованные большим числом атомов и пр.

Традиционно при изучении систем, состоящих из огромного числа частиц, используются как термодинамический, так и статистический подходы, взаимно

дополняющие друг друга. Первый подход базируется на четырех базовых утверждениях (началах) и оперирует с макроскопическими параметрами, характеризующими состояние системы. Однако при этом практически утрачивается информация о характере движения атомов и молекул и их взаимодействии между собой.

Сложность и красота микромира вскрываются лишь при статистическом описании. В этом случае удается дать ответить на вопрос, что такое температура, в чем различие между теплотой и работой, каким образом системы стремятся придти в равновесное состояние, что такое энтропия, порядок, хаос и пр.

Если говорить о температуре, то, пожалуй, трудно найти другую физическую величину, которая так многократно употребляется в повседневной жизни и в то же время истолковывается зачастую неправильно. Среди учащихся до сих пор распространено ошибочное мнение, что температура есть мера средней кинетической энергии системы.

Только на атомно-молекулярном уровне удастся ответить на вопрос, почему вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях, почему свойства низкоразмерных структур кардинально отличаются от свойств объемных веществ того же химического состава, а также разработать современные технологии создания новых материалов с уникальными свойствами и др.

Автору представляется крайне важным расширить кругозор учащегося «за горизонт» представлений о простейших термодинамических системах, как, например, об идеальном газе, или газовых законах, изучаемых в школе и занимающих иногда неоправданно большое место в курсе общей физики.

Несомненно, современный курс должен включать важнейшие статистические распределения для описания классических и квантовых систем с последующей широкой иллюстрацией статистических свойств систем многих частиц (например, распределение по скоростям молекул газов и жидкостей, распределение по частотам акустических и оптических фононов в твердых телах, связь внутренней энергии и температуры, простейшая физическая кинетика, бозе-эйнштейновская конденсация и связанные с ней сверхтекучесть и сверхпроводимость, атомный лазер и др.).

Нельзя обойти вниманием возникновение хаоса из порядка и обратный процесс самоорганизации в открытых системах, тепловой и энтропийный баланс Земли и проблему рационального использования и воспроизведения ограниченных земных ресурсов.

Если переход системы из упорядоченного в хаотическое состояние воспринимается как естественный процесс, то обратный переход, при котором из хаоса возникает порядок, кажется невероятным!

Важно обсудить поведение вещества при сверхвысоких давлениях и сверхнизких температурах, сверхкритическое состояние вещества, гидротермальный флюид Земли и конвективное движение в ее мантии.

В связи с созданием новых уникальных материалов и композитов на повестку дня выходит описание свойств полимеров, жидких кристаллов, мономолекулярных систем, различных полиморфных модификаций углерода (алмаз, графит, фуллерен и нанотрубки), их применений и открывающихся перспектив при использовании новых технологий.

Поэтому курс «Молекулярная физика» не только призван существенно расширить кругозор учащегося, но и несет особую «мировоззренческую нагрузку». Для изложения такого широкого круга явлений требуется привлечение методов термодинамики, статистической физики и квантовой механики, хотя и в простейших формах.

Молекулярные системы являются наиболее удобными объектами, на которых могут «обкатываться» перечисленные выше подходы и методы исследований. Но не менее важно и то, что основные закономерности, установленные при анализе систем многих частиц, носят фундаментальный характер. Этим закономерностям подчиняются многие химические, биологические, социальные, финансовые и другие системы.

Учебник является четвертой книгой серии «Университетский курс общей физики», в рамках которого в издательстве «ФИЗМАТЛИТ» уже изданы учебники «Механика» (2011 г.), «Оптика» (2010 г.) и «Электромагнетизм» (2014 г.).

Он соответствует новым программам, разработанным на физическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, и отражает современные тенденции и технологии физического образования. Как и все предыдущие учебники, он базируется на многоуровневой концепции изложения материала с учетом современных научных достижений.

Учебник написан в виде 25 тематических лекций. Лекции, как правило, содержат материал не только первого (базового) уровня, соответствующий программе курса, но и второго (продвинутого) уровня, позволяющий более глубоко понять физические свойства систем многих частиц и познакомиться с современными достижениями в области создания новых веществ и материалов, обладающих уникальными свойствами.

Лекции сгруппированы в 9 разделов: термодинамические системы и их основные характеристики (лекции 1–2); статистическое описание, пространственное распределение частиц (лекции 3–4); статистические распределения по скоростям и энергиям, квантовые газы (лекции 5–8); термодинамическое описание, температура, первое начало термодинамики (лекции 9–11); второе начало термодинамики, термодинамические потенциалы (лекции 12–14); реальные газы, жидкости и твердые тела (лекции 15–18); фазовые превращения (лекции 19–21); явления переноса (лекции 22–23); простейшая кинетика неравновесных систем (лекции 24–25).

Книга снабжена цветными рисунками и фотографиями лекционных демонстрационных установок, созданных многими поколениями сотрудников физического факультета МГУ.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность сотрудникам физического факультета МГУ доценту Грибову В. А., профессору Николаеву П. Н. и профессору Хунджуа А. Г. за плодотворные консультации и ведущему инженеру кафедры общей физики Букато И. В. за подготовку демонстрационных экспериментов.

Изданию учебника в большой степени способствовала неоценимая помощь А. Н. Дзедрович, подготовившей к публикации большинство рисунков и фотографий.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ЛЕКЦИЯ 1

Термодинамические системы. Системы, состоящие из большого числа частиц, взаимодействующих друг с другом и внешними телами, называются *термодинамическими системами*. Под частицами впредь будем понимать атомы или молекулы, из которых состоят все вещества. Внешние тела могут оказывать действие на частицы не только при непосредственном контакте, но и посредством создаваемых внешних полей. Наконец, масштабом для большого числа частиц может служить, например, число Авогадро $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹, равное числу частиц в одном моле вещества.

Сама частица может быть представлена с помощью разнообразных моделей, простейшей из которых является модель в виде упругого шарика, имеющего массу и радиус. Шарик не взаимодействует на расстоянии. Двигаясь хаотично, они упруго сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда. Такая модель приемлема для разреженных газов.

Опыт показывает, что, сжимая газ при температуре ниже критической, можно превратить его в жидкость. Это возможно потому, что при сближении частиц проявляются силы взаимодействия между ними. Жидкость, в отличие от газа, практически несжимаема и сохраняет объем.

Если попытаться сжать жидкость, прикладывая большие усилия, то большинство жидкостей затвердевает. Твердое тело уже сохраняет не только объем, но и форму.

Последовательный переход из одного агрегатного состояния в другое наглядно виден в модельном лекционном эксперименте на установке, изображенной на рис. 1.1 *а, б*. Здесь пластмассовые шайбы парят на воздушной подушке над дном прозрачного ящика (в дне находится большое число маленьких отверстий, через которые вдувается воздух). В шайбы вмонтированы маленькие магниты, позволяющие обеспечить их взаимное отталкивание.

Движение шайб можно наблюдать в теневой проекции на экране, поместив ящик на кодоскоп. Если уменьшать размер пространства, доступного частицам, с помощью линейки, играющей роль «поршня», то движение шайб кардинально изменится. В ситуации (*а*) они, как в газе, движутся беспорядочно, а в ситуации (*б*) колеблются около выстроенных в ряды положений равновесия, как это происходит в твердом теле.

Простые молекулы могут состоять из нескольких атомов (например, двухатомные молекулы N_2 , H_2 , O_2). На расстоянии, намного превышающем размер молекул, между молекулами действуют силы притяжения, а при сближении молекул сила притяжения сменяется силой отталкивания.

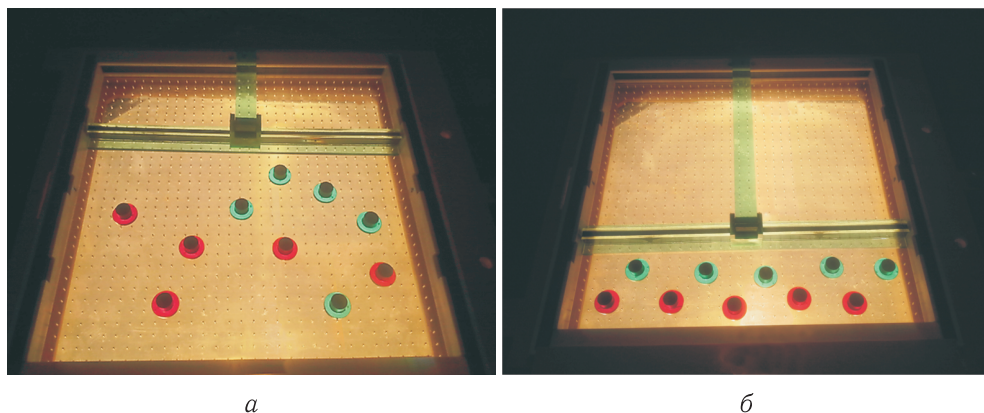


Рис. 1.1

В такой молекуле могут одновременно совершаться поступательное, вращательное и колебательное движения атомов относительно центра масс. Для этой молекулы модель упругого шарика становится неприемлемой и требуются более сложные модели.

Из квантовой физики известно, что микрочастице массы m , движущейся со скоростью v , можно сопоставить волну де Бройля с длиной волны $\lambda = h/(mv)$ (h — постоянная Планка, см. далее). Местоположение частицы определяется с точностью до этой длины волны. Поэтому говорить о локализованных в пространстве частицах имеет смысл, если расстояние между ними намного больше длины волны де Бройля. В противном случае необходимо учитывать квантовые эффекты. Об этом речь пойдет в соответствующих разделах курса.

Размеры атомов и молекул, а также расстояния между ними нельзя измерить непосредственно. Информация об этих величинах получается из вспомогательных экспериментов.

Сделаем простую оценку. Один моль воды имеет массу 18 г и, следовательно, объем $V = 18 \text{ см}^3$. Объем, занимаемый одной молекулой, равен $a^3 = V/N_A$, где a — расстояние между соседними молекулами. Отсюда получаем $a = (V/N_A)^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ — ангстрем). Таким образом, один ангстрем является характерным масштабом как для размеров молекул, так и для расстояния между ними.

Для определения строения молекул веществ используются разнообразные методы: электронная и колебательная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс, дифракция рентгеновского излучения, нейтронов, электронов и др.

В твердом теле атомы находятся в узлах кристаллической решетки и расположение узлов можно визуализировать с использованием электронного микроскопа. В электронном микроскопе (подобно видимому свету в обычном микроскопе) используются волновые свойства потока электронов, обладающих длиной волны де Бройля. В современных микроскопах электроны разгоняются электрическим полем до скоростей v , при которых длина

волны де Бройля $\lambda = \hbar/(mv) \geq 1\text{\AA}$. Это позволяет визуально наблюдать узлы кристаллической решетки, хотя структура узла, разумеется, наблюдаться не может. На рис. 1.2 показана структура решетки Si_3N_4 и отмечен масштаб кристаллической структуры.

Более сильным разрешением обладает атомно-силовой микроскоп (АСМ), созданный в 1982 г. Г. Биннигом, К. Куэйттом и К. Гербером (США). Он позволяет определять рельеф поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарных размеров.

Схема АСМ показана на рис. 1.3. Принцип его работы основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное острие (шип), располагающееся на конце упругой консоли (пластинки), называемой кантилевером. Зонды в основном изготавливают из таких материалов, как кремний (Si) и Si_3N_4 .

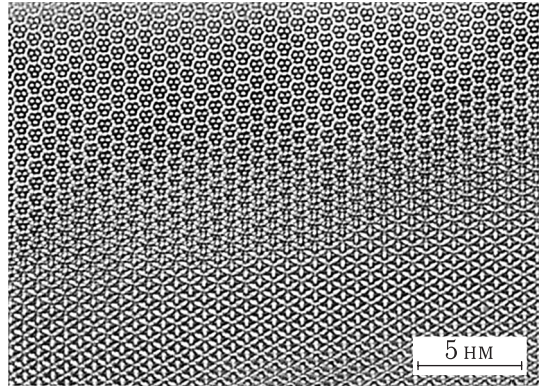


Рис. 1.2

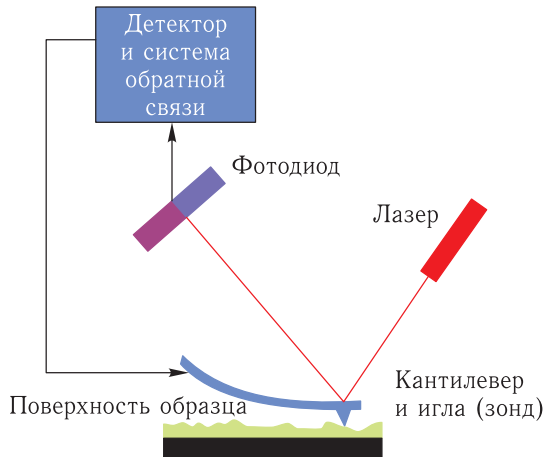


Рис. 1.3

Зонд и образец взаимодействуют посредством межмолекулярных сил, которые на больших расстояниях являются силами притяжения, а при сближении переходят в силы отталкивания. Для того чтобы «почувствовать» взаимодействие атома с атомом, необходимо, чтобы зонд был атомных размеров. Поэтому реальные зонды имеют поперечные размеры от десятка нанометров до размера одного атома! Их длина составляет несколько микрометров.

Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под острием влечет изменение силы, действующей на зонд, а значит, и изменение величины изгиба

кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

Изгиб консоли контролируется высокоточными оптическими методами. Для этого на конце кантилевера расположена зеркальная площадка, от которой отражается луч лазера. Когда зонд опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодиодом, сигнал с которого поступает в фотодетектор. Сила, с которой зонд взаимодействует с атомами поверхности, измеряется пьезодатчиком (не показанным на рисунке). Данные фотодетектора и пьезодатчика

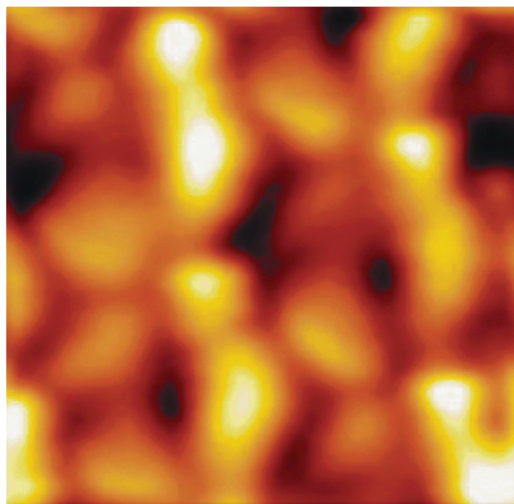


Рис. 1.4

используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, например, постоянную величину силы взаимодействия между зондом и поверхностью образца.

В результате можно построить объемный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность данного метода составляет примерно 0,1–1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

На рис. 1.4 показано изображение поверхности тонкой пластинки из золота. Отчетливо видны области атомарных размеров, указывающие на местоположение отдельных атомов.

Взаимодействие атомов и молекул. Молекула является наименьшей частицей вещества, обладающей всеми его химическими свойствами. Она состоит из атомов, которые, в свою очередь, состоят из атомных ядер, окруженных определенным числом внутренних и внешних валентных электронов. Последние образуют химические связи, имеющие электростатическую природу.

На больших расстояниях между атомами силы их взаимодействия пренебрежимо малы. При сближении атомы начинают действовать друг на друга, при этом, как отмечалось ранее, возникают силы двух типов: притяжения и отталкивания.

На рис. 1.5 *a* показана зависимость силы притяжения $F_1(r)$, силы отталкивания $F_2(r)$ и результирующей силы $F(r) = F_2(r) - F_1(r)$ от расстояния r между центрами атомами. Природа сил притяжения определяется характером химической связи между атомами (см. далее). По мере сближения атомов их наружные электронные оболочки начнут перекрываться, что приведет к возрастанию сил отталкивания. Расстояние r_0 , при котором суммарная сила равна нулю, соответствует положению равновесия. По порядку величины $r_0 \sim 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.

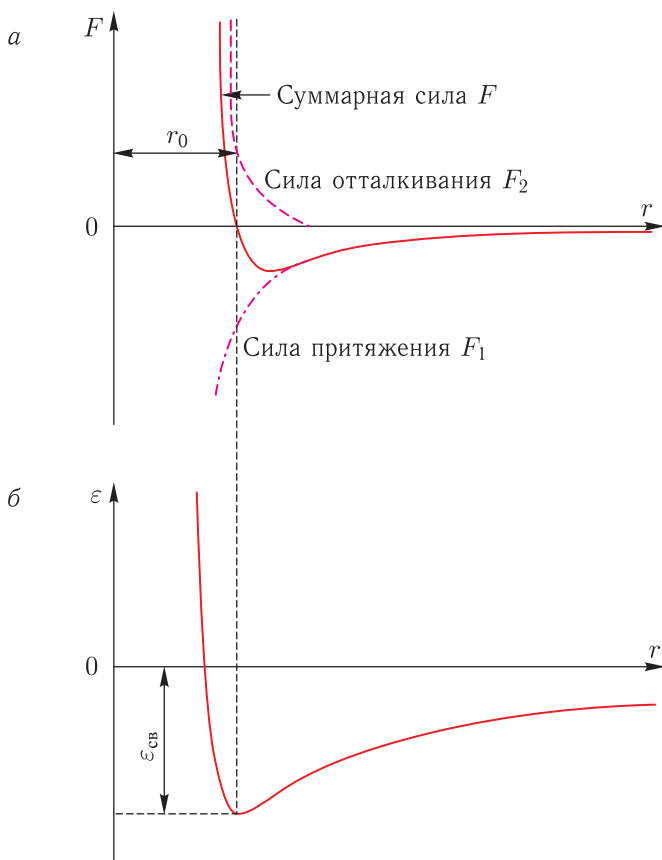


Рис. 1.5

Потенциальная энергия $\varepsilon(r)$ системы двух взаимодействующих атомов равна

$$\varepsilon(r) = \int_r^{\infty} F(r) \cdot dr,$$

и ее зависимость от расстояния изображена на рис. 1.5 б. Минимальное значение этой энергии называется *энергией связи* $\varepsilon_{\text{св}}$. *Энергия связи равна энергии, которую необходимо затратить, чтобы развести атомы в молекуле на бесконечно большое расстояние друг от друга.* Ее обычно выражают в кДж/моль (или в ккал/моль).

В разнообразных химических соединениях химическая связь бывает различного типа. Наиболее важные типы химической связи — *ковалентная, ионная, водородная и металлическая.*

Ковалентная связь (от лат. «*co*» — совместно и «*valet*» — имеющий силу) — химическая связь, осуществляемая за счет образования общей пары или нескольких пар валентных электронов. Таким образом, пары электронов, образующие связь, находятся в совместном владении двух атомов. На рис. 1.6. схематически изображены ковалентные связи в молекуле метана CH_4 .

С точки зрения квантовой физики, происходит перекрытие (обобществление) пары валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются *общей электронной парой*.

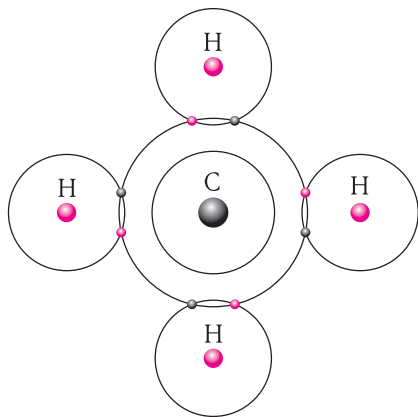


Рис. 1.6

Термин «ковалентная связь» был впервые введен американским химиком И. Ленгмюром в 1919 г. (Нобелевская премия по химии 1932 г.). Позднее, в 1927 г. немецкие физики-теоретики В. Гайтлер и Ф. Лондон на примере молекулы водорода дали первое описание ковалентной связи с точки зрения квантовой механики.

Ковалентные связи подразделяются на неполярные и полярные. В первом случае, когда, например, двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов (H_2 , Cl_2 , N_2), общее электронное облако симметрично относительно этих атомов. Во втором

случае, когда двухатомная молекула состоит из атомов разных химических элементов, общее электронное облако смещается в сторону одного из атомов, образуя тем самым асимметрию распределения электрического заряда в молекуле. Между «центрами тяжести» облаков положительного заряда q и отрицательного заряда $-q$ имеется расстояние l , а у молекулы появляется дипольный момент $p = ql$. Если положить $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $l = 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м, то $p = 1,6 \cdot 10^{-29}$ Кл · м.

При помещении молекулы во внешнее электрическое поле электроны связи (электронные облака) смещаются, что приводит к изменению дипольного момента молекулы (см. далее).

Энергия ковалентной связи у разных веществ заключена в пределах $100 < \varepsilon_{\text{св}} < 800$ кДж/моль. Ковалентные связи могут быть очень прочными, как, например, у алмаза, для которого $\varepsilon_{\text{св}} = 713$ кДж/моль. В алмазе каждый атом углерода «делегирует» все свои 4 валентных электрона для образования ковалентных связей с четырьмя окружающими его другими атомами. Этим объясняется его высокая твердость.

Между разными атомами чистая ковалентная связь реализуется, если *электроотрицательность* (ЭО) атомов одинакова. ЭО — количественная характеристика способности атома смещать к себе общие электронные пары, то есть способность атомов притягивать к себе электроны других атомов.

Ионная связь. Если соединяющиеся атомы обладают различной ЭО, то электронное облако, находящееся между ними, смещается из симметричного положения ближе к атому с большей ЭО. При очень большой разности ЭО электронное облако связи максимально смещается в сторону атома с наибольшей ЭО, атомы становятся противоположно заряженными ионами и возникает ионная молекула.

Химическая связь в этом случае называется ионной, а соответствующие молекулы химических соединений называются ионными молекулами. Разноименно заряженные ионы притягиваются с кулоновской силой. Энергия

ионной связи $600 < \varepsilon_{\text{св}} < 1500$ кДж/моль. Для ионных соединений в твердом состоянии характерна ионная кристаллическая решетка. В расплавленном и растворенном состояниях они проводят электрический ток, обладают высокими температурами плавления и кипения и значительным дипольным моментом.

На рис. 1.7 схематично показаны ионные связи в кристалле поваренной соли. Электронная структура атома натрия, отдавшего один электрон, становится такой же, как у атома неона, имеющего стабильную конфигурацию. Хлор, приобретя один электрон, имеет электронную стабильную структуру аргона.

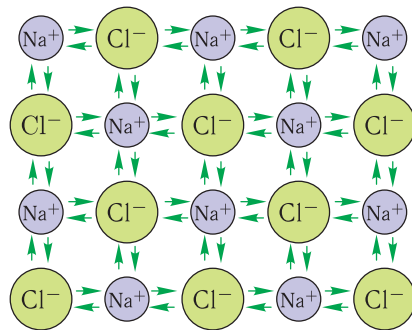


Рис. 1.7

Таким образом, принципиального различия в механизме возникновения ковалентной и ионной связей нет. Эти виды связи отличаются лишь степенью поляризации электронного облака молекулы. Возникающие молекулы отличаются длинами диполей и величинами постоянных дипольных моментов.

Водородная связь — форма ассоциации между двумя электроотрицательными атомами посредством атома водорода, выполняющего роль «моста» между двумя этими атомами. Таким способом связываются как атомы внутри молекулы, так и молекулы между собой. Особенностью водородной связи является ее не очень высокая прочность (энергия водородной связи не превышает 50 кДж/моль).

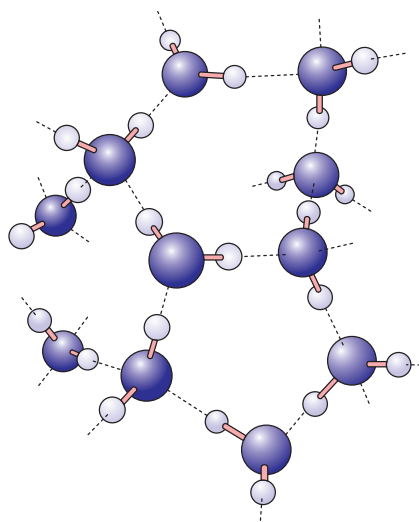


Рис. 1.8

На рис. 1.8 черными пунктирными линиями схематично изображена водородная связь между молекулами воды. Красные линии обозначают ковалентную связь, которая удерживает вместе атомы кислорода (синий) и водорода (серый).

Хотя энергия водородной связи относительно невелика, однако этого оказывается достаточно, чтобы образовывать ассоциации молекул. Простейшей ассоциацией является димер (Д) (от греч. «δ — два и «μερος — часть) — сложная молекула, составленная из двух фрагментов более

простых молекул, называемых мономерами данной молекулы. Димеры могут состоять как из одинаковых (симметричные Д), так и из разных мономеров (несимметричные Д).

Водородные связи во многом обуславливают физические свойства многих органических жидкостей (спирты, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, сложные эфиры). Эти связи влияют на температуру кипения, вязкость и поверхностное натяжение жидкостей.

Согласно современным представлениям наличие водородных связей между молекулами воды приводит к возникновению так называемых водных кластеров или комплексов. Простейшим примером такого кластера может служить димер воды.

Энергия водородной связи в димере воды составляет приблизительно 20 кДж/моль , что в расчете на один атом дает величину $0,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/атом}$. Энергия теплового движения при нормальных условиях $kT \approx 0,4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ всего на порядок меньше энергии связи в димере. Здесь $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. В то же время энергия ковалентной О–Н связи внутри молекулы в 200 раз больше тепловой энергии. Таким образом, водородные связи относительно слабы и неустойчивы: они могут легко возникать и исчезать в результате тепловых флуктуаций.

Водородная связь в значительной мере определяет свойства и таких биологически важных веществ, как белки и нуклеиновые кислоты. В этих макромолекулах водородные связи являются причиной их сворачивания в определенную форму. Например, двойная спиральная структура ДНК определяется в значительной степени наличием водородных связей, сцепляющих пары нуклеотидов, которые связывают одну комплементарную нить с другой.

Металлическая связь обеспечивает связь атомов в веществах, обладающих металлическими свойствами. В таких веществах имеется большое число электронов проводимости, потерявших связь со своими атомами. Этот отрицательно заряженный электронный газ удерживает положительно заряженные ионы на определенных расстояниях друг от друга (в узлах кристаллической решетки).

Энергия металлической связи может варьироваться в широких пределах. Например, у ртути $\epsilon_{\text{в}} = 68 \text{ кДж/моль}$, а у вольфрама $\epsilon_{\text{в}} = 849 \text{ кДж/моль}$. Соответственно сильно различаются и температуры плавления: для ртути температура плавления равна 39°C , а для вольфрама — 3420°C .

Подводя итог классификации химических связей, необходимо отметить, что все они осуществляются с помощью валентных электронов, поэтому называются также валентными связями. Доминирование того или иного вида связи определяется электронной структурой взаимодействующих атомов, заполнением их внешних электронных оболочек.

Атомы инертных газов, находящихся в самом правом столбце таблицы Менделеева и имеющие полностью заполненные стабильные электронные оболочки, не взаимодействуют между собой.

Большинство химических элементов (Li, Na, K, Be и др.) имеет избыточные электроны, поэтому в соединениях они склонны их отдавать. Эти элементы называются *электроположительными*. Принято говорить, что для них характерно металлоподобное поведение.

Меньшая часть химических элементов (N, O, F, Cl, Br и др.), имеющих дефицит в один или два электрона на внешней оболочке, склонны присоединять электроны. Такие элементы называются *электроотрицательными*. Эти элементы являются неметаллами.

Ряд элементов (B, Si, Ge, As и др.) занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами.

Ван-дер-ваальсовы силы — силы межмолекулярного взаимодействия с энергией 10–20 кДж/моль, возникающие при поляризации молекул и образовании диполей (названы в честь голландского физика И. Ван-дер-Ваальса, открывшего их в 1869 г.). Хотя эти силы присутствуют всегда, они, как правило, маскируются значительно более заметными силами при валентных связях.

Различают три вида сил Ван-дер-Ваальса.

Диполь-дипольное притяжение. Между молекулами, обладающими собственными дипольными моментами, действуют силы притяжения. Наряду с притяжением, диполи стремятся выстроиться вдоль линии, их соединяющей. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями.

Индукционное притяжение возникает между одной полярной и одной неполярной молекулами. В этом случае происходит поляризация неполярной молекулы в электрическом поле полярной молекулы. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

Дисперсионное притяжение возникает между двумя неполярными молекулами. Хотя средние дипольные моменты молекул равны нулю, однако возможна ситуация, при которой из-за флуктуации у одной из молекул появится дипольный момент. Это станет причиной появления индукционного взаимодействия. Энергия такого взаимодействия также обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями.

Если атомы (молекулы) не соединены валентными связями, а притягиваются только силами Ван-дер-Ваальса, то расстояние между ними определяется так называемым *ван-дер-ваальсовым радиусом*. При сближении атомов на расстояние, меньшее суммы этих радиусов, возникает сильное межатомное отталкивание. Таким образом, ван-дер-ваальсов радиус определяют эффективные размеры атомов: диаметр d атома равен удвоенному радиусу.

Эти взаимодействия, а также водородные связи определяют формирование пространственной структуры биологических макромолекул. Ван-дер-ваальсовы силы также возникают между частицей (макроскопической частицей или наночастицей) и молекулой или между двумя частицами.

Потенциал Леннарда-Джонса — эмпирическая зависимость энергии взаимодействия $\varepsilon(r)$ неполярных молекул от расстояния между ними:

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.1)$$

Она была предложена английским физиком и химиком Д. Леннардом-Джонсом в 1924 г. Эта модель достаточно реалистично передает свойства реального взаимодействия сферических неполярных молекул. Здесь ε_0 — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, при котором энергия взаимодействия равна нулю (рис. 1.9). Минимум этой энергии достигается на расстоянии $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. При $r > r_0$ действуют силы притяжения

$$F = -\frac{d\varepsilon}{dr} \propto -\frac{1}{r^7} < 0.$$

Действительно, сила индукционного (и дисперсионного) притяжения может быть рассчитана из следующих соображений. На оси диполя напряженность создаваемого им электрического поля $E \propto 1/r^3$. Это поле приведет

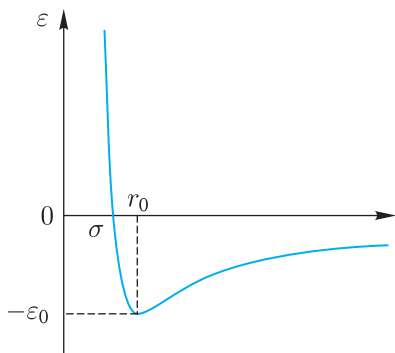


Рис. 1.9

к поляризации другой молекулы. Если принять, что смещение центров тяжести ее положительного q и отрицательного $-q$ зарядов будет равно $l \ll r$, то эта молекула будет притягиваться к первой молекуле с силой $F = -qE(r) + qE(r+l) \propto -l/r^4$. Поскольку смещение облаков $l \propto E \propto 1/r^3$, то в итоге получаем $F \propto -1/r^7$.

Замечание. В случае диполь-дипольного притяжения смещение l является характеристикой дипольной молекулы и не зависит от внешнего поля, поэтому $F \propto 1/r^4$, а потенциальная энергия взаимодействия $\varepsilon \propto -1/r^3$.

При $r < r_0$ действуют силы отталкивания, которые лишь приближенно описываются потенциалом Леннарда-Джонса. Тем не менее, степенное представление потенциала удобно для компьютерных расчетов. По этой причине потенциал Леннарда-Джонса широко применяется в численном моделировании. Однако он не подходит для других типов молекул (несферических и/или имеющих постоянные дипольные моменты).

Иногда потенциал Леннарда-Джонса используется при моделировании жидкостей и твердых тел, но, строго говоря, взаимодействие молекул при больших значениях плотности не является парным и на рассматриваемую пару частиц начинают влиять молекулы окружения. Учет взаимодействия молекулы с окружением является весьма сложной задачей, поэтому для конденсированных сред обычно используют некий эффективный парный потенциал, в котором параметры ε и σ отличаются от аналогичных параметров для разреженных газов.

Классическая модель молекулы. Молекула в классической теории представляется динамической системой, в которой атомы рассматриваются как материальные точки. Геометрическая структура молекулы определяется равновесным расположением атомных ядер. Атомы и связанные группы атомов могут совершать вращательные и колебательные движения относительно некоторой равновесной ядерной конфигурации, соответствующей минимуму энергии молекулы.

Каждому атому в определенном валентном состоянии в молекуле можно приписать определенный *ковалентный радиус* (в случае ионной связи — ионный радиус), который характеризует размеры электронной оболочки атома (иона), образующей химическую связь в молекуле.

Расстояние, на которое могут сблизиться валентно не связанные атомы одной и той же или разных молекул, может быть охарактеризовано средним значением упоминавшегося выше *ван-дер-ваальсового радиуса*, который существенно превышает ковалентный радиус.

Практические размеры d молекулы определяются равновесным расстоянием между центрами молекул, на которое они могут быть сближены при плотной упаковке молекул в молекулярном кристалле (кристалле, образованном из молекул) или в жидкости. Очевидна условность величины d , поскольку молекулы не обладают сферической симметрией.

Размер молекулы можно найти, например, с помощью рентгеноструктурного анализа молекулярных кристаллов. Порядок величины этих размеров может быть оценен из коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости газов и плотности вещества в конденсированном состоянии.

Для наиболее распространенных молекул приняты значения $d(\text{H}_2) = 2,7\text{\AA}$; $d(\text{N}_2) = 3,7\text{\AA}$; $d(\text{O}_2) = 3,56\text{\AA}$; $d(\text{H}_2\text{O}) = 2,9\text{\AA}$; $d(\text{CO}_2) = 4,5\text{\AA}$.

Зная величины ван-дер-ваальсовых, ковалентных и ионных радиусов, можно построить наглядные модели молекул, которые бы отражали форму и размеры их электронных оболочек.

Масса атомов и молекул. Абсолютные значения атомных масс заключены в пределах $10^{-25} \geq m_{\text{атом}} \geq 10^{-27}$ кг, поэтому для удобства используются относительная атомная масса A_r и относительная молекулярная масса M_r , определяемые отношениями:

$$A_r = \frac{m_{\text{атом}}}{m_{\text{C}}}; \quad M_r = \frac{m_{\text{мол}}}{m_{\text{C}}}, \quad (1.2)$$

в которых $m_{\text{мол}}$ — масса молекулы,

$$m_{\text{C}} = \frac{\text{масса изотопа углерода } ^{12}\text{C}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

— атомная единица массы (а.е.м., иногда называемая дальтон, Da).

Молекулы могут состоять из большого числа атомов, поэтому их относительная масса может достигать нескольких сотен тысяч единиц. Например, молекулярная масса белков, в состав которых входят сотни (а иногда и тысячи) аминокислотных остатков, объединенных в макромолекулярную структуру, может находиться в пределах от 6000 Da до 100000 Da.

Количество вещества характеризуется числом структурных элементов (структур) и выражается в молях. *Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько структурных элементов (атомов) содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .* Число структурных элементов, содержащихся в одном моле любого вещества, называется *числом Авогадро*

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг}}{12 m_{\text{C}}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}. \quad (1.3)$$

Масса одного моля называется *молярной массой*. Она равна

$$\mu = m_{\text{мол}} \cdot N_A. \quad (1.4)$$

Если число структурных элементов некоторого вещества равно N , то его масса равна $M = m_{\text{мол}} \cdot N$, а число молей

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{M}{m_{\text{мол}} \cdot N_A} = \frac{M}{\mu}. \quad (1.5)$$

ЛЕКЦИЯ 2

Температура. Пожалуй, нет ни одного другого понятия, которое бы играло большую роль в повседневной жизни человека, чем температура. Человечество с незапамятных времен оперировало с неопределенными понятиями тепла и холода, научилось на ощупь сравнивать, какое из двух тел теплее или холоднее, установило, что при соприкосновении двух тел между ними, выражаясь современным языком, устанавливается тепловое равновесие. На рубеже XVI и XVII столетий появились первые термометры, однако и тогда люди не понимали, что же они измеряют с помощью этих термометров.

Древние врачи были одними из первых, кому понадобилось представление о температуре человеческого тела и количественном ее измерении. Великий античный врач Гален (II век до н. э.) утверждал, что температура (от лат. «temperature» — смешивание в должном отношении) создается смешением четырех жидкостей: крови, слизи и двух типов желчи. Темперамент человека (сангвиник, холерик, флегматик и меланхолик) напрямую связан с его температурой. Значительно позднее пришло понимание, что физически здоровые люди имеют одинаковую (нормальную) температуру, а отклонение температуры от нормы является признаком физического недомогания. Лекарствам приписывалось охлаждающее или согревающее действие, определяемое градусами (от лат. «gradus» — ступень).

Впоследствии с температурой стали напрямую связывать интуитивно понимаемую степень нагретости тела. Осознание того факта, что при тепловом контакте двух тел их температуры становятся одинаковыми, послужило основой для измерения температуры любого тела с помощью термометров.

Основной деталью любого термометра является *термометрическое тело*, которое изменяет свои физические (термометрические) величины (длину, давление, электрическое сопротивление, яркость свечения и пр.) при изменении его температуры. Если (исходя из соображений удобства) выбрать однозначную функциональную связь $X = f(t)$ *термометрической величины* X и *температуры* t и использовать две реперные точки, в которых величинам X_1 и X_2 ставятся в соответствие температуры t_1 и t_2 , то можно построить *эмпирическую шкалу температуры*.

Для построения шкалы интервал температур $\Delta t = t_2 - t_1$ разбивается на n одинаковых ступеней (градусов), при этом один градус $1^\circ = \Delta t/n$. На столько же ступеней разбивается и интервал $\Delta X = X_2 - X_1$. Очевидно, что величины ступеней будут одинаковы (эквидистантная шкала) только в случае линейной зависимости $X = f(t)$. Температура t , измеряемая термометром, будет связана с термометрической величиной X простой линейной зависимостью

$$t = t_1 + \frac{\Delta t}{\Delta X}(X - X_1). \quad (2.1)$$

На самом деле термометрическая величина произвольного термометрического тела вовсе «не обязана» находиться в линейной зависимости от температуры, поэтому различные термометры, вообще говоря, будут давать одинаковые показания только в реперных точках, а в других точках эти показания могут различаться.

В 1665 г. голландский физик Х. Гюйгенс вместе с английским физиком Р. Гуком впервые предложили использовать в качестве реперных температур две наиболее легко воспроизводимые температуры: температуру таяния льда и температуру кипения воды при нормальных условиях.

Термометры и температурные шкалы. Один из первых термометров, изготовленный в конце XVI столетия Галилеем, представлял собой заполненный воздухом (термометрическим телом) шар, в нижней части соединенный с вертикальной трубкой, заполненной частично водой. Трубка открытым концом погружалась в сосуд с водой, поэтому вода из трубки не вытекала. При нагревании воздух в шаре нагревался, его давление (термометрическая величина) увеличивалось и уровень воды в трубке опускался. Поскольку высота столбика воды в трубке зависела не только от температуры, но и от атмосферного давления, точность измерений такого термометра была невелика.

С того времени устройство термометров претерпело существенные изменения: трубки стали запаивать и заполнять спиртом или и ртутью, обладающей бóльшим коэффициентом объемного теплового расширения. Термометрической величиной в таких термометрах являлся объем жидкости в запаиванной трубке. В середине XVII столетия флорентийские мастера в Италии изготавливали стеклянные термометры с делениями, позволяющие измерять температуру с точностью до одного градуса (по современной шкале).

Температурная шкала Ремера была создана в 1701 г. датским астрономом О. Ремером. Первая реперная точка $t_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{R}_{\emptyset}$ — это температура замерзания соленой воды. Вторая реперная точка $t_2 = 22,5\text{ }^{\circ}\text{R}_{\emptyset}$ — это нормальная температура человеческого тела. Температура кипения воды равна $60\text{ }^{\circ}\text{R}_{\emptyset}$, а температура замерзания пресной воды равна $60/8\text{ }^{\circ}\text{R}_{\emptyset} = 7,5\text{ }^{\circ}\text{R}_{\emptyset}$. Выбор Ремером 60-градусной шкалы некоторые историки науки склонны объяснять приверженностью астрономов магическому для них числу 60.

Шкала Фаренгейта. Первый современный спиртовой термометр был изготовлен голландским мастером Д. Фаренгейтом в 1709 г. Позднее, в 1714 г. им был изготовлен ртутный термометр. В представленной им шкале температуры он использовал три реперные точки.

Первая точка $t_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{F}$ соответствовала температуре равновесного состояния соляного раствора аммония (температуре плавления соляного раствора), в котором лед, вода и хлорид аммония находились в соотношении 1:1:1. Вторая точка $t_2 = 32\text{ }^{\circ}\text{F}$ была равновесной температурой смеси воды и льда, или температурой плавления льда. Третья точка $t_3 = 96\text{ }^{\circ}\text{F}$ — нормальная температура тела человека.

При измерении своими отградуированными термометрами температуры кипения воды Фаренгейт получил значение около $212\text{ }^{\circ}\text{F}$. В дальнейшем ученые решили немного переопределить шкалу, приписав точное значение двум хорошо воспроизводимым реперным точкам: температуре плавления

льда 32 °F и температуре кипения воды 212 °F. При этом нормальная температура человека по такой шкале после новых, более точных измерений, получилась около 98 °F.

Известно несколько версий, объясняющих столь странный, на первый взгляд, выбор реперных точек. Согласно одной из них, Фаренгейт первоначально выбрал за ноль своей шкалы самую низкую температуру, измеренную в его родном городе Гданьске зимой 1708–1709 гг. Позже, когда стало необходимо сделать эту температуру хорошо воспроизводимой, он использовал для ее воспроизведения соляной раствор.

Существуют письма Фаренгейта, из которых следует, что Фаренгейт взял за основу шкалу Ремера, с которым был лично знаком. Фаренгейт умножил каждое из чисел (значений вышеупомянутых температур по шкале Ремера) на четыре, чтобы убрать дробную часть. При этом точка плавления льда оказалась равной 30 °F, а температура человека 90 °F. Затем он сдвинул шкалу так, чтобы точка плавления льда была равна 32 °F, а температура тела человека 96 °F. Таким образом появилась возможность разбить интервал между этими двумя точками на $2^6 = 64$ частей простым многократным делением промежутка пополам.

До середины прошлого века шкала Фаренгейта широко использовалась в англоязычных странах в промышленности, медицине, метеорологии и др. Приоритетной шкала Фаренгейта по-прежнему остается в США.

Температурная шкала Реомюра была предложена французским естествоиспытателем Р. Реомюром в 1730 г. В этой шкале точка замерзания воды $t_1 = 0^\circ \text{Re}$, точка кипения воды $t_2 = 80^\circ \text{Re}$. Выбор 80-градусной шкалы был продиктован возможностью ее деления пополам 4 раза, при этом каждый раз получая целое число.

До революции 1917 г. в России была принята шкала Реомюра, поэтому термометры Реомюра использовались повсеместно. И лишь в начале 30-х годов прошлого века они были вытеснены термометрами Цельсия.

Температурная шкала Цельсия была предложена шведским астрономом А. Цельсием в 1742 г. Первоначально в ней за 0°C была принята точка кипения воды, а за 100°C — температура замерзания воды (точка плавления льда). Позже, уже после смерти Цельсия, его современники и соотечественники ботаник К. Линней и астроном М. Штремер использовали эту шкалу в перевернутом виде (за 0°C стали принимать температуру таяния льда, а за 100°C — кипения воды). По одним сведениям, Цельсий сам перевернул свою шкалу по совету Штремера, а по другим сведениям, шкалу перевернул Линней в 1745 г.

Термометр с такой шкалой был широко распространен под названием «шведский термометр». Впоследствии шведский химик Й. Берцелиус в своем труде «Руководство по химии» назвал шкалу «цельсиевой» и с тех пор столетградная шкала стала носить имя Цельсия.

Страны Европы используют шкалу Цельсия. В Англии прогноз погоды дается в градусах Цельсия, но тут же дается информация о температурах и в градусах Фаренгейта: психология восприятия прогнозов погоды такова, что -6°C звучит для человека холоднее, чем 21°F , а 94°F звучит более впечатляюще, чем 34°C .

На рис. 2.1 схематически изображены термометры Фаренгейта и Цельсия и отмечены две важнейшие реперные точки: температура плавления льда и кипения воды.

Шкала Кельвина. В 1727 г. французский физик Ж. Шарль экспериментально установил, что давление p не очень плотных газов, заключенных в фиксированный объем V , возрастает пропорционально их температуре t в соответствии с законом

$$p = p_0(1 + \alpha t), \quad (2.2)$$

в котором температура t измеряется по шкале Цельсия, p_0 — давление при температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$, коэффициент термического увеличения давления $\alpha \approx 1/273 \text{ град}^{-1}$ и практически одинаков для большого числа различных газов.

Последнее обстоятельство дает прекрасную возможность использовать *разреженный газ в качестве термометрического тела, а давление будет термометрической величиной.*

В 1848 г. английский физик У. Томсон (лорд Кельвин) ввел новую шкалу температур с помощью соотношения

$$T = t + \alpha^{-1} = t + 273, \quad (2.3)$$

из которого следует, что температуре $T = 0 \text{ K}$ соответствует $t = -273^\circ\text{C}$, один градус шкалы Кельвина равен одному градусу шкалы Цельсия. Закон Шарля с использованием шкалы Кельвина примет вид:

$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \alpha T. \quad (2.4)$$

Абсолютная термодинамическая шкала. В 1954 г. на Десятой Генеральной конференции мер и весов решили, что фиксированной точкой шкалы Кельвина будет тройная точка воды (см. далее), соответствующая ей температура по определению равна $T_t = 273,16 \text{ K}$. Если использовать для определения температуры баллон с идеальным газом, снабженный манометром (идеальный газовый термометр), то температура измеряемого с его помощью тела будет равна

$$T = \frac{273,16}{p_t} p, \quad (2.5)$$

где p_t — давление газа при температуре тройной точки, p — при измеряемой температуре.

Формула (2.5) определяет *абсолютную термодинамическую шкалу температур*. Как будет показано ниже, эта шкала может быть введена независимо из термодинамики. Этим и обусловлено ее название.

Методы описания термодинамических систем. Как отмечалось ранее, любая термодинамическая система состоит из громадного числа частиц, масштаб измерения которого определяется числом Авогадро. Эти частицы,

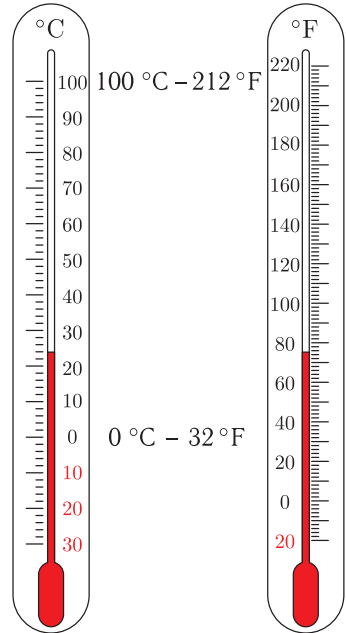


Рис. 2.1

взаимодействуя друг с другом, находятся в постоянном движении. Возникает вопрос: каким образом можно описать поведение такого громадного числа атомов и молекул. К решению такой задачи в принципе можно привлечь несколько методов.

Динамические методы. Если использовать для описания механику Ньютона, то состояние N частиц в некоторый момент времени t можно задать с помощью их координат и скоростей. Дальнейшая эволюция системы в принципе может описываться системой уравнений движения, в которых должны быть известны силы, действующие на каждую частицу. Предсказания, основанные на динамическом описании, имеют определенный однозначный результат. Однако динамические законы успешно описывают поведение систем, состоящих из небольшого числа элементов, при этом можно абстрагироваться от целого ряда случайных факторов.

Совершенно понятно, что для громадного числа частиц такой *динамический подход* принципиально неосуществим. Если использовать современный суперкомпьютер с производительностью $10 \text{ petaFLOPS} = 10^{16}$ операций в секунду (от англ. **F**loating-point **O**perations **P**er **S**econd.), то только для задания $6N_A$ координат и скоростей частиц одного моля вещества потребуется время, равное

$$\tau = \frac{6 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{10^{16} \text{ с}} = 11,4 \text{ лет.}$$

Более того, незначительные различия в начальных условиях при математическом моделировании реальных систем способны обернуться огромными расхождениями в результатах (см. лекцию 14).

В настоящее время развиты эффективные численные методы молекулярной динамики, оперирующие с относительно небольшим числом частиц. Естественно, что получаемая информация носит огрубленный характер, однако во многих случаях ее оказывается достаточно для понимания процессов, протекающих в молекулярных системах.

Метод молекулярной динамики (метод МД) — численный метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц анализируется интегрированием их уравнений движения. Этот метод применим, если длина волны де Бройля атома (или частицы) много меньше, чем межатомное расстояние — в противном случае начинают играть роль квантовые эффекты.

В первой работе Б. Олдера и Т. Вайнрайта (1957 г.) этим методом с помощью компьютера IBM 704 исследовались фазовые диаграммы (см. лекцию 19) системы несколько десятков частиц в виде твердых сфер. Несколько позднее, в 1964 г. А. Рахман изучил свойства жидкого аргона, используя потенциал Леннарда-Джонса. Система состояла из 864 атомов. Результаты были получены на компьютере CDC 3600. Программный код, использованный для расчетов, лег в основу многих последующих программ.

Система уравнений движения N частиц представляется в виде

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.6)$$

где $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — потенциал взаимодействия, зависящий от положения всех частиц. Одним из наиболее часто используемых является потенциал Леннарда-Джонса

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

описывающий парное взаимодействие двух частиц.

Для интегрирования системы уравнений необходимо задать начальные координаты и импульсы частиц, а также граничные условия.

В численных экспериментах рассматривается динамика N частиц, находящихся, как правило, в объеме $V = L_x \times L_y \times L_z$ в виде параллелепипеда, при этом система частиц может находиться либо при постоянной температуре T , либо под действием приложенного внешнего давления p , либо система изолирована и ее внутренняя энергия U фиксирована.

При расчете макропараметров (температуры, давления и пр.) вычисляют средние значения по времени, которые, согласно эргодической гипотезе, совпадают со средними по ансамблю (лекция 3). Метод МД позволяет исследовать влияние внешних полей на молекулярную систему путем задания специальных граничных условий (например, зависящих от времени).

С использованием современных суперкомпьютеров удастся анализировать системы, состоящие из нескольких миллионов атомов на временах порядка нескольких пикосекунд. Однако даже при таких ограничениях удастся получить обширную информацию о поведении стекол, полимеров, белковых молекул, понять механизм образования кристаллических дефектов под воздействием ионизирующих излучений, диффузионный процесс в простых жидкостях и пр.

Метод броуновской динамики (метод БД) основан на численном решении системы уравнений Ланжевена

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{r}_i} - b_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{F}_i, \quad (2.7)$$

в которых b_i — коэффициенты трения вязкой жидкости, $\mathbf{F}_i$ — случайные силы, вызванные столкновениями i -й частицы со своим окружением. В лекции 7 с помощью такого уравнения анализируется броуновское движение одной частицы.

Метод БД используется для расчета траекторий частиц в плотных газах и жидкостях. Его применяют для анализа движения достаточно крупных частиц, подверженных броуновскому движению, для анализа движения макромолекул в растворах и расплавах полимеров. По этой причине количество уравнений и объем вычислений существенно меньше по сравнению с методом МД, да и временной интервал, на котором исследуется динамика, становится существенно больше.

Метод Монте-Карло (метод МК) использует известный метод вычислительной математики, называемый методом статистических испытаний. В методе Монте-Карло обычно независимыми переменными, сохраняющими постоянные значения при моделировании, выбираются N , V и температура T . Молекулы случайным образом перескакивают с места на место в соответствии с предписаниями генератора случайных чисел. Каждое новое

расположение молекулы либо принимается, либо отбрасывается с вероятностью

$$P = \exp \left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT} \right]. \quad (2.8)$$

Хотя уравнения динамики и не решаются, однако (в отличие от методов МД) необходимо знание потенциалов межчастичных взаимодействий $\varepsilon(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ в более протяженной области пространства. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

При использовании реалистичных потенциалов были получены важные сведения о конформации макромолекул, оценена их подвижность при разных температурах, определены средние значения амплитуды колебаний атомов и пр.

Необходимо отметить, что в методе МК отсутствует время, что затрудняет анализ динамических процессов. Эта трудность, однако, преодолевается следующим образом. Последовательность координат частицы формируют ее траекторию, а движение по ней происходит во времени, масштаб которого можно ввести, например, с помощью формулы Эйнштейна для броуновского движения (см. лекцию 7)

$$\langle r^2 \rangle = \alpha \cdot t = \frac{6kT}{b} t \quad (7.8)$$

или на основе другого протекающего в системе процесса, для которого известны масштабы времени (среднее время внутримолекулярных перестроек, времена релаксации и пр.).

Макропараметры системы рассчитываются в результате усреднения по времени координат и импульсов частиц.

В результате огрубления мелкомасштабных движений удастся исследовать динамику на больших временных масштабах, вплоть до характерных времен макроскопических процессов.

Важно отметить, что и без суперкомпьютеров таким методом можно проанализировать поведение десятков и даже сотен тысяч частиц.

Метод МК широко применяют при изучении равновесных молекулярных систем, релаксационных процессов в полимерных системах, для исследования влияния ближнего окружения реагирующих частиц на кинетику химических реакций и т. д.

Термодинамический метод. К счастью, детальная информация о движении отдельных частиц зачастую и не нужна: на практике пользуются усредненными свойствами, или характеристиками, которые описываются с помощью небольшого числа макроскопических параметров. К ним относят объем V , давление p , температуру T , массу M и молярную массу μ и др. Связи между этими величинами устанавливаются экспериментально без учета внутренней структуры системы. Теория, объясняющая эти связи, по своей сути является феноменологической. На основе этой теории строится раздел физики термодинамика (от греч. « $\theta\epsilon\rho\mu\eta$ » — тепло, « $\delta\nu\gamma\alpha\mu\iota\xi$ » — сила).

Термодинамика базируется на фундаментальных принципах (началах), имеющих универсальный характер и не зависящих от конкретной природы образующих систему тел. Она оперирует с такими понятиями, как замкнутая

система, равновесное состояние, процесс (обратимый и необратимый), термодинамические параметры, теплота, работа, внутренняя энергия и пр.

Замкнутой системой называется система, изолированная от внешнего воздействия. Предоставленная самой себе, она, спустя время релаксации, непременно придет в равновесное состояние.

Равновесным состоянием называется состояние системы, в котором отсутствуют потоки (массы, заряда, энергии, импульса и т. п.) между ее частями (подсистемами). Равновесное состояние макроскопической системы однозначно определяется термодинамическими параметрами (давлением, объемом, температурой, электрическим зарядом, поляризацией, магнитным моментом и др.).

Изменение состояния системы во времени называется *процессом*. Различают *обратимые* и *необратимые* процессы. В общем случае процесс перехода из одного состояния в другое является неравновесным: система проходит через непрерывный ряд состояний, не являющихся равновесными.

В равновесном процессе система должна проходить через последовательность равновесных состояний. Равновесный процесс обратим — его можно совершить через обратную последовательность равновесных состояний, не вызывая при этом изменений в окружающей среде.

Хотя равновесный процесс является идеализацией реальных процессов, однако во многих ситуациях близким к равновесному является медленный (квазистатистический) процесс, длительность протекания которого намного превышает характерные времена релаксации системы. Например, процесс равновесного расширения газа в цилиндре, закрытом подвижным поршнем, должен длиться намного дольше времен выравнивания давления и температуры во всем объеме газа.

Однако так бывает не всегда. Например, процесс медленного перетекания газа из одной части объема в другую, разделенных пористой перегородкой, называемый дросселированием, принципиально необратим.

Статистический метод. Термодинамика не дает ответа на вопрос о связи макроскопических свойств вещества со строением и взаимодействием составляющих его атомов и молекул. При феноменологическом описании нельзя объяснить, почему существуют необратимые процессы, каким образом система переходит в равновесное состояние, почему и насколько флуктуируют макроскопические параметры равновесных систем, как связана температура с движением микрочастиц и пр.

Ответы на эти и другие вопросы удастся получить при описании, оперирующем со статистическими закономерностями, которым подчиняется колоссальное количество частиц. Статистические закономерности возникают как результат взаимодействия большого числа элементов, составляющих систему, и поэтому характеризуют не столько поведение отдельного элемента, сколько всей системы.

Метод, основанный на применении статистических законов (статистический метод), дает возможность получить предсказания, которые носят не достоверный, а лишь вероятностный характер.

При статистическом описании широко применяются понятия макро- и микросостояний, используются распределения вероятностей микросостояний

для различных систем. Равновесное макросостояние обладает наибольшей вероятностью, поэтому любая система, предоставленная «самой себе», всегда будет эволюционировать к наиболее вероятному (равновесному) состоянию. Существование вероятностей состояний, отличающихся от равновесного, позволяет оценить флуктуации макропараметров.

Важность статистического подхода в физике обусловлена еще и тем, что в основе квантовой физики, изучающей поведение отдельных частиц в микромире (электронов, атомных ядер, световых фотонов и пр.), лежит именно вероятностный подход, позволяющий анализировать разнообразные квантовые эффекты.

Хотя статистический метод получил свое развитие намного позже термодинамического метода, с методической точки зрения удобно начать именно со статистического описания систем многих частиц.

Идеальный газ. Возможности статистического метода достаточно просто демонстрируются применительно к идеальному газу — математической модели газа, в которой предполагается, что:

- 1) потенциальной энергией взаимодействия частиц, составляющих газ, можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией;
- 2) суммарный объем частиц газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, в котором они находятся;
- 3) между частицами нет дальнедействующих сил притяжения или отталкивания; соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги;
- 4) время взаимодействия между частицами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.

В расширенной модели идеального газа частицы, из которого он состоит, имеют форму упругих сфер или эллипсоидов. Это позволяет учитывать энергию не только поступательного, но и вращательно-колебательного движений. В термодинамике идеальными называются гипотетические (реально не существующие) газы, подчиняющиеся термическому уравнению состояния Клапейрона–Менделеева. Модель идеального газа широко применяется для решения задач термодинамики газов и аэрогазодинамики. Например, воздух при нормальных условиях с большой точностью описывается данной моделью. В случае экстремальных температур или давлений требуется применение более точных уравнений состояния реальных газов, в которых учитывается притяжение между молекулами (см. далее). Различают классический идеальный газ (его свойства выводятся из законов классической механики и описываются статистикой Больцмана) и квантовый идеальный газ (свойства определяются законами квантовой механики, описываются статистиками Ферми–Дирака или Бозе–Эйнштейна).

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ

ЛЕКЦИЯ 3

Статистические закономерности. Термодинамические системы состоят из громадного числа частиц. Последние взаимодействуют как друг с другом, так и с внешними телами.

Состояние системы N частиц может быть задано координатой q_i и импульсом p_i каждой частицы ($i = 1, 2 \dots N$). Совокупность этих пространственных и импульсных «координат» образует $6N$ -мерное фазовое пространство. Точка в этом пространстве (*фазовая точка*), как нетрудно представить, будет характеризовать *микросостояние* (см. далее) системы.

При динамическом описании эволюция системы «изображается» в фазовом пространстве кривой, которая называется *фазовой траекторией*.

При статистическом описании «движение» по фазовой траектории сопровождается последовательной сменой микросостояний. Каждому микросостоянию соответствует нахождение фазовой точки в ячейке фазового пространства с объемом, равным

$$d\Pi = dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} = dq \cdot dp. \quad (3.1)$$

Таким образом, в каждом микросостоянии координаты и импульсы частиц определены с некоторой точностью, зависящей от размеров ячейки. Естественно, что различие микросостояний непосредственно связано с процедурой разбиения фазового пространства на отдельные ячейки. Такая процедура осуществляется при квантово-механическом подходе к описанию движения частиц (см. далее).

Чрезвычайно важно подчеркнуть, что через некоторый промежуток времени фазовая траектория «забывает» о своем начальном состоянии: она последовательно проходит через все разрешенные ячейки. Поэтому нахождение ее в какой-либо ячейке может быть выбрано в качестве начального состояния.

Мысленно «завяжем» на фазовой траектории, подобно нити в трехмерном пространстве, «узелки» через равные промежутки времени. Совокупность узелков распределится в фазовом пространстве с некоторой плотностью. Эта плотность, не зависящая от начального состояния системы, будет подчинена статистическим закономерностям.

Нельзя дать определенного ответа на вопрос, будет ли частица находиться в 6-мерной фазовой ячейке. Поэтому можно говорить, что попадание частицы в эту ячейку является *случайным событием*. Этому событию соответствуют координата и импульс частицы, которые являются *случайными величинами*.

Поведение системы можно описать, используя *статистические закономерности*, которым подчиняется громадное число частиц. Эти закономерности изучаются теорией вероятности и математической статистикой.

Вероятность. Абстрагируясь от конкретного вида случайных событий, зачастую описание системы сводится к утверждению: событие либо произошло, либо нет. В теории вероятности количественной характеристикой наступления события является его *вероятность*. В повседневной жизни это понятие чаще всего ассоциируется с подбрасыванием монеты, игральной кости и т. п.

Представим себе, что мы имеем возможность «следить» за положением какой-либо конкретной частицы. Если частица находится в некоторой фиксированной 6-мерной ячейке, то этому нахождению частицы соответствует наступление события A . Вероятность наступления этого события определяется по формуле:

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}, \quad (3.2)$$

где N_A — число наблюдений (испытаний), при которых событие A произошло, N — общее число испытаний. Эта формула позволяет вычислить так называемое частотное определение вероятности. Важно отметить, что чем больше проведено наблюдений, тем точнее отношение N_A/N будет приближаться к искомой вероятности. Далее будем предполагать, что N чрезвычайно велико, поэтому $P(A) = N_A/N$.

Для удобства вычисления вероятности используют *ансамбль систем* (большое число одинаковых систем). Использование ансамбля, как будет показано далее, бывает предпочтительным при теоретических расчетах вероятностей.

Например, при подбрасывании игральной кости может выпасть любая из 6 цифр. Выпадение каждой цифры является случайным событием. Если взять большое число однородных по плотности одинаковых кубиков (ансамбль) и подбросить их одновременно, то не представляет труда предсказать, что вероятности выпадения единицы, двойки, тройки и т. д. будут одинаковы и равны

$$P(1) = P(2) = P(3) = P(4) = P(5) = P(6) = \frac{1}{6}. \quad (3.3)$$

При вычислении вероятности в рассматриваемом случае мы, не проводя опыта (априори), воспользовались соображениями о равной вероятности выпадения любой из цифр у однородного кубика. Поэтому рассчитанную таким образом вероятность называют *априорной вероятностью*.

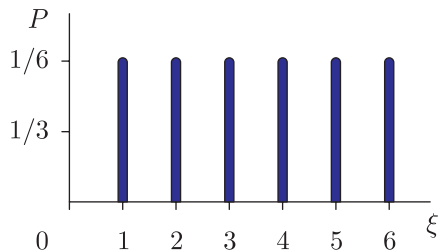


Рис. 3.1

На рис. 3.1 показано распределение вероятности случайной величины ξ (цифры на верхней грани игральной кости). Такое распределение носит название *прямоугольного (равновероятного) распределения*, а случайная величина называется

дискретной (принимает счетное число значений). Совершенно очевидно, что

$$P(1) + P(2) + P(3) + P(4) + P(5) + P(6) = 1.$$

Последнее равенство справедливо и для произвольного кубика (например, со смещенным центром масс, для которого $P(1) \neq P(2) \neq \dots P(6)$) и называется *условием нормировки дискретной случайной величины*.

Таким образом, если случайная величина ξ_i ($i = 1, 2 \dots n$) принимает n различных дискретных значений с вероятностями $P_i = P(\xi_i)$, то условие нормировки запишется в виде:

$$\sum_{i=1}^n P_i = 1. \quad (3.4)$$

Случайные координаты q и импульсы p частиц термодинамической системы являются *непрерывными* случайными величинами. Проследим за поведением одной частицы. В этом случае можно говорить о вероятности $dP = f(q, p)dqdp$ попадания частицы в 6-мерную ячейку объемом $d\Pi = dq \cdot dp$. Функция

$$f(q, p) = \frac{dP}{dqdp} \quad (3.5)$$

называется *функцией распределения плотности вероятности* одной частицы. В рассматриваемом случае она зависит от трех координат и трех компонент импульса этой частицы.

В качестве примера рассмотрим газ из N частиц, занимающий объем V , и вычислим вероятность нахождения одной частицы в маленьком объеме $dV = dx dy dz$ ($q \rightarrow x, y, z$) (рис. 3.2). Значение импульса p частицы не играет роли при наших расчетах. Если произвести N испытаний, то выделенная частица будет находиться в этом объеме в dN испытаниях, при этом

$$dN = N \cdot dP = N f(x, y, z) dx dy dz. \quad (3.6)$$

Последняя формула допускает двойное толкование:

- а) N — это число испытаний;
- б) N — это число систем ансамбля.

Совершенно очевидно, что при наличии внешней силы, например силы тяжести, функция f будет возрастать в направления внешней силы, поэтому нахождению частицы в конечном объеме $V' \leq V$ будет соответствовать N' испытаний:

$$N' = \int dN = N \cdot \int dP = N \int_{V'} f(x, y, z) dx dy dz. \quad (3.7)$$

При $V' = V$ очевидно, что $N' = N$. Отсюда получается *условие нормировки* функции f :

$$\int_V f(x, y, z) dx dy dz = 1. \quad (3.8)$$

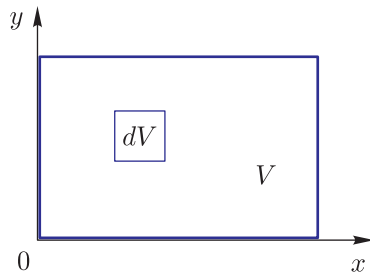


Рис. 3.2

В отсутствие внешних сил $f(x, y, z) = f_0 = \text{const.}$ Из условия нормировки следует, что

$$f_0 = \frac{1}{V}. \quad (3.9)$$

Тогда вероятность P' попадания одной частицы в объем V' будет равна:

$$P' = P(V') = \frac{N'}{N} = \int_{V'} f(x, y, z) dx dy dz = f_0 V' = \frac{V'}{V}. \quad (3.10)$$

Обратим внимание, что если частицы, общее число которых N , «посещают» объем dV , не «испытывая неудобств» от присутствия других частиц, то можно также записать

$$dN = N \cdot dP = N f(x, y, z) dx dy dz. \quad (3.11)$$

В последней записи формула допускает новое (отличное от случаев а и б) толкование: она оперирует непосредственно с числом частиц и имеет важное практическое применение для описания распределения частиц термодинамической системы.

В самом общем случае для системы N частиц с учетом их распределения по координатам и импульсам можно записать соотношение

$$\begin{aligned} dN = N \cdot dP &= N f(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} = \\ &= N f(q, p) dq \cdot dp, \end{aligned} \quad (3.12)$$

в котором dN — число частиц, находящихся в фазовом объеме $d\Pi = dq \cdot dp$, $f(q, p)$ — функция $6N$ -переменных. Знание этой функции позволяет описать все статистические свойства системы, определять средние значения измеряемых макроскопических параметров, вычислять их флуктуации и т. п.

Простейшие математические операции с вероятностями. Пусть происходят два события A и B с вероятностями $P(A)$ и $P(B)$ соответственно. Определим событие $C = A + B$ как событие, наступающее при появлении либо события A , либо события B . Если при N испытаниях событие C произошло N_C раз, то его вероятность

$$P(C) = P(A + B) = N_C / N = N_{A+B} / N. \quad (3.13)$$

Если события A и B взаимоисключающие (например, выпадение единицы и двойки на игральной кости, попадание частицы в непересекающиеся объемы V' и V'' и т. п.), то $N_{A+B} = N_A + N_B$, а вероятность

$$P(A + B) = N_{A+B} / N = (N_A + N_B) / N = P(A) + P(B). \quad (3.14)$$

К примеру, если событию A соответствует выпадение на кости единицы, а событию B — двойки, то вероятность события C , которому соответствует выпадение либо единицы, либо двойки,

$$P(1; 2) = P(1) + P(2) = 1/6 + 1/6 = 1/3.$$

Аналогично вероятность нахождения частицы в любом из непересекающихся объемов

$$P(V', V'') = \frac{V' + V''}{V} = \frac{V'}{V} + \frac{V''}{V} = P(V') + P(V'').$$

Если события не взаимно исключающие, то $N_{A+B} = N_A + N_B - N_{AB}$, где N_{AB} — число испытаний, при которых одновременно наступают события A и B . В этом случае

$$P(A + B) = \frac{N_{A+B}}{N} = \frac{N_A + N_B - N_{AB}}{N} = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (3.15)$$

Здесь $P(AB)$ — вероятность одновременного наступления событий.

Если, например, событие A состоит в выпадении либо единицы, либо двойки ($A(1; 2)$), а событие B — выпадении либо двойки, либо тройки ($B(2; 3)$), то $P(A) = P(B) = 1/6 + 1/6 = 1/3$, $P(AB) = P(2) = 1/6$, в то время как $P(A + B) = P(1; 2; 3) = 1/3 + 1/3 - 1/6 = 1/2$.

По аналогии вероятность нахождения частицы в любом из пересекающихся объемов (рис. 3.3)

$$P(V', V'') = \frac{V' + V'' - \Delta V}{V} = \frac{V'}{V} + \frac{V''}{V} - \frac{\Delta V}{V},$$

где ΔV — область пересечения объемов.

Рассмотрим теперь, как рассчитывается вероятность $P(AB)$ одновременного наступления событий. Если есть два события A и B , то можно ввести условную вероятность $P(A/B)$ наступления события A при условии, что событие B наступило. В соответствии с определением условная вероятность

$$P(A/B) = \frac{N_{AB}}{N_B}, \quad (3.16)$$

где N_{AB} — число испытаний, при котором происходят оба события, N_B — число испытаний, при которых реализуется событие B . Разделив числитель и знаменатель этого отношения на полное число N испытаний, получаем

$$P(A/B) = \frac{N_{AB}/N}{N_B/N} = \frac{P(AB)}{P(B)}. \quad (3.17)$$

Это выражение чаще всего записывают в виде *формулы умножения вероятностей*

$$P(AB) = P(A/B) \cdot P(B). \quad (3.18)$$

Если условная вероятность события A не зависит от события B , то $P(A/B) = P(A)$, а события называются *статистически независимыми*. В этом случае формула умножения вероятностей приобретает наиболее простой вид:

$$P(AB) = P(A) \cdot P(B). \quad (3.19)$$

Например, при игре с одной игральной костью событие $A(1; 2)$ и событие $B(2; 3)$ статистически связаны. Поскольку $P(A/B) = 1/2$, $P(B) = 1/3$, то $P(AB) = P(2) = 1/2 \times 1/3 = 1/6$. Если же событие $B(3; 4)$ определить как

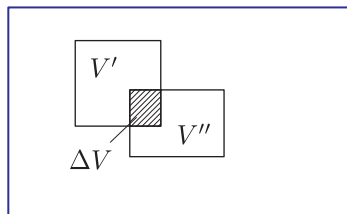


Рис. 3.3

событие, при котором выпадет либо тройка, либо четверка, то $P(A/B) = 0$ и одновременное наступление событий невозможно.

Однако если подбрасываются две игральные кости, при этом событие A фиксируется на первой кости, а событие B — на второй кости, то события будут статистически независимы и вероятность одновременного их наступления $P(AB) = P(A) \cdot P(B) = 1/3 \times 1/3 = 1/9$. Действительно, из 36 возможных исходов бросания только в четырех из них на первой кости выпадет либо единица, либо двойка, а на второй — либо тройка, либо четверка.

Совершенно понятно, что попадания, например, двух разных частиц газа в тот или иной объем фазового пространства являются статистически независимыми событиями. Это важное замечание будет широко использоваться нами в дальнейшем.

Среднее значение случайной величины. Если дискретная случайная величина ξ_i принимает n значений ($i = 1, 2 \dots n$), то при проведении $N \gg 1$ испытаний с одной и той же системой можно определить *среднее значение величины*:

$$\langle \xi \rangle = \frac{\xi_1 N_1 + \xi_2 N_2 + \dots + \xi_n N_n}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n \xi_i N_i}{N}, \quad (3.20)$$

где N_i — число испытаний, при которых случайная величина принимает значение ξ_i .

Если воспользоваться ансамблем из N одинаковых систем, то можно провести лишь одно испытание со всеми системами одновременно, подсчитав для каждого значения ξ_i соответствующее число N_i систем ансамбля. Определенная таким образом величина $\langle \xi \rangle$ называется *средним значением по ансамблю*.

Если теперь неограниченно увеличивать число N , то средняя величина будет стремиться к математическому ожиданию

$$M[\xi] = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \xi \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\xi_1 N_1 + \xi_2 N_2 + \dots + \xi_n N_n}{N} = \sum_{i=1}^n \xi_i P_i. \quad (3.21)$$

На практике из-за ограниченного числа измерений мы получаем так называемое *выборочное среднее значение* $\tilde{\xi}$, отличающееся от истинного значения $\xi_{\text{ист}}$ измеряемой величины. Кроме того, выборочное среднее значение $\tilde{\xi}$ также является случайной величиной, имеющей некоторое распределение вероятностей.

Истинное значение $\xi_{\text{ист}}$, как правило, определить невозможно в силу неизменно присутствующих ошибок измерения (ошибкой называется разность между измеренным и истинным значениями измеряемой величины). Наиболее близко к истинному значению могло бы приближаться математическое ожидание, корректное определение которого требует бесконечного повторения измерений и устранения систематических погрешностей.

Для наших целей мы будем отождествлять математическое ожидание и среднее значение, для вычисления которого будем использовать формулу

$$\langle \xi \rangle = \sum_{i=1}^n \xi_i P_i. \quad (3.22)$$

Использование вероятностей в этой формуле предполагает, что число испытаний $N \rightarrow \infty$.

Не составляет труда обобщить эту формулу на случай непрерывной случайной величины ξ , среднее значение которой связано с функцией распределения плотности вероятности интегральным соотношением

$$\langle \xi \rangle = \int \xi \cdot dP = \int \xi \cdot f(\xi) \cdot d\xi. \quad (3.23)$$

Дисперсия характеризует разброс случайной величины около среднего значения. Она определяется как *среднее значение квадрата отклонения величины от ее среднего значения*:

$$\sigma^2 = \langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle = \langle \xi^2 - 2\xi \langle \xi \rangle + \langle \xi \rangle^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2. \quad (3.24)$$

Корень квадратный из дисперсии называется *стандартным*, или *средне-квадратичным отклонением*.

Используя выражение (3.22), для дисперсии дискретной случайной величины запишем

$$\sigma^2 = \langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n (\xi_i - \langle \xi \rangle)^2 P_i, \quad (3.25)$$

а для непрерывной величины с использованием (3.23) получаем

$$\sigma^2 = \langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle = \int (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \cdot dP = \int (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \cdot f(\xi) \cdot d\xi. \quad (3.26)$$

Например, при бросании кубика среднее значение случайной величины ξ (цифры на верхней грани)

$$\langle \xi \rangle = \frac{1}{6}(1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = 3,5,$$

а стандартное отклонение

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{6} \left[(1 - 3,5)^2 + (2 - 3,5)^2 + (3 - 3,5)^2 + (4 - 3,5)^2 + (5 - 3,5)^2 + (6 - 3,5)^2 \right] \right\}^{1/2} = 1,7.$$

Как отмечалось ранее, распределение вероятностей при бросании кубика имеет вид прямоугольного распределения.

Проведем эксперимент с однократным подбрасыванием одновременно двух кубиков и вычислим выборочное среднее по ансамблю из двух кубиков с помощью соотношения

$$\tilde{\xi} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{2}. \quad (3.27)$$

Совершенно понятно, что может получиться любой результат от единицы до шести, что указывает на то, что $\tilde{\xi}$ — случайная величина, являющаяся полусуммой двух статистически независимых случайных величин.

Априорные вероятности $P(\xi)$ для разных значений ξ могут быть вычислены на основе простых соображений: из $N = 6^2 = 36$ возможных исходов опыта величина $\tilde{\xi} = 1$ реализуется при одном исходе $N_1 = 1$; $\tilde{\xi} = 1,5$ — при $N_{1,5} = 2$;

$\tilde{\xi} = 2$ — при $N_2 = 3$; $\tilde{\xi} = 2,5$ — при $N_{2,5} = 4$; $\tilde{\xi} = 3$ — при $N_3 = 5$; $\tilde{\xi} = 3,5$ — при $N_{3,5} = 6$; $\tilde{\xi} = 4$ — при $N_4 = 5$; $\tilde{\xi} = 4,5$ — при $N_{4,5} = 4$; $\tilde{\xi} = 5$ — при $N_5 = 3$; $\tilde{\xi} = 5,5$ — при $N_{5,5} = 2$; $\tilde{\xi} = 6$ — при $N_6 = 1$. Отсюда

$$P(1) = P(6) = 1/36; \quad P(1,5) = P(5,5) = 2/36; \quad P(2) = P(5) = 3/36; \\ P(2,5) = P(4,5) = 4/36; \quad P(3) = P(4) = 5/36; \quad P(3,5) = 6/36.$$

Распределение вероятностей $N \cdot P(\tilde{\xi})$ приобретает форму треугольного распределения, изображенного на рис. 3.4.

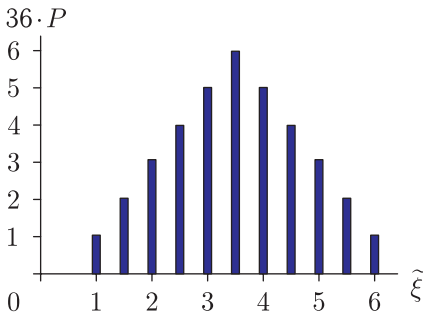


Рис. 3.4

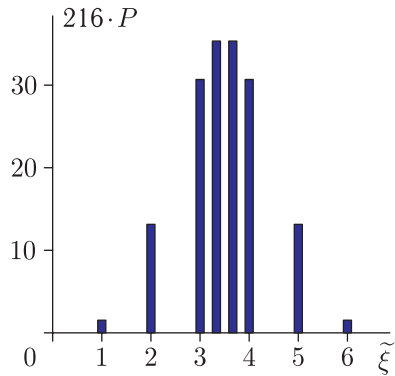


Рис. 3.5

Если проделать эксперимент с подбрасыванием трех кубиков, то число исходов $N = 6^3 = 216$. Для случайной величины

$$\tilde{\xi} = \frac{\xi_1 + \xi_2 + \xi_3}{3} \quad (3.28)$$

распределение вероятностей $N \cdot P(\tilde{\xi})$ примет вид, изображенный на рис. 3.5. На графике отмечены точки, соответствующие значениям суммы $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 3, 6, 9, 10, 11, 12, 15, 18$. Величины $\tilde{\xi} = 1$ и $\tilde{\xi} = 6$ реализуются при $N_1 = N_6 = 1$; $\tilde{\xi} = 2$ и $\tilde{\xi} = 5$ — при $N_2 = N_5 = 13$; $\tilde{\xi} = 3$ и $\tilde{\xi} = 4$ — при $N_3 = N_4 = 31$; $\tilde{\xi} = 10/3$ и $\tilde{\xi} = 11/3$ — при $N_{10/3} = N_{11/3} = 36$. Отметим, что дисперсия у этого распределения меньше, чем у предыдущего.

Центральная предельная теорема. Если в описанном выше опыте последовательно увеличивать число кубиков, то величина $\tilde{\xi}$ будет приближаться к математическому ожиданию: $\lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{\xi} = \langle \xi \rangle = M[\xi] = 3,5$. При конечном числе $N \gg 1$ распределение описывается формулой

$$f(\tilde{\xi}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(\tilde{\xi} - \langle \xi \rangle)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (3.29)$$

Здесь $f(\tilde{\xi}) = d(\tilde{\xi})/d\tilde{\xi}$ — функция распределения плотности вероятности квазинепрерывной случайной величины $\tilde{\xi}$, σ^2 — дисперсия, при этом $\lim_{N \rightarrow \infty} \sigma^2 = 0$.

Такое распределение называется *нормальным*, или *гауссовским*. Оно изображено на рис. 3.6.

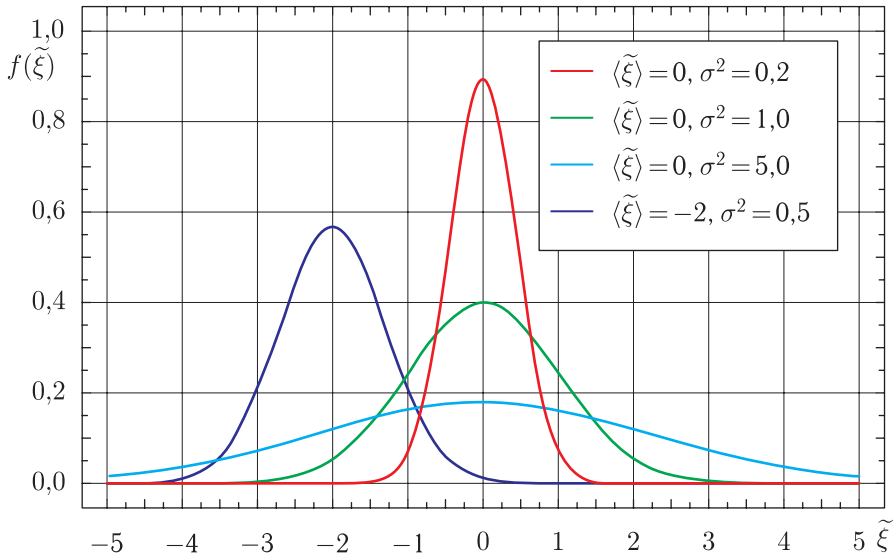


Рис. 3.6

В теории вероятностей доказывается центральная предельная теорема (ЦПТ), утверждающая, что сумма достаточно большого количества слабо зависимых случайных величин, имеющих примерно одинаковые масштабы (ни одно из слагаемых не доминирует, не вносит в сумму определяющего вклада), имеет распределение, близкое к нормальному (гауссовскому).

Широта использования на практике нормального распределения обуславливается тем, что многие случайные величины подвержены влиянию нескольких слабо связанных или вообще статистически независимых причин.

Ниже будет проиллюстрировано применение этой теоремы при анализе положений и скоростей частиц термодинамической системы.

Микро- и макросостояния. В любой термодинамической системе частицы (молекулы) находятся в непрерывном движении, изменяя свои координаты и импульсы. На микроскопическом уровне это означает, что происходит последовательная смена микросостояний. Как отмечалось ранее, каждому микросостоянию соответствует нахождение фазовой точки в объеме в фазовом пространстве, равном

$$d\Pi = dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} = dq \cdot dp. \quad (3.30)$$

Разбиение фазового пространства на отдельные ячейки представляет не простую задачу. Классическое описание допускает непрерывное изменение координат и импульсов, поэтому фазовые ячейки можно дробить на все более мелкие и мелкие, при этом в каждой такой фазовой ячейке будет находиться непрерывное множество фазовых точек.

В качестве примера рассмотрим газ, содержащий N частиц и занимающий объем V . Если принять диаметр молекулы (атома) $a \approx 10^{-10}$ м, то занимаемый молекулой объем $a^3 \approx 10^{-30}$ м³. Если пространственный объем ячейки выбрать равным $\Delta V = \Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 = a^3 \approx 10^{-30}$ м³, то в ячейке может

поместиться лишь одна частица, и ее переход из одной пространственной ячейки в другую будет приводить к смене микросостояния. При нормальных условиях в объеме $V = 1 \text{ м}^3$ содержится $N = 2,7 \cdot 10^{25}$ частиц, а число ячеек $s \approx V/a^3 = 10^{30}$. Это означает, что подавляющая часть ячеек пустая и частицы могут достаточно свободно переходить из одной ячейки в другую. Однако классическая теория не дает рецепта выбора элементарной ячейки $\Delta p = \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3$ в импульсном пространстве.

На помощь приходит соотношение неопределенностей Гейзенберга, согласно которому координата и соответствующая ей компонента импульса частицы могут быть определены с неопределенностями Δq и Δp , при этом

$$\Delta q_1 \cdot \Delta p_1 \geq 2\pi\hbar, \quad \Delta q_2 \cdot \Delta p_2 \geq 2\pi\hbar, \quad \Delta q_3 \cdot \Delta p_3 \geq 2\pi\hbar. \quad (3.31)$$

Здесь $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ — постоянная Планка, играющая фундаментальную роль в квантовой теории. Исходя из этого в квантовой теории объем фазовой ячейки одной частицы выбирается равным

$$\Delta \Pi = \Delta q_1 \Delta q_2 \Delta q_3 \Delta p_1 \Delta p_2 \Delta p_3 = (2\pi\hbar)^3. \quad (3.32)$$

Квантовая теория допускает дискретные состояния, при этом переход из одного состояния в другое происходит скачкообразно.

Для дальнейшего описания удобно пронумеровать фазовые ячейки числами $1, 2, 3 \dots i \dots s$. Каждая частица, находясь в конкретной i -й ячейке, будет обладать определенной энергией ε_i . Поскольку при этом молекула может иметь внутреннюю структуру, то речь идет о полной (кинетической и внутренней) энергии молекулы.

Принято отождествлять квантовое состояние молекулы с энергией ε_i с нахождением молекулы на определенном энергетическом уровне. Если одному энергетическому уровню соответствует несколько квантовых состояний (например, различающихся компонентами импульса, но модуль импульса при этом одинаков), то уровень энергии называется *вырожденным*. Для такого уровня используется понятие «степень вырождения $g(\varepsilon)$ », где функция энергии $g(\varepsilon)$ принимает целочисленные значения и характеризует кратность уровня. Если $g(\varepsilon) = 1$, то уровень (квантовое состояние) называется *простым*, или *невырожденным*.

Постулат равновероятности. При своем движении частицы «кочуют» из одного фазового объема $\Delta \Pi$ в другой, чему соответствует смена микросостояний. Если говорить только о пространственных ячейках ΔV , то интуитивно понятно, что частицы «одинаково охотно посещают» эти ячейки, если газ находится в состоянии равновесия и внешнее поле отсутствует.

Весьма показателен демонстрационный эксперимент, в котором газ моделируется множеством металлических шариков, «мечущихся» в горизонтальном квадратном ящике, разделенном на четыре части перегородками с отверстиями, сквозь которые шарик может проникать из одной части в другую (рис. 3.7). Шарик приводит в движение вибрирующими стенками ящика. Если в начале эксперимента шарик собраны в одном углу ящика, то по истечении некоторого времени, когда система придет в равновесие, шарик проникнут во все четыре области. Если в состоянии равновесия провести много испытаний, подсчитав средние числа шариков в каждой из четвертей

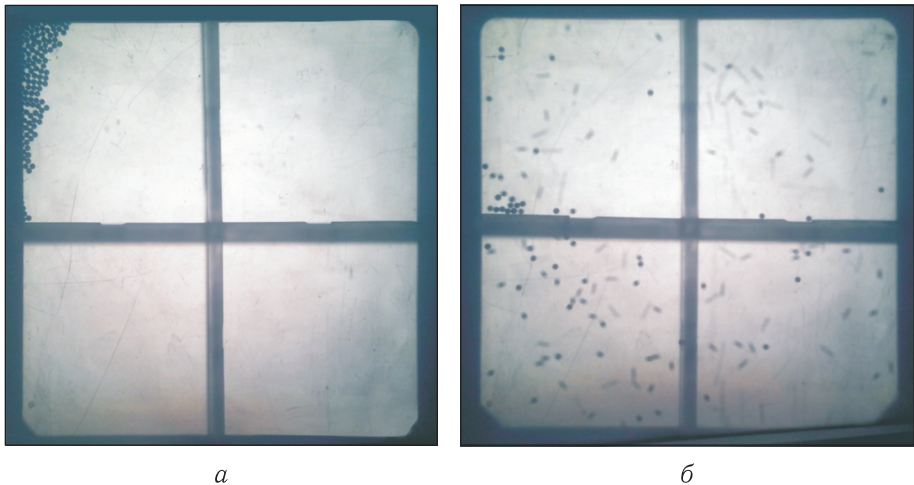


Рис. 3.7

ящика, то эти средние будут одинаковы и составят одну четверть от общего числа шариков.

Описанный модельный эксперимент позволяет предположить, что *микросостояния, различающиеся только положениями частиц, равновероятны, если система находится в равновесии.*

В случае фазового пространства нет никаких оснований считать, что некоторые фазовые ячейки «предпочтительнее для посещения». Это позволяет усилить высказанное ранее предположение и постулировать: *микросостояния равновесной изолированной системы равновероятны.* Последнее утверждение называется *постулатом равновероятности.* Как всякий постулат, оно (утверждение) не может быть доказано, однако находит свои многочисленные подтверждения в статистической механике.

Макросостояние. Физически измеримо лишь *макросостояние*, которое может реализоваться посредством ряда микросостояний. Макросостояние характеризуется некоторым набором макропараметров, которые могут быть экспериментально измерены. В рассмотренном выше модельном эксперименте таким параметром может быть, например, число шариков (или их полная масса), находящихся в какой-либо четверти объема.

На рис. 3.8 качественно изображены зависимости от времени числа шариков N_1 в первоначально пустой четверти объема после начала их движения.

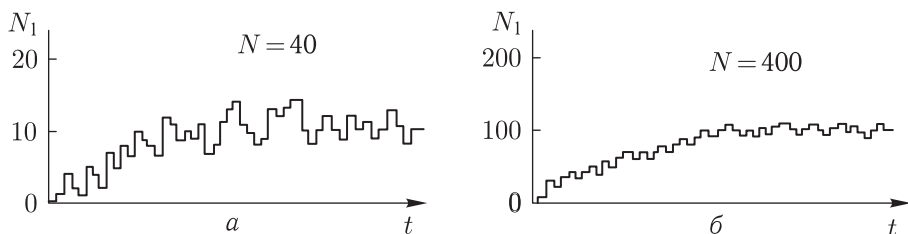


Рис. 3.8

Ситуация *a* соответствует $N = 40$ шарикам, а ситуация *б* — $N = 400$. По истечении времени установления равновесия величина N_1 будет флуктуировать около значений $\langle N_1 \rangle = 10$ и $\langle N_1 \rangle = 100$ соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что во втором случае относительные флуктуации меньше, чем в первом (см. далее).

Для статистического описания макросостояний используется *термодинамическая вероятность*, или *статистический вес* Γ , равные числу микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние. Как правило, статистический вес является очень большим числом.

Если известно число Γ_0 всевозможных микросостояний термодинамической системы, то в состоянии равновесия вероятность каждого микросостояния одинакова и равна $1/\Gamma_0$, а вероятность макросостояния

$$P = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}. \quad (3.33)$$

Отметим, что макросостояния, отображаемые одинаковым количеством фазовых ячеек (не обязательно одними и теми же), будут также иметь одинаковую вероятность.

Эргодическая гипотеза. В рассмотренном модельном эксперименте $\langle N_1 \rangle$ может быть вычислено из временной зависимости $N_1(t)$ усреднением по времени:

$$\overline{N}_1 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T N_1(t) \cdot dt. \quad (3.34)$$

Здесь время отсчитывается после того, как система пришла в стационарное (равновесное) состояние, T — отрезок времени усреднения. Величина $\overline{N}_1$ называется *средним по времени*. Опыт показывает, что если бы мы взяли ансамбль одинаковых систем (одинаковых ящиков) и после достижения стационарного состояния вычислили бы *среднее по ансамблю* $\langle N_1 \rangle$, то получили бы равенство обеих средних величин.

Равенство

$$\overline{N}_1 = \langle N_1 \rangle \quad (3.35)$$

средних величин по времени и по ансамблю для стационарных систем составляет содержание эргодической гипотезы, высказанной Л. Больцманом в 1871 г. Она является одним из основополагающих допущений статистической физики. Гипотеза позволяет из временной зависимости случайной величины стационарного процесса (например, флуктуирующего постоянного тока в электрической цепи) определить важнейшие статистические характеристики.

Можно показать, что из эргодической гипотезы следует постулат равновероятности, однако это доказательство выходит за рамки настоящего курса.

ЛЕКЦИЯ 4

Статистика Больцмана. Распределение по состояниям большого числа слабо взаимодействующих частиц подчиняется статистике Больцмана. Ее суть сводится к следующему.

Поскольку частицы практически не взаимодействуют между собой, то можно воспользоваться 6-мерным фазовым пространством одной частицы. Это пространство разбивается на большое число s малых фазовых ячеек с таким фазовым объемом Π_i каждой, чтобы ячейка включала много близких состояний. Это возможно вследствие того, что уровни энергии ε_i расположены очень плотно и стремятся к непрерывному распределению с увеличением числа частиц N и объема тела V (отношение N/V принимается постоянным). Состояние одной частицы однозначно определяется ее нахождением в фазовой ячейке, а состояние всей системы слабо взаимодействующих частиц (частиц газа) — набором чисел частиц N_i в соответствующих ячейках с фазовым объемом Π_i .

Во времена Больцмана фазовые объемы выбирались произвольно. После создания квантовой механики и появления соотношения неопределенностей стало понятным, что минимальное значение фазового объема не может быть меньше $(2\pi\hbar)^3 = h^3$. В минимальном объеме ячейки $\Pi_i = h^3$ частицы распределяются по различным состояниям совершенно независимо друг от друга.

Далее предполагается, что частицы хотя и тождественны, но различимы. Другими словами, если частицы поменяются местами в ячейках, то это будет другое микросостояние. Микросостояние характеризуется тем, какая из частиц в какой ячейке находится.

Для макросостояния не требуется «знания имени частиц»: оно характеризуется только числами $N_1, N_2 \dots N_i \dots N_s$ частиц, распределенных по s ячейкам. Понятно, что такое описание системы в целом является усредненным отражением положения и движения отдельных частиц.

Статистика Больцмана является классической статистикой, хотя и оперирует с понятиями дискретных (квантовых) состояний отдельных частиц. Она справедлива при малых плотностях газа и высоких температурах (выше температуры вырождения, см. далее). Квантовое взаимодействие тождественных частиц становится существенным лишь при высоких плотностях и низких температурах, как это имеет место, например, в твердом теле (см. далее).

Пространственное распределение молекул. Вернемся к модельному эксперименту, в котором используется лишь $N = 4$ частицы (шайбы) и проведена мысленная граница (разграничительная линия), делящая ящик (объем) на две равные части. Движение частиц хорошо наблюдать на установке, изображенной на рис. 1.1.

Включая на короткое время кодоскоп, будем каждый раз фиксировать количество шайб N_1 в одной половине ящика (во второй половине $N_2 = N - N_1$), которое будет макропараметром. Повторяя многократно опыт (делая серию фотографий), можно убедиться, что чаще всего будет встречаться ситуация, при которой в одной и другой половинках ящика окажется по две шайбы. Хотя, разумеется, остается большая доля снимков, на которых частицы будут в одной половине сосуда.

Не составляет труда вычислить априори и термодинамическую вероятность $\Gamma(N_1; N_2)$ соответствующего макросостояния: $\Gamma(0; 4) = \Gamma(4; 0) = 1$; $\Gamma(1; 3) = \Gamma(3; 1) = 4$; $\Gamma(2; 2) = 6$. Количество снимков (число доступных микросостояний), на которых частицы по-разному расположены относительно разграничительной линии, будет равно $\Gamma_0 = 2^N = 16$.

Поэтому вероятность макросостояния равна

$$P(N_1; N_2) = \frac{\Gamma(N_1; N_2)}{\Gamma_0}. \quad (4.1)$$

Наиболее вероятным будет макросостояние, при котором шайбы разделились поровну: $P(2; 2) = 6/16$. Следует также отметить, что это состояние будет наиболее беспорядочным (хаотичным). Однако вероятность того, что все частицы соберутся в одной половине ящика, достаточно велика: $P(0; 4) = P(4; 0) = 1/16$.

Стартуя из положения, в котором все частицы собраны в одной из половин ящика, по прошествии небольшого времени эти частицы вновь могут оказаться вблизи своих исходных позиций. Действительно, согласно сказанному выше, если $V' = V/2$, то вероятность залететь частице в объем V' равна $V'/V = 1/2$, а вероятность для $N = 4$ частиц оказаться в одной половине, по формуле умножения вероятностей статистически независимых событий, окажется равной $(V'/V)^N = 1/16$. По мере увеличения числа частиц эта вероятность стремительно убывает. Для числа частиц порядка числа Авогадро такая вероятность практически равна нулю.

Таким образом, система, предоставленная самой себе, стремится к равновесному, наиболее вероятному макросостоянию. Макропараметры равновесной системы флуктуируют около своих средних значений. Флуктуации могут приводить к тому, что на некоторое время система может вновь перейти в менее вероятное (более упорядоченное) состояние, однако затем последует переход в состояние с большей вероятностью и т.д.

Этот важный вывод, сделанный лишь на основе простейшего модельного эксперимента, составляет суть *флуктуационной теоремы* (см. далее), объясняющей направление протекания процессов в изолированных термодинамических системах.

Обобщим полученные результаты применительно к газу, содержащему громадное число N молекул в некотором объеме V . Будем считать, что внешнее воздействие отсутствует.

Разобьем мысленно этот объем на ячейки объемом V_i ($i = 1, 2, \dots, s$) и вычислим термодинамическую вероятность (статистический вес) макросостояния, при котором в каждом из объемов (ячеек) V_i находится число частиц N_i . Выделим одно микросостояние с некоторым распределением N частиц по ячейкам

и зафиксируем координаты частиц. Осуществим затем всевозможные перестановки всех частиц таким образом, чтобы частицы взаимно меняли свое местоположение. При таких $N!$ перестановках количества частиц в каждой ячейке не изменятся. Однако при этом будут происходить $N_i!$ перестановок частиц внутри i -й ячейки, не приводящих к появлению новых макросостояний.

Поэтому статистический вес искомого макросостояния будет определяться комбинацией перестановок:

$$\Gamma(N_1; N_2; \dots; N_s) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_s!}. \quad (4.2)$$

Поскольку полное число всех микросостояний

$$\Gamma_0 = s^N, \quad (4.3)$$

то вероятность макросостояния составит величину

$$P(N_1; N_2; \dots; N_s) = \frac{\Gamma(N_1; N_2; \dots; N_s)}{\Gamma_0}. \quad (4.4)$$

Следует подчеркнуть, что величины N_i связаны очевидным условием:

$$N = \sum_{i=1}^s N_i. \quad (4.5)$$

Биномиальное распределение. Частным случаем распределения (4.4) является распределение, при котором объем газа $V = V_1 + V_2$ делится на два неравных объема. Вероятность любого одного микросостояния, согласно формуле умножения вероятностей статистически независимых событий, равна

$$\frac{1}{\Gamma_0} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}, \quad (4.6)$$

а вероятность макросостояния с учетом статистического веса

$$P(N_1; N_2) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}. \quad (4.7)$$

Для удобства дальнейшего изложения используем общепринятые обозначения: $N \rightarrow n$, $N_1 \rightarrow m$, $p = V_1/V$ — вероятность попадания частицы в объем V_1 , $q = V_2/V = 1 - p$ — вероятность попадания в объем V_2 , $P(N_1; N_2) \rightarrow P_n(m)$. В новых обозначениях

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = C_n(m) p^m q^{n-m}, \quad (4.8)$$

где $C_n(m)$ — число сочетаний из n элементов по m .

Распределение в виде (4.8) оправдывает название *биномиальное распределение*, потому что подобный вид имеют слагаемые ряда при разложении бинома Ньютона:

$$(p + q)^n = \sum_{m=0}^n C_n(m) p^m q^{n-m}. \quad (4.9)$$

Если p и q — вероятности взаимно исключающих событий, то $p + q = 1$, и разложение бинома в ряд превращается в условие нормировки:

$$\sum_{m=0}^n P_n(m) = \sum_{m=0}^n C_n(m) p^m q^{n-m} = 1. \quad (4.10)$$

Воспользуемся биномиальным распределением для определения среднего числа $\langle m \rangle$ частиц и дисперсии σ_m^2 в произвольном объеме V_1 . В соответствии с определением

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \sum_{m=0}^n m \cdot P_n(m) = \sum_{m=0}^n m \cdot C_n(m) p^m q^{n-m} = \\ &= \sum_{m=0}^n m \cdot \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^n = np(p + q)^{n-1} = np, \end{aligned} \quad (4.11)$$

поскольку $p + q = 1$. Среднее $\langle m^2 \rangle$ равно

$$\begin{aligned} \langle m^2 \rangle &= \sum_{m=0}^n m^2 \cdot \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{m=0}^n \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m} = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^n = p [n(p + q)^{n-1} + pn(n-1)(p + q)^{n-2}] = npq + n^2 p^2. \end{aligned}$$

Используя (3.24), в котором $\sigma_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$, получаем

$$\sigma_m^2 = npq + n^2 p^2 - (np)^2 = npq. \quad (4.12)$$

Среднее значение $\langle m \rangle = nV_1/V$ свидетельствует о равномерном распределении числа частиц (плотности) в единице объема: $n/V = \langle m \rangle / V_1$. Относительные флуктуации числа частиц при условии $p = V_1/V \ll 1$, $q \approx 1$ определяются отношением

$$\frac{\sigma_m}{\langle m \rangle} = \frac{\sqrt{npq}}{np} \approx \frac{1}{\sqrt{np}} = \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}}. \quad (4.13)$$

Чем меньше выделенный объем, а с ним и меньше среднее число частиц, тем более сильными будут относительные флуктуации их числа.

На рис. 4.1 изображено биномиальное распределение при $n = 20$ и различных вероятностях p . Максимум распределения соответствует среднему значению $\langle m \rangle$, а его ширина определяется стандартным отклонением σ_m .

На практике биномиальное распределение используется для определения вероятности наступления m событий при осуществлении n реализаций случайного события, вероятность которого равна p .

Например, при бросании монеты вероятность выпадения решки $p = 1/2$, а при бросании $n = 10$ раз вероятность того, что выпадут две решки ($m = 2$), равна

$$P_{10}(2) = \frac{10!}{2!(10-2)!} \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^{10-2} = 0,043.$$

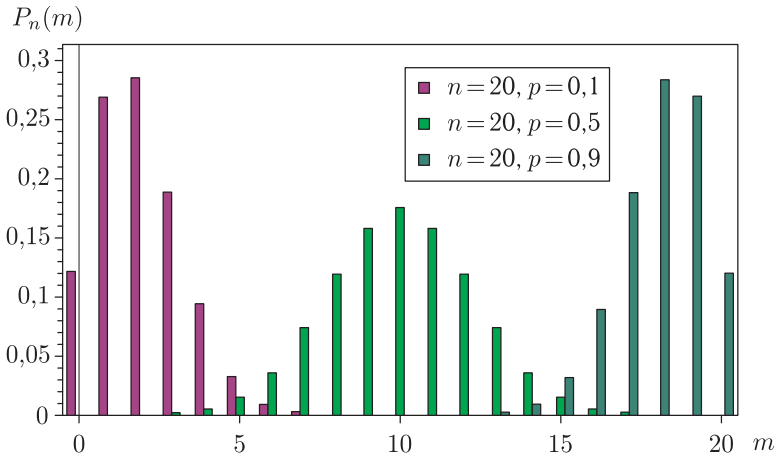


Рис. 4.1

Среднее значение $\langle m \rangle = 10 \cdot \frac{1}{2} = 5$, стандартное отклонение $\sigma_m = \sqrt{10 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} = 1,58$, а максимальная вероятность

$$P_{10}(5) = \frac{10!}{5!(10-5)!} \left(\frac{1}{2}\right)^5 \left(\frac{1}{2}\right)^{10-5} = 0,246.$$

Следует отметить, что можно воспользоваться ансамблем N систем, каждая из которых содержит $n = 10$ монет. Проведя эксперимент с ансамблем (или повторяя многократно эксперимент, подбрасывая 10 монет), можно вычислить число N_m систем (число экспериментов), в которых выпало m решек. Тогда $P_n(m) = N_m/N$.

Хорошей иллюстрацией биномиального распределения является рассеяние шариков в устройстве, получившем название «доска Гальтона» (в честь английского изобретателя Ф. Гальтона (1873 г.)).

Доска Гальтона представляет собой ящик с прозрачной передней стенкой. В заднюю стенку в шахматном порядке вбиты шестигранные штырьки, образующие треугольник (рис. 4.2). Сверху в ящик через воронку засыпаются шарики. Сталкиваясь со штырьком, шарик каждый раз с одинаковой вероятностью $p = q = 1/2$ может отскочить либо направо, либо налево. Нижняя часть ящика разделена перегородками (число которых равно числу штырьков в нижнем ряду),

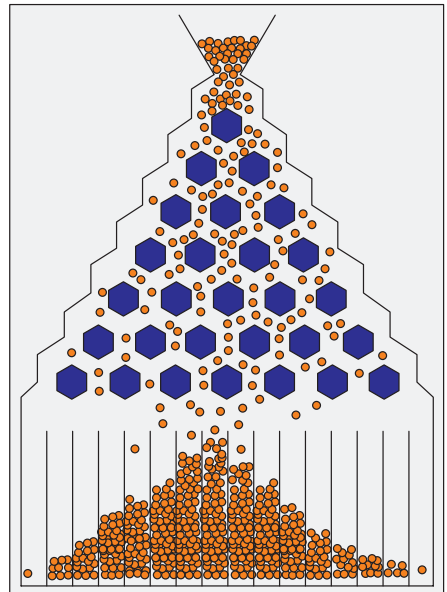


Рис. 4.2

в результате чего шарики, скатываясь на дно ящика, образуют столбики. Высота столбика пропорциональна вероятности попадания шарика в ячейку между перегородками.

Пусть интересующее нас случайное событие состоит в том, что шарик при рассеянии отклонится вправо. Если n — число горизонтальных рядов штырьков, то шарик сталкивается со штырьками n раз. Для получения распределения вероятностей используется большое число N шариков. Номер столбика, отсчитываемый слева направо, соответствует числу m — числу отскоков шарика вправо.



Рис. 4.3

На рис. 4.3 показано распределение шариков, полученное в лекционном эксперименте при $n = 2$ (а), $n = 3$ (б) и $n = 4$ (в). В случае $n = 10$ (рис. 4.4) биномиальное распределение трансформируется в нормальное, что находится в полном соответствии с центральной предельной теоремой.

В самом деле, горизонтальное смещение шариков после столкновений является случайной величиной $\xi = \sum_{i=1}^n \xi_i$, которая равна сумме n статистически независимых смещений ξ_i , и уже при $n = 10$ распределение практически подчиняется нормальному закону.

Докажем это более строго. Для этого перейдем к медленно меняющейся функции

$$\ln P = \ln n! - \ln m! - \ln(n - m)! + m \ln p + (n - m) \ln q \quad (4.14)$$

с тем, чтобы воспользоваться ее разложением в ряд Тейлора вблизи среднего значения $\langle m \rangle = np$:

$$\begin{aligned} \ln P(m) = \ln P(\langle m \rangle) + \\ + \frac{d \ln P}{dm} \Big|_{\langle m \rangle} (m - \langle m \rangle) + \\ + \frac{1}{2!} \frac{d^2 \ln P}{dm^2} \Big|_{\langle m \rangle} (m - \langle m \rangle)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.15)$$

Воспользуемся далее приближенной формулой

$$\frac{d \ln m!}{dm} \approx \ln m,$$

справедливой при $m \gg 1$.

Тогда

$$\frac{d \ln P}{dm} = -\ln m + \ln(n - m) + \ln p - \ln q.$$

Положение m_0 максимума функции $\ln P(m)$ (а значит и $P(m)$) определяется условием

$$\frac{d \ln P}{dm} \Big|_{m_0} = -\ln m_0 + \ln(n - m_0) + \ln p - \ln q = 0.$$

Отсюда получаем $m_0 = np = \langle m \rangle$.

Поэтому в разложении $\frac{d \ln P}{dm} \Big|_{\langle m \rangle} = 0$, а

$$\frac{d^2 \ln P}{dm^2} \Big|_{\langle m \rangle} = -\frac{1}{\langle m \rangle} - \frac{1}{n - \langle m \rangle} = -\frac{n}{\langle m \rangle (n - \langle m \rangle)} = -\frac{1}{npq} = -\frac{1}{\sigma^2}.$$

Тогда ряд Тейлора примет вид

$$\ln P(m) = \ln P(\langle m \rangle) - \frac{1}{2!} \frac{(m - \langle m \rangle)^2}{\sigma^2} + \dots$$

Возвращаясь к распределению вероятностей, получаем нормальное распределение

$$P(m) = P(\langle m \rangle) \cdot \exp \left[-\frac{(m - \langle m \rangle)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (4.16)$$

Отметим, что это распределение является хорошей аппроксимацией биномиального распределения при отклонении от среднего значения на величину порядка стандартного отклонения. При этом в силу конечности вероятности p и большого числа n среднее значение $\langle m \rangle = np$ оказывается большой величиной.

Для маловероятных событий $p \ll 1$ среднее значение будет небольшой величиной: $\langle m \rangle = np \leq 1$. В этом случае можно также упростить биномиальное

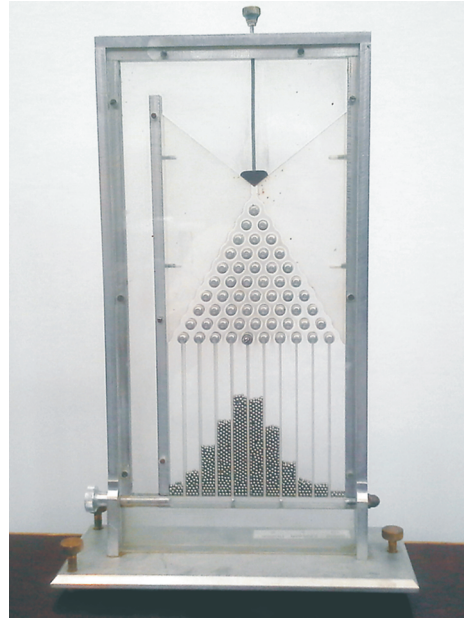


Рис. 4.4

распределение в области изменения переменной $m \sim 1$, в которой, собственно говоря, вероятность заметно отлична от нуля.

В этом случае $p = \langle m \rangle / n$, $q = 1 - p = 1 - \langle m \rangle / n$,

$$\begin{aligned} P_n(m) &= \frac{n!}{m!(n-m)!} \left(\frac{\langle m \rangle}{n} \right)^m \left(1 - \frac{\langle m \rangle}{n} \right)^{n-m} = \\ &= \frac{(n-m+1) \dots n}{n^m} \cdot \frac{\langle m \rangle^m}{m!} \cdot \frac{(1 - \langle m \rangle / n)^n}{(1 - \langle m \rangle / n)^m}. \end{aligned}$$

Полагая $n \gg 1$, $m \sim 1$, первую дробь в правой части этого выражения и знаменатель третьей дроби можно положить равными единице. Поскольку $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \langle m \rangle / n)^n = e^{-\langle m \rangle}$, то распределение примет вид

$$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}. \quad (4.17)$$

Это распределение называется *распределением Пуассона*.

Пример 1. Представим себе, что при чеканке 100 монет одна является юбилейной. Какова вероятность того, что при покупке 200 монет две из них окажутся юбилейными?

Поскольку вероятность $p = 1/100$, а $n = 200$, то $\langle m \rangle = np = 2$. Поэтому искомая вероятность $P(2) = \left((2)^2 / 2! \right) e^{-(2)} = 0,27$.

Если обратиться к рис. 4.1, то левое распределение хорошо аппроксимируется распределением Пуассона, а правое распределение — распределением Гаусса.

Термодинамическая вероятность для изолированной системы частиц идеального газа. Пусть имеется изолированная система N невзаимодействующих частиц (идеальный газ), при этом полная кинетическая энергия частиц массой m определяется величинами их импульсов p_i и равна

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2. \quad (4.18)$$

При квантово-механическом описании частицы перескакивают из одной фазовой ячейки объемом $\Delta \Pi = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = (2\pi \hbar)^3$ в другую. Если система изолирована, то энергия системы фиксирована и частицы будут заселять только те ячейки, в которых энергия частиц $\varepsilon_i = p_i^2 / 2m$ удовлетворяет соотношению (4.18). Рассчитаем термодинамическую вероятность $\Gamma(E)$ макроскопического состояния, соответствующего энергии E .

Поскольку при вычислении вероятности положение частицы в объеме V , занимаемом газом, несущественно, то можно выбрать пространственную ячейку с объемом $\Delta x \Delta y \Delta z = V$. Тогда в импульсном пространстве размер ячейки $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = (2\pi \hbar)^3 / V$. Если провести в этом трехмерном пространстве сферическую поверхность радиуса $p_E = \sqrt{2mE}$, то внутри этой сферы число ячеек окажется равным

$$\Omega' = \frac{4\pi p_E^3}{3\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = \frac{4\pi (\sqrt{2mE})^3}{3(2\pi \hbar)^3} \Delta x \Delta y \Delta z = \text{const} \cdot E^{3/2} \cdot V. \quad (4.19)$$

В случае N частиц надо воспользоваться $3N$ -мерным импульсным пространством.

Энергия E системы связана с $3N$ компонентами импульсов формулой (4.18), а размер многомерной импульсной ячейки $\Delta p_{1x} \Delta p_{1y} \Delta p_{1z} \dots \Delta p_{Nx} \Delta p_{Ny} \Delta p_{Nz} = (2\pi \hbar)^{3N} / V^N$. Поскольку «импульсный объем многомерной сферы» пропорционален p_E^{3N} , то

$$\Omega = \text{const} \cdot E^{3N/2} \cdot V^N. \quad (4.20)$$

Если принять, что энергия системы заключена в узком интервале $E \div E + \Delta E$, то соответствующее этому интервалу число ячеек $\Delta\Omega$ и будет равно искомой термодинамической вероятности:

$$\Gamma(E) = \Delta\Omega = \frac{d\Omega}{dE} \Delta E = \text{const} \cdot \frac{3}{2} N E^{\frac{3N}{2}-1} V^N \Delta E \approx C E^{\frac{3N}{2}} V^N. \quad (4.21)$$

Здесь учтено, что $N \gg 1$. Значение постоянной C в наших дальнейших рассуждениях не существенно.

Основной вывод, вытекающий из последней формулы, состоит в том, что *термодинамическая вероятность возрастает драматически быстро как с увеличением объема идеального газа, так и с увеличением его внутренней (кинетической) энергии.*

Этот вывод остается справедливым для систем любой природы (куска твердого тела, некоторого объема жидкости и т. д.), однако подсчет термодинамической вероятности подчас представляет сложную задачу.

Температура и ее статистический смысл. Пусть имеются две подсистемы, для которых известны зависимости $\Gamma_1 = \Gamma_1(E_1)$ и $\Gamma_2 = \Gamma_2(E_2)$. Приведем их в тепловой контакт. Системы придут в состояние теплового равновесия, при котором будут иметь некоторую одинаковую температуру T . В результате контакта образуется одна система также с известной зависимостью $\Gamma = \Gamma(E)$. Если эта система изолирована, то ее энергия $E = E_0 = \text{const}$.

Определим энергии E_1 и E_2 подсистем в состоянии равновесия, связанные очевидным условием $E_1 + E_2 = E_0$. Поскольку подсистемы статистически независимы, то

$$\Gamma_{12}(E_1, E_2) = \Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E_2). \quad (4.22)$$

В состоянии равновесия функция Γ должна принимать максимальное значение. Экстремум удобно искать, перейдя к одной переменной, например E_1 . Тогда

$$\Gamma_{12}(E_1, E_0 - E_1) = \Gamma_1(E_1) \cdot \Gamma_2(E_0 - E_1). \quad (4.23)$$

Очевидно, что при увеличении E_1 функция Γ_1 возрастает, а функция Γ_2 убывает, что с неизбежностью приводит к существованию максимума у функции Γ_{12} . Для нахождения максимума удобно воспользоваться функцией $\ln \Gamma_{12}$, поскольку положение ее максимума совпадает с положением максимума функции Γ_{12} . Тогда

$$\frac{1}{\Gamma_{12}} \frac{d\Gamma_{12}}{dE_1} = \frac{d \ln \Gamma_{12}}{dE_1} = \frac{d \ln \Gamma_1}{dE_1} + \frac{d \ln \Gamma_2}{dE_1} = 0. \quad (4.24)$$

Учитывая, что $\frac{d \ln \Gamma_2}{dE_1} = -\frac{d \ln \Gamma_2}{dE_2}$, условие теплового равновесия запишем в виде

$$\frac{d \ln \Gamma_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Gamma_2}{dE_2} = \beta = \frac{1}{kT}. \quad (4.25)$$

Здесь $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T — равновесная абсолютная температура обеих подсистем.

Последнее равенство вскрывает статистический смысл температуры. В состоянии равновесия у обеих систем одинаков параметр β , имеющий размерность обратной энергии. Этот параметр является весьма большим и не удобен для практического применения. Поэтому вместо него используют абсолютную температуру.

Пример 2. Пусть небольшой теплопроводящий сосуд объемом V , заполненный идеальным газом из N частиц, погружен в большой объем жидкости, имеющей температуру T . Когда газ придет в тепловое равновесие с жидкостью, его температура станет равной T . Поскольку для идеального газа $\Gamma(E) = C E^{3N/2} V^N$, то в состоянии равновесия, в соответствии с (4.25), можно записать

$$\frac{d \ln \Gamma}{dE} = \frac{1}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dE} = \frac{3N}{2E} = \frac{1}{kT}. \quad (4.26)$$

Отсюда получаем, что внутренняя энергия, приобретенная газом, связана с температурой известным соотношением

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (4.27)$$

Распределение Гиббса. Рассчитаем термодинамическую вероятность макросостояний изолированной термодинамической системы, значение энергии E которой фиксировано. Примем во внимание, что при нахождении частицы в i -й ячейке ее энергия равна ε_i .

Применительно к газу, содержащему громадное число N молекул в некотором объеме V , как показано выше, термодинамическая вероятность распределения частиц по ячейкам равна

$$\Gamma(N_1; N_2; \dots; N_s) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_s!}, \quad (4.2)$$

где s — число ячеек.

Помимо того, что число частиц

$$N = \sum_{i=1}^s N_i \quad (4.5)$$

фиксировано, следует учесть еще, что фиксирована также и энергия

$$E = \sum_{i=1}^s \varepsilon_i N_i. \quad (4.28)$$

Подчеркнем, что во всех этих соотношениях речь идет о средних значениях величин N_i , около которых совершают флуктуации случайные числа частиц в ячейках.

В состоянии равновесия Γ достигает максимума. Для нахождения экстремума удобно воспользоваться функцией $\ln \Gamma$ и записать

$$d \ln \Gamma(N_1; N_2; \dots; N_s) = -d \ln N_1! - d \ln N_2! \dots - d \ln N_s! = 0. \quad (4.29)$$

При $N_i \gg 1$ можно воспользоваться приближенным равенством

$$\ln N_i! = \ln N_i + \ln(N_i - 1) \dots + \ln 2 + \ln 1 \approx \int_0^{N_i} \ln N' \cdot dN' \approx N_i(\ln N_i - 1).$$

Тогда

$$d \ln N_i! = d[N_i(\ln N_i - 1)] = dN_i(\ln N_i - 1) + N_i \frac{dN_i}{N_i} = dN_i \ln N_i.$$

Учитывая, что $dN = \sum_{i=1}^s dN_i = 0$, можем записать

$$d \ln \Gamma = - \sum_{i=1}^s dN_i \ln N_i = - \sum_{i=1}^s dN_i \ln N_i + N \sum_{i=1}^s dN_i = - \sum_{i=1}^s \ln \frac{N_i}{N} dN_i = 0. \quad (4.30)$$

Наличие двух ограничений на суммарное число частиц N и полную их энергию E приводит к тому, что в последней сумме только $s - 2$ приращения числа частиц являются независимыми. Недостающие еще две независимые переменные α и β (величины, называемые множителями Лагранжа) подбираются таким образом (с учетом очевидных равенств $\alpha \sum_{i=1}^s dN_i = 0$ и $\beta \sum_{i=1}^s \varepsilon_i dN_i = 0$), чтобы записать:

$$\sum_{i=1}^s (\ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i) \cdot dN_i = 0. \quad (4.31)$$

Если подобрать множители так, чтобы, например, первые два слагаемые обратились в ноль:

$$\ln \frac{N_1}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0; \quad \ln \frac{N_2}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0,$$

то

$$\sum_{i=3}^s (\ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i) \cdot dN_i = 0. \quad (4.32)$$

Поскольку в последнем равенстве оставшиеся $s - 2$ приращения являются независимыми, то любое слагаемое ряда в круглых скобках можно приравнять к нулю:

$$\ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда получаем

$$N_i = N \exp [-(\alpha + \beta \varepsilon_i)].$$

Множитель α получается из условия

$$N = \sum_{i=1}^s N_i = N \exp(-\alpha) \sum_{i=1}^s \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

или

$$\exp(-\alpha) = \frac{1}{\sum_{i=1}^s \exp(-\beta \varepsilon_i)} = \frac{1}{Z}.$$

Величина

$$Z = \sum_{i=1}^s \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (4.33)$$

называется *статистической суммой* термодинамической системы. Она играет очень большую роль в статистической физике. С ее помощью можно, например, рассчитать термодинамические потенциалы и другие параметры системы, о которых речь пойдет ниже.

Поэтому

$$N_i = N \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{Z}. \quad (4.34)$$

Постоянную β можно определить из следующих рассуждений. Откажемся от изолированности системы и путем теплопередачи увеличим ее энергию на величину dE . Это не изменит значения энергии ε_i , «закрепленной» за фазовой ячейкой, а приведет к перераспределению частиц по ячейкам. Тогда можно записать

$$dE = \sum_{i=1}^s \varepsilon_i dN_i.$$

Согласно (4.30) функция $\ln \Gamma$ при этом изменится на величину

$$d \ln \Gamma = - \sum_{i=1}^s \ln \frac{N_i}{N} dN_i = \beta \sum_{i=1}^s dN_i \varepsilon_i = \beta \cdot dE.$$

Используя статистическое определение температуры (4.25), запишем

$$\beta = \frac{d \ln \Gamma}{dE} = \frac{1}{kT}. \quad (4.35)$$

Искомое распределение принимает вид

$$N_i = N \frac{\exp(-\varepsilon_i/(kT))}{Z}. \quad (4.36)$$

Оно называется *каноническим распределением Гиббса*.

Распределение можно применять не только к частицам идеального газа, но и к произвольным термодинамическим системам! В этом случае систему можно мысленно разделить на N одинаковых макроскопических подсистем, слабо взаимодействующих между собой и обменивающихся энергией друг с другом. Тогда N_i — число подсистем, находящихся в квантовом состоянии с энергией ε_i .

В самом деле, во взаимодействии подсистемы с ее окружением участвуют частицы, которые находятся вблизи ее поверхности, так как молекулярные силы короткодействующие. Относительное число этих частиц быстро убывает

при увеличении размера подсистемы, поэтому энергия взаимодействия макроскопической подсистемы с окружением значительно меньше внутренней энергии подсистемы ε .

В этом смысле подсистема является квазизамкнутой. Однако это справедливо лишь для ограниченных отрезков времени. В течение же достаточно длинного промежутка времени даже слабое взаимодействие подсистем приведет в конце концов к термодинамическому равновесию.

Подсистема в термостате. Пусть N_i — число подсистем, находящихся в квантовом состоянии с энергией ε_i . По отношению к любой подсистеме оставшаяся протяженная часть системы имеет некоторую температуру T и называется *термостатом*.

Вероятность P_i того, что подсистема в термостате будет находиться в состоянии с энергией ε_i , равна

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\varepsilon_i/(kT))}{Z}. \quad (4.37)$$

В этом можно еще раз убедиться, если рассмотреть произвольную изолированную систему с фиксированной энергией E , выделив в ней небольшую подсистему, энергия которой равна ε . Подсистема находится в состоянии термодинамического равновесия с большой системой при температуре T . Будем считать известными число $\Gamma(E)$ микросостояний изолированной системы. Тогда вероятность $P(\varepsilon)$ *одного микросостояния подсистемы* определяется отношением:

$$P(\varepsilon) = \frac{\Gamma_T(E - \varepsilon)}{\Gamma(E)}, \quad (4.38)$$

где $\Gamma_T(E - \varepsilon)$ — известное число микросостояний большой системы (термостата). Это число с ростом энергии ε будет убывать. Приближенный закон убывания можно получить, воспользовавшись разложением в ряд медленно меняющейся функции

$$\ln \Gamma_T(E - \varepsilon) \approx \ln \Gamma_T(E) + \frac{d \ln \Gamma_T}{dE} \varepsilon = \ln \Gamma_T(E) - \frac{d \ln \Gamma_T}{dE} \varepsilon = \ln \Gamma_T(E) - \frac{\varepsilon}{kT},$$

в котором $\frac{\varepsilon}{kT} \ll 1$.

Тогда

$$P(\varepsilon) = \frac{\exp[\ln \Gamma_T(E - \varepsilon)]}{\Gamma(E)} = \frac{\Gamma_T(E) \exp[-\varepsilon/(kT)]}{\Gamma(E)} = \frac{1}{Z} \exp[-\varepsilon/(kT)], \quad (4.39)$$

где $Z = \Gamma(E)/\Gamma_T(E)$ — статистическая сумма.

Если подсистема реализуется посредством $g(\varepsilon)$ числа микросостояний, то, как отмечалось ранее, это число называется степенью вырождения энергетического уровня. Тогда *вероятность нахождения подсистемы на энергетическом уровне (вероятность энергетического уровня)* будет равна

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{Z} g(\varepsilon) \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT}\right]. \quad (4.40)$$

В дальнейшем мы воспользуемся этим распределением при анализе распределения молекул по скоростям и положениям в пространстве, а также при расчете флуктуаций энергии подсистемы.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИЯМ. КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ

ЛЕКЦИЯ 5

Микроканоническая и каноническая системы. Отдельная изолированная система с постоянными значениями энергии, объема и числа частиц называется *микроканонической системой*, а совокупность таких систем составляет *микроканонический ансамбль*. В рассмотренном выше примере микроканонической системой является изолированная система N частиц. Понятие микроканонического ансамбля является идеализацией, так как в действительности полностью изолированных систем не существует.

Подсистема, которая может обмениваться энергией, называется *канонической системой*, а совокупность канонических систем составляет *канонический ансамбль*. Поэтому малую часть микроканонического ансамбля можно рассматривать в качестве канонического ансамбля.

Необходимо особо подчеркнуть, что отдельная каноническая система может содержать даже одну частицу — важно, чтобы число частиц в ней было значительно меньше числа частиц большой системы. В пространстве подсистема может иметь геометрические размеры, сравнимые с размерами микроканонической системы (и даже совпадать с ней), однако ее энергия $\epsilon \ll E$ (E — энергия микроканонической системы).

Врождение газа. В основе проведенного ранее рассмотрения было представление о слабо взаимодействующих частицах. Каждая частица могла находиться в фазовой ячейке объема $\Delta\Pi = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = (2\pi\hbar)^3$.

Из квантовой физики известно, что частица при движении с импульсом $p = m \cdot v$ обладает волновыми свойствами и ее неопределенность положения в пространстве характеризуется длиной волны де Бройля

$$\lambda = \frac{\hbar}{p}. \quad (5.1)$$

Если частицы находятся в среднем на расстояниях, больших этой длины волны, то они могут рассматриваться как материальные точки и их взаимодействие может считаться слабым. В противном случае при взаимодействии необходимо учитывать квантовые эффекты, и распределение Гиббса становится несправедливым.

Таким образом, распределение Гиббса оперирует с локализованными в пространстве частицами и относится к разряду классических распределений, хотя в нем использована квантовая терминология: энергетические уровни, дискретность состояний и пр.

Определим условия, при котором квантовое взаимодействие может не учитываться. Для этого рассмотрим газ с концентрацией молекул $n = N/V$.

Если среднее расстояние между молекулами равно a , то в ячейке объемом a^3 будет содержаться одна частица: $n \cdot a^3 = 1$. Тогда классическое описание справедливо, если $a = n^{-1/3} > \lambda$, или

$$n^{-1/3} > \frac{\hbar}{m \cdot v}, \quad (5.2)$$

где m — масса частицы, v — ее скорость.

Для разреженного одноатомного газа внутренняя (кинетическая) энергия равна

$$E = \frac{3}{2} N k T = N \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}, \quad (4.27)$$

где $\langle v^2 \rangle$ — среднее значение квадрата скорости частиц. Полагая для оценки $v = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m}$, запишем неравенство (5.2) в виде:

$$T > T_0 = \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{3k \cdot m}. \quad (5.3)$$

Здесь $T_0 = \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{3k \cdot m}$ — так называемая *температура вырождения*. Если температура газа $T < T_0$, то газ называется *вырожденным, или квантовым*. В зависимости от величины спина частиц различают вырожденный ферми-газ и вырожденный бозе-газ. Более подробно об этом речь пойдет ниже.

Намагничивание парамагнетика. В качестве примера с помощью классического распределения вычислим намагничивание парамагнетика, помещенного во внешнее магнитное поле с индукцией B . Воспользуемся моделью парамагнетика в виде N слабо взаимодействующих одинаковых парамагнитных атомов, каждый из которых обладает магнитным моментом μ_0 .

Из школьного курса физики известно, что контур с током в магнитном поле ориентируется так, чтобы вектор магнитного момента контура был направлен вдоль вектора индукции поля. Подобным образом стремится ориентироваться и парамагнитный атом. Однако тепловое движение атомов оказывает дезориентирующее действие. В результате намагничивание вещества будет усиливаться с ростом индукции поля и ослабевать при повышении температуры.

Для дальнейшего изложения воспользуемся представлениями о дискретных состояниях атомов. Каждый атом, согласно квантовой механике, может находиться лишь в двух состояниях: в первом состоянии его магнитный момент направлен вдоль поля, а во втором — в противоположном направлении. В первом состоянии энергия атома $\varepsilon_1 = -\mu_0 B$, а во втором состоянии $\varepsilon_2 = \mu_0 B$. Если, например, m атомов находятся в первом состоянии, а оставшиеся $N - m$ находятся во втором состоянии, то энергия системы атомов равна

$$\varepsilon = -\mu_0 B m + \mu_0 B (N - m) = \mu_0 B (N - 2m) = -\mu_0 B l. \quad (5.4)$$

Магнитный момент M системы, характеризующий ее намагниченность, составит величину

$$M = l \cdot \mu_0, \quad (5.5)$$

где $l = m - (N - m) = 2m - N$ — макропараметр системы. Тогда $m = (l + N)/2$.

Термодинамическая вероятность состояния с таким значением макропараметра l (и соответственно энергии $\varepsilon = -\mu_0 B l$) равна кратности (степени вырождения) g , которая определяется числом сочетаний:

$$g(l) = C_N(m) = C_N\left(\frac{l+N}{2}\right) = \frac{N!}{\left(\frac{l+N}{2}\right)! \left(\frac{N-l}{2}\right)!}.$$

Воспользовавшись приближенным равенством $\ln N! = N(\ln N - 1)$, запишем:

$$\ln g(l) = N \ln(2N) - \frac{N}{2} \ln(N^2 - l^2) - \frac{l}{2} \ln\left(\frac{N+l}{N-l}\right).$$

Применительно к рассматриваемой задаче вероятность нахождения в энергетическом состоянии

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{Z} g(\varepsilon) \exp[-\varepsilon/(kT)] = P(l) = \frac{1}{Z} \exp\left[\ln g(l) + \frac{l\mu_0 B}{kT}\right]. \quad (5.6)$$

Равновесное (среднее) значение $\langle l \rangle$ макропараметра определяется из условия максимальной вероятности равновесного состояния, т. е. должно выполняться равенство

$$\left. \frac{d}{dl} \left[\ln g(l) + \frac{l\mu_0 B}{kT} \right] \right|_{\langle l \rangle} = 0.$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{d \ln g(l)}{dl} = -\frac{1}{2} \ln\left(\frac{N+l}{N-l}\right) = -\operatorname{arcth} \frac{l}{N},$$

находим

$$\langle l \rangle = N \cdot \operatorname{th}\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right). \quad (5.7)$$

Тогда среднее значение магнитного момента получается равным

$$\langle M \rangle = \mu_0 \langle l \rangle = \mu_0 N \cdot \operatorname{th}\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right). \quad (5.8)$$

Зависимость магнитного момента от индукции поля показана на рис. 5.1. Вначале магнитный момент возрастает пропорционально индукции, а затем наступает насыщение намагничивания. Более подробно об этом речь идет в курсе «Электromagnetизм».

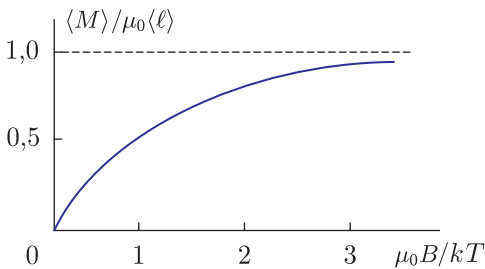


Рис. 5.1

Распределение Максвелла по скоростям (М.Р.) — это распределение по скоростям молекул газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, названное по имени английского физика Дж. Максвелла, установившего это распределение в 1859 г.

М.Р. не зависит от конкретного вида взаимодействия между молекулами и справедливо не только для газов, но и для жидкостей, если для них возможно классическое описание. Важно только, чтобы взаимодействие

молекул не зависело от их скоростей и описывалось потенциальной энергией, зависящей только от координат молекул.

В случае многоатомных молекул М.Р. имеет место для поступательного движения молекул (для скоростей их центра масс) и не зависит от внутримолекулярного движения и вращения. Оно справедливо также для броуновского движения частиц, взвешенных в жидкости или газе.

Нам не составляет труда получить М.Р. «в две строчки» из канонического распределения Гиббса. Такой вывод будет приведен позднее, а сейчас для большей ясности мы воспользуемся центральной предельной теоремой (ЦПТ).

В декартовой системе координат компоненты скорости v_x , v_y и v_z центра масс молекулы газа являются случайными величинами, средние значения которых равны нулю. В единицу времени молекула испытывает громадное число n столкновений, и при каждом из них компоненты скорости получают случайные статистически независимые приращения δv_x , δv_y и δv_z . Поэтому можно записать

$$v_x = \sum_{j=1}^n \delta v_{xj}, \quad v_y = \sum_{j=1}^n \delta v_{yj}, \quad v_z = \sum_{j=1}^n \delta v_{zj}. \quad (5.9)$$

Согласно ЦПТ компоненты скорости имеют нормальный закон распределения и функция распределения для любой из компонент имеет вид

$$\begin{aligned} f(v_x) &= A \exp(-\alpha v_x^2); \\ f(v_y) &= A \exp(-\alpha v_y^2); \\ f(v_z) &= A \exp(-\alpha v_z^2), \end{aligned} \quad (5.10)$$

где постоянные A и α подлежат определению.

Условие нормировки позволяет записать

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} A \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = A \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1. \quad (5.11)$$

Отсюда $A = \sqrt{\alpha/\pi}$.

Далее, если температура идеального газа равна T , то средняя кинетическая энергия молекулы, согласно (4.27), $\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT$. В то же время эта энергия равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2}. \quad (5.12)$$

Вследствие изотропности пространства

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m}. \quad (5.13)$$

С использованием (5.10), (5.11) и (5.13) можно записать

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = \\ &= -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x. \end{aligned}$$

Поскольку $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = \sqrt{\pi/\alpha}$, то, выполняя дифференцирование, с учетом (5.13) находим $\alpha = \frac{m}{2kT}$.

Окончательно функции распределения по компонентам скоростей примут вид:

$$\begin{aligned} f(v_x) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right); \\ f(v_y) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right); \\ f(v_z) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Произведение одномерных функций (5.14) распределения позволяет представить трехмерную функцию распределения в виде:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right). \quad (5.15)$$

Знание этой функции позволяет найти число dN частиц (при общем числе частиц N), скорости которых заключены в «скоростном объеме» $dv_x dv_y dv_z$, имеющем «скоростные координаты» v_x, v_y, v_z :

$$dN = N \cdot f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (5.16)$$

Для практических целей важно определять число частиц, модуль скорости которых находится в интервале $v-v+dv$. Такие частицы будут находиться в скоростном объеме $4\pi v^2 dv$, представляющем собой сферический слой радиусом v и толщиной dv . Поэтому искомое число частиц $dN = N \times f(v_x, v_y, v_z) 4\pi v^2 dv = N F(v) dv$, где

$$F(v) = 4\pi v^2 f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (5.17)$$

— функция распределения по модулю скорости, называемая *распределением Максвелла* (рис. 5.2).

Принято оперировать с тремя характерными скоростями теплового движения частиц.

а) средняя скорость

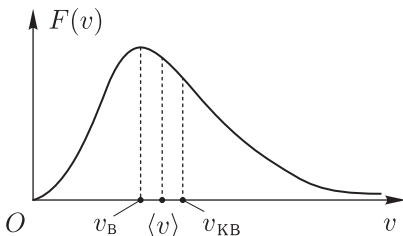


Рис. 5.2

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot F(v) \cdot dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}; \quad (5.18)$$

б) среднеквадратичная скорость

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \cdot F(v) \cdot dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}; \quad (5.19)$$

в) наивероятнейшая скорость

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (5.20)$$

соответствующая максимуму распределения Максвелла и определяемая из условия $\left. \frac{dF}{dv} \right|_{v_B} = 0$.

Характерные скорости молекул азота и кислорода в воздухе при комнатной температуре равны примерно 400–500 м/с, а у легкого водорода примерно в 4 раза больше.

Распределение Максвелла при различных температурах T показано на рис. 5.3. С увеличением температуры максимум распределения смещается в сторону больших скоростей.

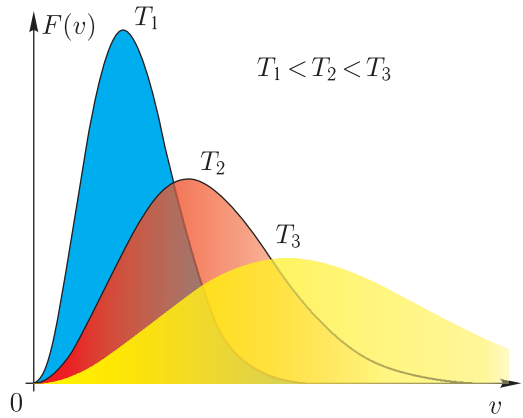


Рис. 5.3

Распределение по энергиям.

Важно отметить, что эти dN частиц могут рассматриваться как каноническая система, занимающая весь объем газа. Вероятность $dP(v, v + dv)$ частице иметь такую скорость равна $dP(v, v + dv) = dN/N = F(v)dv$. Если перейти к распределению по энергиям $\varepsilon = mv^2/2$, то $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$, $dv = d\varepsilon/mv$ и вероятность

равна $dP(v, v + dv) = dN/N = F(v)dv$. Если перейти к распределению по энергиям $\varepsilon = mv^2/2$, то $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$, $dv = d\varepsilon/mv$ и вероятность

$$dP(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = F(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (5.21)$$

где

$$F(\varepsilon) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (5.22)$$

— функция распределения по энергиям.

Из условия $dF(\varepsilon)/d\varepsilon = 0$ получается наивероятнейшее значение энергии $\varepsilon_B = kT$.

Частота ударов молекул о стенку. Вычислим количество ударов ν молекул о стенку единичной площади за единицу времени при их тепловом движении. Если концентрация молекул вблизи стенки равна n_0 , то количество столкновений $d\nu$ молекул, скорости которых заключены в скоростном объеме $dv_x dv_y dv_z$, будет равно

$$d\nu = n_0 v_x^+ f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (5.23)$$

где $v_x^+ > 0$ — составляющая скорости молекул в положительном направлении оси Ox , направленной перпендикулярно стенке в направлении «газ–стенка». Полное число ударов (частота ударов) получается интегрированием по скоростям:

$$\nu = n_0 \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}. \quad (5.24)$$

Необходимо отметить, что какая-то молекула, движущаяся под углом к оси Ox к стенке ограниченной площади, может с ней и не столкнуться. В этом случае со стенкой все равно столкнется другая молекула с такими же значениями компонент скорости, прилетевшая к стенке по тем же углом, но из другого элементарного объема газа.

Экспериментальная проверка распределения Максвелла. М.Р. подтверждено экспериментально О. Штерном в 1920 г. в опытах с молекулярными пучками. Платиновая нить, покрытая тонким слоем серебра, находилась на оси двух коаксиальных цилиндров с радиусами r и R (рис. 5.4), которые

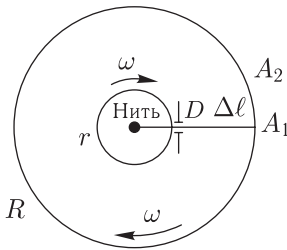


Рис. 5.4

могли вращаться вокруг оси с постоянной угловой скоростью ω . Внутри цилиндров поддерживалось низкое давление порядка 10^{-4} Па.

При протекании по нити электрического тока она нагревалась, и атомы серебра, пройдя через щель внутреннего цилиндра и неподвижную щелевую диафрагму D , затем оседали на внутренней поверхности охлаждаемого внешнего цилиндра.

При неподвижных цилиндрах на этой поверхности образовывалась узкая серебряная полоска в точке A_1 . При равномерном вращении цилиндров с угловой скоростью ω полоска смещалась в точку A_2 , находящуюся от первоначальной точки A_1 на расстоянии $\Delta l = \omega R \Delta t$, где $\Delta t = (R - r)/v$ — время пролета молекулой пространства между цилиндрами. Отсюда скорость атомов серебра $v = \omega R(R - r)/\Delta l$.

В опыте Штерна $v \approx 650$ м/с, что неплохо согласовывалось со значением среднеквадратичной скорости молекул серебра при температуре нагретой нити около 1200°C . Размытость полоски свидетельствовала о распределении атомов серебра по скоростям.

В 1947 г. И. Эстерманом, О. Симпсоном и О. Штерном были выполнены эксперименты по измерению отклонения вниз горизонтальных молекулярных пучков в поле силы тяжести. В эксперименте пучок атомов цезия вылетал через отверстие в печи с некоторой скоростью v и, пройдя диафрагму, под действием силы тяжести начинал двигаться по параболе. Атомы, прошедшие через узкую щель в диафрагме, улавливались детектором, который можно было располагать на различных высотах (рис. 5.5).

Величина отклонения h пучка в гравитационном поле Земли зависела от скорости атома и в эксперименте составляла доли миллиметра при расстоянии от диафрагмы до детектора $L = 2$ м.

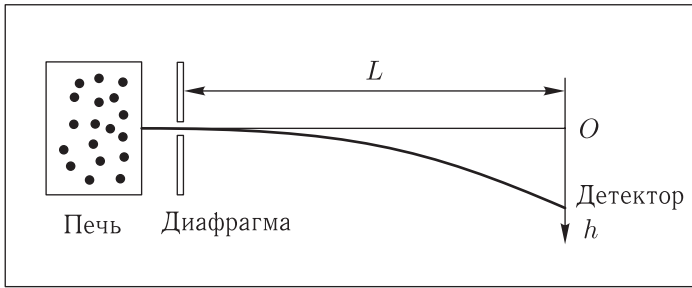


Рис. 5.5

При разных положениях детектора регистрировалось количество атомов цезия, попадающих в него в единицу времени. Поскольку отклонение $h = \frac{g}{2} \left(\frac{L}{v} \right)^2$, то можно получить зависимость распределения числа атомов по скоростям. Эксперимент подтвердил справедливость распределения Максвелла.

Замечание. Для того чтобы атомы или молекулы, вылетающие из печи, сохранили максвелловское распределение по скоростям, отверстие печи должно иметь размер значительно меньший длины свободного пробега молекул. Это условие хорошо выполняется для разреженных паров серебра, цезия и т. п. Такое истечение газа называется *молекулярной эффузией*. В противном случае газ будет вытекать через отверстие, приобретая гидродинамическую скорость (см. далее).

Распределение молекул газа в поле силы тяжести. Из гидростатики известна барометрическая формула, согласно которой давление газа p убывает с высотой z по экспоненциальному закону

$$p(z) = p(0) \exp \left(-\frac{\mu g z}{RT} \right). \quad (5.25)$$

Здесь μ — молярная масса, R — универсальная газовая постоянная, g — ускорение свободного падения.

При таком распределении давления с высотой равновесие газа в однородном поле силы тяжести возможно, если температура газа по высоте постоянна.

Давление воздуха является суммой парциальных давлений азота, кислорода, паров воды и др. Поскольку они различаются молярными массами, то давление, например, наиболее тяжелого кислорода будет убывать с высотой быстрее, чем давление наиболее легкого водорода.

В подтверждение к сказанному на лекции демонстрируется опыт с пламенем. В середине запаянной с обоих концов стеклянной трубки есть боковой патрубков, через который в трубку под давлением несколько большим атмосферного поступает пропан C_3H_8 , имеющий молярную массу $\mu_p = 44,1$ г/моль. Пропан может выходить из трубки через одинаковые боковые отверстия у ее краев. Если поджечь пропан у этих отверстий, то появятся два языка пламени (пламена). Если трубка горизонтальна, то длины языков одинаковы.

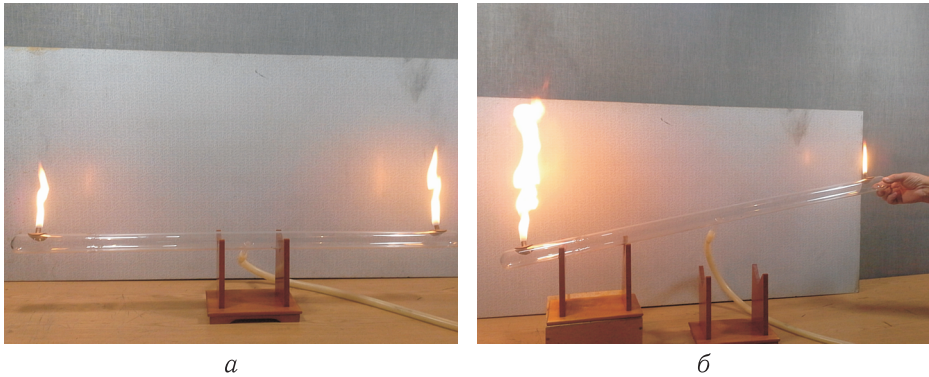


Рис. 5.6

При наклоне трубки язык пламени у верхнего отверстия укорачивается, а у нижнего — удлиняется (рис. 5.6 а, б).

Объяснение наблюдаемого явления состоит в том, что длина языка пламени определяется разностью давлений пропана и воздуха вблизи отверстия. Из-за различия молярных масс (молярная масса воздуха $\mu_v = 29$ г/моль) у нижнего конца трубки эта разность давлений больше, чем у верхнего конца.

Если учесть что давление $p = nkT$, где n — концентрация молекул, $\mu/R = m/k$, где m — масса молекулы, то для распределения концентрации с высотой можем записать

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = n(0) \exp\left[-\frac{\varepsilon_{\Pi}(z)}{kT}\right]. \quad (5.26)$$

Здесь $\varepsilon_{\Pi}(z) = mgz$ — потенциальная энергия молекулы в поле силы тяжести.

Распределение концентраций молекул в зависимости от их потенциальной энергии в поле тяжести называется *распределением Больцмана*.

Приведенный гидростатический вывод распределения можно обобщить на все термодинамические равновесные системы, отдельные подсистемы которой обладают различными значениями полной энергии (см. далее).

Принцип детального равновесия. При термодинамическом равновесии среднее число dN частиц в каждом скоростном объеме $dv_x dv_y dv_z$ не изменяется с течением времени, невзирая на огромное число столкновений. Это означает, что количество одних частиц, покинувших этот объем в результате столкновений, в среднем будет равно такому же количеству других частиц, пришедших в этот объем.

Принцип детального равновесия утверждает, что между произвольными двумя скоростными объемами равновесие устанавливается напрямую (без участия других объемов) по схеме $dv_x dv_y dv_z \rightleftharpoons dv'_x dv'_y dv'_z$. Другими словами, равновесие устанавливается детально, т.е. попарно между всеми скоростными объемами.

При наличии внешнего поля концентрация $n(\mathbf{r})$ газа зависит от координат, при этом концентрация dn молекул газа, скорости которых заключены в скоростном объеме $dv_x dv_y dv_z$, определяется распределением Максвелла: $dn = n(\mathbf{r}) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$. Покажем, что благодаря принципу

детального равновесия бальцмановское распределение по высоте «требует» максвелловского распределения по скоростям.

Не умаляя общности, рассмотрим вертикальный столб газа с единичной площадью основания и выделим в нем горизонтальный слой, находящийся на высоте z и имеющий толщину dz . Изменение (уменьшение) плотности в пределах слоя на величину

$$dn(z) = -n(0) \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz < 0 \quad (5.27)$$

обусловлено тем, что у основания столба вертикальные компоненты скорости молекул различны. Чтобы молекуле подняться на высоту z , вертикальная компонента ее скорости у основания столба должна равняться $v_z = \sqrt{2gz}$. Важно отметить, что это равенство, вытекающее из закона сохранения механической энергии для уединенной частицы, не нарушается при ее многочисленных хаотических столкновениях. В этом случае на высоте z окажется какая-либо другая частица. Для достижения верхней границы слоя молекуле потребуется бóльшая скорость $v_z + dv_z = \sqrt{2g(z + dz)}$.

Из двух равенств (пренебрегая малыми величинами второго порядка) получим $v_z \cdot dv_z = g \cdot dz$. Хотя средняя величина вертикальной компоненты скорости $\langle v_z \rangle = 0$, отличным от нуля будет среднее значение положительной проекции скорости $\bar{v} = \langle v_z^+ \rangle$ на ось Oz . Используя эту скорость, можем записать, что за единицу времени в слой на высоте z поднимутся молекулы, среднее число которых равно $dN(z) = n(z) \cdot \bar{v} - (n(z) + dn) \cdot \bar{v} = -dn \cdot \bar{v}$.

Согласно принципу детального равновесия такое же количество молекул должно покинуть слой толщины dz , лежащий у основания столба, т. е. $dN(0) = v_z n(0) dz \cdot f(v_z) dv_z$:

$$v_z n(0) dz \cdot f(v_z) dv_z = -dn \cdot \bar{v} = n(0) \bar{v} \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz.$$

Отсюда получаем известное распределение для компоненты скорости

$$f(v_z) = \frac{m\bar{v}}{kT} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right). \quad (5.28)$$

Отметим, что принцип детального равновесия был применен к двум произвольным скоростным и двум разнесенным пространственным объемам при наличии внешней силы. Эта сила не изменяет распределение по скоростям, а лишь перераспределяет концентрацию молекул по высоте.

ЛЕКЦИЯ 6

Распределение Максвелла–Больцмана. Распределения Максвелла и Больцмана взаимосвязаны и являются составными частями распределения Гиббса $N_i = N \frac{\exp(-\varepsilon_i/(kT))}{Z}$, которое для непрерывного изменения координат и импульсов в $6N$ -мерном пространстве имеет вид

$$dN(q, p) = N \frac{\exp[-\varepsilon(q, p)/kT] dq \cdot dp}{\int \exp[-\varepsilon(q, p)/kT] dq \cdot dp}. \quad (6.1)$$

Здесь $d\Pi = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = dq \cdot dp$ — объем $6N$ -мерной фазовой ячейки, $\varepsilon(q, p)$ — полная энергия системы, зависящая, вообще говоря, от координат и импульсов всех частиц. Тогда вероятность нахождения системы в таком состоянии равна

$$dP = \frac{dN(q, p)}{N} = \frac{\exp[-\varepsilon(q, p)/kT] dq \cdot dp}{\int \exp[-\varepsilon(q, p)/kT] dq \cdot dp}. \quad (6.2)$$

Вероятность нахождения одной частицы в 6-мерной фазовой ячейке $dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3$ получается интегрированием по координатам и импульсам остальных частиц. В декартовых координатах элементарный фазовый объем ячейки $dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3 = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$.

Полная энергия системы равна сумме кинетической и потенциальной энергий. Поскольку кинетическая энергия системы ε_K является суммой кинетических энергий N частиц и равна

$$\begin{aligned} \varepsilon_K &= \varepsilon_{1K} + \dots + \varepsilon_{iK} + \dots + \varepsilon_{NK} = \\ &= \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2}{2m}, \end{aligned} \quad (6.3)$$

то $\exp[-\varepsilon_K(p)/kT] = \exp[-\varepsilon_{1K}(p_1)/kT] \dots \exp[-\varepsilon_{NK}(p_N)/kT]$, и интегрирование по импульсам не составит никакого труда.

Аналогичную процедуру интегрирования по координатам также можно легко осуществить, если потенциальная энергия $\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)$ системы также может быть представлена в виде суммы потенциальных энергий всех частиц, т. е. в отсутствие взаимодействия частиц друг с другом:

$$\varepsilon_{\Pi}(x, y, z) = \varepsilon_{1\Pi}(x_1, y_1, z_1) + \dots + \varepsilon_{i\Pi}(x_i, y_i, z_i) + \dots + \varepsilon_{N\Pi}(x_N, y_N, z_N).$$

Выполняя такое интегрирование и учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT] dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = (2\pi mkT)^{3/2}, \quad (6.4)$$

получаем вероятность для любой i -й частицы (далее индекс i опустим) находиться в фазовом объеме

$$dP = \frac{\exp[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT] \exp[-\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)/kT] dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{(2\pi mkT)^{3/2} \int \exp[-\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)/kT] dx dy dz}. \quad (6.5)$$

Это распределение называется *распределением Максвелла–Больцмана*. Такое название обусловлено тем, что, как отмечалось ранее, в 1859 г. Максвелл получил распределение молекул газа по скоростям, а позднее, в 1877 г., Больцман получил распределение по координатам для классической термодинамической системы.

Нетрудно видеть, что вероятность нахождения частицы в диапазоне скоростей $v_x \div v_x + dv_x$; $v_y \div v_y + dv_y$; $v_z \div v_z + dv_z$ получается из (6.5) переходом от импульсов к скоростям и интегрированием по пространственным координатам:

$$dP = \frac{\exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT] dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z}{(2\pi kT/m)^{3/2}}. \quad (6.6)$$

Функция распределения плотности вероятности равна

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dP}{dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z} = \frac{\exp[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT]}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \quad (6.7)$$

и совпадает с (5.15)

Вероятность нахождения частицы в объеме $dV = dx dy dz$ пространства получается из (6.5) интегрированием по импульсам:

$$dP(x \div x + dx, y \div y + dy, z \div z + dz) = \frac{\exp[-\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)/kT] dx dy dz}{\int \exp[-\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)/kT] dx dy dz}. \quad (6.8)$$

Функция распределения плотности вероятности равна

$$\begin{aligned} f(x, y, z) &= \frac{dP}{dx \cdot dy \cdot dz} = \frac{\exp[-\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)/kT]}{\int \exp[-\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)/kT] dx dy dz} = \\ &= \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{\varepsilon_{\Pi}(x, y, z)}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (6.9)$$

В частном случае газа, находящегося в поле силы тяжести, $\varepsilon_{\Pi}(x, y, z) = mgz$, и функция распределения молекул по высоте приобретает вид:

$$f(x, y, z) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (6.10)$$

Для распределения концентрации $n(z)$ с высотой можем записать:

$$\frac{dn}{n} = f(x, y, z) \cdot dz = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \cdot dz. \quad (6.11)$$

Интегрируя, находим

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (6.12)$$

Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы. Как отмечалось ранее, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы газа связана с температурой соотношением $\langle \varepsilon \rangle = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2} + \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2}$. Поскольку все три координаты равноправны, то можно сделать вывод, что в состоянии термодинамического равновесия *кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную степень свободы, одинакова и равна $kT/2$.*

Это утверждение называется теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы. Ее доказательство очевидно для частиц идеального газа. Однако справедливость этого утверждения выходят далеко за рамки модели идеального газа. Оказывается, ее можно применять и для несравнимо более сложных систем.

Доказательство этой теоремы можно провести, используя распределение Гиббса. Среднее значение энергии $\langle \varepsilon_i \rangle$ i -й частицы, принадлежащей классической термодинамической системе, равно

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int \varepsilon_i \cdot dN}{N} = \frac{\int \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon) dq \cdot dp}{\int \exp(-\beta \varepsilon) dq \cdot dp}, \quad (6.13)$$

где интегрирование проводится по координатам и импульсам всех частиц. Как отмечалось ранее, такое интегрирование выполняется без труда, если потенциальная энергия системы аддитивна. Предположим далее, что потенциальная энергия частицы, как в случае гармонического осциллятора, является квадратичной функцией ее координат. Тогда полная энергия частицы

$$\varepsilon_i = \frac{p_{1i}^2 + p_{2i}^2 + p_{3i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \gamma (q_{1i}^2 + q_{2i}^2 + q_{3i}^2) + \varepsilon_{\text{ост}}(q), \quad (6.14)$$

где γ — некоторый коэффициент «упругости», а последнее слагаемое зависит от координат q остальных частиц. Тогда нахождение средней энергии частицы сводится к интегрированию лишь по импульсам и координатам рассматриваемой частицы:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i) dq_i \cdot dp_i}{\int \exp(-\beta \varepsilon_i) dq_i \cdot dp_i}. \quad (6.15)$$

Знаменатель этого выражения определяется произведением 6 интегралов вида $J(\beta) = \int \exp(-\beta \zeta^2) d\zeta = \sqrt{\pi/\beta}$, а числитель произведением 6 интегралов $\int \zeta^2 \exp(-\beta \zeta^2) d\zeta = -dJ(\beta)/d\beta = (\sqrt{\pi}/2)\beta^{-3/2}$. Отношение

$$\frac{-dJ(\beta)/d\beta}{J(\beta)} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT.$$

Поэтому

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\langle p_{1i}^2 \rangle + \langle p_{2i}^2 \rangle + \langle p_{3i}^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} \gamma (\langle q_{1i}^2 \rangle + \langle q_{2i}^2 \rangle + \langle q_{3i}^2 \rangle) = 6 \cdot \frac{1}{2} kT. \quad (6.16)$$

В силу того, что все слагаемые в левой части последнего равенства одинаковы, можно утверждать, что на каждую степень свободы, дающую вклад в кинетическую и потенциальную энергию, приходится одна и та же энергия, равная $(1/2)kT$.

Если жесткая молекула имеет внутреннюю структуру, то ее кинетическая энергия, согласно теореме Кенига, может быть представлена в виде суммы энергий поступательного и вращательного движений:

$$\varepsilon_K = \frac{mv_{0x}^2 + mv_{0y}^2 + mv_{0z}^2}{2} + \frac{J_x\omega_x^2 + J_y\omega_y^2 + J_z\omega_z^2}{2}. \quad (6.17)$$

Здесь J и ω — моменты инерции и угловые скорости относительно главных центральных осей, m — масса молекулы, v_0 — скорость центра масс.

В состоянии термодинамического равновесия средняя энергия, приходящаяся на вращательную степень свободы, будет такой же, как и при поступательном движении. В самом деле, при вращении вокруг фиксированной оси материальной точки массой m по окружности радиуса r со скоростью u можно записать

$$\frac{J \langle \omega^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle u^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}.$$

Поэтому

$$\frac{m \langle v_{0x}^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_{0y}^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v_{0z}^2 \rangle}{2} = \frac{J_x \langle \omega_x^2 \rangle}{2} = \frac{J_y \langle \omega_y^2 \rangle}{2} = \frac{J_z \langle \omega_z^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (6.18)$$

Если молекула не жесткая, то отдельные ее части могут совершать колебательные движения, с которыми связано появление не только кинетической, но и потенциальной энергии. Если потенциальная энергия «квадратична» по координатам частиц (см. 6.14), то средние значения обеих энергий одинаковы и равны $kT/2$.

Последнее обстоятельство будет использовано при вычислении теплоемкости газов.

Важно подчеркнуть, что распределение энергии по степеням свободы не зависит от массы частиц. В частности, оно справедливо как в случае смеси газов с различными молярными массами, так и для субмикронных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкости. Это утверждение легло в основу теории броуновского движения и подтверждено экспериментально французским физиком Ж. Перреном (см. далее).

Пример. Рассмотрим модельную систему, представляющую собой газ в цилиндре, разделенный на две части подвижным поршнем. Поршень связан с пружиной и при случайной бомбардировке частицами газа совершает беспорядочные движения вдоль оси Ox , совпадающей с осью цилиндра (рис. 6.1).

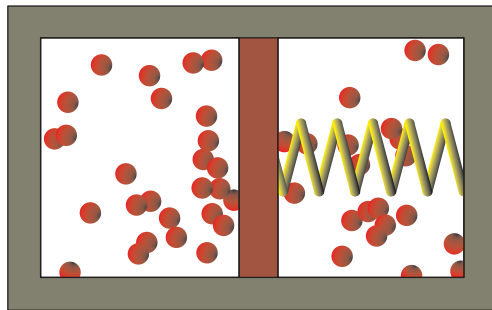


Рис. 6.1

При однократном упругом ударе из законов сохранения импульса и кинетической энергии (при ударе пружина не деформируется) можно записать, что компонента u_x скорости отскочившего шарика массой m связана с его

компонентой v_x скорости до удара хорошо известным соотношением

$$u_x = \frac{2MV - (M - m)v_x}{M + m}, \quad (6.19)$$

где M и V — масса поршня и его скорость до удара соответственно. Для кинетической энергии отскочившей частицы получаем

$$\frac{mu_x^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot \frac{4M^2V^2 + (M - m)^2v_x^2 - 4M(M - m)Vv_x}{(M + m)^2}. \quad (6.20)$$

Учтем далее, что беспорядочные движения поршня в обе стороны позволяют при усреднении положить $\langle Vv_x \rangle = 0$, а сохранение средней кинетической энергии молекулы после удара о массивный поршень дает возможность считать $\langle u_x^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$. Тогда

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle V^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (6.21)$$

Кроме кинетической энергии, поршень с пружиной будет обладать и потенциальной энергией, равной $\gamma x^2/2$. Из-за столкновений он, подобно массивной частице, будет совершать незатухающие колебания по закону $x(t) = A \sin(\Omega t + \varphi)$, где $\Omega = \sqrt{\gamma/M}$, фаза φ является случайной величиной, принимающей с одинаковой вероятностью все значения в интервале $(-\pi, +\pi)$. Учитывая, что $V(t) = \dot{x}(t) = A\Omega \cos(\Omega t + \varphi)$ и $\langle \cos^2 \alpha \rangle = \langle \sin^2 \alpha \rangle = 1/2$, вправе записать

$$\frac{\gamma \langle x^2 \rangle}{2} = \frac{M\Omega^2 \langle A^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle \Omega^2 A^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle V^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (6.22)$$

Таким образом, массивный поршень, находясь в состоянии термодинамического равновесия и двигаясь вдоль одной координаты, обладает средней кинетической и равной ей средней потенциальной энергиями, совпадающими со средней кинетической энергией молекулы газа, приходящейся на одну степень свободы.

Опыты Перрена по определению числа Авогадро. Распределение Больцмана было использовано французским физиком Ж. Перреном (Нобелевская премия по физике 1926 г.) для экспериментального определения постоянной Больцмана и числа Авогадро. В экспериментах, проведенных им в 1908–1911 гг., измерялось распределение по высоте концентрации частиц субмикронных размеров во внешнем гравитационном поле. Схема его экспериментальной установки изображена на рис. 6.2а.

Для экспериментального определения зависимости $n(z)$ использовался микроскоп, глубина резкости объектива которого обеспечивала измерение положения микроскопических частиц в тонком слое эмульсии (толщиной около 100 мкм) с точностью до 1 мкм. Эмульсия представляла собой взвесь одинаковых сферических частиц специального древесного сока или смолы (гуммигута) в воде. Размер этих частиц (около 0,4 мкм) позволял наблюдать их в микроскоп.

Наблюдая в микроскоп расположение частиц гуммигута в слоях раствора, находившихся на разной высоте, Перрен заметил, что число частиц в жидкости убывало с высотой: через каждые 30 микрон их количество в слое

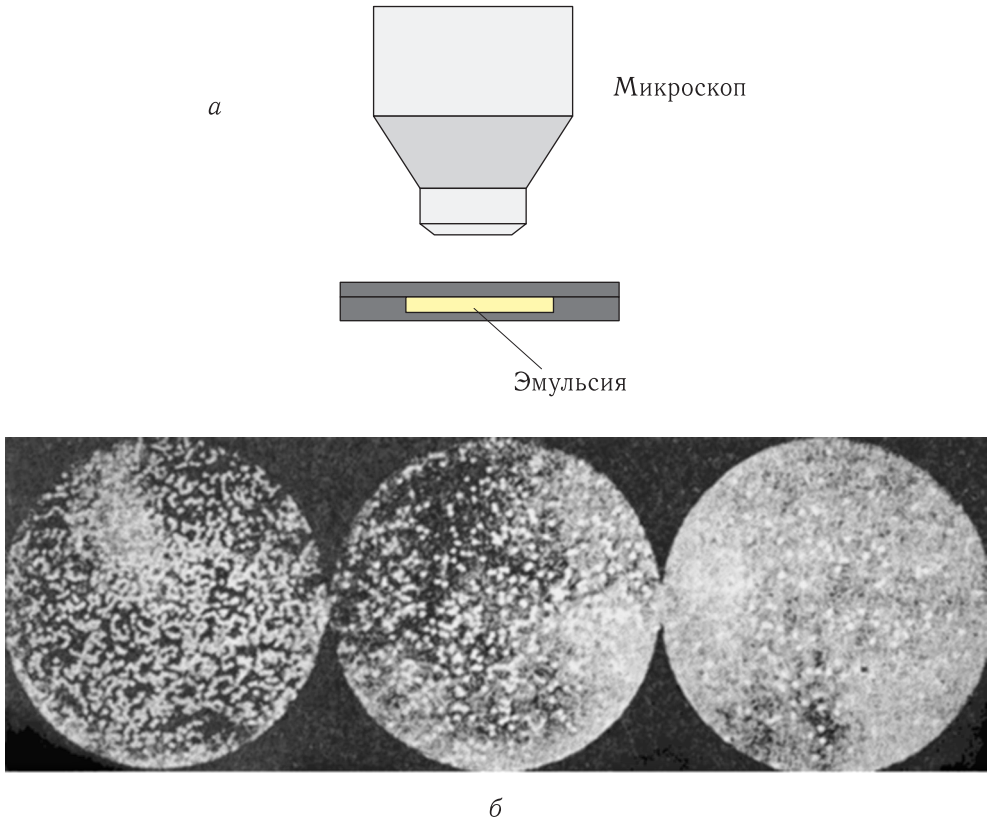


Рис. 6.2

сокращалось почти вдвое. На рис. 6.2 б представлены фотографии различных слоев воды с броуновскими частицами.

Спадание концентрации частиц с высотой с учетом архимедовой силы должно описываться распределением Больцмана

$$n(z) = n(0) \cdot \exp [-(m - m_0)gz/kT], \quad (6.23)$$

где m_0 — масса воды, вытесненная частицей.

Используя эту теоретическую формулу и данные своего эксперимента, Перрен вычислил постоянную Больцмана k . Число Авогадро $N_A = R/k$ (R — универсальная газовая постоянная) оказалось равным $N_A = 6,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что было близко к современному его значению $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Такое совпадение подтвердило справедливость применения распределения Больцмана и к микрочастицам.

В лекционном эксперименте можно грубо смоделировать распределение Больцмана с помощью установки, изображенной на рис. 6.3. Здесь в вертикальный ящик с прозрачными стенками засыпаются легкие шарики. Когда дно ящика начинает вибрировать вверх-вниз от присоединенного к нему электрического устройства, то появляется динамическое распределение шариков по высоте, напоминающее больцмановское.

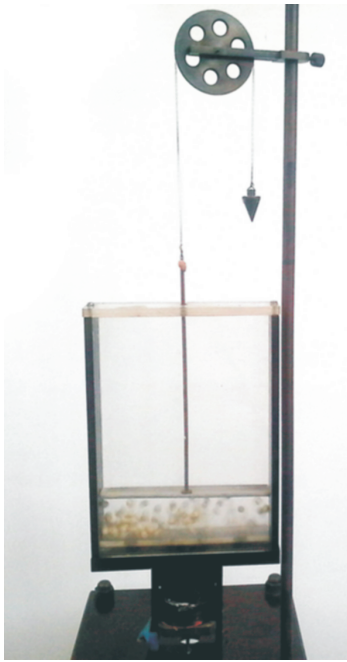


Рис. 6.3

и радиусом R равна $\varepsilon_{\Pi} = GMm(R^{-1} - r^{-1})$, то равновесное распределение Больцмана для распределения концентрации $n(r)$ с расстоянием r от центра планеты имеет вид:

$$n(r) = n(R) \exp(-GMm(R^{-1} - r^{-1})/kT). \quad (6.25)$$

Такое распределение требует бесконечного числа молекул, поскольку при $r \rightarrow \infty$ концентрация $n(r) \rightarrow n(R) \exp(-GMm/(RkT))$. Кроме того, атмосфера не является изотермической. Достаточно вспомнить высотную зависимость температуры воздуха в тропосфере и стратосфере Земли. Все это указывает на отсутствие равновесия атмосферы в поле тяготения.

При стремлении к равновесному состоянию атмосфера постепенно рассеивается в окружающее космическое пространство. У Венеры атмосфера плотная (98% CO_2 , немного N_2 и H_2O), а у Марса — атмосфера разреженная (95% CO_2 и 3% N_2). Поэтому Венера находится в начальной стадии процесса релаксации, а у Марса этот процесс близок к завершению.

Силу гравитационного притяжения могут преодолеть так называемые убегающие молекулы, тепловая скорость движения которых превышает вторую космическую скорость $u = \sqrt{2GM/R}$. Убегающие молекулы находятся в хвосте распределения Максвелла, поэтому их доля ничтожна. Теоретические оценки времени рассеяния атмосферы для разных планет сильно различаются и составляет сотни миллионов лет.

Легкие планеты быстрее теряют атмосферу, нежели тяжелые. Например, у Меркурия $u = 3,8$ км/с, поэтому Меркурий утратил свою атмосферу.

Замечание. В однородном гравитационном поле потенциальная энергия частицы не «квадратична» по ее координате, поэтому ее среднее значение, определяемое с использованием распределения Больцмана, равно

$$\langle \varepsilon_{\Pi} \rangle = mg \langle z \rangle = mg \frac{\int_0^{\infty} zn(0) \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz}{\int_0^{\infty} n(0) \exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right] dz} = kT. \quad (6.24)$$

Для такого случая теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы «не работает».

Атмосфера планет.

Некоторые планеты Солнечной системы имеют окружающую их атмосферу, другие ее потеряли. К последним относятся Плутон и Меркурий. Причина такого разнообразия кроется в том, что атмосфера находится в гравитационном поле планеты в крайне неравновесном состоянии. Если учесть, что потенциальная энергия ε_{Π} молекулы газа массой m в поле тяготения планеты массой M

ЛЕКЦИЯ 7

Броуновское движение (Б. Д.). В 1827 г. английский ботаник Р. Броун наблюдал в микроскоп с сильным увеличением беспорядочное движение субмикронных частиц (спор семян), взвешенных в воде. Интенсивность Б. Д. увеличивалась с ростом температуры среды и с уменьшением ее вязкости и размеров частиц. Крупные частицы с размерами более 5 мкм в броуновском движении практически не участвовали.

Впоследствии пришло понимание того, что Б. Д. является результатом многочисленных толчков, испытываемых субмикронной спорой со стороны окружающих ее молекул жидкости.

Если поверхность частицы мала, то различие в относительно небольшом количестве ударов с противоположных направлений будет для частицы «чувствительным». В результате «бомбардировки» молекулами маленькая частица приходит в беспорядочное движение, меняя величину и направление своей скорости. Для частиц микронных размеров флуктуации равнодействующей силы, возникающей при столкновениях, не так существенны, поэтому такая «массивная» частица практически неподвижна.

Последовательное объяснение Б. Д. было дано в 1905 г. А. Эйнштейном и польским физиком М. Смолуховским на основе молекулярно-кинетической теории. Для количественного описания броуновского движения использовалось представление о случайных блужданиях частицы через некоторые равные промежутки времени Δt . За время наблюдения $t \gg \Delta t$ число таких блужданий $n = t/\Delta t \gg 1$.

Пусть при каждом блуждании частица совершает случайное перемещение $\mathbf{q}_i$, тогда при n блужданиях случайное смещение частицы от начальной точки (начала координат) будет определяться радиусом-вектором

$$\mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i. \quad (7.1)$$

Если проводить серию из большого числа опытов, то для среднего значения квадрата удаления частицы от начала координат можно записать

$$\langle r_n^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j=1}^n \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle q_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j}^n \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle. \quad (7.2)$$

Поскольку блуждания статистически независимы, то положительные слагаемые $\langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle$ второй суммы в среднем «уравновешиваются» точно такими же отрицательными слагаемыми, поэтому $\sum_{i \neq j}^n \langle \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j \rangle = 0$. Обозначив $\langle q_i^2 \rangle = q^2$,

получаем

$$\langle r_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle q_i^2 \rangle = q^2 \frac{t}{\Delta t} = \alpha \cdot t, \quad (7.3)$$

где

$$\alpha = \frac{q^2}{\Delta t}. \quad (7.4)$$

Таким образом, *при случайных блужданиях среднеквадратичное удаление частицы от начала координат пропорционально времени!*

Отметим, что средняя длина пути, пройденного частицей, составит величину $S = q(t/\Delta t)$, и используя ее, можно записать

$$\langle r_n^2 \rangle = qS. \quad (7.5)$$

Ниже мы используем этот результат при рассмотрении явлений переноса в газах.

Пример. Рассмотрим задачу о поиске заблудившегося в лесу человека. Экспериментально установлено, что человек с завязанными глазами может выдерживать направление движения на расстоянии $q \approx 20$ м. Медленно идя по лесу со скоростью $v = 2$ км/ч, он за $t = 1$ ч пройдет расстояние $S = 2$ км, но от исходной точки удалится лишь на расстояние $\sqrt{\langle r_n^2 \rangle} = \sqrt{qS} \approx 200$ м.

Для количественного описания броуновского движения необходимо определить параметр α , который не зависит от отрезка времени Δt .

В соответствии с теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы частица («большая молекула») обладает тремя поступательными и тремя вращательными степенями свободы, на каждую из которых приходится энергия $kT/2$.

Для движения центра масс частицы вдоль координатной оси Ox можно записать уравнение движения в виде

$$m\ddot{x} = -b\dot{x} + F_x, \quad (7.6)$$

где b — коэффициент трения вязкой жидкости, F_x — проекция на координатную ось случайной силы, вызванной столкновениями.

Умножим обе части уравнения на x и учтем равенства $x \cdot \ddot{x} = (x^2/2)'' - (\dot{x})^2$, $x \cdot \dot{x} = (x^2)'/2$. Тогда уравнение движения преобразуется к виду

$$m \left(\frac{x^2}{2} \right)'' - m(\dot{x})^2 = -\frac{b(x^2)'}{2} + F_x x. \quad (7.7)$$

При проведении усреднения учтем, что

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\langle r_n^2 \rangle}{3} = \frac{\alpha t}{3}, \quad m \left\langle \left(\frac{x^2}{2} \right)'' \right\rangle = \frac{m}{2} \langle x^2 \rangle'' = 0, \\ m \langle \dot{x}^2 \rangle = kT, \quad \langle F_x x \rangle = \langle F_x \rangle \langle x \rangle = 0.$$

В последнем равенстве учтено, что направление силы и смещение частицы статистически не связаны. Поэтому после усреднения из (7.7) получим $-kT = -\alpha b/6$. Отсюда находим величину α и окончательно получаем формулу Эйнштейна

$$\langle r_n^2 \rangle = \alpha \cdot t = \frac{6kT}{b} t. \quad (7.8)$$

Подтверждение этой формулы было получено Перреном в 1906 г. на экспериментальной установке, на которой проверялось распределение Больцмана. Он фиксировал положения частиц гуммигута через интервалы времени $\Delta t = 30$ с. За такой отрезок времени частица смещалась в среднем на величину $q = 3 - 4$ мкм. На рис. 7.1 показаны блуждания броуновской частицы, наблюдаемые в опытах Перрена.

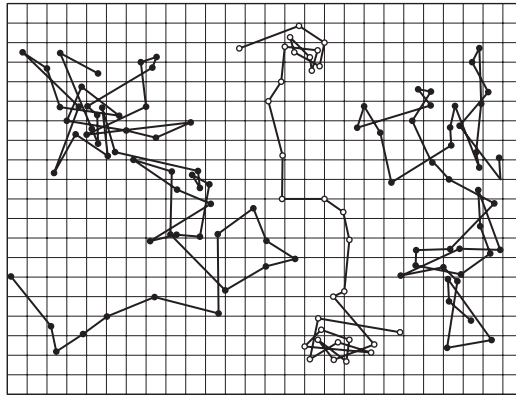


Рис. 7.1

Поскольку коэффициент трения b для шарика с радиусом r_0 определяется по формуле Стокса $b = 6\pi r_0 \eta$ (η — вязкость эмульсии), то из формулы (7.8) Перреном была вычислена постоянная Больцмана. Ее значение хорошо согласовывалось со значением k , полученным им в ранее описанном опыте. Все это доказывало справедливость молекулярно-кинетических представлений.

Законами Б. Д. определяется диффузия в газах, случайные движения ионов в растворах электролитов и электронов в электрических цепях (электрические шумы), диэлектрические потери в диэлектриках и пр.

Вращательное броуновское движение можно исследовать, подвесив на упругой нити зеркальце. Сталкиваясь с молекулами воздуха, зеркало будет совершать случайные крутильные колебания (дрожания) вокруг вертикальной оси. Если уравнение крутильных колебаний записать в виде $J\ddot{\varphi} = -D\varphi$ (здесь J — момент инерции, D — коэффициент пропорциональности между возвращающим моментом упругой силы и углом закручивания φ), то в соответствии с теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы можем записать

$$\frac{J \langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{2} = \frac{D \langle \varphi^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (7.9)$$

Если направить на зеркальце лазерный луч, то по отраженному лучу можно измерить величину $\langle \varphi^2 \rangle$, а затем и определить постоянную Больцмана.

Этот пример наглядно показывает, что точность измерения зеркального гальванометра даже в идеальных условиях (отсутствие вибрации подвеса, ударов молекул воздуха о зеркало и пр.) ограничена броуновским движением зеркала. В метрологии броуновское движение рассматривают как основной фактор, ограничивающий точность чувствительных измерительных приборов. Предел точности измерений оказывается достигнутым, когда смещение

подвижной части измерительного прибора при измерении по порядку величины совпадает с его флуктуационным (броуновским) смещением.

В ряде экспериментов очень малые силы измеряются с помощью крутильных маятников. Чувствительность таких экспериментов зависит от того, насколько ослаблены сейсмические возмущения, действующие на маятник, от величины вакуума, в котором маятник находится, а также от стабильности его параметров, например упругих свойств нити подвеса.

Но даже если устранены все внешние возмущающие воздействия, остается один принципиальный источник флуктуаций амплитуды и фазы его колебаний. Это хаотическое тепловое движение молекул в нити подвеса и подвешенном теле. Действующая на тело маятника флуктуационная сила зависит от температуры и добротности маятника. Чем выше добротность маятника, тем медленнее затухают его колебания и диссипирует его энергия, превращаясь в теплоту, т. е. хаотическое движение молекул. Это означает, что ослабевает и обратный процесс раскачки маятника хаотическим движением молекул, т. е. уменьшается флуктуационная сила, действующая на маятник.

Для того чтобы уменьшить затухание, тело и нить подвеса изготавливают из высококачественного плавленого кварца — материала с низкими потерями упругой энергии, а также принимают специальные меры для исключения других источников диссипации энергии. В результате добротность крутильных маятников достигает величины порядка 10^7 .

В настоящее время в ряде стран создаются лазерные гравитационные антенны для регистрации гравитационного излучения от космических объектов. Принцип действия антенны основан на том, что гравитационная волна действует на свободные массы, помещенные в разные точки пространства, изменяя расстояние между ними. Это изменение пропорционально интенсивности волны и расстоянию между массами.

По этой причине в гравитационных антеннах пробные массы располагают в нескольких километрах друг от друга в специальных вакуумных камерах, а расстояние между ними измеряют уникальным лазерным интерферометром. Каждую пробную массу подвешивают на тонких нитях, образуя таким образом маятник качания. С массами связывают два зеркала, отражающие лазерный луч, распространяющийся вдоль прямой, соединяющей эти массы. По сдвигу интерференционной картины, формируемой этой сложной оптической системой, можно «почувствовать» взаимное смещение масс на величину порядка 10^{-17} см, что на 7 порядков меньше размеров атома!

Чувствительность гравитационной антенны ограничена тепловыми флуктуациями колебаний такого маятника, а значит, также определяется его добротностью. В отличие от добротности крутильных маятников, добротность маятников качания зависит не только от потерь в упругом элементе — нити подвеса, но и от ее натяжения. За счет этого можно значительно увеличить добротность маятника качания. Так, добротность маятников качания, изготовленных целиком из плавленого кварца, может превышать 10^8 , т. е. время затухания их колебаний достигает нескольких лет.

Конечно, при столь малой диссипации энергии маятника на его добротность влияют весьма слабые внешние воздействия, например электрические и магнитные поля, или частицы пыли, осевшие на нити подвеса, и т. д.

В сентябре 2015 г. появилось сообщение об экспериментальном обнаружении гравитационных волн с помощью гравитационной антенны (лазерного интерферометра) LIGO в США, в которой использовались некоторые реализованные идеи, сформулированные учеными физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и оптические устройства, изготовленные в российских институтах.

Давление идеального газа. Помимо действия на броуновскую частицу, газ оказывает давление на стенки сосуда, в котором он находится. Направим координатную ось Ox перпендикулярно стенке сосуда в направлении «газ–стенка». При упругом столкновении со стенкой компонента импульса частицы идеального газа изменится на величину $2mv_x$. При концентрации n молекул газа только $dn = n \cdot f(v_x) \cdot dv_x$ из них имеют скорости внутри скоростного интервала $v_x \div v_x + dv_x$. Тогда за время Δt стенки сосуда достигнут $dn \cdot \Delta s \times v_x \cdot \Delta t$ частиц, и площадке Δs будет передан импульс, равный импульсу действующей на нее силы dF , т. е.

$$dF \cdot \Delta t = 2mv_x dn \cdot \Delta s \cdot v_x \cdot \Delta t = 2mv_x n \cdot f(v_x) \cdot dv_x \cdot \Delta s \cdot v_x \cdot \Delta t. \quad (7.10)$$

Интегрируя эти выражения по скоростям $v_x > 0$ и переходя к давлению, получаем

$$p = \frac{\int dF}{\Delta s} = \int_0^{\infty} 2m \cdot n \cdot v_x^2 \cdot f(v_x) \cdot dv_x = nm \langle v_x^2 \rangle = nkT = \frac{N}{V} kT. \quad (7.11)$$

Эта формула позволяет понять суть двух законов, сформулированных задолго до создания молекулярно-кинетической теории.

Закон Авогадро — одно из важных основных положений химии, гласящее, что *в равных объемах различных газов, находящихся при одинаковых температуре и давлении, содержатся одинаковые числа молекул.*

Вначале в виде гипотезы он был сформулирован в 1881 г. итальянским физиком А. Авогадро. Затем гипотеза была подтверждена многочисленными экспериментальными исследованиями и стала называться законом Авогадро, став впоследствии количественной основой современной химии.

Обратившись к формуле (7.11), легко убедиться в справедливости этого закона.

Из закона Авогадро вытекают два следствия:

1). *Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.* В частности, при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$) один моль частиц любого газа занимает молярный объем $V_m = 22,4 \text{ л}$. Не составляет труда с помощью (7.11) вычислить объем одного моля газа при других значениях давления и температуры.

2). *Молярная масса одного газа μ_1 равна произведению молярной массы другого газа μ_2 на относительную плотность газов: $\mu_1 = \mu_2 \rho_1 / \rho_2$.* Это следствие дает возможность определять молярную массу (частичный вес по старому) тел, способных переходить в газообразное состояние.

Действительно, в парообразном состоянии для всех веществ $\mu/\rho = C = \text{const}$. Измеряя плотность пара, можно затем вычислить молярную массу вещества.

Закон Дальтона утверждает, что в смеси газов, химически не реагирующих между собой, каждый компонент ведет себя независимо от других, то есть он сохраняет все свои физические свойства независимо от того, сколько других газов находится в смеси с ним. Этот закон был сформулирован в 1801 г. английским естествоиспытателем Дж. Дальтоном.

Из закона следует, что:

1). Давление p смеси химически невзаимодействующих газов равно сумме парциальных давлений p_i отдельных газов. Действительно, это следует из (7.11):

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots)kT = p_1 + p_2 + \dots \quad (7.12)$$

Например, давление атмосферы создается главным образом парциальными давлениями азота, кислорода и водяных паров.

2). Парциальное давление p_i отдельного компонента в смеси равно произведению его объемной концентрации V_i/V на общее давление смеси p : $p_i = (V_i/V)p$.

3). При растворении газовых смесей каждый газ растворяется независимо от других газов пропорционально своему парциальному давлению (см. далее).

Уравнение Клапейрона–Менделеева. Если газ массой M занимает объемом V , то концентрация $n = N/V = \nu N_A/V$, где число молей $\nu = M/\mu$, μ — масса одного моля (молярная масса). Вводя универсальную газовую постоянную $R = N_A \cdot k = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$, можно записать уравнение

$$pV = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT, \quad (7.13)$$

являющееся уравнением состояния идеального газа. Оно названо в честь французского физика Б. Клапейрона, установившего, что комбинация параметров $pV/T = \text{const}$ (1834 г.), и русского химика Д. Менделеева, позднее установившего вид этой константы.

Установлению этого уравнения предшествовали работы Р. Бойля и Э. Мариотта, Ж. Шарля и Ж. Гей-Люссака.

Закон Бойля–Мариотта — один из основных газовых законов, открытый в 1662 г. англо-ирландским физиком и химиком Р. Бойлем и независимо французским физиком Э. Мариоттом в 1676 г. Закон утверждает, что давление газа в изотермическом процессе обратно пропорционально занимаемому газом объему: $pV = \text{const}$.

Закон Шарля утверждает, что давление газа в фиксированном объеме пропорционально его температуре. Он был открыт французским ученым и изобретателем Ж. Шарлем в 1787 г.

К слову, Шарль известен как изобретатель шарльера — воздушного шара, наполненного водородом, на котором он в 1783 г. вместе с коллегой Н. Луи совершил первый полет.

Справедливости ради следует отметить, что пропорциональную зависимость давления от температуры обнаружил в самом начале XVIII века французский механик Г. Амонтон при создании им воздушного термометра.

Закон Гей-Люссака — закон пропорциональной зависимости объема газа от абсолютной температуры при постоянном давлении, названный в честь

французского физика и химика Ж. Гей-Люссака, впервые опубликовавшего его в 1802 г.

Три газовых закона при использовании абсолютной температурной шкалы позволяют записать объединенный газовый закон:

$$\frac{pV}{T} = \text{const},$$

который в сочетании с законом Авогадро приводит к уравнению (7.13).

Энтропия и вероятность. Как отмечалось выше, состояние термодинамического равновесия соответствует максимальной термодинамической вероятности. Исходя из этого условия выше, например, было получено распределение Гиббса, найдены условия теплового равновесия, вскрыт статистический смысл температуры и т. д.

В термодинамике (см. лекцию 12) немецким физиком Р. Клаузиусом (1865 г.) была введена функция состояния системы S , которую он назвал энтропией (от греч. «тропэ» — превращение). Им было показано, что изолированная система при стремлении к равновесию увеличивает свою энтропию и в равновесном состоянии энтропия системы достигает своего максимума.

Уникальность этой функции состояния состоит в том, что с ее помощью можно предсказать направление протекающих процессов. В повседневной жизни энтропия означает меру неупорядоченности системы: чем выше беспорядок, тем больше энтропия.

Позднее Больцманом была установлена фундаментальная связь $S = f(\Gamma)$ между энтропией S и термодинамической вероятностью Γ состояния. Следуя Планку, установим вид этой фундаментальной функции $f(\Gamma)$.

Для этого возьмем две произвольные системы, имеющие энтропии $S_1 = f(\Gamma_1)$ и $S_2 = f(\Gamma_2)$, и мысленно объединим их в одну систему, энтропия которой $S = f(\Gamma)$, где $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$. Согласно Клаузиусу энтропия аддитивна, поэтому $f(\Gamma_1 \Gamma_2) = f(\Gamma_1) + f(\Gamma_2)$. Предположим, что $\Gamma_1 \Gamma_2 = (\text{const})_1$. Тогда $f(\Gamma_1) + f(\Gamma_2) = (\text{const})_2$. Следовательно, дифференциалы в последних равенствах будут равны нулю:

$$df(\Gamma_1) + df(\Gamma_2) = 0, \quad d\Gamma_1 \cdot \Gamma_2 + \Gamma_1 \cdot d\Gamma_2 = 0. \quad (7.14)$$

Деление первого уравнения на второе позволяет записать равенство

$$\Gamma_1 \frac{df(\Gamma_1)}{d\Gamma_1} = \Gamma_2 \frac{df(\Gamma_2)}{d\Gamma_2} = C, \quad (7.15)$$

в котором C — некоторая универсальная константа, подлежащая определению. Равенство должно выполняться во всем диапазоне изменения аргументов.

Интегрируя последнее равенство, получаем $f(\Gamma) = C \ln \Gamma + C'$. Условие аддитивности $C \ln \Gamma + C' = C \ln \Gamma_1 + C' + C \ln \Gamma_2 + C'$ выполняется при $C' = 0$. Из термодинамики (см. далее) следует, что константа C равна постоянной Больцмана. Поэтому энтропия описывается знаменитой формулой Больцмана

$$S = k \ln \Gamma. \quad (7.16)$$

Подчеркнем, что эта формула позволяет рассчитать энтропию системы в любом (равновесном и неравновесном) состоянии. Такое представление энтропии позволяет вскрыть статистический характер второго начала термодинамики, понять причины, приводящие к образованию порядка из хаоса, познакомиться с механизмами самоорганизации в открытых системах и т. д. Речь об этом пойдет далее в соответствующих разделах курса.

Наиболее просто применить полученные результаты к идеальному газу, для которого термодинамическая вероятность состояния была рассчитана выше и равна $\Gamma = C E^{3N/2} V^N$ (4.21). Если газ в количестве одного моля переходит из состояния 1 в состояние 2, то изменение его энтропии

$$S_2 - S_1 = k \ln \left[C E_2^{3N_A/2} V_2^{N_A} \right] - k \ln \left[C E_1^{3N_A/2} V_1^{N_A} \right] = \frac{3}{2} R \ln \frac{E_2}{E_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.17)$$

Таким образом, энтропия газа увеличивается как при его нагревании, так и увеличении объема.

Энтропия системы парамагнитных атомов. Применим формулу Больцмана для анализа изменения энтропии парамагнетика при его намагничивании, рассмотренном в лекции 5.

Термодинамическая вероятность

$$g(l) = C_N(m) = C_N \left(\frac{l + N}{2} \right) = \frac{N!}{\left(\frac{l + N}{2} \right)! \left(\frac{N - l}{2} \right)!}$$

определяется макропараметром l , среднее значение которого

$$\langle l \rangle = N \cdot \text{th} \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

при увеличении индукции магнитного поля будет стремиться к максимальной величине N , чему, однако, препятствует тепловое движение атомов. Термодинамическая вероятность при этом будет уменьшаться, стремясь к единице, а энтропия системы

$$S = k \ln g(l)$$

будет убывать, стремясь к нулю.

Таким образом, *магнитное поле способствует уменьшению энтропии, а нагревание парамагнетика — возрастанию энтропии*. Этот важный вывод будет использован в лекции 14 при рассмотрении метода магнитного адиабатического охлаждения.

ЛЕКЦИЯ 8

Квантовые газы. Как отмечалось выше, если температура газа $T < T_0 = \hbar^2 n^{2/3} / (3k \cdot m)$ (T_0 — температура вырождения), то газ называется *вырожденным, или квантовым*.

В статистической физике все частицы делятся на два класса в зависимости от величины их собственного механического момента количества движения s (спина). Если к системе одинаковых частиц приложить магнитное поле (например, вдоль оси Oz), то могут возникнуть две ситуации.

В первой ситуации проекция спина на выделенную ось принимает полуцелые значения (в единицах $\hbar$):

$$s_z = \pm \frac{1}{2}\hbar, \pm \frac{3}{2}\hbar, \pm \frac{5}{2}\hbar \dots \quad (8.1)$$

Такие частицы (электроны, протоны, нейтроны и пр.) называются ферми-частицами, или фермионами. Фермионы принципиально неразличимы: «взаимное переселение» фермионов не приводит к появлению новых микросостояний. Для них действует *принцип запрета Паули: в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы*. Для фермионов (ферми-газа) справедливо распределение Ферми–Дирака по квантовым состояниям.

Во второй ситуации проекция спина кратна целому числу постоянной $\hbar$. Частицы с целым спином (фотоны, π - и K -мезоны и пр.) называются бозе-частицами, или бозонами, и для них применимо распределение Бозе–Эйнштейна. Бозоны, как и фермионы, принципиально неразличимы, однако для них не действует принцип Паули.

Распределение Ферми–Дирака. Разделим фазовое пространство на s ячеек, каждой из которых соответствует энергетический уровень ε_i . Будем считать для полноты, что кратность вырождения уровня равна g_i ($i = 1, 2, \dots, s$).

Вычислим вначале число Γ_i способов «расселения» N_i частиц в i -й ячейке, при условии, что $N_i \leq g_i$. Такая задача была решена выше (см. формулу (4.2)), и в наших обозначениях

$$\Gamma_i = g_i! / [N_i!(g_i - N_i)!]. \quad (8.2)$$

Тогда число способов «расселения» N частиц по всем ячейкам будет равно

$$\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \dots \Gamma_s \quad (8.3)$$

(в силу статистической независимости «расселений» по ячейкам).

С учетом того, что полное число частиц $N = \sum_{i=1}^s N_i$ и полная энергия $E = \sum_{i=1}^s \varepsilon_i N_i$ фиксированы, будем искать равновесное распределение, при котором

термодинамическая вероятность $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \cdots \Gamma_s$ максимальна. Для нахождения экстремума удобно воспользоваться функцией $\ln \Gamma$ и записать

$$d \ln \Gamma = \sum_{i=1}^s \ln \frac{N_i}{g_i - N_i} dN_i = 0. \quad (8.4)$$

Учитывая, что $dN = \sum_{i=1}^s dN_i = 0$ и $dE = \sum_{i=1}^s \varepsilon_i dN_i = 0$, и используя, как и при выводе распределения Гиббса, неопределенные множители Лагранжа, получаем

$$d \ln \Gamma - \beta dE - \alpha dN = \sum_{i=1}^s \left[\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} - \beta \varepsilon_i - \alpha \right] dN_i = 0.$$

Наличие двух ограничений на суммарное число частиц N и полную их энергию E приводит к тому, что в последней сумме только $s - 2$ приращения числа частиц являются независимыми. Недостающие еще две независимые переменные α и β (множители Лагранжа) подбираются таким образом, чтобы с учетом очевидных равенств $\alpha \sum_{i=1}^s dN_i = 0$ и $\beta \sum_{i=1}^s \varepsilon_i dN_i = 0$ можно было бы записать:

$$\sum_{i=1}^s \left[\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} - \beta \varepsilon_i - \alpha \right] \cdot dN_i = 0.$$

Если подобрать множители так, чтобы, например, первые два слагаемых обратились в ноль:

$$\ln \frac{N_1}{g_1 - N_1} - \beta \varepsilon_1 - \alpha = 0; \quad \ln \frac{N_2}{g_2 - N_2} - \beta \varepsilon_2 - \alpha = 0,$$

то

$$\sum_{i=3}^s \left[\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} - \beta \varepsilon_i - \alpha \right] \cdot dN_i = 0.$$

В последнем равенстве оставшиеся $s - 2$ приращения являются независимыми, поэтому любое слагаемое ряда в квадратных скобках можно приравнять к нулю:

$$\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} - \beta \varepsilon_i - \alpha = 0. \quad (8.5)$$

Отсюда получаем:

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1}. \quad (8.6)$$

Полученное выражение называется *распределением Ферми–Дирака*. Оно определяет среднее число частиц $N_i/g_i \leq 1$, приходящееся на одно квантовое состояние.

При малых числах заполнения $N_i/g_i \ll 1$ экспоненциальное слагаемое в знаменателе много больше единицы. Тогда

$$\frac{N_i}{g_i} \approx \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_i),$$

и получается приближение Больцмана, являющееся частным случаем распределения Гиббса. Следовательно, параметр $\beta = 1/(kT)$, а параметр α может быть получен из условия нормировки:

$$N = \sum_{i=1}^s N_i = \sum_{i=1}^s \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + 1}.$$

Для практического применения вводят химический потенциал $\mu^* = -\alpha kT$. Тогда

$$f(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu^*}{kT}\right) + 1}, \quad (8.7)$$

где $f(\varepsilon_i)$ — функция распределения Ферми–Дирака. Отметим, что химический потенциал зависит от температуры и равен энергии состояния, для которого $f = 1/2$ (более наглядное определение химического потенциала будет дано в лекции 13).

Распределение Ферми–Дирака для электронов проводимости (свободных электронов) в металлах при различных температурах изображено на рис. 8.1. При абсолютном нуле температуры химический потенциал $\mu^* = \varepsilon_F$, (ε_F — энергия Ферми). Распределение представляет собой ступеньку, ограниченную энергией Ферми, а все состояния «заняты» электронами, поскольку $f(\varepsilon_i) = 1$.

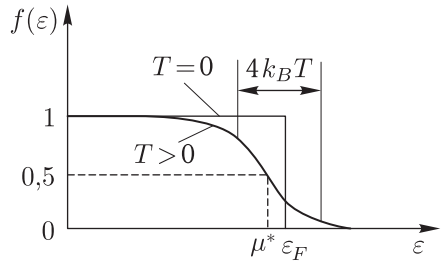


Рис. 8.1

С увеличением температуры ступенька размывается в окрестности энергии Ферми, а химический потенциал уменьшается: $\mu^*(T) < \varepsilon_F$. Ширина области размытия при низких температурах приблизительно равна $4kT$.

Согласно упоминавшейся гипотезе де Бройля частице с заданными значениями энергии ε и импульса p можно поставить в соответствие волну с частотой ω и волновым числом $\bar{k}$:

$$\varepsilon = \hbar\omega; \quad p = \hbar\bar{k}. \quad (8.8)$$

Металл можно рассматривать как совокупность колеблющихся в узлах кристаллической решетки $N_{\text{ион}}$ положительно заряженных ионов и $N = Z N_{\text{ион}}$ коллективизированных валентных электронов (Z — валентность), потерявших связь с атомами и перемещающихся по кристаллу. Электронная и ионная системы взаимодействуют между собой. Кроме того, электроны не могут покинуть объем кристалла. Для выхода на поверхность над электроном следует совершить работу, равную работе выхода $A_{\text{вых}}$. Для большинства металлов работа выхода порядка нескольких электронвольт.

Если принять потенциальную энергию электрона вне кристалла равной нулю, то внутри кристалла его потенциальная энергия отрицательна. Другими словами, электрон находится внутри кристалла в потенциальной яме.

Отвлечемся от взаимодействия электрона с ионами решетки и рассмотрим, как повлияет на его движение наличие потенциальной ямы. Предположим,

что кристалл имеет форму параллелепипеда с длинами сторон L_x , L_y и L_z , ориентированных вдоль соответствующих координатных осей.

Пространственные ограничения, накладываемые на перемещение электрона, приводят к тому, что волновой вектор $\vec{k}$ и соответствующая ему энергия

$$\varepsilon = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \quad (8.9)$$

могут принимать лишь определенные дискретные значения.

Проекции волнового вектора на оси координат, как того требует квантовая механика, будут иметь дискретные значения, равные

$$\bar{k}_x = \frac{2\pi l_x}{L_x}; \quad \bar{k}_y = \frac{2\pi l_y}{L_y}; \quad \bar{k}_z = \frac{2\pi l_z}{L_z}, \quad (8.10)$$

где $l_x, l_y, l_z = \pm 1, \pm 2, \dots$,
а энергия

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (\bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 + \bar{k}_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \bar{k}^2, \quad (8.11)$$

или

$$\varepsilon(p) = \varepsilon_p = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}. \quad (8.12)$$

На рис. 8.2 показана зависимость (8.11), на которой отмечены дискретные значения энергии (энергетические уровни), соответствующие дискретным значениям волнового числа.

Энергию Ферми нетрудно вычислить, приравняв число занятых квантовых ячеек (в импульсном пространстве) числу электронов проводимости.

Объем квантового состояния (ячейки) в импульсном пространстве равен

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \left(\frac{2\pi \hbar}{L_x L_y L_z} \right)^3 = \frac{(2\pi \hbar)^3}{V}. \quad (8.13)$$

На рис. 8.3 в импульсном пространстве изображена одна ячейка, Сфера с радиусом $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ (сфера Ферми) ограничивает объем, внутри которого в каждой ячейке находится по одному электрону. Радиус этой сферы (импульс Ферми p_F) можно найти из очевидного равенства:

$$N = Z N_{\text{ион}} = 2 \frac{(4/3)\pi p_F^3}{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}. \quad (8.14)$$

Множитель 2 в правой части (8.14) «разрешает» двум электронам с противоположными направлениями спинов находиться в одной ячейке. Тогда энергия Ферми получается равной

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (8.15)$$

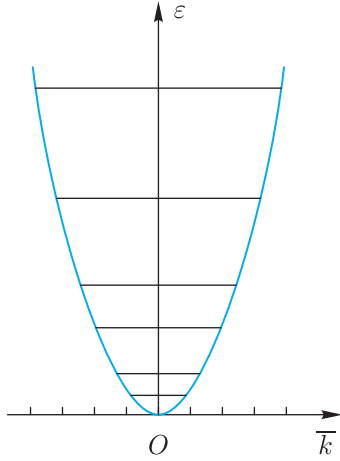


Рис. 8.2

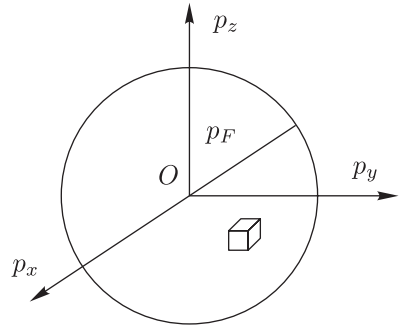


Рис. 8.3

Таким образом, энергия Ферми зависит от концентрации электронов проводимости.

Скорость электронов на поверхности Ферми (скорость Ферми) будет равна

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (8.16)$$

Электроны со скоростью, близкой к v_F , называют *фермиевыми электронами*.

В металлах концентрация электронов проводимости $N/V \sim 10^{22}-10^{23} \text{ см}^{-3}$, энергия Ферми $\varepsilon_F \sim 1-10 \text{ эВ}$ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), скорость Ферми $v_F \sim 10^8 \text{ см/с}$.

Еще одной важной характеристикой является температура вырождения (температура Ферми)

$$T_F = \frac{E_F}{k}, \quad (8.17)$$

где k — постоянная Больцмана. Характерные значения температуры Ферми для металлов $T_F \sim 10^4-10^5 \text{ К}$. Для сравнения отметим, что при комнатной температуре $kT \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 0,26 \text{ эВ}$.

Таким образом, в тепловом движении вырожденного газа участвуют *фермиевские* электроны (электроны с энергией близкой к энергии ε_F). В классической же теории предполагается, что все электроны проводимости участвуют в тепловом движении и их энергия $\varepsilon \sim kT$! Такое кардинальное отличие поведения электронов от идеального газа обусловлено квантовым взаимодействием электронов как с ионами кристаллической решетки, так и между собой.

Обратим внимание, что существует большое число ячеек $dg(\varepsilon)$, в которых электрон имеет энергию в интервале $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$. Чтобы вычислить степень вырождения $dg(\varepsilon)$, рассмотрим в импульсном пространстве две близкие концентрические сферы с радиусами p и $p + dp$. Тогда искомая степень вырождения получится равной

$$dg(\varepsilon) = \frac{2 \cdot 4\pi p^2 dp}{(2\pi \hbar/L)^3} = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} V \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (8.18)$$

Степень вырождения, приходящаяся на единичный интервал энергии, называется плотностью состояний и определяется как

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dg}{d\varepsilon} = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} V \sqrt{\varepsilon}. \quad (8.19)$$

Плотность состояний монотонно увеличивается с возрастанием энергии. Число электронов, находящихся на вырожденном энергетическом уровне, будет равно

$$dN(\varepsilon) = f(\varepsilon) \cdot \rho(\varepsilon) \cdot d\varepsilon. \quad (8.20)$$

Из условия нормировки числа частиц

$$N = \int_0^{E_F} 1 \cdot \rho(E) \cdot dE = \int_0^{\infty} f(E) \cdot \rho(E) \cdot dE \quad (8.21)$$

химический потенциал получается приблизительно равным

$$\mu^*(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] < \varepsilon_F. \quad (8.22)$$

Здесь $kT \ll \varepsilon_F$. При стремлении температуры к абсолютному нулю химический потенциал $\mu^* \rightarrow \varepsilon_F$.

Наконец, средняя энергия электрона получается равной

$$\langle \varepsilon \rangle = \left(\int_0^\infty \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot \rho(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \right) / \left(\int_0^\infty f(\varepsilon) \cdot \rho(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \right) = \frac{3}{5} \mu^* \left(1 + 2 \frac{k_B^2 T^2}{\mu^{*2}} \right). \quad (8.23)$$

Поскольку при нормальных условиях $kT \ll \mu^* \approx \varepsilon_F$, то эта энергия незначительно увеличивается при нагревании металла. Энергия теплового движения kT становится равной энергии Ферми только при температуре Ферми (температуре вырождения). Поэтому *электронный газ в металле является сильно вырожденным квантовым газом!*

Распределение Бозе–Эйнштейна. Отменим принцип запрета Паули и «разрешим» в каждом квантовом состоянии находиться произвольному числу частиц. Тогда $\Gamma_i = (g_i + N_i - 1)! / [N_i!(g_i - 1)!]$, а число способов «расселения» N частиц по всем ячейкам по-прежнему будет равно $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \dots \Gamma_s$. Далее, повторяя все те же операции, что и для фермионов, из условия экстремума термодинамической вероятности Γ получаем уравнение

$$\ln \frac{N_i}{g_i + N_i - 1} - \beta \varepsilon_i - \alpha = 0.$$

Пренебрегая единицей в знаменателе дроби и выполняя потенцирование, получаем

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) - 1}. \quad (8.24)$$

Полученное выражение называется *распределением Бозе–Эйнштейна* (в честь одного из создателей квантовой статистики индийского физика Ш. Бозе и А. Эйнштейна). Оно определяет среднее число частиц N_i/g_i , приходящееся на одно квантовое состояние бозе-газа. Частица бозон, бозе-газ также названы в честь Бозе.

При малых числах заполнения $N_i/g_i \ll 1$ экспоненциальное слагаемое в знаменателе много больше единицы. Тогда

$$\frac{N_i}{g_i} \approx \frac{1}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

и вновь получается приближение Больцмана.

Переходя к температуре и химическому потенциалу $\mu^* = -\alpha kT$, запишем функцию распределения Бозе–Эйнштейна в виде

$$f(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu^*}{kT}\right) - 1}. \quad (8.25)$$

Поскольку $N_i/g_i > 0$, то химический потенциал $\mu^* < \varepsilon_i$.

Энергия бозона и химический потенциал определены с точностью до произвольной аддитивной постоянной величины. Если положить энергию низшего (первого) уровня равной нулю, то при такой нормировке $\mu^* \leq 0$. При охлаждении бозе-газа (см. далее) химический потенциал $\mu^* \rightarrow 0$, в то время как у ферми-газа он стремится к энергии Ферми.

Формула Планка. Применим полученное распределение к фотонному газу. Пусть N фотонов находятся в закрытой полости объемом V , а температура стенок полости равна T . Нагретые стенки полости излучают и поглощают фотоны, поэтому $\sum_{i=1}^s dN_i \neq 0$. Но тогда из уравнения $\sum_{i=1}^s dN_i = 0$ следует, что $\alpha = 0$ и, естественно, $\mu = 0$. Энергия фотона, движущегося со скоростью света c , равна $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$ (ω_i — частота). В частотном интервале $\omega \div \omega + d\omega$ фотон может находиться в dg состояниях, число которых рассчитывается следующим образом.

Электромагнитное поле, подобно квантовому осциллятору, имеет дискретный набор значений энергии (электромагнитное поле квантуется).

Если равновесное тепловое излучение (фотонный газ) находится в объеме в виде куба $L \times L \times L$, то электромагнитное поле можно представить в виде набора стоячих волн, или *мод*. Волновые числа мод должны удовлетворять граничным условиям:

$$\bar{k}_x L = l_x \pi; \quad \bar{k}_y L = l_y \pi; \quad \bar{k}_z L = l_z \pi, \quad (8.26)$$

где $l_x, l_y, l_z = 1, 2, 3, \dots$. Число волн, у которых волновые числа заключены в «объем» $d\bar{k}_x d\bar{k}_y d\bar{k}_z$, равно $dl_x dl_y dl_z = \frac{L^3}{\pi^3} d\bar{k}_x d\bar{k}_y d\bar{k}_z$.

Если принять, что у каждой волны возможны две взаимно-перпендикулярные поляризации, то число волн (число состояний), у которых волновые числа $\bar{k} = \omega/c$ заключены в интервале $\bar{k} \div \bar{k} + d\bar{k}$, очевидно, равно

$$dg = 2 \frac{L^3 4\pi \bar{k}^2 d\bar{k}}{8\pi^3} = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega. \quad (8.27)$$

Здесь «объем» в пространстве волновых чисел выбран в виде 1/8 сферического слоя радиуса $\bar{k}$ и толщиной $d\bar{k}$, поскольку $\bar{k}_x, \bar{k}_y, \bar{k}_z > 0$.

Тогда число фотонов в данном частотном интервале будет равно

$$dN = \frac{dg}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega. \quad (8.28)$$

Следовательно, в этом интервале частот будет заключена энергия электромагнитного поля $dW = \hbar\omega dN$. Тогда спектральная плотность энергии (энергия в единичном интервале частот и в единице объема полости) будет равна

$$w(\omega, T) = \frac{dW}{V d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (8.29)$$

Полученное выражение называется *формулой Планка*. Она была получена эмпирически в 1900 г. М. Планком для объяснения законов излучения

черного тела. Ее хорошее совпадение с экспериментом впоследствии послужило мощным толчком к созданию квантовой механики.

Давление фотонного газа. Фотоны обладают импульсом $p_\Phi = \hbar\omega/c$, поэтому электромагнитное поле оказывает давление на стенки полости.

Направим координатную ось Ox перпендикулярно стенке сосуда в направлении «газ–стенка». При упругом столкновении со стенкой компонента импульса фотона изменится на величину $2p_{\Phi x}$. В единице объема только

$$dn = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega \text{ фотонов обладают импульсом } p_\Phi = \hbar\omega/c.$$

За время Δt стенки достигнут $dn \cdot \Delta s \cdot v_x^+ \cdot \Delta t$ фотонов, и площадке Δs будет передан импульс, равный импульсу действующей на нее силы dF , т. е. $dF \cdot \Delta t = 2p_{\Phi x}^+ dn \cdot \Delta s \cdot v_x^+ \cdot \Delta t$ (здесь v_x^+ и $p_{\Phi x}^+$ — положительные проекции скорости и импульса фотона на координатную ось).

Интегрируя это выражение и переходя к давлению, получаем

$$p = \frac{\int dF}{s} = \int_0^\infty 2p_{\Phi x}^+ \cdot v_x^+ dn = \int_{-\infty}^\infty p_{\Phi x} \cdot v_x \cdot dn = n \langle p_{\Phi x} \cdot v_x \rangle. \quad (8.30)$$

Вследствие хаотического движения фотонов

$$\langle p_{\Phi x} \cdot v_x \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{p}_\Phi \cdot \mathbf{c} \rangle = \frac{1}{3} \langle \hbar\omega \rangle = \frac{1}{3} \langle \varepsilon \rangle.$$

Поэтому *давление фотонов на стенку равно одной трети объемной плотности энергии $w(T) = n \langle \hbar\omega \rangle = n \langle \varepsilon \rangle$ излучения в полости:*

$$p = \frac{1}{3} n \langle \hbar\omega \rangle = \frac{1}{3} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{3} w(T). \quad (8.31)$$

Величина $w(T)$ вычисляется интегрированием объемной спектральной плотности по частотам:

$$w(T) = \int_0^\infty w(\omega, T) d\omega = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega \quad (8.32)$$

и зависит лишь от температуры полости.

Бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК). Если атомы с целым спином (бозоны) охладить до температур, близких к абсолютному нулю, то их большая часть оказывается в квантовых состояниях с минимально возможными значениями энергии ε_i , или конденсируется. Результатом такой конденсации станет возникновение новой формы вещества, называемой *бозе-эйнштейновский конденсат* (для краткости далее конденсат). У конденсата начинают проявляться квантовые эффекты на макроскопическом уровне.

Впервые конденсат был получен Э. Корнеллом и К. Виманом в США (1995 г.) при лазерном охлаждении газа, состоящего из 2000 атомов рубидия, до температуры $T \approx 20 \cdot 10^{-8}$ К. В выполненном ими эксперименте облако паров рубидия удерживалось в магнитной ловушке и освещалось с разных сторон шестью лазерными пучками. Давление световых пучков тормозило атомы, находящиеся в непрерывном движении в облаке.

Спустя четыре месяца немецким физиком В. Кеттерле, работавшим в США, был получен конденсат атомов натрия в значительно большем количестве. За эти работы трем ученым была присуждена Нобелевская премия по физике 2001 г. Позднее, в 2010 г., другим ученым удалось сконденсировать даже фотоны.

Метод лазерного охлаждения подробнее изложен в разделе «Оптика». Сейчас же ограничимся замечанием, что столь низкая температура определялась по спектральному составу излучения атомов.

Необходимо отметить, что идея лазерного охлаждения (70-е годы прошлого столетия) и первые эксперименты по охлаждению атомов до температуры $T = 1,5 \text{ К}$ (начало 80-х годов) принадлежат российским ученым В. Летохову, Б. Миногину и Б. Павлику.

Из распределения Бозе–Эйнштейна следует, что при $T \rightarrow 0$ число частиц на всех уровнях $N_i \rightarrow 0$, если $\varepsilon_i - \mu > 0$. Однако на самом низком уровне с энергией $\varepsilon_1 = 0$ все же возможно нахождение бозонов, если химический потенциал при охлаждении $\mu \rightarrow 0$. Тогда $\varepsilon_1 - \mu \rightarrow 0$, $g_1 = 1$ и частицы начнут скапливаться на невырожденном первом уровне в соответствии с предельным переходом

$$N_1 \rightarrow N = \frac{1}{\exp\left(\frac{0}{0}\right) - 1}. \quad (8.33)$$

Нетрудно определить критическую температуру (температуру вырождения), при которой начнется конденсация. Будем исходить из того, что при этой температуре химический потенциал будет равен нулю. Тогда для N атомов условие нормировки запишется в виде

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{g_i}{\exp(\varepsilon_i/kT) - 1}. \quad (8.34)$$

Если пренебречь взаимодействием частиц, то энергия частицы связана только с ее импульсом соотношением $\varepsilon_i = p_i^2/(2m)$. Заменим суммирование интегрированием в импульсном пространстве. Поскольку размер ячейки $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = (2\pi\hbar)^3/V$, то в шаровом слое радиусом p и толщиной $dp \gg \Delta p$ будет находиться $dg = 4\pi p^2 dp / (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z) = 4\pi (2\pi\hbar)^{-3} V p^2 dp$ состояний. Поэтому

$$N = 4\pi (2\pi\hbar)^{-3} V \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp[p^2/(2mkT)] - 1} = \frac{4\pi V \sqrt{2} (mkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}. \quad (8.35)$$

В математике используется дзета-функция ζ , для которой известно приближенное значение:

$$\zeta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = 2,61 \dots$$

Поэтому искомая температура перехода в конденсированное состояние равна

$$T = \left(\frac{n}{\zeta}\right)^{2/3} \frac{2\pi\hbar^2}{mk}. \quad (8.36)$$

Эта температура по порядку величины совпадает с $T_0 = \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{3k \cdot m}$ (формула (5.3)).

На рис. 8.4 схематически изображены распределения по энергетическим уровням фермионов и бозонов при низких температурах и отмечен БЭК.

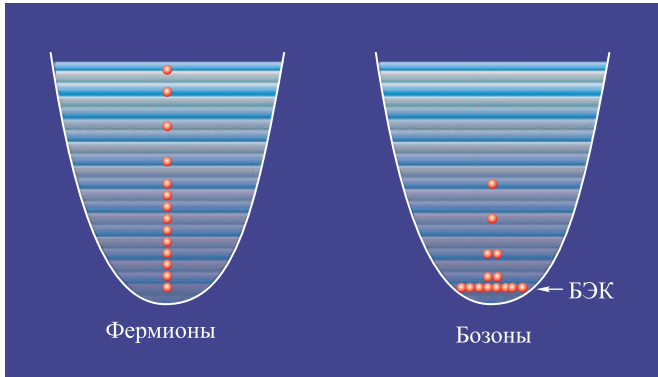


Рис. 8.4

В конденсированном состоянии атомы, переходя на самый низкий энергетический уровень, находятся в одинаковом спиновом состоянии, так как $g_1 = 1$. В результате они теряют свою самостоятельность и начинают вести себя словно один гигантский атом. Этот атом, как любая элементарная частица, обладает свойствами волны.

Действительно, при охлаждении бозонов (частиц) растет длина волны де Бройля. И как только ее значение превысит расстояние между частицами (атомами), волны де Бройля разных частиц дадут устойчивую интерференционную картину, в которой максимумы волн, отвечающие положению частиц, будут перекрываться.

В результате интерференции появляется небольшая область, в которой волны отдельных частиц, складываясь в фазе, приведут образованию суммарной волны с достаточно большой амплитуды. В этой области и будет находиться гигантский атом.

Чтобы атом увидеть в микроскоп, размер этой области (длина волны де Бройля гигантского атома) должен быть порядка 1 мкм. Для этого скорость атома должна быть порядка 1 см/с, что достигается при температурах менее одного микрокельвина.

Таким образом, облако бозонов формирует одну волну и может рассматриваться как «капля света». Капля обладает меньшей скоростью, нежели фотон, зато намного большей энергией.

Когерентность атомов (капли света), выпавших в БЭК, была продемонстрирована Кеттерле с коллегами в блестящем эксперименте в 1997 г. Для этого магнитную ловушку разделили на две части перегородкой из света (рис. 8.5 а). Из облачков атомов натрия приготовили два конденсата, а затем ловушку и перегородку отключили: облачка стали расширяться и перекрываться. В месте их перекрытия возникала четкая интерференционная картина,

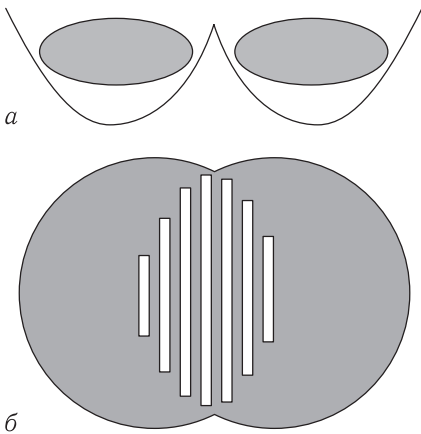


Рис. 8.5

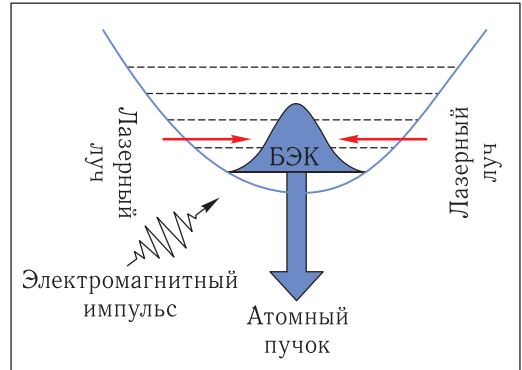


Рис. 8.6

подобная интерференции когерентных световых волн. Ее наблюдали по тени, отбрасываемой облачком атомов на экран (рис. 8.5 б).

С использованием конденсата Кеттерле впервые создал атомный лазер, испускающий синхронизированные атомы натрия (атомные пучки). На рис. 8.6 показан принцип работы атомного лазера.

В лазере конденсат удерживается внешними лазерными пучками (являющимися накачкой) и магнитной ловушкой. Внешний электромагнитный импульс, следующий с периодом 5 мс, поворачивает спины атомов. В результате атомы не могут удерживаться в магнитной ловушке и под действием силы тяжести падают вниз. Падающий сгусток освободившихся атомов — излучение атомного лазера — визуализируют в теневой проекции на экране. На рис. 8.7 схематически изображены магнитная ловушка, создающая магнитное поле, и падающие вниз сгустки атомов, а рядом — реальная теневая проекция этих сгустков.

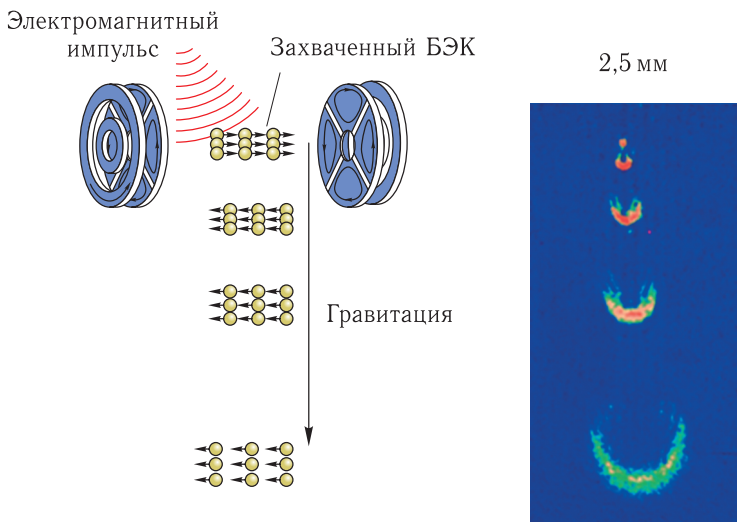


Рис. 8.7

Мощность атомных лазеров невелика: они излучают 10^6 атомов в секунду, что несравненно меньше мощности оптических лазеров. Так, например, обычный лазер-указка излучает за одну секунду примерно 10^{15} фотонов.

В настоящее время атомные лазеры рассматриваются как многообещающий инструмент для создания уникальных микросхем, в которых можно выстраивать атомы поштучно.

Измеряя смещение интерференционной картины в гравитационном поле, можно определить изменение гравитационного поля. На основе этой идеи уже созданы датчики гравитационного поля, способные обнаружить относительное изменение ускорения свободного падения $\Delta g/g \leq 10^{-8}$. Они могут пригодиться как для фундаментальных исследований (проверка физических теорий, измерение фундаментальных констант), так и для важных прикладных разработок в навигации (создание прецизионных гироскопов), геологии (зондирование полезных ископаемых) и для других наук.

Конденсат обладает уникальными оптическими свойствами. Так, в 1999 г. в эксперименте наблюдалось фантастическое замедление скорости света в конденсате натрия до величины 60 км/ч, а в 2000 г. группе ученых в США удалось замедлить свет в конденсате рубидия до ничтожной скорости 0,2 мм/с!

С помощью перемещающегося конденсата можно зондировать магнитное поле в сложных электромагнитных микроструктурах, в частности при разработке миниатюрных сверхпроводниковых устройств для обработки квантовой информации.

В 2003 г. группе австрийских ученых удалось наблюдать интерференцию фуллеренов (см. лекцию 17) и биомолекул, содержащих около ста атомов. К настоящему времени неизвестно, каков максимальный размер частиц, волновые свойства которых можно наблюдать.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ. НУЛЕВОЕ И ПЕРВОЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

ЛЕКЦИЯ 9

Термодинамика базируется на экспериментально установленных законах, получивших название начал термодинамики.

Нулевое начало термодинамики. Как отмечалось ранее, любая изолированная термодинамическая система вне зависимости от начального состояния с течением времени придет в равновесное состояние. *При термодинамическом равновесии все части системы будут иметь одинаковую температуру.* Это утверждение получило название *нулевого начала термодинамики*. Хотя логически оно предшествует другим началам термодинамики, последние были сформулированы задолго до появления в научном обиходе нулевого начала. Этим и объясняется его номер в иерархии других начал.

Опытным путем было установлено существование *термодинамической транзитивности*. Транзитивность означает следующее: если две термодинамические системы А и В, разделенные жесткой и непроницаемой для вещества, но теплопроводящей перегородкой, находятся в термодинамическом равновесии между собой, то любая третья система С, находящаяся в равновесии с одной из двух систем, будет находиться также в равновесии и с другой системой.

В дальнейшем будем употреблять термин «*тело*» для обозначения термодинамической системы фиксированного объема. Именно благодаря транзитивности с помощью термометрического тела термометра можно сравнивать степени нагретости различных тел, ввести эмпирическую температуру и построить термометрическую шкалу температур.

Первое начало термодинамики основывается на законе сохранения энергии для термодинамических систем.

Как известно, механическая энергия изолированной системы сохраняется только в том случае, если отсутствуют диссипативные силы. При наличии таких сил часть механической энергии может переходить в теплоту.

В мире атомов и молекул диссипативные силы не существуют, а есть только силы межмолекулярного взаимодействия, являющиеся консервативными. Это позволяет расширить представление об энергии системы, если к макроскопической энергии тела добавить энергию U беспорядочного молекулярного движения (*внутреннюю энергию*).

При приведении тела в контакт с более горячим телом на микроскопическом уровне совершается положительная работа, которая осуществляется частицами более горячего тела над частицами более холодного. Исторически эту работу трактовали как *количество теплоты* Q , переданной от горячего к холодному телу.

Долгое время была распространена теория теплорода — бесцветной неуловимой жидкости, которая, втекая в тело, вызывает его нагревание. Однако еще с незапамятных времен было известно, что тепло выделяется при трении.

Опыты по получению теплоты трением в 1795 г. проводил английский химик Г. Дэви. Он плавил лед трением двух кусков льда друг о друга. Дэви пришел к выводу, что следует оставить гипотезу о теплороде и рассматривать теплоту как колебательное движение частиц материи.

Б. Томпсон (лорд Румфорд) в 1798 г. обратил внимание, что при сверлении стволов артиллерийских орудий выделяется тепло. В высверленный канал помещалось тупое сверло, плотно прижатое к стенкам канала и приводившееся во вращение. Термометр, вставленный в цилиндр, показал, что в течение 30 мин температура ствола поднялась на 70 °F. Румфорд повторил опыт, погрузив цилиндр и сверло в сосуд с водой. В процессе сверления вода нагревалась и спустя 2,5 ч закипала. Проведя многочисленные опыты, он пришел к выводу, что теплота — особый вид движения.

В 1837 г. немецкий фармаколог Ф. Мор послал редактору журнала «Annalen der Physik und Chemie» И. Поггендорфу статью «О природе теплоты», в которой указывал, что теплота является формой движения. Однако редактор статью не принял, сославшись на то, что она не содержит новых экспериментальных исследований.

Сама же система (например, газ в цилиндре, закрытый подвижным поршнем) может совершать *работу* A , которая хорошо описывается изменением макроскопических параметров системы. Эта работа может осуществляться как за счет изменения внутренней энергии, так и в результате теплообмена с внешними телами.

Первое начало термодинамики выражает баланс энергии и записывается в виде

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (9.1)$$

где элементарное (бесконечно малое) количество теплоты δQ равно сумме приращений внутренней энергии dU и совершенной работы δA . Принято считать, что $\delta Q > 0$, если теплота поступает в систему, и $\delta Q < 0$, если система теряет теплоту.

Положительная работа ($\delta A > 0$) изолированной системы ($\delta Q = 0$) может осуществляться лишь за счет уменьшения внутренней энергии ($dU < 0$). Поэтому первое начало термодинамики часто формулируют как *невозможность существования вечного двигателя первого рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника*.

Обращает на себя внимание тот факт, что бесконечно малые величины в уравнении (9.1) обозначены по-разному. Дело в том, что при переходе системы из одного равновесного состояния в другое изменение внутренней энергии может быть представлено в виде

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1, \quad (9.2)$$

где U_2 и U_1 — значения внутренней энергии в этих состояниях. Поскольку энергия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути (способа) перехода из начального в конечное состояние. Поэтому бесконечно малая величина dU является полным дифференциалом внутренней энергии и обозначается соответствующим образом. Равенство подобного типа нельзя написать для двух других величин:

$$\int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1, \quad \int_1^2 \delta A \neq A_2 - A_1. \quad (9.3)$$

Это связано с тем, что количество теплоты и совершенная работа не являются функциями состояния (не могут однозначно характеризовать систему). Их величины в общем случае зависят не только от начального и конечного состояния системы, но и от того пути (способа), по которому происходит этот переход.

Первое начало термодинамики было сформулировано в середине XIX века трудами немецкого ученого Р. Майера, английского физика Дж. Джоуля и немецкого физика Г. Гельмгольца.

Судовой врач Майер во время плавания на остров Ява (1840 г.) обратил внимание, что при лечении матросов кровопусканием венозная кровь в южных широтах была светлее, чем в северных, и по цвету приближалась к артериальной. Он предположил, что разница в цвете венозной крови, свидетельствующая о различном количестве кислорода в крови, напрямую связана с разницей температур человеческого тела и окружающего воздуха. Потребление кислорода является своеобразным процессом сжигания, происходящим в организме. Поскольку в тропиках организму для поддержания температуры нужно «сжигать» меньше вещества, чем в Европе, то должна существовать некая связь между потреблением вещества и выделением тепла.

По возвращении домой в 1841 г. он послал статью «О количественном и качественном определении сил» редактору журнала «Annalen der Physik und Chemie» И. Поггендорфу, который автору не ответил и статью не опубликовал.

Не дождавшись ответа, Майер публикует в малочитаемом химико-фармацевтическом журнале вторую статью «Замечания о силах в неживой природе». Статья содержит не только анализ экспериментальных данных Румфорда и Дэви, но и формулировку закона сохранения энергии.

В ней он указал на эквивалентность затрачиваемой работы и производимого тепла и тем обосновал первый закон термодинамики. Майер же впервые рассчитал, исходя из теоретических оснований, механический эквивалент теплоты. В этой статье выдвинута идея эксперимента по определению механического эквивалента теплоты. Работа эта долго оставалась незамеченной, и лишь в 1862 г. ученые обратили внимание на исследования Майера.

Эксперимент по определению механического эквивалента теплоты в 1847 г. выполнил Джоуль, который написал: «Количество теплоты, которое в состоянии нагреть 1 фунт воды на 1 °F, может быть превращено в механическую силу, которая в состоянии поднять 773,6 фунта на вертикальную высоту в 1 фут». К этому эксперименту его подтолкнули его предшествовавшие

работы по изучению тепла при протекании электрического тока (1843 г.). Общим выводом его экспериментов явилось представление о сохранении энергии, в том числе при химических превращениях в живых организмах.

В работах Гельмгольца мир — это совокупность материальных точек, взаимодействующих друг с другом с центральными силами. Силы эти консервативны, и Гельмгольц во главу своего исследования ставит принцип сохранения живой силы. Он вводит понятия кинетической и потенциальной энергий, называя их соответственно «живой силой» и «суммой напряженных сил».

Уравнение состояния, внутренняя энергия и работа. В состоянии термодинамического равновесия система может характеризоваться, например, давлением p , объемом V , числом частиц N и температурой T , которые не являются независимыми величинами, а связаны *термическим уравнением состояния*

$$f(p, V, N, T) = 0. \quad (9.4)$$

Из него следует, что одна переменная является функцией трех других независимых переменных. Любая из этих переменных также является функцией состояния.

В частности, уравнением состояния идеального газа (см. лекцию 7) является уравнение Клапейрона–Менделеева

$$pV = NkT = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT. \quad (7.13)$$

Внутренняя энергия идеального газа легко рассчитывается с использованием теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Как отмечалось в лекции 6, в состоянии термодинамического равновесия *кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна $kT/2$* .

В молекуле, состоящей из нескольких атомов, могут возникать колебательные движения, с которыми связано появление не только кинетической, но и потенциальной энергии. Если потенциальная энергия «квадратична» по координатам частиц (расстоянию между атомами молекулы), то средние значения обеих энергий, приходящихся на одну степень свободы, одинаковы и равны $kT/2$.

Внутренняя энергия N молекул идеального газа равна сумме энергий теплового движения (поступательного, вращательного и колебательного) всех молекул, энергия каждой из которых $\varepsilon = i kT/2$, где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{кол}}$ — число степеней свободы молекулы. Поэтому внутренняя энергия зависит лишь от температуры:

$$U = N \frac{i kT}{2} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{i kT}{2} = \frac{M}{\mu} i \frac{RT}{2}. \quad (9.5)$$

Для реального газа, наряду с тепловым движением, при расчете внутренней энергии необходимо принимать в расчет и потенциальную энергию взаимодействия молекул, зависящую от расстояния между ними. Поэтому внутренняя энергия будет зависеть не только от температуры и числа частиц, но и от объема: $U = U(T, N, V)$.

В термодинамике бесконечно малая работа в общем виде может быть представлена так:

$$\delta A = f_1 d\zeta_1 + f_2 d\zeta_2 + \dots, \quad (9.6)$$

где f_i — обобщенные силы, $d\zeta_i$ — приращения обобщенных координат.

Совершаемая газом работа при изменении его объема равна $\delta A = p dV$. Действительно, если газ в цилиндре имеет давление p , то при перемещении поршня площадью S на бесконечно малую величину dx совершаемая газом работа $\delta A = pS dx = p dV$, при этом при увеличении объема работа газа положительна, а при уменьшении — отрицательна.

При зарядке конденсатора работа $\delta A = V dq$ (V — разность потенциалов между обкладками, dq — приращение электрического заряда). Работа, затрачиваемая на растяжение единицы объема тела, $\delta A = \sigma d\varepsilon$ (σ — нормальное напряжение, $d\varepsilon$ — приращение относительной деформации).

В рассмотренных примерах обобщенными силами являются давление газа, напряжение на конденсаторе и механическое напряжение, а обобщенными координатами — объем газа, заряд конденсатора и относительная деформация тела.

Термодинамическая аддитивность. Термодинамические параметры делятся на два класса: аддитивные и неаддитивные. Если термодинамическая величина ζ большой системы, получающейся при объединении двух других систем с термодинамическими величинами α_1 и α_2 соответственно, равна $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, то она является аддитивной. Аддитивными величинами будут число частиц N , объем V , энергия слабо взаимодействующих частиц E , теплоемкость C (см. далее) и др. Это позволяет пользоваться удельными величинами, приходящимися на одну частицу:

$$v = \frac{V}{N}, \quad \varepsilon = \frac{E}{N}, \quad c = \frac{C}{N} \dots \quad (9.7)$$

Неаддитивными величинами являются температура T и давление p .

Теплоемкость процесса. В результате теплообмена с окружающей средой система в некотором процессе может изменять свою температуру. Одной из важнейших характеристик системы является ее теплоемкость, определяющая ее реакцию на тепловое воздействие и измеряемая количеством теплоты, затрачиваемым для повышения температуры системы на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (9.8)$$

Английский физик Д. Блэк (1770 г.) ввел единицу калорию (кал), равную количеству теплоты, необходимой для нагревания 1 грамма воды на один градус Цельсия. Поэтому удельная теплоемкость воды (теплоемкость одного грамма) $c_{\text{вод}} = 1 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{град}) = 4,19 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$.

Как следует из первого начала термодинамики, теплоемкость зависит от вида процесса и может принимать любые значения, в том числе и отрицательные.

Если записать приращение внутренней энергии в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (9.9)$$

а работа при этом равна $\delta A = p dV$, то теплоемкость

$$C(V, T) = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} + p \frac{dV}{dT} = Nc(V, T). \quad (9.10)$$

Здесь нижние индексы означают, что частные производные вычисляются при постоянном объеме и при постоянной температуре.

Последнее равенство называется *калорическим уравнением состояния* системы.

Теплоемкость при постоянном объеме (изохорный процесс)

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (9.11)$$

Поскольку теплоемкость C_V равна отношению двух полных дифференциалов dU и dT , то она является функцией состояния.

Теплоемкость при постоянном давлении (изобарный процесс)

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9.12)$$

больше теплоемкости C_V , поскольку только часть теплоты идет на нагревание системы (другая часть расходуется на совершение работы при постоянном давлении).

Если ввести *тепловую функцию*, или *энтальпию*,

$$H = U + pV, \quad (9.13)$$

то можно записать

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT} = \frac{d(U + pV)_p}{dT} = \frac{d(H)_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (9.14)$$

Следовательно, теплоемкость C_p также является функцией состояния.

Теплоемкость идеального газа. Формула Майера. Из формул (9.5) и (9.11) следует, что теплоемкость идеального газа

$$C_V = \frac{M}{\mu} i \frac{R}{2}. \quad (9.15)$$

В дальнейшем (за исключением особо оговоренных случаев) будем пользоваться молярной теплоемкостью (теплоемкостью одного моля, $M/\mu = 1$), поэтому далее

$$C_V = i \frac{R}{2}. \quad (9.16)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, а из уравнения Клапейрона–Менделеева следует, что $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R dT$, то

$$C_p = C_V + R = i \frac{R}{2} + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (9.17)$$

Связь (9.17) между теплоемкостями называется *формулой Майера*.

Для одноатомного газа $i = i_{\text{пост}} = 3$. Если молекула двухатомная, при этом атомы жестко связаны между собой (подобно гантели), то к трем поступательным степеням свободы центра масс молекулы следует добавить

две вращательные степени свободы относительно осей, перпендикулярных оси гантели. Поэтому $i = 5$. Если же связь между атомами не жесткая и они могут совершать колебания вдоль «оси гантели», то следует учесть еще две степени свободы, поскольку добавляются кинетическая и потенциальная энергии колебания. В результате $i = 7$.

Формулы для теплоемкостей идеального газа дают хорошее совпадение с экспериментом у одноатомных газов, находящихся при невысоких давлениях. У двухатомных газов, согласно теории, $i = 5$ либо $i = 7$. Так, например, при комнатных температурах теплоемкости водорода H_2 , кислорода O_2 , хлороводорода HCl и других веществ приблизительно равны: $C_V = 5(R/2)$. Это свидетельствует о том, что колебательная степень свободы не возбуждена (остается замороженной). Однако у хлора Cl_2 , например, $C_V = 3,02R$. Это свидетельствует о том, что при расчете теплоемкостей необходимо учитывать внутренние квантовые движения в молекуле, к которым не применима теорема о равнораспределении.

По этой причине теплоемкость зависит от температуры. На рис. 9.1 показана зависимость теплоемкости водорода от температуры. По оси абсцисс использована логарифмическая шкала температур, а теплоемкость приведена для температур $T > 20 \text{ K}$, при которых водород находится в газообразном состоянии.

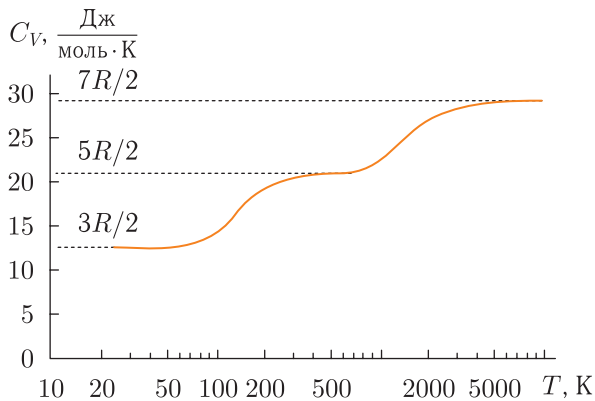


Рис. 9.1

При низкой температуре молекула водорода практически не вращается и ведет себя как точечная частица; при комнатной температуре начинает вращаться; при высокой температуре в ней возникают колебания атомов. Из-за того, что число молекул в одном моле водорода, переходящих от одного режима движения к другому, с ростом температуры увеличивается постепенно, молярная теплоемкость изменяется плавно, а не скачкообразно.

При комнатной температуре (когда колебания атомов «заморожены») у жесткой трехатомной молекулы, атомы которой не находятся на одной прямой, $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} = 6$, поэтому по теории $C_V = 6(R/2)$. Однако у водяного пара H_2O теплоемкость $C_V = 3,3R$, а у углекислого газа CO_2 теплоемкость $C_V = 3,4R$. Расхождение экспериментальных и теоретических значений могут

свидетельствовать о необходимости учета внутриатомных движений, описываемых квантовой физикой.

Последовательное «размораживание» степеней свободы молекулы с ростом температуры газа можно описать с использованием простейших квантовых представлений, согласно которым энергия, связанная с каждой степенью свободы, может принимать лишь дискретные значения (квантуется).

Энергия вращательного движения может принимать дискретные значения

$$\varepsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 J} l(l+1), \quad (9.18)$$

где J — момент инерции молекулы, h — постоянная Планка, $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ — целое число. Если $kT \ll \varepsilon_l$, то вращательные степени свободы практически заморожены. Вращения молекулы начинают давать вклад в теплоемкость при характеристической температуре вращения T_r , определяемой равенством $kT_r = \varepsilon_0$. Для водорода $T_r \approx 175$ К.

Энергия гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν , также принимает дискретные значения, $\varepsilon_n = h\nu(n + 1/2)$, где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$. Поэтому характеристическая температура T_v , при которой колебания двухатомной молекулы начинают давать вклад в теплоемкость, определяется равенством $kT_v = \varepsilon_0$. Для водорода

$$T_v \sim 6000 \text{ К.}$$

Теплоемкость твердых тел. В 1819 г. французские исследователи П. Дюлонг и А. Пти экспериментально установили, что произведение удельной теплоемкости химического элемента на его атомную массу одинаково для всех веществ и равно 6 кал/(моль · К). Этот результат легко объяснить на основе классической теории.

В твердом теле атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают тепловые гармонические колебания. Поскольку каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы, то энергия одного атома, согласно теореме о равнораспределении энергии, равна $6kT/2$. Тогда для одного моля энергия $U = 6N_A kT/2 = 3RT$. Как было показано выше, электроны в атомах подчиняются статистике Ферми–Дирака и при нагревании кристалла только небольшая их часть увеличивает интенсивность теплового движения. Поэтому их вклад в теплоемкость можно не учитывать.

Следовательно, молярная теплоемкость кристалла

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \approx 25 \text{ Дж/(К · моль)}, \quad (9.19)$$

что совпадает с результатом Дюлонга и Пти.

Опыт показывает, что такое значение молярная теплоемкость имеет при сравнительно высоких температурах. При охлаждении кристалла она начинает уменьшаться и при $T \rightarrow 0$ стремиться к нулю так, как это показано на рис. 9.2. Здесь приведены температурные зависимости молярных теплоемкостей алюминия, меди и золота. Объяснение такого поведения теплоемкости может быть дано на основе квантового описания.

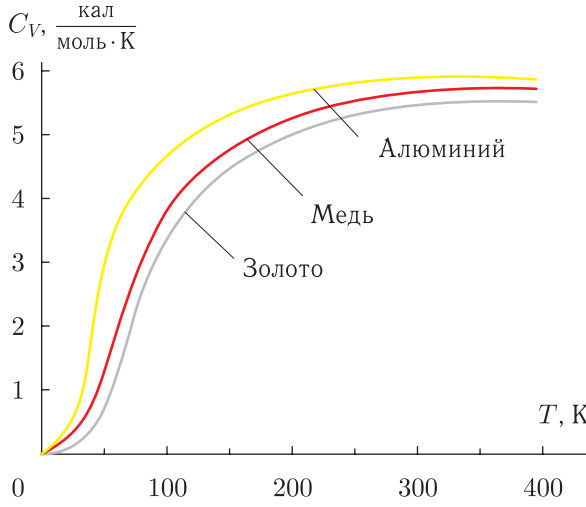


Рис. 9.2

Если учесть, что энергия квантового осциллятора равна $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, и использовать каноническое распределение Гиббса для N_A атомов (см. лекцию 4), то число атомов (осцилляторов) N_n , обладающих энергией ε_n , равно

$$N_n = N_A \frac{\exp(-\beta\varepsilon_n)}{Z} = N_A \frac{\exp(-\beta\varepsilon_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n)}. \quad (9.20)$$

Тогда энергия всех осцилляторов равна

$$U = 3 \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n N_n = 3N_A \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \frac{\exp(-\beta\varepsilon_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n)} = 3N_A \bar{\varepsilon}. \quad (9.21)$$

В последних двух формулах принимается, что число фазовых ячеек $s \gg 1$, коэффициент 3 обусловлен колебанием атома вдоль трех координатных осей, $\bar{\varepsilon}$ — средняя энергия осциллятора, равная

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \frac{\exp(-\beta\varepsilon_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n)}. \quad (9.22)$$

Эта энергия вычисляется через статистическую сумму $Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n)$ очевидным образом:

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta}. \quad (9.23)$$

Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n) = \exp\left(-\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}. \quad (9.24)$$

Поэтому средняя энергия

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \quad (9.25)$$

При расчете теплоемкости нулевую энергию гармонического осциллятора $\hbar\omega/2$ можно не учитывать и для средней энергии использовать выражение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1}. \quad (9.26)$$

Это выражение было получено М. Планком в 1905 г. применительно к законам теплового излучения тел (см. курс Оптика) и называется *формулой Планка*.

Внутренняя энергия теперь не пропорциональна температуре:

$$U(T) = 3N_A\bar{\varepsilon} = 3N_A \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1}. \quad (9.27)$$

Соответственно для теплоемкости получается выражение

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left[\frac{\hbar\omega/(kT)}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \right]^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right). \quad (9.28)$$

Оно было получено Эйнштейном, впервые применившим квантовый подход при создании теории теплоемкости твердых тел, и поэтому называется *формулой Эйнштейна*.

При высоких температурах, $kT \gg \hbar\omega$, в (9.26) допустимо приближение $\exp(\hbar\omega/(kT)) \approx 1 + \hbar\omega/(kT)$ и средняя энергия такая же, как и в классической теории:

$$\bar{\varepsilon} = kT, \quad (9.29)$$

а теплоемкость из (9.28) получается равной

$$C_V \simeq 3R. \quad (9.30)$$

При низких температурах, $kT \ll \hbar\omega$, в знаменателе формулы Эйнштейна (9.28) можно пренебречь единицей:

$$C_V \simeq 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right). \quad (9.31)$$

Поэтому при $T \rightarrow 0$ теплоемкость стремится к нулю, однако температурная зависимость кардинально отличается от экспериментальной зависимости $C_V \propto T^3$.

В 1912 г. нидерландский физик П. Дебай предложил рассматривать квантовые колебания атомов не независимо друг от друга, а согласованно между собой, что гораздо ближе к реальности. В его модели колебания атомов возникают как результат образовавшихся стоячих акустических волн (нормальных мод). Каждая мода может рассматриваться как распределенный в пространстве квантовый осциллятор, средняя энергия которого связана с температурой формулой Планка:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/(kT)) - 1}. \quad (9.26)$$

Частоты ω_i мод могут принимать дискретные значения в диапазоне $0 < \omega_i < \omega_{\max}$. Наличие максимальной частоты связано с дискретностью кристалла. Если расстояние между атомами равно $d \approx 1 \text{ \AA}$, то минимальная длина звуковой волны, которая может распространяться в кристалле, $\Lambda_{\min} = 2d \approx 2 \text{ \AA}$. При скорости звука $c \approx 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ получаем

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi c}{\Lambda_{\min}} = \frac{2\pi c}{2d} \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}. \quad (9.32)$$

Вычислим теперь частоты мод и их число. Из курса «Механика» известно, что в струне длины L (с одинаковыми граничными условиями) дискретные значения волновых чисел $\bar{k}_i = \omega_i/c$ удовлетворяют условию $\bar{k}_i L = i\pi$ (c — скорость волны в струне, $i = 1, 2, 3, \dots$). В трехмерном кристалле размером $L \times L \times L$ таких условий должно быть три (для каждой из координатных осей):

$$\bar{k}_x L = i_x \pi; \quad \bar{k}_y L = i_y \pi; \quad \bar{k}_z L = i_z \pi. \quad (9.33)$$

Каждая мода задается набором трех чисел i_x , i_y и i_z и в пространстве волновых векторов $\bar{k}_x, \bar{k}_y$ и $\bar{k}_z$ изображается точкой. Частота ω_i этой моды определяется из условия

$$\bar{k}_i^2 = \frac{\omega_i^2}{c^2} = \bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 + \bar{k}_z^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (i_x^2 + i_y^2 + i_z^2). \quad (9.34)$$

Разобьем пространство волновых чисел на фазовые ячейки объемом $\Delta \bar{k}_x \Delta \bar{k}_y \Delta \bar{k}_z = (\pi/L)^3$. В каждую фазовую ячейку попадет одна точка, соответствующая определенной моде. Если воспользоваться тонким сферическим слоем радиусом $\bar{k}$ и толщиной $d\bar{k}$ ($d\bar{k} \gg \Delta \bar{k}_{x,y,z}$), то объем этого слоя равен $4\pi \bar{k}^2 d\bar{k}$. Поскольку $\bar{k}_x, \bar{k}_y, \bar{k}_z > 0$, то количество точек (мод) в $1/8$ части объема равно

$$dg = \frac{1}{8} \frac{4\pi \bar{k}^2 d\bar{k}}{(\pi/L)^3} = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (9.35)$$

Число мод, приходящихся на единичный интервал частот, называется плотностью мод:

$$\rho(\omega) = \frac{dg}{d\omega} = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 c^3} \omega^2. \quad (9.36)$$

Последнее выражение необходимо скорректировать, поскольку в кристалле могут существовать две поперечные волны (со взаимно-перпендикулярными направлениями колебаний атомов) и одна продольная волна. Если скорость поперечных волн одинакова (в изотропном кристалле) и равна $c_{\perp}$, а продольной волны равна $c_{\parallel}$, то плотность мод станет равной

$$\rho(\omega) = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \left(\frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3} \right) \omega^2 = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \frac{3}{\bar{c}^3} \omega^2. \quad (9.37)$$

Здесь $\bar{c}$ — средняя скорость звука, определяемая равенством $\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c_{\perp}^3} + \frac{1}{c_{\parallel}^3}$.

С учетом формулы Планка энергия, запасенная всеми распределенными в пространстве квантовыми осцилляторами, получается равной

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \bar{\varepsilon} \cdot \rho(\omega) d\omega = \frac{12\pi L^3}{(2\pi)^3 \bar{c}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \omega^2 d\omega. \quad (9.38)$$

Здесь суммирование по дискретным частотам заменено интегрированием в силу близости частот соседних мод. Дифференцируя внутреннюю энергию по температуре, можно рассчитать теплоемкость кристалла как функцию температуры.

Вычислим теплоемкость при низкой и высокой температурах:

а) $kT \ll \hbar\omega_{\max}$ (низкая температура). В этом случае верхний предел интегрирования можно продлить до бесконечности. Тогда

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi)^3 \bar{c}^3} \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \omega^2 d\omega = \frac{12\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3 \bar{c}^3} (kT)^4 \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1},$$

где

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15} \approx 6,5.$$

Следовательно, $U \propto T^4$, а теплоемкость $C_V \propto T^3$.

б) $kT \gg \hbar\omega_{\max}$ (высокая температура). В этом случае

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \simeq 1 + \frac{\hbar\omega}{kT},$$

и

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi)^3 \bar{c}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \omega^2 d\omega \approx \frac{12\pi L^3}{(2\pi)^3 \bar{c}^3} (kT) \frac{\omega_{\max}^3}{3}.$$

Следовательно, $U \propto T$, и теплоемкость не зависит от температуры.

Характеристическая температура, разделяющая области высокой и низкой температур, определяется из условия

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k} \quad (9.39)$$

и называется *температурой Дебая*.

При произвольной температуре внутренняя энергия

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi)^3 \bar{c}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \omega^2 d\omega = \frac{12\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3 \bar{c}^3} \int_0^{T_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}. \quad (9.40)$$

Если речь идет об одном моле твердого вещества, то количество всех мод равно $3N_A$ (учитываются две поперечные и одна продольная волны). Поэтому можно записать

$$\int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{12\pi L^3}{(2\pi)^3 \bar{c}^3} \omega^2 d\omega = 3N_A. \quad (9.41)$$

Отсюда находим

$$\omega_{\max} = 2\pi\bar{c} \left[\frac{3N_A}{4\pi L^3} \right]^{1/3}. \quad (9.42)$$

Заметим, что практически такой же результат для максимальной частоты можно получить из более простых соображений, принимая во внимание, что межатомное расстояние $d = (L^3/N_A)^{1/3}$, минимальная длина волны $\lambda_{\min} = 2d$, а максимальная частота $\omega_{\max} = 2\pi\bar{c}/\lambda_{\min} = 2\pi\bar{c}/[2(L^3/N_A)^{1/3}]$.

Формула (9.42) для максимальной частоты позволяет преобразовать выражение для внутренней энергии одного моля вещества к виду

$$U = \frac{12\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3 \bar{c}^3} \int_0^{T_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = 9N_A kT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}. \quad (9.43)$$

При $T \gg T_D$ можно положить $e^\xi \approx 1 + \xi$. После интегрирования получим $U = 3N_A kT$, а молярная теплоемкость будет подчиняться закону Дюлонга и Пти:

$$C_V = 3N_A k = 3R. \quad (9.44)$$

При $T \ll T_D$ верхний предел интегрирования устремляется к бесконечности, интеграл $\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15} \approx 6,5$, внутренняя энергия $U \approx 58N_A kT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$, а теплоемкость

$$C_V \approx 230N_A k \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (9.45)$$

как это имеет место в эксперименте.

Температура Дебая различна для разных веществ: она может лежать в диапазоне $100 \text{ K} < T_D < 2000 \text{ K}$.

Тепловые фононы. Весьма плодотворным оказалось представление моды в виде набора виртуальных квазичастиц, получивших название «тепловой (акустический) фонон». Формула Планка для средней энергии моды $\bar{\varepsilon}_i = \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/(kT)) - 1}$ позволяет записать выражение для числа $N_{\Phi i}$ фононов, соответствующего данной моде (квантовому состоянию):

$$N_{\Phi i} = \frac{\bar{\varepsilon}_i}{\hbar\omega_i} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/(kT)) - 1}. \quad (9.46)$$

Каждый фонон обладает импульсом

$$p_i = \hbar k_i. \quad (9.47)$$

Из формулы (9.46) следует, что фононы подчиняются, как и фотоны, статистике Бозе–Эйнштейна, да и их импульс определяется аналогично импульсу фотона. Это позволяет для описания колебаний кристаллической решетки привлекать оптические аналогии.

Величина

$$dg_i = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 c^3} \omega_i^2 d\omega_i = \frac{4\pi L^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3} \varepsilon_i^2 d\varepsilon_i \quad (9.48)$$

может рассматриваться как степень вырождения (число квантовых состояний) одного энергетического уровня. Поэтому энергия решетки

$$U(T) = \sum_i N_{\Phi_i}(T) \cdot \hbar \omega_i dg_i. \quad (9.49)$$

При нагревании кристалла начинают возбуждаться все более высокочастотные моды, и при температуре Дебая возбуждаются все моды (появляются фононы с максимальными величинами энергии и импульса). При $T > T_D$ происходит перераспределение числа фононов: относительное число высокоэнергетических фононов увеличивается, а низкоэнергетических — уменьшается.

В физике широко распространены представления о волнах различной природы в виде соответствующих этим волнам квазичастиц (фононов, плазмонов, поляритонов и др.).

Теплоемкость жидкостей. Теория теплоемкости жидкостей разработана недостаточно. Вблизи температуры плавления теплоемкость неорганических жидких веществ незначительно (в пределах 10%) превышает теплоемкость этих веществ в твердом состоянии. У жидких металлов, например, молярная теплоемкость $C_V \approx 3R$.

Однако при более высоких температурах различие в теплоемкостях становится существенным. Опыт показывает, что теплоемкость жидкостей зависит от температуры, причем эти зависимости у разных жидкостей могут сильно различаться. Теплоемкость большинства жидкостей с повышением температуры увеличивается, однако есть и такие, у которых, наоборот, уменьшается. У некоторых жидкостей теплоемкость с повышением температуры сначала падает, а затем, пройдя через минимум, начинает расти. Такой ход теплоемкости наблюдается у воды. Жидкости с большим молекулярным весом обычно имеют большие значения теплоемкостей. Особенно это проявляется у органических жидкостей.

Особо следует сказать об уникальных свойствах воды, природа которых до конца не изучена. Теплоемкость воды аномально высока (удельная теплоемкость при температуре 0 °С равна 4180 Дж/(кг · °К)). Ее теплоемкость вдвое превышает теплоемкость льда при этой температуре. Вода — единственная жидкость на Земле, у которой теплоемкость немонотонно зависит от температуры, достигая минимума 4178 Дж/(кг · °К) вблизи температуры 35 °С.

Скачок теплоемкости при плавлении льда объясняется появлением дополнительных механизмов поглощения энергии молекулами воды. Нормальные колебания атомов в молекуле воды показаны на рис. 9.3. Молекула воды может совершать валентное симметричное (а) и валентное антисим-

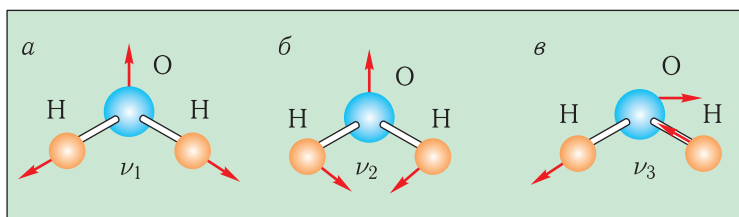


Рис. 9.3

метричное (δ) колебания. При таких колебаниях изменяется длина связей. Кроме того, происходит и деформационное колебание (ϵ), при котором изменяется угол между связями. Частоты нормальных колебаний

$$\nu_1 = 1,10 \cdot 10^{14} \text{ Гц}, \quad \nu_2 = 1,13 \cdot 10^{14} \text{ Гц} \quad \text{и} \quad \nu_3 = 0,48 \cdot 10^{14} \text{ Гц}.$$

Эти колебания дают вклад в «колебательную теплоемкость».

Каждая молекула взаимодействует с другими молекулами. Это взаимодействие осуществляется посредством водородных связей. В лекции 1 отмечалось, что энергия водородной связи в димере воды составляет $0,3 \cdot 10^{-19}$ Дж, а энергия теплового движения при нормальных условиях $kT \approx 0,4 \cdot 10^{-20}$ Дж. В то же время энергия ковалентной О–Н связи внутри молекулы в 200 раз больше тепловой энергии. Таким образом, водородные связи могут легко возникать и исчезать даже в результате тепловых флуктуаций.

Перестройка сетки водородных связей, происходящая при нагревании, требует дополнительной энергии. С этой энергией связана «конфигурационная» теплоемкость, которая добавляется к «колебательной» теплоемкости. У льда конфигурационная теплоемкость отсутствует.

Высокой теплоемкостью обусловлена уникальная способность воды сохранять теплоту. В частности, нормальная температура человеческого тела поддерживается на одном уровне вне зависимости от температуры окружающей среды. Таким образом, вода играет главную роль при теплообмене человеческого тела и обеспечивает комфортное состояние при минимуме энергетических затрат.

В повседневной жизни, технике и промышленности вода используется как теплоноситель. Огромные объемы воды в Мировом океане являются гигантскими аккумуляторами тепла, обеспечивающими стабильность биосферы.

Хорошо известно, что пресные водоемы и реки в средних широтах не промерзают до дна и температура воды под льдом в зимнее время близка к 4°C . Это связано с еще одним уникальным свойством воды — необычной температурной зависимостью ее плотности. При охлаждении от 100°C плотность воды вначале возрастает и достигает максимальной величины при температуре $3,98^\circ\text{C}$, а затем она уменьшается.

Такое поведение воды связано с перестройкой сетки водородных связей. В интервале температур $0^\circ < t < 3,98^\circ\text{C}$ изменяются углы $\angle\text{НОН}$ между связями, а вне этого интервала увеличивается длина связи.

Если бы плотность воды монотонно увеличивалась вплоть до замерзания, лед оказался бы тяжелее воды и начал тонуть, что привело бы к гибели всех живых существ в реках и озерах. Покрывая воду сверху, лед играет в природе роль своего рода плавучего одеяла, защищающего реки и водоемы от дальнейшего замерзания и сохраняющего жизнь подводному миру.

ЛЕКЦИЯ 10

Процессы в идеальных газах. Применим первое начало термодинамики к анализу процессов в идеальных газах. На рис. 10.1 схематично изображен цилиндр с подвижным поршнем. В цилиндре находится один моль идеального газа, который может совершать работу, перемещая поршень.

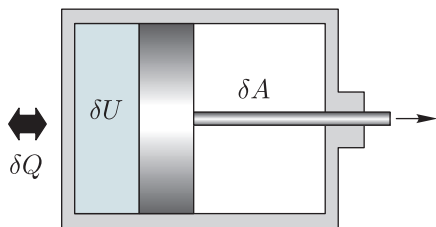


Рис. 10.1

Описание процессов базируется на совместном решении двух уравнений:

$$\delta Q = C_V dT + p dV, \quad (10.1)$$

$$pV = RT. \quad (10.2)$$

Если стенки цилиндра теплопроводящие, то газ может через них получать ($\delta Q > 0$) или отдавать ($\delta Q < 0$) теплоту окружающей среде. При квазистатическом процессе температура газа поддерживается равной температуре окружающей среды. Последнюю для краткости назовем термостатом. Если стенки теплоту не проводят, то температура газа никак не связана с температурой термостата.

Изотермический процесс происходит при постоянной температуре T_0 . Для этого газ при изменении своего состояния должен обмениваться теплотой с термостатом, имеющим температуру T_0 . Поскольку $dT = 0$, то внутренняя энергия газа не изменяется и вся теплота расходуется на совершение работы. Очевидно, что теплоемкость такого процесса

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \pm \infty, \quad (10.3)$$

а работа газа при перемещении поршня равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_{12}. \quad (10.4)$$

На рис. 10.2 изображена гиперболическая зависимость давления от объема при постоянной температуре, называемая *изотермой*. Выделенная площадь под кривой равна работе газа.

Изохорный процесс происходит при постоянном объеме V_0 . Поршень неподвижен, и газ работы не совершает. Температура газа изменяется за счет теплообмена, при этом количество теплоты

$$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1). \quad (10.5)$$

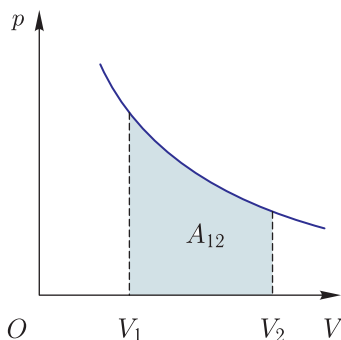


Рис. 10.2

Изохорный процесс можно осуществить при тепловом контакте как с одним термостатом с изменяющейся температурой, так и при последовательных тепловых контактах с термостатами, имеющими разные температуры.

Изобарный процесс происходит при постоянном давлении p_0 . Как и в предыдущем случае, температура газа изменяется за счет теплообмена, при этом увеличение внутренней энергии меньше, чем в изохорическом процессе — часть теплоты расходуется на совершение работы:

$$Q_{12} = C_V(T_2 - T_1) + p_0(V_2 - V_1) = (C_V + R)(T_2 - T_1) = C_p(T_2 - T_1). \quad (10.6)$$

Соответственно теплоемкость изобарного процесса больше теплоемкости изохорного процесса, как это следует из формулы Майера $C_p = C_V + R$.

Адиабатический процесс происходит при отсутствии теплообмена: $\delta Q = 0$. Первое начало термодинамики принимает вид

$$0 = C_V dT + p dV. \quad (10.7)$$

При расширении газ совершает положительную работу, при этом внутренняя энергия (температура) уменьшается. При адиабатическом сжатии газ, наоборот, нагревается. Теплоемкость адиабатического процесса равна нулю.

С молекулярно-кинетической точки зрения изменение температуры легко понять, используя аналогию при отскоке теннисного мяча от ракетки: при неподвижной ракетке величина скорости мяча не изменяется; если ракетка движется навстречу мячу, его скорость после отскока увеличивается; если ракетка движется в попутном направлении, то скорость мяча уменьшается.

При адиабатическом расширении давление газа уменьшается как за счет увеличения объема, так и за счет падения температуры. Для практических целей удобно найти функциональную связь между любыми двумя параметрами в этом процессе, например температурой и объемом. Для этого уравнение (10.7), записанное в виде $-pdV = C_V dT$, разделим на уравнение состояния $pV = RT$:

$$-\frac{dV}{V} = \frac{C_V}{R} \frac{dT}{T}. \quad (10.8)$$

Поскольку $R = C_p - C_V$, то можно ввести параметр $\gamma = C_p/C_V$, называемый *показателем адиабатического процесса*. Тогда $R/C_V = \gamma - 1$, а последнее уравнение можно записать в виде

$$d \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} + d \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = d \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \left(\frac{T}{T_0} \right) = 0, \quad (10.9)$$

где V_0 и T_0 — произвольные размерные константы. Интегрируя (10.9), получаем искомую функциональную связь:

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (10.10)$$

называемую *уравнением адиабаты в переменных температура и объем*. Для вычисления работы более удобным является уравнение адиабаты в переменных давление и объем. Для этого с помощью уравнения состояния $T = pV/R$ можно в (10.10) исключить температуру и получить искомое уравнение:

$$pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \text{const}. \quad (10.11)$$

На диаграмме в переменных давление и объем (рис. 10.3) изображены изотерма и адиабата, «стартующие» из одного состояния. В результате охлаждения газа при адиабатическом расширении давление газа падает быстрее, чем при изотермическом расширении.

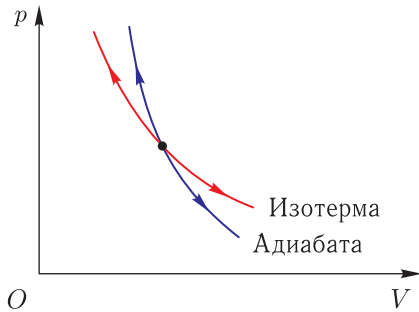


Рис. 10.3

Работа газа при адиабатическом расширении из состояния с давлением p_1 и объемом V_1 равна

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^{\gamma-1}}{V^\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^{\gamma-1}}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (10.12)$$

Поскольку $C_V = iR/2$, $C_p = (i+2)R/2$, то показатель адиабаты связан с числом степеней свободы соотношением

$$\gamma = \frac{i+2}{i}. \quad (10.13)$$

У одноатомных газов ($i = 3$) $\gamma = 5/3 \approx 1,66$, у двухатомных газов ($i = 5$) $\gamma = 7/5 = 1,4$.

Политропический процесс — это процесс, происходящий при постоянной теплоемкости $C = \text{const}$. Рассмотренные выше четыре процесса являются частными случаями политропического процесса.

Для политропического процесса первое начало приобретает вид:

$$C dT = C_V dT + p dV. \quad (10.14)$$

Уравнение политропы в переменных объем и температура получается делением уравнения $-p dV = (C_V - C) dT$ на уравнение состояния:

$$-\frac{dV}{V} = \frac{C_V - C}{R} \frac{dT}{T}. \quad (10.15)$$

Интегрируя (10.15), получаем уравнение политропы

$$TV^{n-1} = T_0 V_0^{n-1} = \text{const}. \quad (10.16)$$

Здесь

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} \quad (10.17)$$

— показатель политропы.

В переменных давление и объем уравнение политропы записывается в виде

$$pV^n = p_0 V_0^{n-1} = \text{const}. \quad (10.18)$$

Легко видеть, что для изотермического процесса ($C = C_T = \pm\infty$) показатель $n = 1$; для изохорного процесса ($C = C_V$) $n = \pm\infty$; для изобарного процесса ($C = C_p$) $n = 0$; для адиабатического процесса ($C = 0$) показатель $n = \gamma$.

Циклические процессы. Если процесс завершается в исходном (стартовом) состоянии, то он называется циклическим. Диаграмма произвольного циклического процесса $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ в координатах (p, V) изображена на рис. 10.4. Цикл может осуществляться как по «по часовой стрелке», как это изображено на рисунке, так и в обратном направлении.

Работа, осуществляемая системой за цикл, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_2}^{V_1} p dV = \oint p dV, \quad (10.19)$$

где первый интеграл в сумме вычисляется вдоль верхней кривой и положителен, а второй — вдоль нижней и отрицателен, символ $\oint$ означает интегрирование по замкнутому контуру. Таким образом, работа численно равна площади фигуры внутри контура, выделенной цветом на диаграмме.

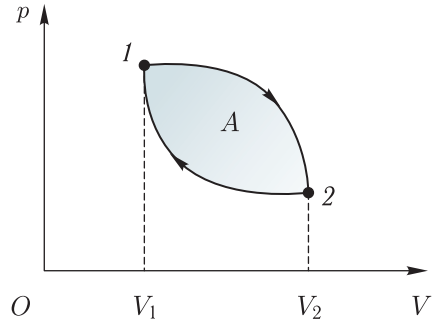


Рис. 10.4

Поскольку внутренняя энергия при циклическом процессе возвращается, как функция состояния, к первоначальному значению, то

$$\oint dU = 0. \quad (10.20)$$

При теплообмене с термостатами количество теплоты можно записать в виде

$$\oint \delta Q = Q^+ + Q^-, \quad (10.21)$$

где $Q^+ > 0$ — количество теплоты, полученное системой от термостатов на отдельных участках цикла, $Q^- < 0$ — количество теплоты, отнятое у системы термостатами на других участках цикла. Работа за цикл осуществляется за счет теплоты, поступившей в систему, и определяется равенством

$$A = \oint \delta Q = Q^+ + Q^-. \quad (10.22)$$

Система, превращающая теплоту в работу, является тепловой машиной.

Замечание. В процессе совершения работы в каждой точке цикла температура системы может изменяться. Поэтому система должна быть либо погружена в один термостат, температура которого может нужным образом изменяться, либо поочередно приходить в тепловой контакт с множеством термостатов с фиксированными температурами.

Эффективность тепловой машины характеризуется коэффициентом полезного действия (КПД), определяемым как

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+}. \quad (10.23)$$

Возникает принципиальный вопрос: можно ли достичь величины $\eta = 1$? Ответ на этот вопрос дает второе начало термодинамики, о котором речь пойдет в следующих лекциях.

Цикл Карно. Конструктивно любая тепловая машина «использует», как правило, два термостата. Термостат с более высокой температурой называется *нагревателем*, а с более низкой температурой — *холодильником*. Вещество, совершающее работу, называют *рабочим телом*.

Еще в начале XVII столетия стали широко применяться паровые машины. Принцип действия паровой машины показан на рис. 10.5. Пар (рабочее тело) из парового котла (не показанного на рисунке) поступает в цилиндр 1 и давит на поршень 2, поступательное движение которого с помощью штока 3 и шатуна 4 преобразуется во вращательное маховика 5, служащего для плавного вращения вала машины.

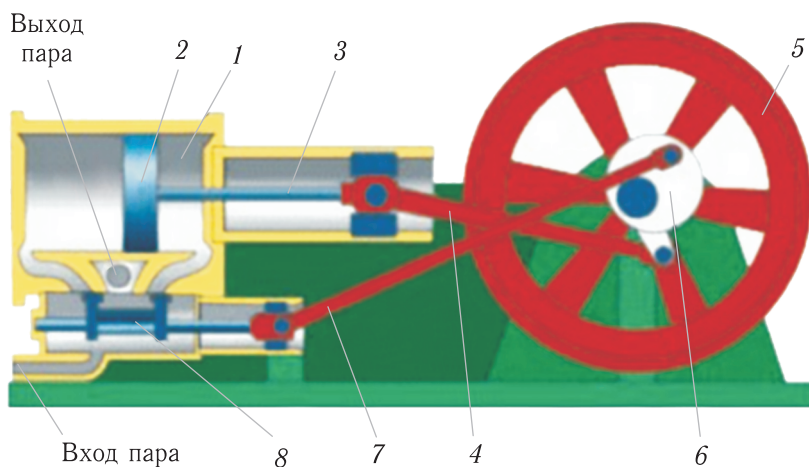


Рис. 10.5

Эксцентрик 6 с помощью тяги 7 приводит в движение золотник 8, управляющий впуском пара в рабочий цилиндр. Пар из цилиндра выпускается в атмосферу или поступает в конденсатор, где он превращается в воду. Для поддержания постоянного числа оборотов вала при изменяющейся нагрузке паровые машины снабжаются центробежным регулятором, автоматически изменяющим сечение прохода пара, поступающего в цилиндр.

Роль нагревателя выполняет топка, в которой находится котел с водой, а холодильником является окружающий воздух. Коэффициент полезного действия паровой машины невелик и обычно не превышает 10%.

Французский физик С. Карно, базируясь на представлении о теплороде, произвел анализ существовавших в то время тепловых машин и в 1824 г. опубликовал единственную свою работу, названную им «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». В ней им были выведены условия, при которых КПД достигает максимального значения (в паровых машинах того времени КПД не превышал 2%). Помимо этого, там же были введены важные понятия термодинамики: идеальная тепловая

машина, идеальный цикл, обратимость и необратимость термодинамических процессов и др.

Идеальный цикл, получивший название «цикл Карно», состоит из двух изотерм и двух адиабат. На рис. 10.6 схематично изображены четыре этапа (такта) работы идеальной машины, работающей по циклу Карно. Первый такт — изотермическое расширение рабочего тела при температуре T_1 , которое получает теплоту Q^+ от нагревателя. Второй такт — адиабатическое

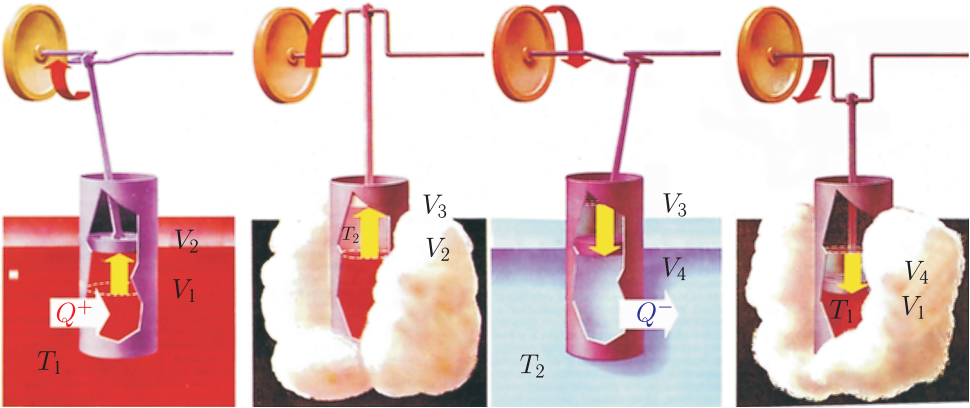


Рис. 10.6

расширение (цилиндр укутан в теплонепроницаемую шубу), в конце которого рабочее тело охлаждается до температуры холодильника T_2 . Третий такт — изотермическое сжатие, при котором теплота Q^- отнимается и передается холодильнику. Четвертый такт — адиабатическое сжатие, при котором температура рабочего тела увеличивается до температуры нагревателя.

Такой цикл называется идеальным потому, что он единственно возможный обратимый цикл при двух термостатах. Можно предположить, что он обладает преимуществом по отношению к другим «двухтермостатным» циклам. Далее это предположение будет обосновано.

Вычислим КПД обратимого цикла Карно, в котором рабочим телом является идеальный газ. Диаграмма цикла показана на рис. 10.7. Для изотермических процессов с одним молем газа

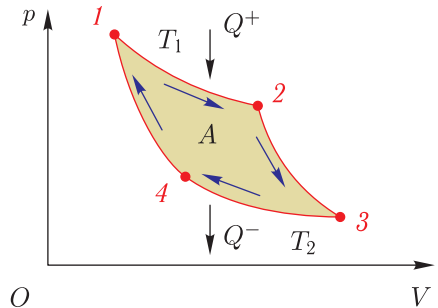


Рис. 10.7

$$Q^+ = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q^- = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{RT_2}{V} dV = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Следовательно,

$$\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{T_2 \ln V_4/V_3}{T_1 \ln V_2/V_1}. \quad (10.24)$$

Из уравнений двух адиабат $T_1 V_1^\gamma = T_2 V_4^\gamma$ и $T_1 V_2^\gamma = T_2 V_3^\gamma$ следует, что $V_3/V_4 = V_2/V_1$. Поэтому

$$\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (10.25)$$

Замечание. Ниже будет показано, что КПД любой обратимой машины Карно определяется формулой (10.25) и не зависит от вида рабочего тела и конструкции машины. Чем меньше отношение температур холодильника и нагревателя, тем больше КПД.

Двигатель Стирлинга. В XIX веке инженеры хотели создать безопасную замену паровым двигателям, котлы которых часто взрывались из-за высоких давлений пара и неподходящих материалов для их постройки. В 1816 г. шотландским священником Р. Стирлингом был запатентован двигатель, который оказался не только безопасным, но и несравненно более эффективным.

Одна из разнообразных схем двигателя Стирлинга показана на рис. 10.8. В цилиндре перемещаются рабочий и вытеснительный поршни, при этом вытеснительный поршень неплотно прилегает к стенкам цилиндра.

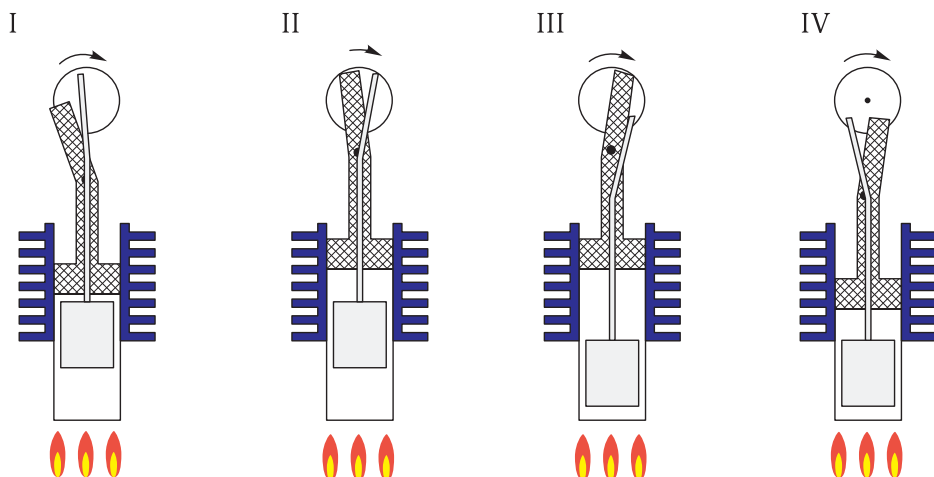


Рис. 10.8

При нагреве газа от внешнего источника тепла рабочий поршень перемещается вверх (I). Одновременно, но с запаздыванием по фазе на 90° , маховик толкает вытеснительный поршень вниз (II), что позволяет горячему газу переместиться через неплотный зазор вверх и отдать часть теплоты охлаждающим ребрам (III). После охлаждения воздуха рабочий поршень опускается вниз, а вытеснительный — вверх (IV). Холодный газ оказывается в нижней части цилиндра, и процесс повторяется вновь.

На рис. 10.9 показан действующий (лекционный) двигатель Стирлинга, потребляющий тепловую энергию от небольшой газовой горелки.

Таким образом, двигатель Стирлинга является *двигателем внешнего сгорания*. Цикл Стирлинга (рис. 10.10) состоит из двух изотерм и двух

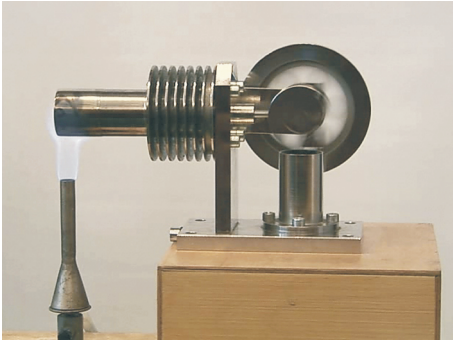


Рис. 10.9

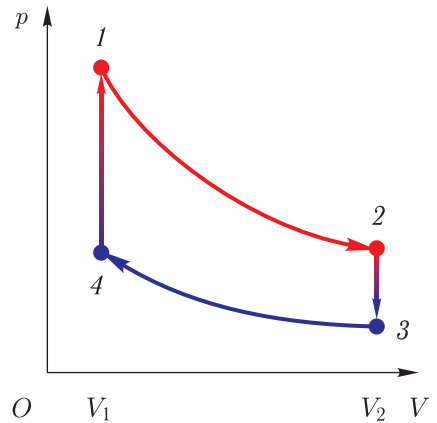


Рис. 10.10

изохор. Количество полученной теплоты $Q^+ = C_V(T_1 - T_2) + RT_1 \ln(V_2/V_1)$, а количество отнятой теплоты $Q^- = C_V(T_2 - T_1) + RT_2 \ln(V_1/V_2)$, поэтому

$$\eta = \frac{Q^+ + Q^-}{Q^+} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V(T_1 - T_2)}{R \ln(V_2/V_1)}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{T_1 - T_2}{(\gamma - 1) \ln(V_2/V_1)}}. \quad (10.26)$$

Хотя КПД двигателя Стирлинга меньше, чем у обратной машины Карно, двигатель Стирлинга имеет ряд преимуществ перед машиной Карно: его отличают простота конструкции и надежность, возможность работать при небольшом перепаде температур, при котором не может работать паровая или газовая турбина. Он не расходует рабочее тело и не загрязняет окружающую среду, не имеет выхлопа и бесшумен.

ЛЕКЦИЯ 11

Паровая турбина — тепловой двигатель, в котором струя пара через сопло подается на криволинейные лопатки, закрепленные по окружности ротора турбины, приводя ее во вращение. Существуют аксиальные паровые турбины, у которых поток пара движется вдоль оси турбины, и радиальные, у которых поток пара перпендикулярен оси турбины.

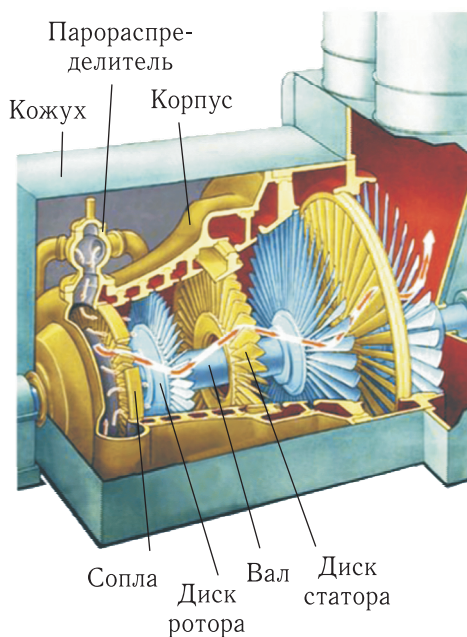


Рис. 11.1

Устройство аксиальной турбины показано на рис. 11.1. Струя пара, прошедшего через парораспределительное устройство, с помощью сопел направляется на лопатки диска ротора, находящегося на валу турбины. Чтобы повысить эффективность турбины, этот пар затем проходит через направляющие неподвижные лопатки диска статора, соединенного с корпусом, и попадает на следующие лопатки ротора и т. д. Турбина помещается в закрытый кожух.

Она приводит во вращение электрические генераторы на тепловых и атомных электростанциях, на морском, наземном и воздушном транспорте и др. Турбина, совмещенная с генератором, называется турбогенератором, схематично изображенным на рис. 11.2.

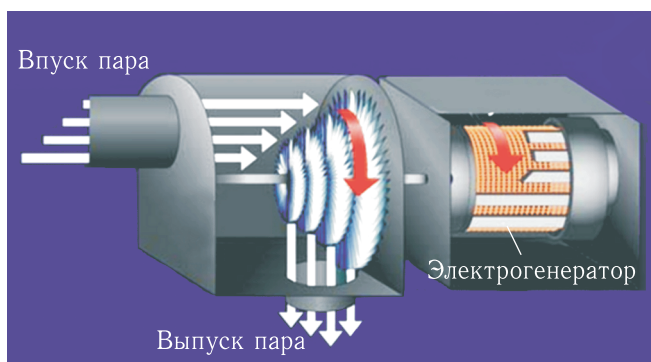


Рис. 11.2

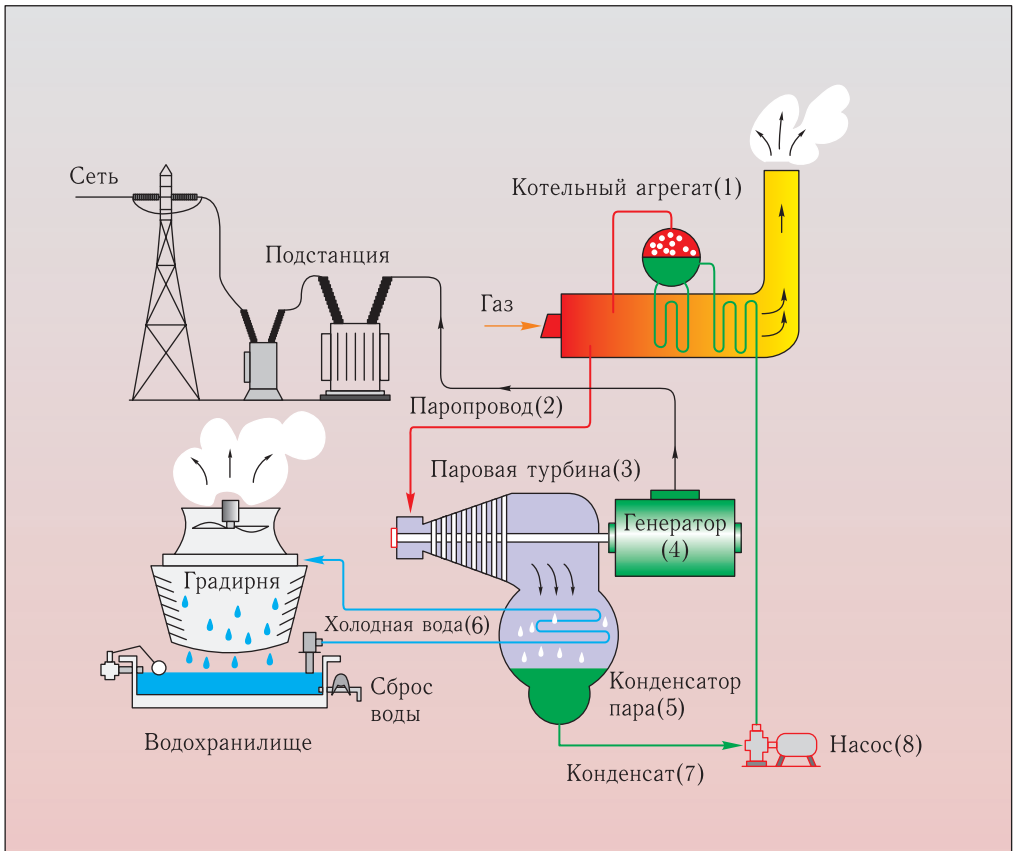


Рис. 11.3

В качестве иллюстрации на рис. 11.3 показана схема генерации электроэнергии на электростанции. При сжигании газа в котельном агрегате 1 образуется водяной пар, который по паропроводу 2 попадает на рабочие лопатки ротора паровой турбины 3, соединенного с ротором электрогенератора 4.

Отработанный пар из турбины направляется в конденсатор 5, в котором превращается в горячую воду. Эта вода охлаждается при помощи теплообменника 6 (змеевика), по которому циркулирует холодная вода, поступающая из пруда, водохранилища и т.п. Вода в змеевике остывает в градирне при теплообмене с окружающим воздухом и возвращается в водохранилище. Охлажденная в конденсаторе вода 7 далее насосом 8 вновь закачивается в котельный агрегат.

Холодильная установка и тепловой насос. Цикл Карно, осуществляемый в обратном направлении (против часовой стрелки) является циклом, на основе которого могут функционировать холодильные установки и тепловые насосы.

В холодильной установке в результате совершенной работы $A_{\text{вн}} > 0$ внешним двигателем рабочее тело забирает теплоту $|Q^-| > 0$ от охлаждаемого тела с температурой T_2 и передает теплоту $Q^+ = A_{\text{вн}} + |Q^-|$ окружающей

среде при температуре T_1 . Холодильный коэффициент (КПД) определяется как

$$\eta_{\text{х}} = \frac{|Q^-|}{A_{\text{вн}}} = \frac{|Q^-|}{Q^+ - |Q^-|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta}{\eta}, \quad (11.1)$$

где η — КПД тепловой машины Карно.

Для достижения высокой производительности в холодильных установках, используемых в быту и промышленности, охлаждающий газ совершает цикл, в котором передача теплоты осуществляется при испарении и конденсации.

Схема простейшей холодильной машины (домашнего холодильника) показана на рис. 11.4. Основными составляющими частями холодильника являются: *компрессор*, создающий необходимую разность давлений; *испаритель*, забирающий теплоту из внутреннего объема холодильника; *конденсатор*, отдающий теплоту в окружающую среду; *хладоагент* — вещество, переносящее теплоту от испарителя к конденсатору. Все части холодильника соединены трубопроводами и составляют собой герметичную замкнутую систему.

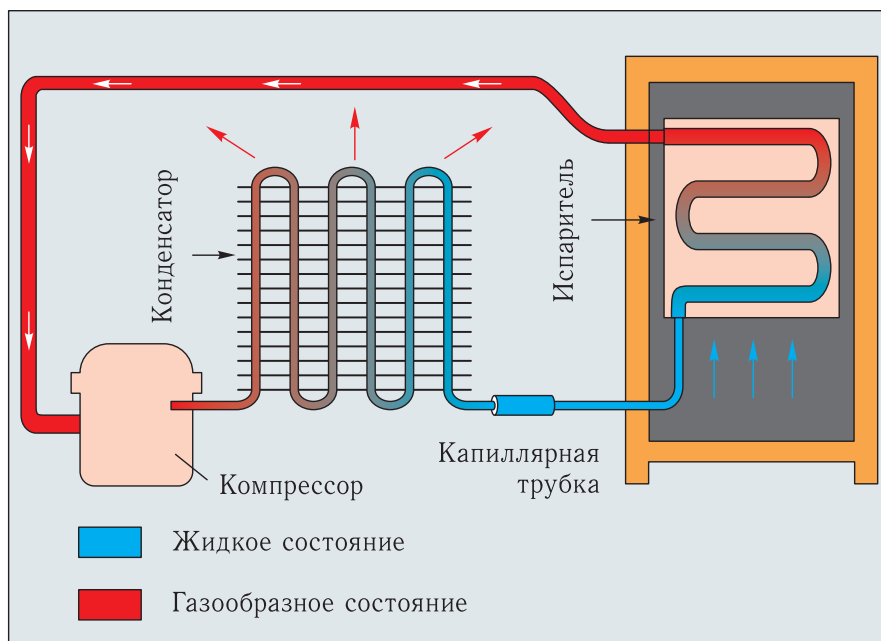


Рис. 11.4

Компрессор засасывает из испарителя холодные пары хладагента и, сжав их, выталкивает в конденсатор. При этом температура сжатого пара увеличивается. В конденсаторе пары остывают, и пар превращается в жидкость. В бытовых холодильниках снаружи на задней стенке располагается изогнутый трубчатый конденсатор, к которому (для улучшения теплоотвода) приварена сетка из стальной проволоки.

Остывший жидкий хладагент под давлением через дросселирующее отверстие (капилляр или терморегулируемый расширительный вентиль) поступает

в испаритель, где за счет резкого уменьшения давления происходит испарение жидкости. Температура пара резко падает, стенки испарителя охлаждаются и происходит охлаждение внутреннего пространства холодильника. Испарители бытовых холодильников чаще всего сварены из пары алюминиевых листов. Испаритель морозильной камеры совмещен с ее корпусом, в то время как испаритель холодильной камеры (в холодильниках с двумя испарителями) располагается на задней стенке камеры.

Теплота, выделяемая на задней стенке холодильника, может быть использована для обогрева помещения. Такую функцию выполняет *тепловой насос* — устройство для переноса тепловой энергии от источника с низкой температурой к потребителю с более высокой температурой. Теплота утилизируется испарителем, а выделяется на конденсаторе. Эффективность тепловых насосов принято характеризовать величиной коэффициента трансформации энергии $\eta_{\text{ТР}}$, определяемого для обратимого цикла Карно по формуле:

$$\eta_{\text{ТР}} = \frac{|Q^+|}{A_{\text{ВН}}} = \frac{|Q^+|}{Q^+ - |Q^-|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{1 - \eta} > 1. \quad (11.2)$$

Для практических целей используются парокомпрессионные тепловые насосы, но применяются также абсорбционные, электрохимические и термоэлектрические насосы. Реальный коэффициент трансформации тепловых насосов вследствие протекающих необратимых процессов и неизбежно присутствующих потерь безусловно ниже коэффициента (11.2).

На рис. 11.5 изображена одна из возможных схем системы теплоснабжения жилого дома. Змеевик, закопанный в грунт, забирает теплоту при низкой

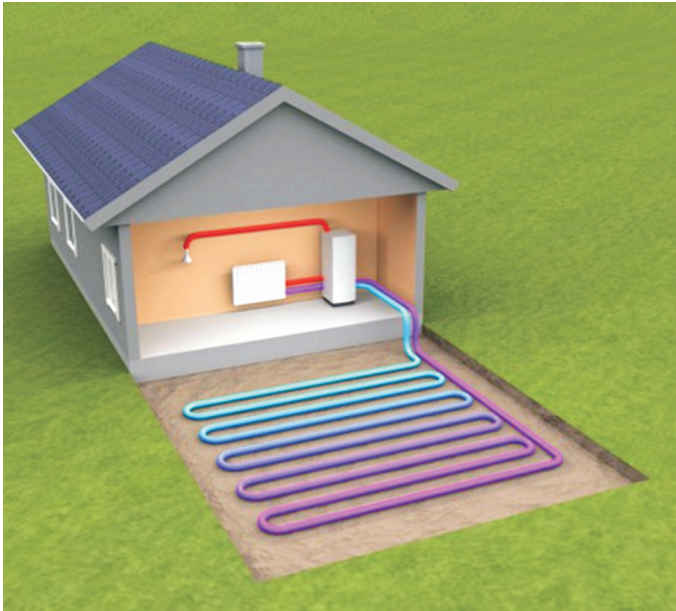


Рис. 11.5

температуре, а на конденсаторе, находящемся в помещении, теплота выделяется при более высокой температуре.

Отметим, что широко распространенные кондиционеры в жилых и служебных помещениях могут работать как в режиме холодильной установки, так и в режиме теплового насоса.

Двигатели внутреннего сгорания (ДВС). В настоящее время низкоэффективные паровые поршневые машины вышли из обращения. Последние паровые автомобили «ушли с улиц» в 20-е годы прошлого столетия. Позднее прекратили существование паровозы и пароходы. На смену им пришли *двигатели внутреннего сгорания*, использующие в качестве топлива различные нефтепродукты.

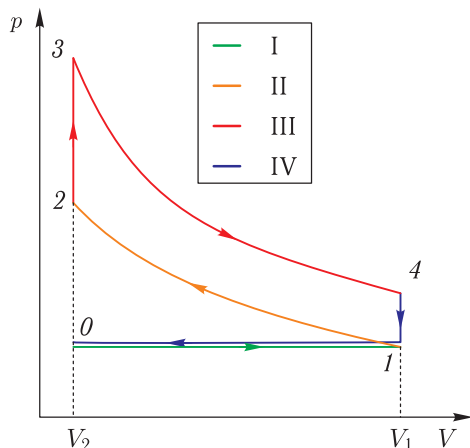


Рис. 11.6

Изобретателем ДВС по праву считается немецкий инженер Н. Отто, который в 1864 г. получил патент на свой газовый двигатель, а в 1877 г. — патент на двигатель с четырехтактным циклом. Этот цикл по сей день лежит в основе работы большинства газовых и бензиновых двигателей.

Он состоит из четырех тактов (рис. 11.6): I такт — всасывание топливно-воздушной смеси при изобарическом расширении от объема V_2 до объема V_1 ; II такт — быстрое адиабатическое сжатие поршнем смеси в цилиндре с последующим ее воспламенением от электрической искры в свече зажигания, происходящим при постоянном объеме; III такт — рабочий ход, при котором воспламенившаяся смесь толкает поршень, совершая работу, при этом адиабатическое расширение смеси приводит к ее охлаждению; IV такт — выхлоп, когда поршень возвращается в исходное состояние, выталкивая при этом отработанные газы при постоянном давлении в атмосферу. Затем процесс повторяется вновь.

При воспламенении выделяется теплота $Q^+ = C_V(T_3 - T_2)$, часть которой расходуется на совершение работы. В окружающую атмосферу при изохорическом охлаждении выбрасывается порция теплоты $Q^- = C_V(T_1 - T_4)$. Следовательно, КПД цикла Отто будет равен

$$\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}. \quad (11.3)$$

Поскольку $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, $T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1}$, то после несложных преобразований находим

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \left(\frac{1}{n}\right)^{\gamma-1}, \quad (11.4)$$

где $n = V_1/V_2$ — степень сжатия. Чем выше степень сжатия, тем больше КПД двигателя. У современных двигателей $n \approx 10$, Полагая $\gamma = 1,4$ получаем

$\eta \approx 0,6$. Однако КПД реальных ДВС практически вдвое меньше полученной оценки ($\eta = 0,25-0,30$), что указывает на существенное отличие реального цикла от идеализированного цикла Отто.

На рис. 11.7 с поясняющими надписями схематично изображен одноцилиндровый бензиновый двигатель во всех четырех фазах (тактах) его работы. Впуском и выпуском управляют клапаны, свеча зажигания обеспечивает появление искры в нужный момент.

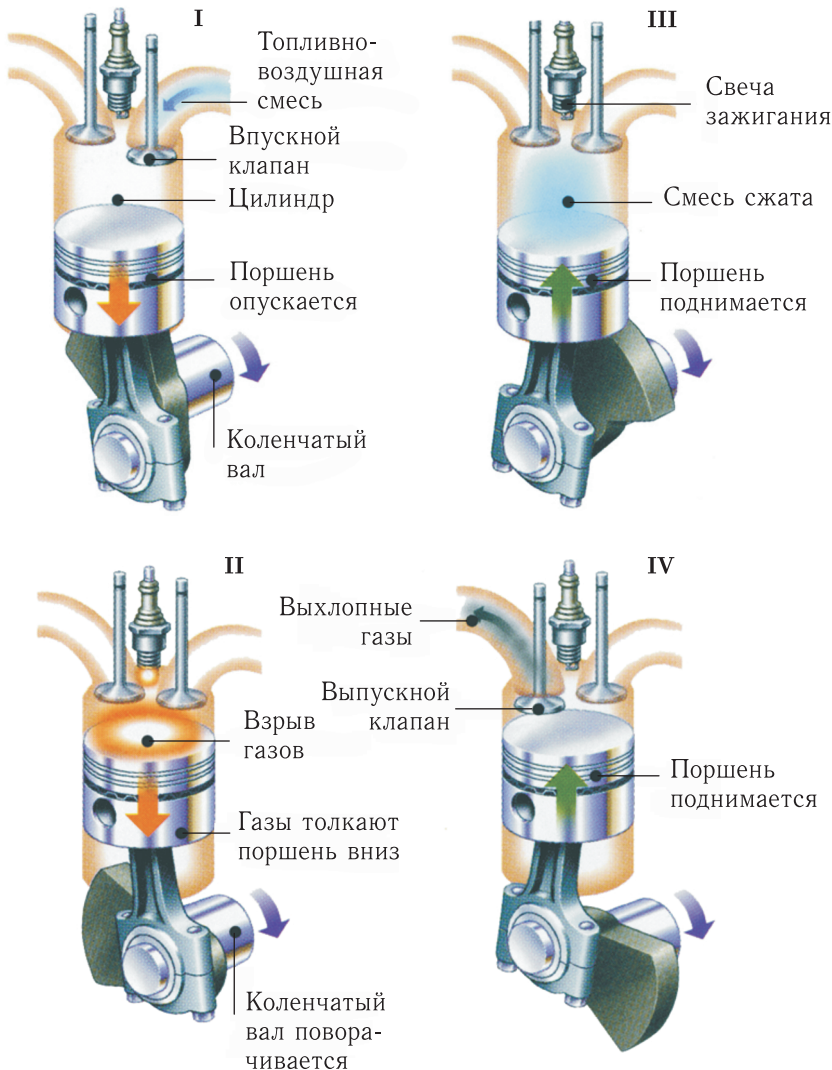


Рис. 11.7

Более эффективным и экономичным является двигатель, изобретенный в 1890 г. немецким инженером Р. Дизелем. В его двигателе рабочее тело нагревалось до температуры горения быстрым адиабатическим сжатием.

Поверхностью Земли поглощается противоишлучение атмосферы (часть ДВР атмосферы, направленная к Земле), поток которого равен j_1 . Энергия КВР и ДВР, поглощенная поверхностью Земли, расходуется на теплообмен суши и гидросферы, турбулентный теплообмен с атмосферой, испарение воды и льда с поверхности Земли, создание океанических циркуляций, переносящих теплоту из низкоширотных в высокоширотные районы Земли.

Земля является источником инфракрасного излучения с потоком энергии j_2 , при этом часть потока, равная j_3 , поглощается атмосферой. В космос уходит часть энергии ДВР поверхности Земли, поток которой равен $j_5 = j_2 - j_3$.

Общий поток излучения КВР и ДВР, поглощенного атмосферой, составляет величину $q_1 - q_4 + j_3$. Поглощенная энергия вместе с энергией,

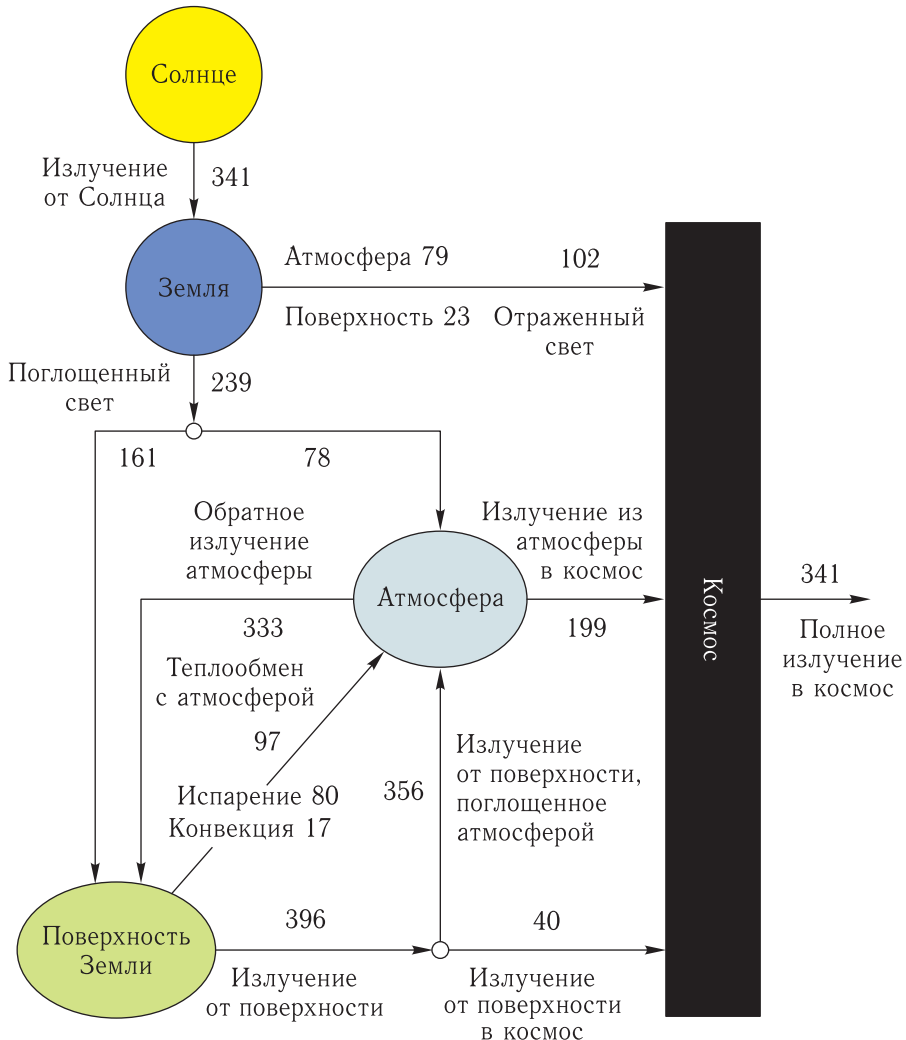


Рис. 11.9

выделившейся при конденсации паров воды, расходуется на поддержание распределения температуры в атмосфере, обеспечивает циркуляцию атмосферы, переносящую теплоту в высокоширотные районы Земли, на противоизлучение атмосферы j_1 и на излучение атмосферой потока энергии j_4 , уходящей в космос.

Таким образом, полный поток энергии ДВР, уходящий в космос, равен

$$j_0 = j_4 + j_5 = j_4 + j_2 - j_3. \quad (11.7)$$

Значения потоков существенно изменяются в течение суток, года и зависят от широты и долготы рассматриваемого района. В климатологии принято рассматривать среднегодовой глобальный ТБЗ. Среднегодовые температуры поверхности Земли и атмосферы практически постоянны, что свидетельствует о нулевом ТБЗ.

Уравнение среднегодового ТБЗ записывается в виде равенства потока энергии $q_0 - Aq_0$, поглощенной атмосферой и поверхностью Земли, потоку энергии j_0 , уходящей в открытый космос:

$$q_0 - Aq_0 = j_0, \quad \text{или} \quad q_1 - q_4 + q_2 - q_3 = j_4 + j_2 - j_3. \quad (11.8)$$

Приведем характерные величины потоков: $q_0 = q_1 + q_2 = 335 \text{ Вт/м}^2$; $A = 0,3$; $q_1 - q_4 = 80 \text{ Вт/м}^2$; $q_2 - q_3 = 155 \text{ Вт/м}^2$; $j_0 = 235 \text{ Вт/м}^2$; $j_1 \approx j_3 = 345 \text{ Вт/м}^2$; $j_2 = 390 \text{ Вт/м}^2$. Очевидно, что $q_0 = j_0 + Aq_0$.

Поток $j_1 > q_2 - q_3$. Это приводит к парниковому эффекту, в результате которого поверхность Земли имеет среднегодовую температуру, равную $+14,2^\circ\text{C}$. При одинаковой инсоляции различие климата на Земле объясняется его зависимостью от величины альбедо и парникового эффекта.

На схеме, изображенной на рис. 11.9, показан измеренный тепловой баланс Земли, усредненный по времени и поверхности, за период март 2000 г.–май 2004 г. (*Trenberth K. T., Fasullo J., Kiehl J. T. Earth's global energy budget // Bull. Amer. Meteor. Soc. 2009. 90. P. 311–323.*)

ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

ЛЕКЦИЯ 12

Второе начало термодинамики. Первое начало термодинамики требует, чтобы при всех процессах соблюдался энергетический баланс, при этом оно не дает ответа на вопрос, в каком направлении будут происходить процессы. В частности, при тепловом контакте двух тел с различной температурой первое начало не запрещает, чтобы теплота переходила от холодного к горячему телу.

Ответ на этот вопрос дает второе начало термодинамики, основоположником которого считается Карно, исследовавший условия превращения теплоты в работу. Однако приверженность теории теплорода не позволила ему дать четкое и ясное определение второго начала. Это было сделано позднее независимо уже упоминавшимся В. Томсоном (лордом Кельвином) и немецким физиком Р. Клаузиусом, сформулировавшим второе начало в виде постулатов.

Формулировка Кельвина. В 1851–1853 гг. Томсон в нескольких работах дал, по его собственному выражению, «теорию движущейся силы теплоты». Тогда же он сформулировал второе начало термодинамики: *«Невозможно при помощи неодоушевленного материального деятеля получить от какой-нибудь массы вещества механическую работу путем охлаждения ее ниже температуры самого холодного из окружающих предметов».*

Выражаясь более простым языком, формулировка Томсона сводится к следующему: *«Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы при обмене рабочего тела с одним тепловым резервуаром».* Таким образом, невозможно построить тепловую машину, у которой

$$A = Q^+, \quad Q^- = 0, \quad \eta = 1. \quad (12.1)$$

Эта тепловая машина позволила бы неограниченно превращать теплоту в работу, даже если бы температуры всех термостатов были бы одинаковы. Поэтому такую машину называют *«вечным двигателем второго рода».*

В формулировке Кельвина содержится принципиальное утверждение о том, что для совершения работы необходимо иметь, по крайней мере, как минимум два термостата с различной температурой, при этом только часть теплоты, полученной

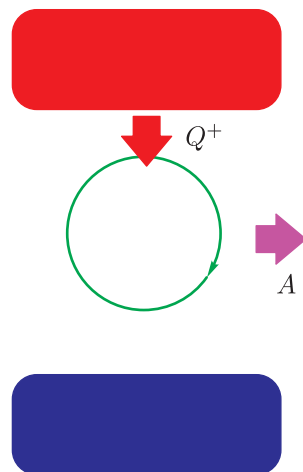


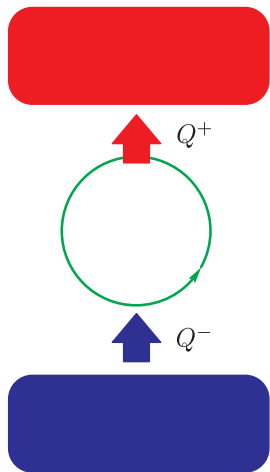
Рис. 12.1

от нагревателя, может быть превращена в работу, а оставшаяся часть должна быть непременно передана холодильнику. Однако нет никаких ограничений на полное превращение механической работы в теплоту.

На рис. 12.1 схематично изображен вечный двигатель второго рода, который далее будем называть «антиКельвин». Здесь цикл осуществляется по «часовой стрелке», и совершенная работа (изображена стрелкой) равна полученной рабочим телом теплоте (также изображенной стрелкой).

Формулировка Клаузиуса. В 1850 г. Клаузиус, опираясь на работу Карно, сформулировал второе начало термодинамики в виде: «Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более тепловому». Впоследствии (1854 г.) он дал более простую формулировку: «Переход теплоты от более холодного тела к более тепловому не может иметь места без компенсации». Таким образом, невозможно построить тепловой насос, у которого

$$Q^+ = |Q^-|, \quad A = 0. \quad (12.2)$$



На рис. 12.2 схематично изображен такой тепловой насос, который далее будем называть «антиКлаузиус». Здесь также стрелками изображена теплопередача от холодного к более тепловому телу, при этом работа за цикл равна нулю.

В действительности любой холодильный агрегат функционирует благодаря работе компрессора, потребляющего электроэнергию. В свою очередь, эта энергия вырабатывается при помощи электрогенератора. В объединенной системе «холодильный агрегат–электрогенератор» теплота переходит от горячего пара к окружающему воздуху.

Рис. 12.2

Эквивалентность обеих формулировок. Не составляет труда показать эквивалентность обеих формулировок, воспользовавшись доказательством от противного. Доказательство от противного — вид доказательства, при котором «доказывание» некоторого суждения (тезиса доказательства) осуществляется через опровержение противоречащего ему суждения — антитезиса.

Пусть возможен «антиКельвин». Тогда он может быть использован для приведения в действие обратимой машины Карно, работающей в режиме холодильного агрегата, как это показано на рис. 12.3. Объединенное устройство будет «антиКлаузиус». Здесь (и далее) каждой стрелке соответствует одинаковая порция теплоты и работы.

Пусть теперь возможен «антиКлаузиус». Тогда он может быть использован «для питания теплотой» машины Карно, совершающей работу, как это показано на рис. 12.4. Объединенное устройство будет «антиКельвин».

Логическим выводом из двух рассмотренных ситуаций является следующее: «Если неправ Кельвин, то неправ и Клаузиус; если неправ Клаузиус, то неправ и Кельвин». Следовательно, обе формулировки эквивалентны. Разница в них состоит лишь в том, что формулировка Кельвина имеет отношение

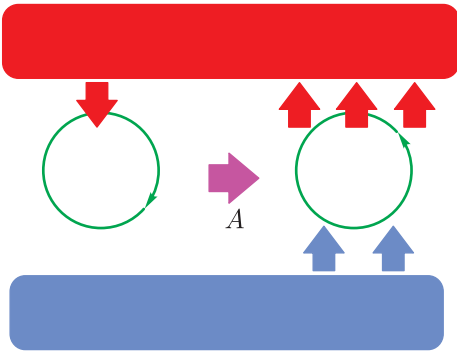


Рис. 12.3

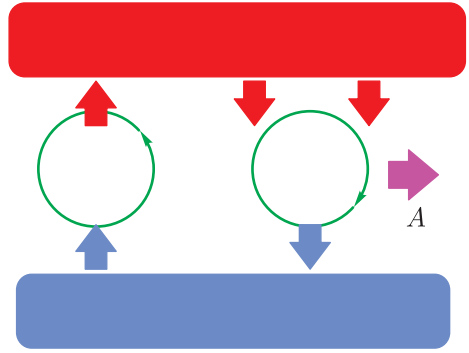


Рис. 12.4

к тепловым машинам, а в формулировке Клаузиуса об этом вообще нет упоминания.

Термодинамическое определение энтропии. Развивая термодинамический подход, Клаузиус в 1865 г. предложил новое физическое понятие — *энтропия* (см. лекцию 7). Для обратимого процесса изменение энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.3)$$

Бесконечно малая величина dS является полным дифференциалом функции S , поэтому ее изменение не зависит от «траектории процесса» и равно

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.4)$$

Таким образом, энтропия (как и внутренняя энергия) является функцией состояния. Чтобы убедиться в этом, возьмем один моль идеального газа и вычислим интеграл в правой части (12.4):

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{C_V dT + p dV}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (12.5)$$

Следовательно, энтропия одного моля идеального газа может быть представлена в виде

$$S(V, T) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}, \quad (12.6)$$

где T_0 и V_0 — постоянные величины, определяемые условием нормировки энтропии (см. далее).

Для произвольной термодинамической системы доказательство равенства (12.4) будет сделано позднее. Из него следует, что для замкнутого обратимого процесса следует *равенство Клаузиуса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (12.7)$$

В частности, КПД обратимой машины Карно, рабочим телом которой является идеальный газ, как было показано выше, равен

$$\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (12.8)$$

и равенство Клаузиуса в случае обратимого цикла Карно для идеального газа имеет вид

$$\frac{Q^+}{T_1} + \frac{Q^-}{T_2} = 0. \quad (12.9)$$

Смысл равенства становится более понятным, если учесть, что при теплообмене с рабочим телом энтропия нагревателя изменяется на конечную величину $\Delta S_{\text{нагр}} = -Q^+/T_1 < 0$, температура холодильника — на величину $\Delta S_{\text{хол}} = Q^-/T_2 > 0$, а суммарная энтропия обоих термостатов при этом не изменилась: $\Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{хол}} = 0$.

Первая теорема Карно позволяет расширить область применимости равенства Клаузиуса (12.9) для конструктивно произвольной обратимой машины Карно, в которой используется любое рабочее тело. Для этого докажем следующее утверждение: «КПД любой обратимой машины Карно определяется только температурами нагревателя и холодильника».

Доказательство проведем методом от противного. Предположим, что имеются две обратимые машины Карно, которые при одних и тех же термостатах имеют разные КПД. Тогда, например, машину с бóльшим КПД можно использовать для приведения в действие

машины с меньшим КПД, работающей в режиме теплового насоса (рис. 12.5). Для наглядности можно принять, что количество стрелок пропорционально соответствующим количествам теплоты и работы.

Тогда КПД левой машины равен $2/3$, а КПД правой машины равен $1/2$. Нетрудно видеть, что объединенное устройство представляет собой «антиКлаузиус». Поскольку это противоречит второму началу термодинамики, то наше изначальное предположение неверно.

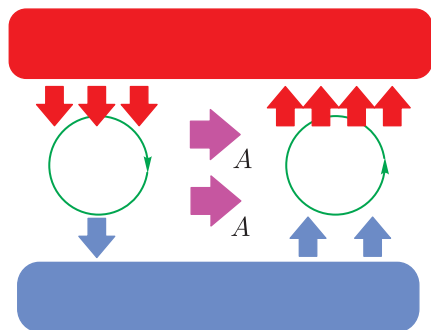


Рис. 12.5

Термодинамическая шкала температур. Температура t_1 нагревателя и температура t_2 холодильника могут определяться по любой шкале температур. Первая теорема Карно позволяет лишь записать

$$\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + f(t_2, t_1), \quad (12.10)$$

где вид функции $f(t_2, t_1)$ определяется выбором шкалы температур. Однако при любом выборе температурной шкалы эта функция может быть представлена в виде отношения функции одной переменной (температуры):

$$f(t_2, t_1) = -\frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_1)}. \quad (12.11)$$

Это можно показать, если использовать три термостата с температурами $t_1 > t_3 > t_2$ и две обратимые машины Карно, совершающие работу так, как это показано на рис. 12.6. Промежуточный термостат с температурой t_3 является холодильником у верхней машины (а) и нагревателем у нижней машины (б). Если рассмотреть «составную» машину (в), то в соответствии с первой теоремой Карно можно записать

$$f(t_2, t_1) = \frac{Q_B^-}{Q_B^+} = \frac{Q_B^- Q_6^+}{Q_6^+ Q_B^+} = -f(t_2, t_3) \frac{Q_a^-}{Q_a^+} = -f(t_2, t_3) f(t_3, t_1), \quad (12.12)$$

где учтено, что $Q_a^+ = Q_B^+$, $Q_a^- = -Q_6^+$.

Поскольку произведение функций в правой части равенства (12.12) от температуры t_3 не зависит, то это и доказывает справедливость представления (12.11).

Равенство (12.10), записанное в виде

$$\frac{Q^-}{Q^+} = f(t_2, t_1) = -\frac{\varphi(t_2)}{\varphi(t_1)}, \quad (12.13)$$

позволяет (при произвольном выборе функции $\varphi(t)$) использовать машину Карно как термометр, в котором термометрической величиной будет количество теплоты $Q = \varphi(t)$. Уникальность функции $\varphi(t)$ состоит в том, что она не зависит ни от конструкции машины, ни от вида рабочего тела.

По предложению Кельвина была выбрана простейшая функция $\varphi(t) = t$, а температурная шкала получила название «*термодинамическая шкала температур*». Температура в этой шкале называется *термодинамической температурой* и совпадает с абсолютной температурой ($T = t$).

Поскольку вечный двигатель второго рода не существует, то термодинамическая температура не может быть отрицательной. В самом деле, если предположить, что температура холодильника $T_2 < 0$, то можно построить «антиКельвин», черпающий теплоту не только от нагревателя, но и холодильника.

Замечание. В физике, однако, чисто формально иногда используют термин «отрицательная температура». Например, в неравновесных системах, когда нарушается распределение Больцмана, можно считать температуру отрицательной. Тогда экспоненциальный множитель $\exp(-\varepsilon/kT) = \exp(\varepsilon/k|T|)$ возрастает с ростом энергии ε , как это иногда бывает у систем, выведенных внешним воздействием из состояния равновесия.

Энтропия и термодинамическая вероятность. При повышении температуры и объема энтропия идеального газа, как следует из формулы (12.6), увеличивается. Вместе с тем очень быстро возрастает и термодинамическая

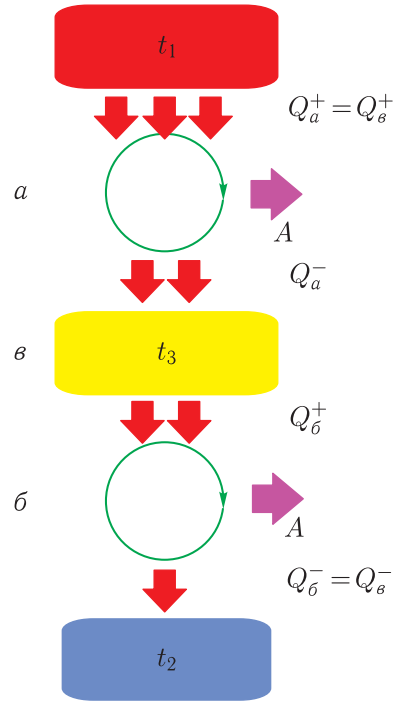


Рис. 12.6

вероятность макросостояния (см. лекцию 4), которая для одного моля одноатомного газа равна

$$\Gamma(E, V) = C E^{\frac{3N_A}{2}} V^{N_A}. \quad (4.21)$$

Нетрудно показать, что энтропия идеального газа связана с термодинамической вероятностью формулой Больцмана (см. лекцию 7):

$$S = k \ln \Gamma. \quad (7.16)$$

Действительно,

$$S_2 - S_1 = k \ln \Gamma_2 - k \ln \Gamma_1 = k \ln \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = k \left[\frac{3}{2} N_A \ln \frac{E_2}{E_1} + N_A \ln \frac{V_2}{V_1} \right]. \quad (12.14)$$

Учитывая, что $k N_A = R$, $C_V = 3R/2$, $E_2/E_1 = T_2/T_1$, и сравнивая с формулой (12.6), убеждаемся в справедливости формулы Больцмана для идеального газа.

Как отмечалось в лекции 7, формула Больцмана имеет фундаментальный характер и справедлива для всех термодинамических систем, находящихся как в равновесном, так и неравновесном состояниях. Любая изолированная система будет стремиться прийти в равновесное состояние, термодинамическая вероятность которого максимальна. Формула Больцмана позволяет сделать вывод, что *энтропия изолированной системы по мере приближения ее к равновесию будет возрастать*.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим простую ситуацию. Пусть моль идеального газа находится под поршнем в цилиндре, адиабатически изолированном от окружающей среды.

При обратимом (квазистатическом) адиабатическом расширении газ совершает работу, и температура его уменьшается в соответствии с уравнением адиабаты $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$. Поэтому

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{R}{\gamma-1} R \ln \frac{T_2}{T_1} = 0. \quad (12.15)$$

Таким образом, энтропия газа не изменяется. Это и сразу было понятно, поскольку

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Пусть теперь поршень быстро отодвигают и происходит необратимый процесс расширения газа в пустоту до объема V_2 . Газ работы не совершает, поэтому его температура не изменяется.

Поскольку в начальном и конечном состояниях газ будет находиться в равновесии, то изменение энтропии (функции состояния) можно вычислить, заменив необратимый адиабатический процесс обратимым изотермическим расширением газа, сопровождающимся подводом тепла. Согласно формуле (12.6) изменение энтропии будет равно $S_2 - S_1 = R \ln (V_2/V_1) > 0$.

Очевидно, что в этом необратимом процессе $\delta Q = 0$, а энтропия возрастает. Поэтому для необратимых процессов

$$dS \neq \frac{\delta Q}{T}; \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \neq 0. \quad (12.16)$$

Вторая теорема Карно позволяет определить знак неравенства в соотношениях (12.16). Она формулируется следующим образом: *«КПД необратимой машины Карно не может быть больше КПД обратимой машины Карно, если в обеих машинах используются одни и те же нагреватель и холодильник».*

Замечание. Следует пояснить, что под необратимой машиной Карно понимается устройство, использующее два термостата — нагреватель и холодильник и работающее по циклу, отличающемуся от идеального цикла Карно. Нагреватели у обратимой и необратимой машин могут быть различными, однако их температуры должны быть одинаковы. Аналогичное замечание касается и холодильников.

Доказательство также проведем методом от противного. Предположим, что при одних и тех же термостатах КПД необратимой машины больше КПД обратимой машины. Тогда машину с большим КПД можно использовать для приведения в действие машины с меньшим КПД, работающей в режиме теплового насоса (см. рис. 12.5). Нетрудно видеть, что объединенное устройство представляет собой «антиКлаузиус». Поскольку это противоречит второму началу термодинамики, то наше изначальное предположение неверно.

Таким образом, для необратимой машины можно записать неравенство:

$$1 + \frac{Q^-}{Q^+} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (12.17)$$

Соответственно из него получается неравенство Клаузиуса для необратимого цикла Карно:

$$\frac{Q^+}{T_1} + \frac{Q^-}{T_2} \leq 0. \quad (12.18)$$

Если бы машина, приводящая в действие тепловой насос, была бы обратима, то в силу первой теоремы Карно коэффициенты полезного действия обеих машин должны быть одинаковы. Поэтому в выражении (12.18) следовало бы поставить знак равенства. Знак неравенства относится только к необратимой машине.

В необратимом процессе энтропия нагревателя (находящегося в равновесном состоянии) изменяется на конечную величину $\Delta S_{\text{нагр}} = -Q^+/T_1 < 0$, а температура холодильника (находящегося в равновесном состоянии) — на величину $\Delta S_{\text{хол}} = Q^-/T_2 > 0$, а суммарная энтропия обоих термостатов увеличивается: $\Delta S_{\text{нагр}} + \Delta S_{\text{хол}} > 0$.

Неравенство Клаузиуса. Рассмотрим произвольный обратимый циклический процесс, совершаемый произвольной термодинамической системой. Для его осуществления система должна совершать теплообмен, чтобы изменялась ее температура. Этот теплообмен можно либо осуществлять с одним термостатом с изменяющейся температурой, либо последовательно осуществлять контакт с набором термостатов, имеющих разные температуры.

Для удобства изложения мы воспользуемся представлением о теплообмене с системой термостатов. Покажем, что для произвольного цикла имеет место равенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (12.19)$$

В частном случае обратимого цикла Карно

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q^+}{T_1} + \frac{Q^-}{T_2} = 0. \quad (12.20)$$

Рассечем произвольный цикл семейством близко расположенных адиабат, как это изображено на рис. 12.7. Каждый бесконечно узкий i -й цикл, заключенный между двумя соседними адиабатами, можно считать элементарным циклом Карно, для которого справедливо равенство (12.20). Суммируя по всем элементарным циклам, получаем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \sum_i \left[\frac{Q_i^+}{T_{1i}} + \frac{Q_i^-}{T_{2i}} \right] = 0. \quad (12.21)$$

Равенство Клаузиуса для произвольной термодинамической системы дает основание утверждать, что в случае обратимого процесса бесконечно малая величина $\delta Q/T$ является полным дифференциалом: $dS = \delta Q/T$ (см. также (12.3)).

Для необратимого процесса невозможно нарисовать цикл, рассеченный адиабатами. Однако по смысловой аналогии, с использованием неравенства Клаузиуса для необратимого цикла Карно (12.18), можно записать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \sum_i \left[\frac{Q_i^+}{T_{1i}} + \frac{Q_i^-}{T_{2i}} \right] \leq 0. \quad (12.22)$$

Таким образом, для произвольных циклических процессов можно в общем виде записать *неравенство Клаузиуса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (12.23)$$

Второе начало термодинамики и энтропия. Неравенство Клаузиуса позволяет сформулировать утверждение: «*Энтропия изолированной системы не убывает*». Это утверждение является еще одной формулировкой второго начала, в котором отсутствует упоминание о теплоте и работе.

Для доказательства справедливости этого утверждения рассмотрим произвольный цикл, изображенный на рис. 12.8. Верхняя штриховая ветвь соответствует необратимому процессу перехода изолированной системы из состояния 1 в состояние 2, а нижняя ветвь — обратимому возврату неизолированной системы в исходное состояние. Например, таким циклом может быть адиабатическое расширение газа в пустоту и после-

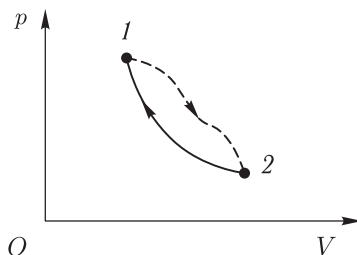


Рис. 12.8

дующее его обратимое изотермическое сжатие, сопровождающееся выделением теплоты. Используя неравенство Клаузиуса, запишем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = 0 + \int_2^1 dS = S_1 - S_2 \leq 0. \quad (12.24)$$

Отсюда следует, что при необратимом процессе, совершаемом изолированной системой, справедливо неравенство

$$S_2 \geq S_1, \quad (12.25)$$

являющееся математическим выражением второго начала термодинамики.

Пример 1. Рассмотрим изменение энтропии системы двух тел с разной температурой после приведения их в тепловой контакт. Процесс является необратимым, поэтому энтропия системы должна увеличиться.

Если первое тело массы M_1 имеет удельную теплоемкость c_{V1} и температуру T_1 , а второе тело массы M_2 имеет удельную теплоемкость c_{V2} и температуру T_2 , то после приведения их в тепловой контакт температура обоих тел станет равной T_0 . Она определяется из условия теплового баланса:

$$M_1 c_{V1} (T_1 - T_0) = M_2 c_{V2} (T_0 - T_2).$$

Тогда

$$T_0 = \frac{M_1 c_{V1} T_1 + M_2 c_{V2} T_2}{M_1 c_{V1} + M_2 c_{V2}}.$$

Изменение энтропии ΔS системы двух тел можно вычислить, воспользовавшись обратимым изохорическим изменением температуры каждого из тел от начальной температуры T_1 или T_2 до конечной температуры T_0 . Тогда

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = M_1 c_{V1} \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + M_2 c_{V2} \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} = M_1 c_{V1} \ln \frac{T_0}{T_1} + M_2 c_{V2} \ln \frac{T_0}{T_2}. \quad (12.26)$$

В частном случае одинаковых тел $T_0 = (T_1 + T_2)/2$,

$$\Delta S = M c_V \left[\ln \frac{T_0}{T_1} + \ln \frac{T_0}{T_2} \right] = M c_V \ln \left[\frac{T_0}{T_1} \frac{T_0}{T_2} \right] > 0. \quad (12.27)$$

Пример 2. Пусть два различных идеальных газа находятся по разные стороны от перегородки в адиабатически изолированном сосуде объемом V . Газы в количестве одного моля каждый имеют одинаковую температуру и занимают объемы V_1 и V_2 . Если перегородку убрать, то произойдет необратимое адиабатическое расширение газов, в результате чего температура не изменится, а энтропия системы возрастет на величину

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_1} + R \ln \frac{V}{V_2}. \quad (12.28)$$

С другой стороны, если бы по обе стороны перегородки находился один и тот же газ, то по логике вещей энтропия системы измениться не должна. В этом и заключается парадокс, получивший название *парадокс Гиббса*.

Он, однако, разрешается пониманием того, что одинаковые газы перемешать невозможно, и изменение энтропии в этом случае не будет описываться формулой (12.28), полученной с использованием термодинамического определения энтропии. При использовании же формулы Больцмана (7.16)

очевидно, что после изъятия перегородки термодинамическая вероятность, а с ней и энтропия не изменились.

Цикл Карно в переменных S и T . На рис. 12.9 показан цикл Карно, изображаемый прямоугольником: горизонтальные его стороны соответствуют изотермам, а вертикальные — адиабатам. Поскольку

$$Q^+ = T_1(S_2 - S_1), \quad Q^- = T_2(S_1 - S_2),$$

то КПД цикла равен

$$\eta = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{T_2(S_1 - S_2)}{T_1(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (12.29)$$

Таким образом, использование понятия энтропии позволяет наиболее просто доказать первую теорему Карно.

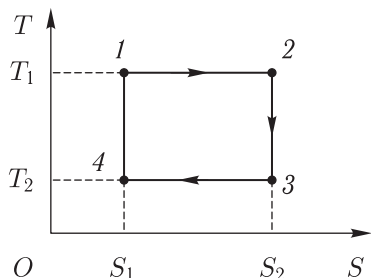


Рис. 12.9

ЛЕКЦИЯ 13

Термодинамические функции. Состояние системы может характеризоваться давлением, объемом и температурой, связанными термическим уравнением состояния $f(p, V, T) = 0$. Число частиц N фиксировано. Каждая из трех переменных является функцией двух независимых переменных, которая в общем виде записывается как

$$z = z(x, y), \quad (13.1)$$

при этом выбор независимых переменных диктуется спецификой рассматриваемой задачи. Приращение функции двух переменных равно

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = X dx + Y dy. \quad (13.2)$$

Переменные x и y называются *обобщенными координатами*, а величины $X = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ и $Y = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ называются *обобщенными силами, сопряженными с этими координатами*.

Поскольку равны смешанные производные

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)_{yx} = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)_{xy}, \quad (13.3)$$

то обобщенные силы связаны равенством

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y. \quad (13.4)$$

Первое начало термодинамики (9.1) для обратимых процессов может быть записано с использованием энтропии (12.3) в виде равенства

$$T dS = dU + p dV, \quad (13.5)$$

получившего название *термодинамического тождества*.

Термическое $f(p, V, T) = 0$ и калорическое $U = U(T, V)$ уравнения состояния вместе с термодинамическим тождеством позволяют оперировать переменными p, V, T, U и S , из которых только две независимые. Функции любых двух независимых переменных называются *термодинамическими функциями*. Таких функций можно придумать бесчисленное множество, однако для практических целей достаточно использовать их небольшое количество.

Прежде всего, термодинамическими функциями являются p, V, T, U и S . Помимо них используются еще три функции, имеющие размерность энергии, получившие вместе с внутренней энергией название «*термодинамические потенциалы*».

1. Термодинамическим потенциалом является *внутренняя энергия* U . Ее приращение получается из термодинамического тождества равным

$$dU = TdS - pdV. \quad (13.6)$$

При адиабатическом процессе изменение внутренней энергии с обратным знаком равно совершенной работе.

Если представить внутреннюю энергию $U(S, T)$ функцией переменных (обобщенных координат) S и T , то обобщенные силы будут равны

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (13.7)$$

а из (13.4) получается равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (13.8)$$

2. Термодинамическим потенциалом является *свободная энергия*

$$F = U - TS. \quad (13.9)$$

Ее приращение, с учетом (13.6), получается равным

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV. \quad (13.10)$$

При изотермическом процессе изменение свободной энергии с обратным знаком равно совершенной работе. Работа при таком процессе является однозначной функцией состояния, поэтому

$$\delta A = dA = pdV = -dF. \quad (13.11)$$

Если представить свободную энергию $F(T, V)$ функцией обобщенных координат T и V , то обобщенные силы будут равны

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (13.12)$$

а из (13.4) получается равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (13.13)$$

3. Термодинамическим потенциалом является *энтальпия*

$$H = U + pV. \quad (13.14)$$

Ее приращение

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp. \quad (13.15)$$

Если представить энтальпию $H(S, p)$ функцией обобщенных координат S и p , то обобщенные силы будут равны

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad (13.16)$$

а из (13.4) получается равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (13.17)$$

4. Термодинамическим потенциалом является *термодинамическая функция (потенциал) Гиббса*

$$G = F - TS. \quad (13.18)$$

Ее приращение

$$dG = dF - d(TS) = -SdT + Vdp. \quad (13.19)$$

Если представить потенциал Гиббса $G(T, p)$ функцией обобщенных координат T и p , то обобщенные силы получаются равными

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \end{aligned} \quad (13.20)$$

а из (13.4) получается равенство

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (13.21)$$

Соотношения (13.7), (13.12), (13.16), (13.20) позволяют определять макропараметры систем дифференцированием термодинамических функций. Равенства (13.8), (13.13), (13.17), (13.21) широко используются в термодинамике, позволяя переходить от одних производных к более удобным (в рамках решаемой задачи) другим производным. Они *называются соотношениями Максвелла*.

Удобство их использования можно проиллюстрировать, записав

$$U = F + TS,$$

$$H = G + TS.$$

Поскольку

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

то

$$\begin{aligned} U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \\ H &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (13.22)$$

Эти уравнения называются *уравнениями Гиббса–Гельмгольца*.

В частности, вычислив работу при изотермическом процессе и определив F (с точностью до слагаемого, зависящего только от температуры), с помощью первого уравнения с такой же точностью можно определить и внутреннюю энергию U . Далее, по формулам

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \\ p &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{aligned}$$

легко вычисляются температура и давление.

Пример 1. В качестве иллюстрации рассчитаем потенциалы для одного моля одноатомного идеального газа.

Внутренняя энергия

$$U = C_V T + U_0,$$

энтропия

$$S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 = C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} + S_0.$$

Отсюда температура получается равной

$$T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{1-1/\gamma} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_p} \right).$$

Свободная энергия

(13.23)

$$F(T, V) = U - TS = C_V T + U_0 - T \left(C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 \right),$$

энтальпия

$$H(S, p) = U + pV = C_p T + U_0 = C_p T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{1-1/\gamma} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_p} \right) + U_0,$$

потенциал Гиббса

$$G(T, p) = F + pV = C_p T - T \left(C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right) + U_0 - TS_0.$$

В этих выражениях U_0, S_0 — константы, определяющие нормировку внутренней энергии и энтропии.

Максимальная работа и свободная энергия. Свободная энергия является только частью внутренней энергии и может быть превращена в работу в изотермическом процессе. Возникает вопрос: какую максимальную работу может совершить система в произвольном процессе? Ответ на этот вопрос кроется во втором начале термодинамики.

Прежде всего отметим, что если в произвольном цикле 1–2–1 процесс 1–2, вообще говоря, может быть неравновесным, а обратный процесс 2–1 является равновесным (см. рис. 12.8), то неравенство Клаузиуса позволяет записать

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - (S_2 - S_1) \leq 0,$$

или

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq S_2 - S_1. \quad (13.24)$$

Представим теперь, что рабочее тело (например, газ), находясь в цилиндре тепловой машины, совершает работу в произвольном (обратимом или необратимом) процессе 1–2. Цилиндр находится в тепловом контакте с термостатом,

имеющим постоянную температуру T . Неравенство (13.24) в этом случае может быть записано в виде

$$\frac{Q_{12}}{T} \leq S_2 - S_1. \quad (13.25)$$

Здесь $S_2 - S_1$ — изменение энтропии рабочего тела, Q_{12} — количество теплоты, полученной им от термостата. Особо подчеркнем, что в необратимом (неравновесном) процессе не существует понятия «температура» рабочего тела.

Поскольку $Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12} \leq T(S_2 - S_1)$, то

$$A_{12} \leq T(S_2 - S_1) + U_1 - U_2 = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)] = -(F'_2 - F'_1). \quad (13.26)$$

Здесь функция $F' = U - TS$ содержит температуру термостата, поэтому она не является свободной энергией рабочего тела. Ее изменение в необратимом процессе, а значит и работа существенно зависят от характера, скорости протекания процесса и т. п. Достаточно напомнить, что при быстром отодвигании поршня газ, расширяясь в пустоту, работы практически не совершает.

Если же процесс 1–2 равновесный (изотермический), то температура рабочего тела равна температуре термостата. Функция $F' = F = U - TS$ является свободной энергией, а работа будет максимальна:

$$A_{12} = T(S_2 - S_1) + U_1 - U_2 = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)] = -(F_2 - F_1). \quad (13.27)$$

Таким образом, *максимальную работу система совершает при равновесном изотермическом расширении, при этом работа равна убыли свободной энергии*. Этим и объясняется термин «свободная энергия», введенный Гельмгольцем. Оставшаяся часть внутренней энергии в работу превращена быть не может, поэтому ее можно назвать связанной энергией.

Химический потенциал. Если число частиц N в системе изменяется, то приращение внутренней энергии будет равно

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dN. \quad (13.28)$$

Величина μ^* называется *химическим потенциалом* и численно равна увеличению энергии системы при добавлении в нее одной частицы. Число частиц является еще одной обобщенной координатой, а химический потенциал — обобщенной силой. Нетрудно видеть, что добавка $\mu^* dN$ войдет в формулы для приращения всех термодинамических потенциалов. Соответственно

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}. \quad (13.29)$$

Как было показано ранее (лекция 8), химический потенциал является важнейшим параметром в распределениях Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна.

Если принять во внимание, что термодинамические потенциалы, объем и энтропия являются аддитивными величинами, то они пропорциональны

числу частиц N . Неаддитивными величинами являются температура и давление. С учетом этого замечания запишем:

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= Nu(S/N, V/N), & F(T, V, N) &= Nf(T, V/N), \\ H(S, p, N) &= Nh(S/N, p), & G(T, p, N) &= Ng(T, p). \end{aligned} \quad (13.30)$$

, Здесь функции u , f , h и g — потенциалы, отнесенные к одной частице. Следовательно

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = g(T, p). \quad (13.31)$$

Таким образом, *химический потенциал равен термодинамическому потенциалу Гиббса, приходящемуся на одну частицу.*

Пример 2. Вычислим химический потенциал идеального газа. Как следует из (13.23), потенциал Гиббса

$$G = U - TS + pV = C_p \left(T - T \ln \frac{T}{T_0} \right) + RT \ln \frac{p}{p_0} + U_0 - TS_0.$$

Так как $C_p = N_A c_p$, $c_p = \frac{i+2}{2}k$ — теплоемкость, приходящаяся на одну частицу, $R = N_A k$, то

$$\mu^* = \frac{G(T, p)}{N_A} = c_p \left(T - T \ln \frac{T}{T_0} \right) + kT \ln \frac{p}{p_0} + u_0 - Ts_0. \quad (13.32)$$

Критерии устойчивости термодинамических систем. Изолированная система, достигнув равновесия, самопроизвольно выйти из него не может. Действительно, в состоянии равновесия энтропия системы максимальна, а ее уменьшение противоречило бы второму началу термодинамики.

Однако в системе возможны флуктуации, приводящие к «кратковременному» уменьшению энтропии с последующим ее возвратом к равновесному значению. Кавычки в последней фразе означают, что масштаб длительности флуктуаций мал по сравнению с масштабом времени существования системы в равновесном состоянии. Более подробно об этом речь пойдет в следующей лекции.

На практике часто требуется определить критерии устойчивости систем, на которые оказывается внешнее воздействие, например поддерживается извне постоянное давление, температура и т. д.

Будем исходить из неравенства (13.24), записав его для бесконечно малых приращений в виде

$$\delta Q \leq T dS. \quad (13.33)$$

С учетом первого начала термодинамики имеем

$$dU + pdV - TdS \leq 0. \quad (13.34)$$

Наиболее важны критерии устойчивости применительно к следующим ситуациям:

а) $V_0 = \text{const}$; $S_0 = \text{const}$. Тогда процесс может происходить в том направлении, для которого $dU \leq 0$. Следовательно, *устойчивым является состояние с минимальной внутренней энергией*;

б) $p_0 = \text{const}$; $S_0 = \text{const}$. Тогда процесс может происходить в том направлении, для которого $dU + p_0 dV = d(U + p_0 V) = dH \leq 0$. Следовательно, *устойчивым является состояние с минимальной энтальпией*;

в) $V_0 = \text{const}$; $T_0 = \text{const}$. Тогда процесс может происходить в том направлении, для которого $dU - T_0 dS = d(U - T_0 S) = dF \leq 0$. Следовательно, *устойчивым является состояние с минимальной свободной энергией*;

г) $p_0 = \text{const}$; $T_0 = \text{const}$. Тогда процесс может происходить в том направлении, для которого $dU + p_0 dV - T_0 dS = d(U + p_0 V - T_0 S) = dG \leq 0$. Следовательно, *устойчивым является состояние с минимальным значением потенциала Гиббса*.

Полезные термодинамические соотношения. Термодинамические потенциалы позволяют получить ряд полезных для практического использования соотношений.

В переменных T и V приращение внутренней энергии равно

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (13.35)$$

Приращение энтропии

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dV. \quad (13.36)$$

Поэтому

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (13.37)$$

Используя соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, получаем полезную формулу

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (13.38)$$

позволяющую достаточно просто находить как приращения термодинамических потенциалов, так и теплоемкости процессов.

В самом деле, с учетом (13.38) получаем

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV; \quad (13.39)$$

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (13.40)$$

В переменных T и p это приращение

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (13.41)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{(\delta Q)_p}{dT} = \frac{C_p}{T},$$

а из соотношения Максвелла $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, то

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (13.42)$$

В этих же переменных приращение энтальпии

$$dH = TdS + Vdp = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (13.43)$$

Последние два соотношения удобно использовать при анализе охлаждения газов при их адиабатическом расширении и дросселировании (см. далее).

Формулы для теплоемкостей. В лекции 9 было выведено соотношение между теплоемкостями:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (13.44)$$

Используя равенство (13.38), осуществим замену

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Тогда

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (13.45)$$

Если, например, записать термическое уравнение состояния в виде $p = p(T, V)$, то

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV.$$

При постоянном давлении $dp = 0$. Тогда $0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Последнее тождество может быть записано в симметричном виде:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1. \quad (13.46)$$

С учетом этого тождества окончательно получим

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2. \quad (13.47)$$

Для идеального газа, как легко убедиться, получится формула Майера (9.17).

Введем *температурный коэффициент объемного расширения*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13.48)$$

и *изотермический модуль объемного сжатия*

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (13.49)$$

Тогда

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 = T \alpha^2 K_T V > 0, \quad (13.50)$$

так как для всех веществ $K_T > 0$. Поскольку молярный объем $V = \mu/\rho$, то для разности удельных теплоемкостей получаем

$$c_p - c_V = \frac{C_p - C_V}{\mu} = \frac{T \alpha^2 K_T}{\rho}. \quad (13.51)$$

Обычно разность удельных теплоемкостей невелика по сравнению с самими теплоемкостями. Например, у воды вблизи температуры замерзания $\alpha = -6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $K_T = 2 \cdot 10^9 \text{ Па}$, $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, поэтому $c_p - c_v \approx \approx 2 \text{ Дж/(К} \cdot \text{кг)}$. Столь малая разница связана с небольшим значением температурного коэффициента объемного расширения воды. Как отмечалось ранее, при температуре 4°C плотность воды максимальна, а коэффициент $\alpha = 0$.

Различие в теплоемкостях, как следует из (13.44), обусловлено дополнительными энергозатратами на увеличение внутренней энергии при изменении объема (слагаемое $(\partial U/\partial V)_T$) и совершением работы против внешних сил, создающих давление (слагаемое p). Первое слагаемое может быть как положительным, так и отрицательным. Величины этих слагаемых можно оценить, подставив экспериментально измеренные значения теплоемкостей в формулу (13.44). Оценки показывают, что у жидкостей и у твердых тел $|(\partial U/\partial V)_T| \gg p$. Для реальных газов $|(\partial U/\partial V)_T| < p$, а у идеального газа зависимость внутренней энергии от объема отсутствует: $(\partial U/\partial V)_T = 0$.

Замечание. Наряду с изотермическим модулем объемного сжатия, используется коэффициент сжимаемости

$$\beta = \frac{1}{K_T} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (13.52)$$

Методы охлаждения газов. Как будет показано ниже, для превращения газа в жидкость его нужно охладить до низких температур. На практике это достигается двумя способами: адиабатическим расширением или дросселированием газа.

Адиабатическое охлаждение осуществляется при быстром расширении газа в цилиндре, в котором перемещается толкаемый газом поршень. Такое устройство называется детандер. В нем газ, имеющий комнатную температуру T_1 и находящийся под высоким давлением $p_1 \sim 10^2 \text{ атм}$, совершает работу, перемещая поршень. Его давление падает до величины $p_2 \sim 1 \text{ атм}$, а температура T_2 на десятки градусов меньше T_1 .

Не составляет труда рассчитать эффект адиабатического охлаждения, воспользовавшись выражением (13.42) для приращения энтропии

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Поскольку $dS = 0$, то

$$\gamma_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (13.53)$$

где γ_S — коэффициент адиабатического охлаждения. Если воспользоваться уравнением состояния идеального газа $pV = RT$ и положить для двухатомного газа $C_p = 7R/2$, то

$$\gamma_S = \frac{2T_1}{7R} \frac{R}{p_1} \approx 0,3 \frac{T_1}{p_1}. \quad (13.54)$$

Полагая $p_1 = 100 \text{ атм}$, $T_1 = 300 \text{ К}$, получаем $\gamma_S \approx 1,0 \text{ К/атм}$.

Охлаждение при дросселировании является принципиально необратимым процессом, при котором газ просачивается через пористую перегородку (дроссель) из области высокого давления p_1 в область низкого давления p_2 .

Изменение температуры газа при дросселировании называется эффектом Джоуля–Томсона.

В опытах Джоуля и Томсона, проведенными ими в период 1852–1862 гг., измерялась температура T_1 слабого стационарного потока газа до дросселя и температура T_2 за ним. В качестве дросселя использовалась мелкопористая пробка из ваты. При перепаде давления на дросселе $\Delta p = p_1 - p_2 = 1$ атм разность температур воздуха составила величину $\Delta T = T_1 - T_2 = 0,25$ °C, а для углекислого газа $\Delta T = T_1 - T_2 = 1,25$ °C. Таким образом, воздух и углекислый газ при дросселировании охлаждались. В то же время водород слегка нагревался: $\Delta T = T_1 - T_2 = -0,02$ °C.

Для расчета эффекта воспользуемся простой схемой, изображенной на рис. 13.1. Пористая перегородка находится в середине цилиндра, адиабатически изолированного от окружающей среды. В начале процесса газ при температуре T_1 находится слева от перегородки (дросселя), занимая объем V_1 , а правый поршень находится рядом с перегородкой. Затем при перемещении левого поршня вправо газ при постоянном давлении p_1 просачивается сквозь дроссель. Одновременно правый поршень отодвигается от перегородки, поддерживая постоянное давление p_2 просочившегося газа. В конце процесса левый поршень оказывается рядом с перегородкой, а просочившийся газ будет иметь температуру T_2 и занимать объем V_2 .

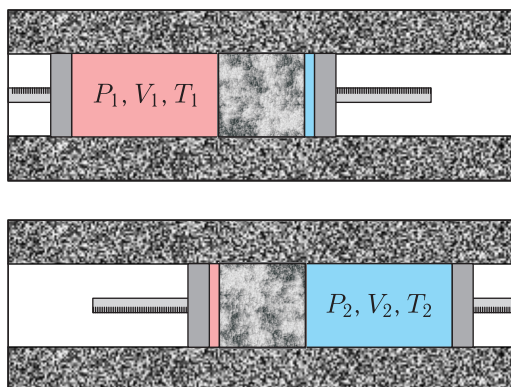


Рис. 13.1

Хотя процесс дросселирования является неравновесным, при медленном просачивании газа его обе части (слева и справа от дросселя) будут почти в равновесном (квазиравновесном) состоянии. В соответствии с первым началом термодинамики можно записать

$$0 = U_2 - U_1 + A_{12} = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1. \quad (13.55)$$

Отсюда следует, что процесс дросселирования происходит при постоянной энтальпии

$$H = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (13.56)$$

Для расчета эффекта Джоуля–Томсона воспользуемся выражением (13.43) для приращения энтальпии

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp.$$

Полагая в нем $dH = 0$, находим коэффициент охлаждения

$$\gamma_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right], \quad (13.57)$$

являющийся количественной характеристикой *дифференциального эффекта Джоуля–Томсона*.

Охлаждение ($\gamma_H > 0$) будет происходить лишь в том случае, если выражение в скобках будет положительным. В противном случае дросселирование будет сопровождаться нагреванием газа. Условия, при которых реализуется каждый из этих режимов, будут обсуждаться позднее, когда речь пойдет о реальных газах. У идеального газа $T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = T \frac{R}{p} - V = 0$, и эффект Джоуля–Томсона отсутствует.

В *интегральном эффекте Джоуля–Томсона* при уменьшении давления от начальной величины p_1 до конечной величины p_2 изменение температуры будет равно

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \frac{1}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp. \quad (13.58)$$

При больших перепадах давления на дросселе температура газа может изменяться значительно. Например, при дросселировании от 200 до 1 атмосферы и начальной температуре 17 °С воздух охлаждается на 35 °С. Этот интегральный эффект положен в основу большинства технических процессов *сжижения газов*.

ЛЕКЦИЯ 14

Третье начало термодинамики описывает свойства вещества при стремлении его температуры к абсолютному нулю. Оно было сформулировано как обобщение экспериментальных данных по термодинамике гальванических элементов в 1906 г. немецким химиком В. Нернстом (Нобелевская премия по химии 1920 г.) в виде теоремы, получившей название «тепловая теорема Нернста». По Нернсту, *«изменение энтропии при любых обратимых изотермических процессах, совершаемых между двумя равновесными состояниями при температурах, приближающихся к абсолютному нулю, стремится к нулю»*.

Это означает, что при $T \rightarrow 0$ энтропия $S \rightarrow S_0$, причем эта универсальная величина S_0 не зависит от макропараметров системы (температуры, давления, объема, агрегатного состояния и др.).

Если исходить из статистического определения энтропии, это означает, что термодинамическая вероятность $\Gamma \rightarrow \Gamma_0$ ($S_0 = k \ln \Gamma_0$).

Если исходить из термодинамического определения энтропии для обратимых процессов, то можно записать

$$S - S_0 = \lim_{T_0 \rightarrow 0} \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (14.1)$$

При абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна, и если низший (основной) энергетический уровень не вырожден ($g = 1$), то допустимо одно квантовое состояние и $\Gamma_0 = 1$. Это дает основание полагать $S_0 = 0$. Если при изменении каких-либо внешних параметров основной уровень расщепится, например, на два подуровня, то это приведет к изменению абсолютной энтропии на ничтожную величину $dS_0 = k \ln 2$.

При нагревании, как отмечалось ранее, растет энергия системы, а вместе с ней весьма быстро возрастает термодинамическая вероятность Γ макросостояния. Это, в свою очередь, влечет за собой возрастание энтропии, которая будет зависеть и от других параметров системы.

Таким образом, однозначно определяется *абсолютная энтропия* соотношением

$$S(T) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (14.2)$$

Существование предела в (14.1) обусловлено тем, что $\delta Q \rightarrow 0$ при $T_0 \rightarrow 0$. Это означает, что и теплоемкость

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{T dS}{dT} \rightarrow 0, \quad (14.3)$$

поскольку производная энтропии по температуре является конечной величиной.

Отсутствие зависимости энтропии от давления и объема при абсолютном нуле означает, что $(\partial S/\partial p)_T \rightarrow 0$ и $(\partial S/\partial V)_T \rightarrow 0$ при стремлении температуры к абсолютному нулю. Используя соотношения Максвелла, можем записать

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0. \quad (14.4)$$

Таким образом, при стремлении температуры к абсолютному нулю температурный коэффициент объемного расширения $V^{-1}(\partial V/\partial T)_p \rightarrow 0$, а вместе с ним и температурный коэффициент давления $p^{-1}(\partial p/\partial T)_V \rightarrow 0$.

Магнитное адиабатическое охлаждение — метод получения температур ниже 1 К путем адиабатического размагничивания парамагнитных веществ. Он был предложен Дебаем и американским физиком У. Джиоком и впервые осуществлен в 1933 г.

В сильное магнитное поле помещают соли редкоземельных элементов, в решетке которых находятся слабо взаимодействующие друг с другом парамагнитные ионы, обладающие собственным магнитным моментом (спином). На рис. 14.1 схематично показан сосуд с жидким гелием, в котором находятся кристаллики соли, изображенные в виде маленьких магнитиков. Сосуд находится в поле магнита.

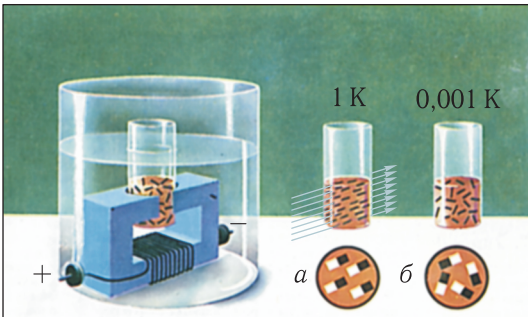


Рис. 14.1

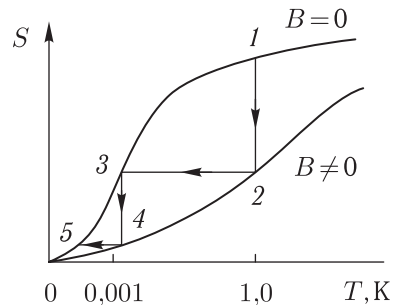


Рис. 14.2

При включенном магнитном поле магнитные моменты ориентируются преимущественно вдоль магнитного поля. Если же магнитное поле выключается, то происходит дезориентация магнитных моментов за счет теплового движения других ионов кристаллической решетки. Если процесс размагничивания происходит адиабатически, то температура солей и жидкого гелия понижается.

Процесс магнитного охлаждения удобно изобразить на энтропийной диаграмме в координатах температура T –энтропия S (рис. 14.2). Здесь изображены две зависимости энтропии от температуры. Энтропия парамагнитных атомов уже обсуждалась в лекции 7. Верхняя кривая соответствует выключенному магнитному полю, а нижняя — включенному. Согласно третьему началу термодинамики обе кривые начинаются в начале координат.

В энтропию S кристаллического парамагнетика, характеризующую неупорядоченность его структуры, свою долю $S_{\text{РЕШ}}$ вносят тепловые колебания атомов кристаллической решетки. Другая доля $S_{\text{МАГН}}$ обусловлена разори-

ентированностью магнитных моментов. Следовательно, $S = S_{\text{реш}} + S_{\text{магн}}$. Однако $S_{\text{реш}} \propto T^3$ и при $T \sim 1 \text{ K}$ вклад решетки в энтропию очень мал.

При включении поля происходит уменьшение энтропии соли, при этом ее температура за счет теплообмена с гелием не изменится (процесс 1–2). Это процесс изотермического намагничивания. При выключении поля энтропия адиабатически изолированной системы не изменится, вещество размагнитится, а его температура уменьшится (процесс 2–3). Это процесс адиабатического размагничивания.

Если бы верхняя кривая пересекала ось ординат выше начала координат (что противоречит третьему началу термодинамики), то путем однократного адиабатического размагничивания можно было бы достичь абсолютного нуля температуры. Из диаграммы становится понятно, что, повторяя многократно процесс, можно постепенно, шаг за шагом приближаться к абсолютному нулю (процесс 3–4–5 и т. д.). Но каждый последующий шаг будет «короче» предыдущего, поэтому при помощи конечной последовательности термодинамических процессов нельзя достичь температуры, равной абсолютному нулю. Таким способом удастся охладить парамагнитные соли до температур порядка 10^{-3} K .

Значительно более низких температур удалось достигнуть, используя парамагнетизм атомных ядер. При исходной температуре $\sim 0,01 \text{ K}$ адиабатическим размагничиванием системы ядерных спинов удастся достигнуть температуры 10^{-5} – 10^{-6} K . Однако до такой температуры охлаждается не весь образец. Полученная температура (ее называют спиновой) характеризует интенсивность теплового движения в системе ядерных спинов сразу после размагничивания. Электроны же и кристаллическая решетка остаются после размагничивания при исходной температуре $\sim 0,01 \text{ K}$.

Флуктуации. Макроскопические параметры системы, находящейся в равновесном состоянии, испытывают случайные отклонения от равновесных значений. Эти отклонения называются флуктуациями.

Флуктуации энергии. Рассмотрим произвольную термодинамическую систему, находящуюся в равновесии при температуре T . Выделим в ней небольшую подсистему, средняя энергия которой равна $\langle \varepsilon \rangle$ и рассчитаем флуктуации этой энергии. Подсистема находится в состоянии термодинамического равновесия с большой системой при температуре T . Тогда вероятность P_i того, что подсистема будет находиться в состоянии с энергией ε_i (см. лекцию 4), равна

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_i)}{Z}, \quad (4.34)$$

где $Z = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$ — статистическая сумма, $\beta = 1/(kT)$.

Для непрерывного изменения координат и импульсов (см. лекцию 6) в $6N$ -мерном пространстве эта вероятность имеет вид

$$dP = \frac{dN(q, p)}{N} = \frac{\exp[-\varepsilon(q, p)/(kT)] dq \cdot dp}{\int \exp[-\varepsilon(q, p)/(kT)] dq \cdot dp} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon) d\Pi}{Z}. \quad (6.2)$$

Здесь статистическая сумма $Z = \int \exp(-\beta \varepsilon) d\Pi$, $d\Pi = dq_1 \dots dq_{3N} \cdot dp_1 \dots dp_{3N} = dq \cdot dp$ — объем $6N$ -мерной фазовой ячейки, $\varepsilon(q, p)$ — энергия подсистемы.

Средние значения энергии и ее квадрата вычисляются интегрированием:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int \varepsilon dP = \frac{1}{Z} \int \varepsilon \exp(-\beta \varepsilon) d\Pi = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}; \quad (14.5)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \int \varepsilon^2 dP = \frac{1}{Z} \int \varepsilon^2 \exp(-\beta \varepsilon) d\Pi = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2}. \quad (14.6)$$

Следовательно, дисперсия флуктуаций энергии

$$\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = \langle (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2 \rangle = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \left[\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right]^2 = -\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{d\beta}. \quad (14.7)$$

Окончательно получаем

$$\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = kT^2 \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT}. \quad (14.8)$$

Таким образом, *при повышении температуры флуктуации энергии усиливаются.*

Величина $\langle \varepsilon \rangle$ является внутренней энергией. Если объем подсистемы фиксирован, то $d\langle \varepsilon \rangle / dT = C_V$. Тогда

$$\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = kT^2 C_V. \quad (14.9)$$

Если в качестве подсистемы рассматривать частицу одноатомного газа, то $\langle \varepsilon \rangle = 3kT/2$, поэтому $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = 3(kT)^2/2$. Относительные флуктуации равны $\sqrt{\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle} / \langle \varepsilon \rangle = \sqrt{2/3}$ и от температуры не зависят.

Флуктуации объема. В состоянии равновесия объем фиксированной массы вещества будет изменяться случайным образом. Рассмотрим модельную ситуацию, при которой небольшая часть жидкости или газа заключена в теплопроводящий цилиндр объемом V , закрытый подвижным поршнем. Давление p и температура T вещества в цилиндре такие же, как и вне его.

Поршень, как большая броуновская частица, будет совершать беспорядочные дрожания, при которых объем будет изменяться на случайную величину ΔV . Рассчитаем дисперсию этой величины.

При случайном изменении объема давление в цилиндре изменится на величину $\Delta p = (\partial p / \partial V)_T \Delta V$ (аналог закона Гука, где функцию жесткости пружины выполняет множитель $-(\partial p / \partial V)_T$). Средняя потенциальная энергия поршня, на основании теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, будет равна

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V^2 \rangle = \frac{1}{2} kT.$$

Отсюда получаем

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = kT \frac{V}{K_T}, \quad (14.10)$$

где $K_T = -V (\partial p / \partial V)_T$ — *изотермический модуль объемного сжатия*, не зависящий от объема.

Если речь идет о быстрых флуктуациях, то теплообмен с окружающей средой будет ничтожно мал. Тогда флуктуации будут происходить при постоянной энтропии:

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (14.11)$$

Поскольку при адиабатическом процессе сжимаемость среды меньше, чем при изотермическом, то меньшими будут и флуктуации. В обоих случаях с увеличением объема его относительные флуктуации уменьшаются.

Флуктуации объема вещества с фиксированной массой связаны с флуктуациями плотности ρ , поскольку $\Delta(\rho V) = V\Delta\rho + \rho\Delta V = 0$. Поэтому

$$\langle (\Delta\rho)^2 \rangle = \frac{\rho^2}{V^2} \langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT \frac{\rho^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -kT \frac{\rho^2}{VK_T}. \quad (14.12)$$

С увеличением объема относительные флуктуации плотности уменьшаются.

Неустранимые флуктуации плотности являются причиной фундаментального оптического явления — молекулярного рассеяния света в газах и жидкостях. Об этом более подробно пойдет речь в курсе «Оптика».

Флуктуации температуры. Представим температуру в виде функции $T = T(\varepsilon, V)$. Тогда случайное приращение температуры является результатом статистически независимых приращений энергии и объема:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right)_V \Delta \varepsilon + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_\varepsilon \Delta V.$$

В силу независимости флуктуации энергии и объема $\langle \Delta \varepsilon \cdot \Delta V \rangle = \langle \Delta \varepsilon \rangle \langle \Delta V \rangle = 0$. Поэтому

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right)_V^2 \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_\varepsilon^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle.$$

При постоянном объеме с учетом (14.9) получаем

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right)_V^2 \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}. \quad (14.13)$$

Отсюда следует, что при постоянной теплоемкости (например, как у идеального газа) относительные флуктуации температуры при нагревании не изменяются.

Флуктуации энтропии. Случайное приращение энтропии $S(\varepsilon, V)$ равно

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_V \Delta \varepsilon + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_\varepsilon \Delta V.$$

Поэтому

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_V^2 \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_\varepsilon^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle.$$

Производная $(\partial S / \partial \varepsilon)_V = 1/T$. При постоянном объеме с учетом (14.9) получаем

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_V^2 \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = kC_V. \quad (14.14)$$

С ростом энтропии ее относительные флуктуации уменьшаются.

Термодинамические функции и статистическая сумма. Статистическая сумма $Z = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$ позволяет рассчитать термодинамические функции подсистемы, находящейся в равновесии с термостатом при температуре T .

Внутренняя энергия

$$U = \langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (14.15)$$

Здесь учтено, что $Z = Z(T, V)$, поскольку энергии ε_i уровней зависят как от температуры, так и расстояния между частицами.

Свободная энергия $F = U - TS$ выражается через статистическую сумму следующим образом. Запишем приращение свободной энергии в виде

$$dF = -SdT - pdV = -(U - F) dT/T - pdV$$

и сравним его с приращением

$$d(-kT \ln Z) = \left[-kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V - k \ln Z \right] dT - \frac{\partial(kT \ln Z)_T}{\partial V} dV.$$

С учетом выражения (14.15) для внутренней энергии видно, что оба выражения тождественны, если

$$F = -kT \ln Z. \quad (14.16)$$

Соответственно

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial(kT \ln Z)_T}{\partial V}. \quad (14.17)$$

Энтропия

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{U - F}{T} = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (14.18)$$

Энтальпия

$$H = U + pV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial(kT \ln Z)_T}{\partial V} V. \quad (14.19)$$

Поскольку $dH = TdS + Vdp$, то частные производные энтальпии позволяют определить температуру и объем.

Потенциал Гиббса

$$G = F + pV = -kT \ln Z + \frac{\partial(kT \ln Z)_T}{\partial V} V. \quad (14.20)$$

Поскольку $dG = -SdT + Vdp$, то частные производные потенциала Гиббса позволяют определить энтропию и давление.

Эволюционно-синергетическая парадигма. Во второй половине XX века получила развитие концепция глобального эволюционизма, согласно которой законы эволюции едины для любой формы движения материи. Несмотря на определенное своеобразие каждого конкретного случая, принцип существования систем живой и неживой природы един, как едины и наиболее общие законы их формирования и развития.

Универсальный эволюционизм охватывает рождение Вселенной, возникновение Солнечной системы и нашей планеты, появление жизни на Земле,

появление человека и пр. Вся история Вселенной от «Большого взрыва» до возникновения человечества рассматривается как единый процесс, в котором космический, химический, биологический и социальный типы эволюции имеют генетическую и структурную преемственность.

Таким образом, глобальный эволюционизм является мировоззрением, на основе которого может быть создана методология исследования разнообразных научных проблем.

Своим появлением эта концепция обязана в первую очередь исследованиям эволюции физической и химической форм движения материи. Одним из первых исследований в этом направлении можно считать наблюдаемые французским ученым Бенаром в 1900 г. упорядоченные конвективные ячейки в форме правильных шестигранных структур, возникающих в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры (ячейки Бенара).

Концепция эволюционизма нашла отражение в работах российского ученого А. Фридмана, показавшего, что Вселенная не может быть стационарной (1922 г.).

В работах, выполненных в 1947 г. бельгийским физиком и химиком российского происхождения И. Пригожиным (Нобелевская премия по химии 1977 г.), исследовавшим неравновесные термодинамические системы, было показано, что при определенных условиях, поглощая вещество и энергию из окружающего пространства, эти системы могут совершать качественный скачок к усложнению. В результате образуются так называемые диссипативные структуры, возникновение которых нельзя предсказать с помощью классических статистических законов.

В 1947 г. советский ученый Б. Белоусов открыл концентрационные автоволны в химических реакциях, позднее, в 1951 г., его соотечественник А. Жаботинский предложил простую математическую модель явления. Выдающимся успехом было создание в 1955 г. советскими учеными Н. Басовым и А. Прохоровым и независимо американским физиком Ч. Таунсом лазера (Нобелевская премия по физике 1964 г.), а позднее и лазера (Т. Мейман, США, 1961 г.).

Особо следует отметить работы немецкого исследователя Г. Хакена, создавшего новое направление в междисциплинарных исследованиях, получившее название *синергетика* (1969 г.). Синергетика является учением о взаимодействии элементов внутри открытых неравновесных систем, в которые накачиваются энергия и вещество, где вследствие флуктуации и конкуренции параметров порядка (мод) возникает когерентное поведение элементов (самоорганизация), как это происходит, например, в лазере.

Единый подход к различным уровням организации материи на основе обсуждаемой концепции требует учета стохастичности многих процессов, которые, тем не менее, подчиняются определенным ограничениям (законы сохранения, второй закон термодинамики, принцип минимума диссипации энергии, естественный и целенаправленный отбор и др.). В частности, принцип минимума диссипации энергии означает, что реализуются такие движения материи, при которых рассеяние (диссипация) энергии минимально.

Более общий принцип *экономии энтропии*, предложенный советским ученым Н. Моисеевым в 1987 г., гласит: *наивысшие шансы на развитие*

имеет форма материи, наиболее полно и эффективно утилизирующая внешнюю энергию. Поэтому направление эволюции определяется условием минимального роста энтропии.

На рис. 14.3 схематично изображена экосистема, получающая энергию от Солнца. Эта система является открытой и обменивается с окружающей природной средой веществом, энергией и информацией. Постоянный обмен веществом и энергией проявляется в усвоении продуцентами абиотических (неорганических) элементов среды (солнечная энергия, вода, минеральные вещества и т. п.) и переносе биотической (пищевой) энергии через ряд организмов посредством трофических (пищевых) связей, при этом каждый из последующих организмов (консументов) питается предыдущим. В осуществлении биохимического круговорота необходимо присутствие микроорганизмов (редуцентов), разлагающих растительные и животные остатки. Продуктами их деятельности частично могут быть растворимые вещества, вновь усваиваемые растениями, и образующиеся запасы ископаемого топлива.

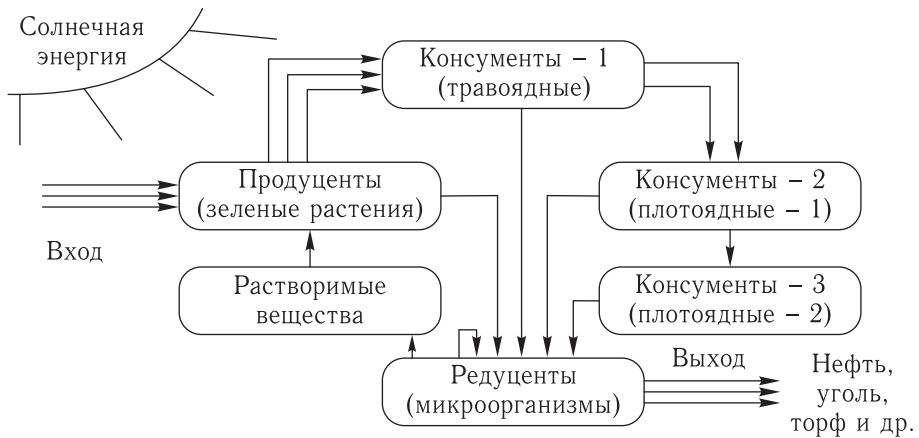


Рис. 14.3

При переносах энергии в живых системах от уровня к уровню эффективно используется около 10% энергии, а остальная энергия рассеивается в окружающей среде. Поэтому биомасса или численность всех последующих организмов всегда меньше, чем предыдущих (правило пирамиды.) По разным оценкам, число жителей планеты, которые могут жить в равновесии с природой и не расходовать невозобновляемые ресурсы, не превосходит 500–800 млн чел.

В ходе эволюции система обменивается со средой энергией и производит энтропию. В частности, энтропийный баланс Земли отрицателен: $\Delta S = -2 \cdot 10^{22}$ Дж/(К · год) (Земля отдает больше энтропии в окружающее пространство, чем получает ее от Солнца, см. лекцию 23). Производство энтропии обусловлено рассеянием энергии при трофических передачах энергии, а деятельность человека добавляет лишь доли процента в общий энтропийный баланс.

Тепловая смерть Вселенной — гипотеза, выдвинутая Клаузиусом как экстраполяция второго начала термодинамики на всю Вселенную. По мысли Клаузиуса, Вселенная должна прийти в состояние термодинамического равновесия с максимальной энтропией, или «тепловой смерти». При этом все виды энергии должны перейти в тепловую энергию и жизнь во Вселенной прекратится.

Еще до создания современной космологии были сделаны многочисленные попытки опровергнуть вывод о тепловой смерти Вселенной. Наиболее известна из них флуктуационная гипотеза Больцмана (1872 г.). Из его формулы $S = k \ln \Gamma$ следует, что второе начало термодинамики является статистическим законом: неизбежно присутствуют спасительные флуктуации, приводящие к упорядочению и самоорганизации, при этом временной масштаб этих флуктуации чрезвычайно велик.

Текущее состояние Вселенной является гигантской флуктуацией, которая рано или поздно исчезнет, наступит «тепловая смерть», а затем все повторится снова.

В жизни Вселенной огромную роль играет гравитация. Достаточно упомянуть, что по этой причине энергия Вселенной не аддитивная величина и Вселенная не является в этом смысле термодинамической системой.

Если, например, для идеального газа, частицы которого не взаимодействуют на расстоянии, наиболее вероятно равномерное распределение частиц в пространстве, то *в системе гравитирующих частиц однородное распределение не соответствует максимальной энтропии.*

Наблюдения показывают, что Вселенная нестационарна. Она расширяется, и почти однородное в начале расширения вещество в дальнейшем под действием сил тяготения распадается на отдельные объекты, образуются галактики, звезды, планеты. Все эти процессы идут с ростом энтропии.

Однако неизвестно, применимо ли второе начало термодинамики ко всей Вселенной. Ответ на этот вопрос может дать только опыт, а его провести невозможно.

Надо отметить, что сомнения в универсальности второго начала термодинамики в разное время высказывали Г. Гельмгольц, Н.А. Умов, К.А. Тимирязев, К. Э. Циолковский, М. Планк, Э. Шредингер, В.И. Вернадский и другие известные ученые. В основе таких сомнений лежат многочисленные динамические явления, имеющие «антиэнтропийную» направленность. Дискуссия о всеобщности или ограниченности действия второго закона и его применимости к живым организмам, особенно активно проводившаяся в середине XX века, оставила главный вопрос открытым.

Пригожиным был сформулирован расширенный вариант второго начала термодинамики: *в открытой системе изменение энтропии будет обусловлено не только процессами внутри системы, в которых энтропия не может убывать (второе начало термодинамики), но и процессами обмена энергией и веществом с окружающей средой, в которых энтропия может как убывать, так и возрастать.*

Самоорганизация. В открытых (неизолированных) системах при наличии достаточно сильного внешнего воздействия может возникнуть самоорганизация. Помимо открытости, система, способная к самоорганизации, должна

находиться достаточно далеко от положения термодинамического равновесия. Иначе говоря, система должна быть существенно неравновесной.

На ее эволюцию могут оказать значительное влияние более слабые воздействия, нежели более сильные, если первые окажутся адекватными собственным тенденциям системы (например, явление резонанса). Процессы в нелинейных системах часто носят пороговый характер — при плавном изменении внешних условий поведение системы изменяется скачком, если внешний параметр достигает критического значения. Это приводит к тому, что в состояниях, далеких от равновесия, очень слабые возмущения могут усиливаться до больших флуктуаций, способных разрушить существующую структуру и привести ее в качественное новое состояние.

Микроскопические процессы должны происходить *согласованно* (кооперативно, или когерентно). Для самоорганизации необходимы положительные обратные связи, которые будут накапливать и усиливать отклонения в системе. Кроме того, самоорганизация может начаться лишь в системе, обладающей достаточным количеством взаимодействующих между собой элементов.

Рассмотрим несколько важных примеров самоорганизации открытых систем.

а) ячейки Бенара. В 1900 г. Бенар впервые наблюдал удивительное явление, возникающее при тепловой конвекции в слое расплавленного спермацета — очень вязкого воскоподобного вещества, которое плавится при температуре 53–54 °С. Слой спермацета толщиной около миллиметра был налит на горячую металлическую плиту. Верхняя поверхность жидкости находилась в контакте с воздухом.

Бенар обнаружил, что при увеличении температуры плиты жидкий слой приходит в неустойчивое состояние, его поверхность сначала покрывается сетчатым узором, а затем в ней образуются ячейки, по виду напоминавшие пчелиные соты, названные впоследствии ячейками Бенара (рис. 14.4). В центре каждой из ячеек жидкость движется вверх, по краям — вниз.

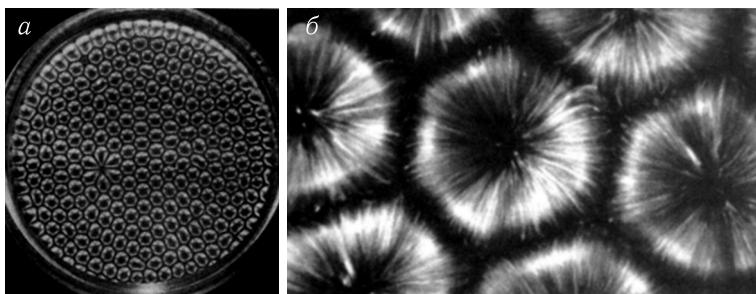


Рис. 14.4

Бенар выделил две последовательные фазы в развитии ячеистой структуры: вначале неустойчивые ячейки становятся выпуклыми многоугольниками с числом сторон от четырех до семи, затем, по мере установления конвекции, возникают устойчивые шестигранные ячейки.

Объяснение этого явления было дано в 1916 г. английским физиком Д. Стреттом (лордом Рэлеем, Нобелевская премия по химии 1904 г.).

Он показал, что возникновение тепловой конвекции в условиях гравитации зависит от глубины слоя, градиента температуры, коэффициентов объемного расширения, температуропроводности и кинематической вязкости.

Смысл наблюдаемого явления состоит в том, что открытая система (спермацет) при достижении внешнего воздействия определенной величины (температуры плиты) переходит в новое состояние, в котором энтропия меньше.

Этот переход происходит из упорядоченного состояния вначале неподвижной жидкости через ламинарную конвекцию и последующее появление флуктуирующих конвективных потоков к новому упорядоченному состоянию, имеющему ячеистую структуру. Образование структуры является *самоорганизацией* системы.

б) реакция Белоусова–Жаботинского. Классическим примером самоорганизации открытой системы является химическая реакция, протекающая в колебательном режиме, при котором цвет, концентрация компонентов, температура и пр. могут образовывать сложную пространственно-временную структуру.

В 1958 г. Б. Белоусов обнаружил автоколебания в химической реакции окисления лимонной кислоты броматом калия в присутствии ионов церия, являющегося катализатором. Математическую модель реакции позднее создал А. Жаботинский.

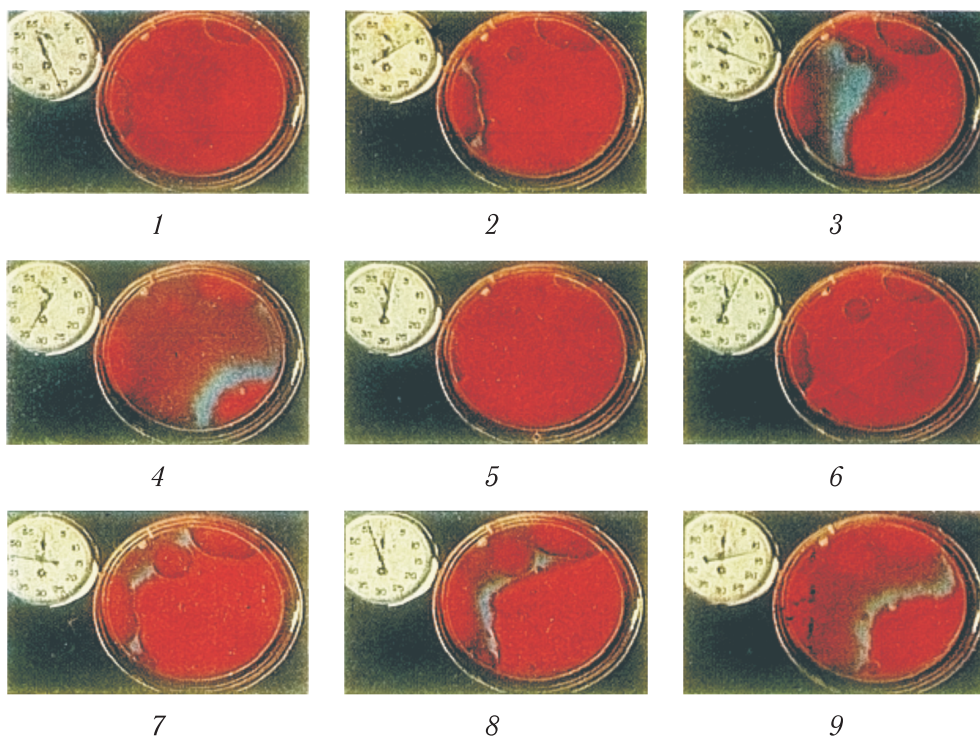


Рис. 14.5

В реакционной среде поочередно накапливается то один, то другой компонент. В случае интенсивно окрашенных веществ в значительных концентрациях колебательные реакции легко наблюдать. На рис. 14.5 показана кювета в разные моменты времени, в которой происходит реакция окисления.

Периодический процесс реакции является одной из форм самоорганизации. Для его поддержания система должна быть открытой: в кювету необходимо добавлять реагенты. Если этого не делать, реакция прекратится.

в) эволюция конкурирующих видов. Распространенным примером самоорганизации является эволюция двух конкурирующих видов животных в условиях ограниченных пищевых ресурсов. Она описывается системой уравнений Лотки–Вольтерры (1925–1926 гг.):

$$\frac{dX}{dt} = \alpha X - \beta XY, \quad \frac{dY}{dt} = -\gamma Y + \delta XY, \quad (14.21)$$

где X — популяция жертв, Y — популяция хищников. Слагаемое αX описывает рождение жертв, а слагаемое βXY — поедание их хищниками. Популяция хищников напрямую связана с наличием для них корма (слагаемое δXY) и подвержена естественному вымиранию (слагаемое γY). Положению равновесия ($dX/dt = 0$, $dY/dt = 0$) соответствуют значения $X_0 = \gamma/\beta$ и $Y_0 = \alpha/\beta$.

Представив $X = X_0 + x$, $Y = Y_0 + y$ и полагая $x \ll X_0$ и $y \ll Y_0$, после подстановки в (14.21) получим уравнения:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \alpha \gamma x = 0, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\alpha \delta}{\beta} x. \quad (14.22)$$

Отсюда следует, что малые колебания численности жертв и хищников происходят с одинаковым периодом $T = 2\pi/\sqrt{\alpha\gamma}$, однако между ними есть фазовый сдвиг, равный $\pi/2$. На рис. 14.6 показана динамика изменения популяции (в относительных единицах) жертв и хищников, получаемая из решения уравнения (14.21).

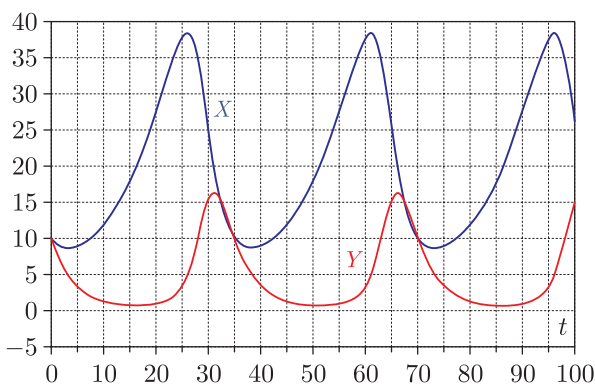


Рис. 14.6

Порядок и хаос. В 1960 г. американский метеоролог Э. Лоренц, работая в Массачусетском технологическом институте (США), создал компьютерную модель погоды. В его распоряжении имелась ламповая вычислительная машина «Royal McBee», не обладающая ни достаточным быстродействием,

ни объемом памяти, необходимым для того, чтобы построить реальную модель атмосферы и гидросферы Земли. Тем не менее, с ее помощью решалась система из 12 нелинейных уравнений, описывающих временную динамику важнейших параметров атмосферы.

Просчитав динамику погоды на некотором временном интервале, он затем повторил вычисления с середины временного интервала. При этом в качестве начальных условий использовались результаты предыдущего вычисления. К его великому изумлению, результаты обоих расчетов не совпадали (рис. 14.7).

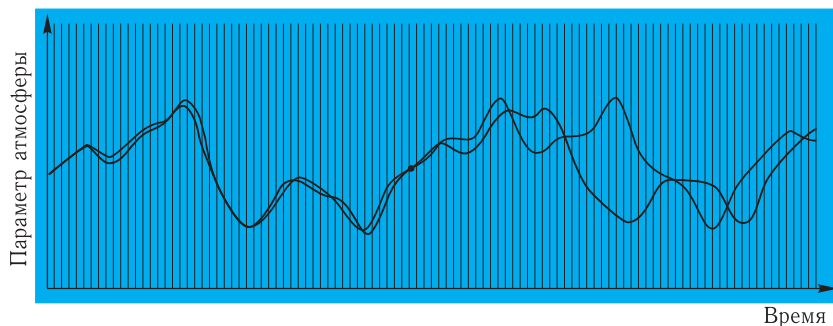


Рис. 14.7

Спустя некоторое время Лоренц понял, что разгадка заключалась в числах, заложенных им в компьютер в качестве начальных условий при повторном вычислении. Машина могла хранить в памяти шесть цифр после запятой, а на распечатку же, в целях экономии места, выдавалось всего три. В качестве начальных условий он ввел укороченные, округленные значения, предположив, что разница в тысячных долях не существенна. Впоследствии Лоренц написал: *«Изучая ее (атмосферу — прим. авт.), я осознал, что любая неперIODическая физическая система непредсказуема»*.

Исследования Лоренца послужили отправной точкой при создании теории хаоса. Вскоре пришло понимание того, что незначительные различия в начальных условиях при математическом моделировании реальных систем способны обернуться огромными расхождениями в результатах — подобное называют «сильной зависимостью от начальных условий». Тем самым подтвердилось гениальное высказывание А. Пуанкаре: *«Малая ошибка в начальных условиях порождает огромную ошибку в предсказаниях будущего»*.

Принято считать, что порядок — это существование устойчивых повторяющихся в пространстве и времени соотношений между элементами любой природы, а хаос — это отсутствие устойчивых регулярных соотношений.

Между тем хаотическое поведение системы тоже поддается описанию. Лоренц, опираясь на опыты Бенара, использовал систему трех уравнений для описания конвекции в плоском слое:

$$\frac{dX}{dt} = \sigma(Y - X), \quad \frac{dY}{dt} = X(\delta - Z) - Y, \quad \frac{dZ}{dt} = XY - \beta Z. \quad (14.23)$$

Здесь X характеризует скорость вращения водяных валов, образованных поднимающейся и опускающейся жидкостью, Y и Z — распределение температуры по горизонтали и вертикали, δ — нормированное число Рэлея, пропор-

циональные разности температур жидкости вблизи дна и поверхности, σ — число Прандтля, равное отношению коэффициентов кинематической вязкости и температуропроводности (см. далее), β характеризует геометрию конвективной ячейки.

При некотором вертикальном градиенте температур в слое установится конвективное движение жидкости: теплая жидкость будет всплывать, а холодная — опускаться вниз. В результате образуются горизонтальные водяные валы. При небольшом градиенте температур эта конвекция будет ламинарной. Если градиент температуры превышает некоторый порог (δ увеличивается до критического значения), то происходит переход от ламинарного движения жидкости к хаотическому турбулентному.

На рис. 14.8а показана временная зависимость функций X, Y, Z при хаотическом турбулентном движении. В пространстве этих переменных траектория, по которой движется изображающая точка, описывающая состояние движущейся жидкости, сворачивается в клубок (аттрактор), в котором отчетливо видны две области (рис. 14.8б). При этом переход изображающей точки из одной области в другую является совершенно непредсказуемым.

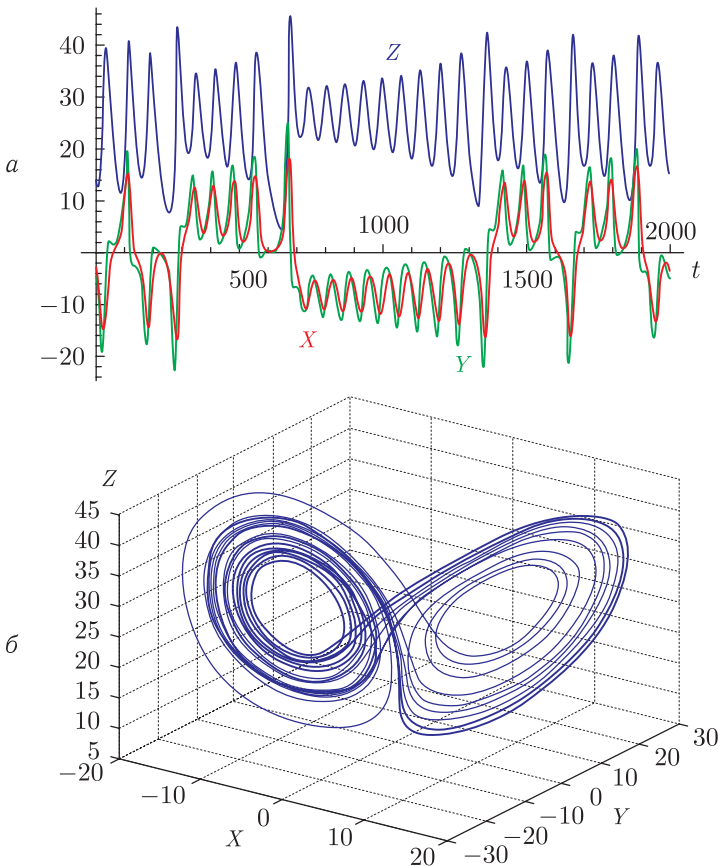


Рис. 14.8

Напомним, аттрактором называется устойчивый предельный цикл (замкнутая изолированная траектория в фазовом пространстве, изображающая периодическое движение динамической системы). В окрестности аттрактора фазовые траектории неограниченно приближаются к нему — «наматываются» на него. В трехмерных системах аттрактор напоминает бублик, на который наматывается траектория. Поскольку при конвективном движении траектория постоянно запутывается, сворачиваясь в клубок, то он получил название «странный аттрактор».

Странный аттрактор весьма чувствителен к начальным условиям: траектории, соответствующие сколь угодно близким начальным условиям, при $t \rightarrow \infty$ в фазовом пространстве будут разбегаться. Поскольку в реальных задачах начальные условия известны с некоторой погрешностью, то поведение систем, описываемых странными аттракторами, совершенно непредсказуемо. Как отмечал сам Лоренц, именно с таким разбеганием траекторий динамической системы может быть связана принципиальная невозможность прогнозирования погоды на несколько недель вперед.

Другой системой, вполне успешно описываемой уравнениями (14.23), является водяное колесо (мельница Лоренца), механический аналог вращающихся конвекционных валов (рис. 14.9). Вода сверху постоянно льется в емкости, закрепленные на его ободе, а из каждой емкости она вытекает через небольшое отверстие.

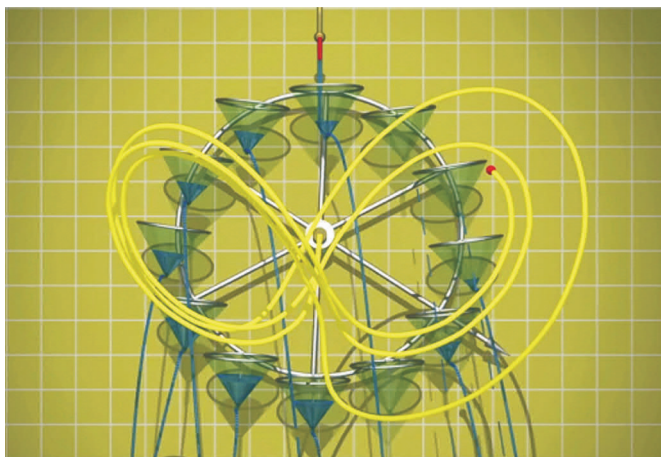


Рис. 14.9

При определенной скорости падающего на мельницу водяного потока вращение колеса может стать хаотичным: в течение длительных периодов времени вращение может менять свое направление несколько раз, никогда не достигая постоянной скорости и никогда не повторяясь каким-либо предсказуемым образом.

Если состояние колеса описывать тремя параметрами (двумя координатами центра масс колеса и величиной угловой скорости вращения), то кривая, показывающая изменение этих параметров, имеет форму бабочки и напоминает аттрактор Лоренца!

Система уравнений Лоренца достаточно хорошо описывает процесс генерации излучения однододового лазера, колебания гармонического осциллятора с инерционной нелинейностью, функционирование электрической динамо-машины, в которой ток течет через диск, вращающийся в магнитном поле. С этими уравнениями связывают возможность анализа работы геодинamo и прогнозирования изменения магнитного поля Земли и пр.

Десять лет спустя понятие «хаос» дало название стремительно развивающейся дисциплине, которая перевернула всю современную науку. Хаос вызвал к жизни новые компьютерные технологии, специальную графическую технику, дал миру особый язык, новые понятия: фрактал, бифуркация, прерывистость, периодичность, аттрактор, сечение фазового пространства и пр.

Бифуркации. Одним из возможных путей перехода к хаосу являются *бифуркации*. Наглядным примером бифуркации в механике является задача об устойчивом равновесии вертикального упругого стержня длиной l при его продольном сжатии с силой F (см. «Механика», задача Л. Эйлера). Если $F < F_{\text{кр}} = \pi^2 EJ/l^2$ (E — модуль Юнга, J — момент инерции сечения стержня), то в устойчивом положении стержень не изгибается: случайные отклонения от вертикали (флуктуации) гасятся. Если $F = F_{\text{кр}}$, то прямолинейная форма еще устойчива, но устойчивым будет и другое (изогнутое) состояние стержня. Таким образом, если внешний параметр (сила) достигает критической величины, флуктуации не гасятся и система скачком может перейти в одно из двух качественно новых состояний.

Один из основателей теории хаоса математик из Беркли (США) М. Фейгенбаум предложил сценарий перехода к хаосу через каскад бифуркаций удвоения периодов предельных циклов в фазовом пространстве. Универсальность такого сценария перехода к хаосу подтверждается при решении задач магнитной гидродинамики, нелинейных колебаний, роста популяции насекомых и пр.

Фейгенбаум анализировал логистическое уравнение

$$X_{n+1} = CX_n - CX_n^2, \quad (14.24)$$

где X — комплексное число, C — внешний параметр.

Из этого уравнения следует, что при некоторых условиях происходит переход от равновесного состояния к хаосу.

Это хорошо иллюстрируется классическим примером динамики изменения некоторой популяции. Если численность популяции в текущем году равна X_n , то в следующем году с учетом появившегося потомства она изменяется и становится равной X_{n+1} . Рост популяции описывается первым членом в правой части уравнения, а убыль животных (за счет перенаселенности, недостатка пищи и т. п.) определяется вторым, нелинейным членом. Результатом расчетов стали следующие выводы (рис. 14.10):

- при $C < 1$ популяция с ростом n вымирает;
- в области $1 < C < 3$ численность популяции сходится к постоянному значению $X_0 = 1 - 1/C$, что является областью стационарных, фиксированных решений;
- при $C = 3$ функция раздваивается (у логистического уравнения появляются два решения) и никогда больше не сходится к одной точке;

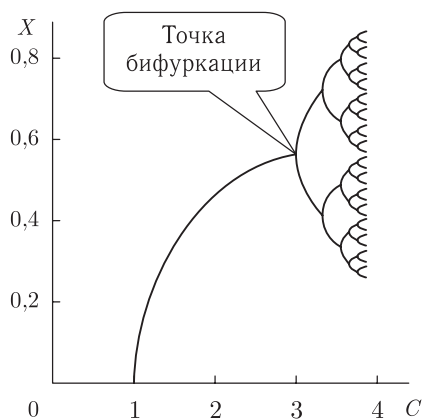


Рис. 14.10

— в диапазоне $3,0 < C < 3,57$ начинают появляться дополнительные бифуркации и разветвление каждой кривой на две. Здесь численность популяции колеблется между двумя значениями, лежащими на этих ветвях. Сначала популяция резко возрастает, на следующий год возникает перенаселенность, и через год численность снова уменьшается. Впоследствии появляются четыре, восемь, шестнадцать и т. д. решений. Так, при $C = 3,569945672$ количество решений логистического уравнения достигает 65536;

— при $C > 3,57$ количество решений логистического уравнения начинает стре-

миться к бесконечности, в результате чего происходит перекрывание областей различных решений, и поведение системы становится хаотическим.

Динамические переменные X_n принимают значения, которые сильно зависят от начальных условий. При проведенных на компьютере расчетах даже для очень близких значений C итоговые значения могут резко отличаться. Более того, расчеты становятся некорректными, так как начинают зависеть от случайных процессов в самом компьютере (скачки напряжения и т. п.). Таким образом, *состояние системы в момент бифуркации является крайне неустойчивым и бесконечно малое воздействие может привести к выбору дальнейшего пути движения*, а это является главным признаком хаотической системы (существенная зависимость от начальных условий).

В эволюционной парадигме этапы плавного развития прерываются точками бифуркации, когда система исчерпывает свои адаптивные возможности. После точек бифуркации часто наблюдается ветвление путей эволюции, т. е. проявление *принципа дивергенции* — расхождения признаков и свойств первоначально близких групп.

История человечества также дает богатый материал для иллюстрирования принципа дивергенции. В науке ветвление путей эволюции обусловлено дифференциацией знания в процессе его развития: от натурфилософии до физики, химии, биологии и др. По мере накопления научного знания в физике, наряду с механикой, появились сначала термодинамика и статистическая физика, а затем электродинамика, оптика, атомная и ядерная физика. Они, в свою очередь, сами стали дифференцироваться на науки, обладающие определенной самостоятельностью. Как правило, каждая точка ветвления сопряжена с проблемой, решение которой требует новых (подчас революционных) подходов.

Наглядным примером последовательных бифуркаций является история религий, фрагмент которой в виде упрощенной схемы развития некоторых христианских направлений показан на рис. 14.11.

Первой точкой ветвления (III век н. э.) оказалось зарождение раннего христианства в рамках ветхозаветного иудаизма. Следующей точкой бифуркации оказался Халкидонский вселенский собор 451 г., на котором произошло



Рис. 14.11

разделение христианской церкви и появление монофизитских направлений в христианстве, представителями которых являются Армянская, Коптская, Яковитская (Сирийская), Эфиопская и другие церкви.

Важнейшим событием в истории христианства стало отделение католицизма от ортодоксального христианства, или православия (1054 г.).

В середине XVII века патриарх Никон при поддержке царя Алексея Михайловича осуществил религиозную реформу русского православия. Результатом стало появление двух новых ветвей: старообрядчества и современного русского православия. Значительно больше бифуркаций претерпела католическая ветвь христианства.

Теория самоорганизации знаменует сдвиг в парадигме научного знания от редукционистского видения Мира (основанного на небольшом количестве простых исходных принципов) к целостному его восприятию. В целостном Море действуют одни и те же законы природы, которые привели к возникновению как простых материальных объектов, так и через системы органической природы к появлению человека и сложных социальных образований.

Синергетика хотя и тождественна в широком смысле теории самоорганизации, однако чаще всего под ней понимается физико-математическая дисциплина, оперирующая с ограниченной группой нелинейных дифференциальных уравнений.

В основе всех процессов, происходящих в Море, лежит стохастичность и неопределенность. Хаос — это естественное состояние материи. Из него рождаются все временно стабильные образования и в него же, умирая, они превращаются. Конкуренция конвергенции и дивергенции при наличии как положительных, так и отрицательных обратных связей определяет динамику системы, в которой имеет место как плавное развитие и усложнение системы, так и бифуркации с последующим переходом к качественно новому состоянию.

ЛЕКЦИЯ 15

Модель идеального газа хорошо описывает свойства газа при относительно низкой его плотности, когда расстояние между атомами превышает характерный радиус межмолекулярного взаимодействия. Однако опыт показывает, что, например, при изотермическом сжатии газа его давление увеличивается быстрее, чем это предписано законом Бойля–Мариотта. Более того, при достижении определенной плотности газ может начать переходить в жидкое состояние. При дальнейшем сжатии давление смеси «газ–жидкость» будет оставаться постоянным, пока весь сжимаемый объем не будет заполнен жидкостью, которая затем практически не сжимается.

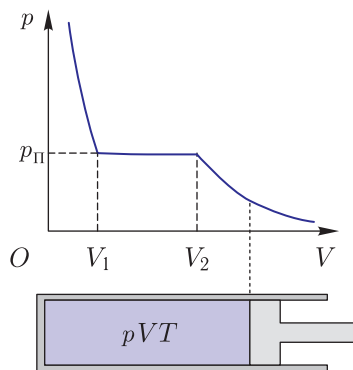


Рис. 15.1

Изотерма этого процесса (изотерма реального газа) изображена на рис. 15.1. Здесь V_1 и V_2 — объемы жидкости и газа. Смесь «газ–жидкость» при температуре T и давлении p_{Π} может занимать объем $V_1 < V < V_2$. Жидкость и газ называются фазами вещества.

Газ в смеси находится в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью. Такой газ называется насыщенным паром. Давление p_{Π} насыщенного пара, как показывает опыт, очень быстро увеличивается с ростом температуры T .

Процесс перехода углекислого газа в жидкое состояние легко наблюдать в лекционном эксперименте. Если углекислый газ сжимать в прозрачном цилиндре поршнем, то при достижении давления порядка 70 атм газ начнет превращаться в жидкость.

При сжатии газа уменьшается расстояние между молекулами, и полная энергия системы молекул (кинетическая + потенциальная) становится отрицательной, если, разумеется, кинетическая энергия невелика. Такая система молекул совершает финитное движение в ограниченном объеме и не может рассеяться в окружающем пространстве.

Из этих рассуждений следует важный вывод о том, что при нагревании газа кинетическая энергия может достичь такой величины, при которой полная энергия системы молекул останется положительной. Следовательно, при высоких температурах переход в жидкое состояние станет невозможен.

Изотермы реального газа представлены на рис. 15.2. В середине находится область двухфазных состояний, ширина которой по мере роста температуры уменьшается.

Эта область ограничена колоколообразной кривой, называемой *бинодалью*. Температура, при которой ширина области становится равной нулю, называется *критической температурой* $T_{кр}$. При $T > T_{кр}$ переход в жидкое состояние невозможен. Поэтому термин «пар» употребляют, если температура газа меньше критической.

В вершине бинодали находится критическая точка K , задаваемая на диаграмме *критическим давлением* $p_{кр}$ и *критическим объемом* $V_{кр}$ (зависящим от количества вещества). Для определенности далее будем оперировать с молярным объемом.

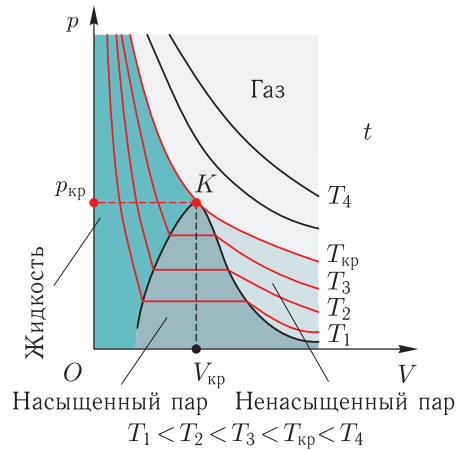


Рис. 15.2

Критическая изотерма (проходящая через точку K) позволяет на диаграмме выделить область жидкого состояния. «Попасть в эту область» можно и в обход области двухфазного состояния, если сначала газ нагреть до температуры выше критической, а затем его сжать.

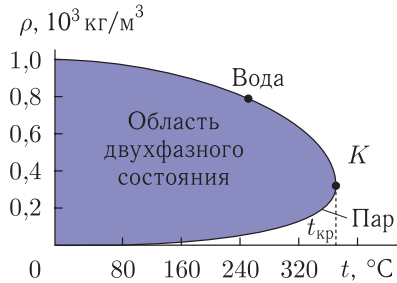


Рис. 15.3

Сужение области двухфазного состояния означает, что при нагревании плотность жидкости из-за ее теплового расширения уменьшается, а плотность насыщенного пара, наоборот, увеличивается. На рис. 15.3 в качестве иллюстрации приведены температурные зависимости плотности воды и водяного пара. При критической температуре, равной 374°C , плотность обеих фаз равна 320 кг/м^3 .

Зависимость давления $p_{п}$ насыщенного водяного пара от температуры $t^\circ\text{C}$ представлена в табл. 15.1. При температуре 100°C оно равно атмосферному

Таблица 15.1

$p_{п}$, мм. рт. ст.	$t^\circ\text{C}$	$\rho_{в}$, 10^3 кг/м^3	$\rho_{п}$, кг/м^3	$Q_{п}$, кДж/кг
13	15	1,0	0,013	2454
92	50	0,998	0,083	2374
760	100	0,960	0,597	2250
3570	150	0,920	2,54	2115
11660	200	0,860	7,84	1940
64450	300	0,700	46,9	1379
157700	370	0,440	208,0	414
165500	374	0,320	320,0	0

давлению, а в критической точке оно приблизительно в 200 раз больше. Здесь же указаны плотности воды $\rho_{\text{в}}$ и насыщенного пара $\rho_{\text{п}}$, а также удельная теплота парообразования $Q_{\text{п}}$ (см. лекцию 19).

В табл. 15.2 приведены критические давления и температуры некоторых газов.

Таблица 15.2

Вещество	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂
$t_{\text{кр}}$, °C	31	−118	−146	−240
$p_{\text{кр}}$, атм	73	50	38	12,8

За исключением углекислого газа, критические температуры газов, входящих в состав воздуха, как видно из таблицы, крайне низки. Поэтому для сжижения их необходимо вначале сильно охладить (см. далее).

Правило рычага позволяет графически рассчитать соотношение между массой $M_{\text{ж}}$ жидкости и массой $M_{\text{г}}$ газа в двухфазной системе с объемом V : $V_1 < V < V_2$.

Объем двухфазной системы $V = V_{\text{ж}} + V_{\text{г}}$, масса смеси $M = M_{\text{ж}} + M_{\text{г}} = \frac{M}{V_1} V_{\text{ж}} + \frac{M}{V_2} V_{\text{г}}$, поэтому $\frac{V_{\text{ж}}}{V_1} + \frac{V_{\text{г}}}{V_2} = 1$. Отсюда находим отношение масс жидкой и газообразной фаз:

$$\frac{M_{\text{ж}}}{M_{\text{г}}} = \frac{V_{\text{ж}} V_2}{V_1 V_{\text{г}}} = \frac{(V_2 - V)}{(V - V_1)}. \quad (15.1)$$

Таким образом, *отношение масс в двухфазной системе объемом V обратно пропорционально длинам отрезков горизонтального участка изо-термы, заключенного между объемами V_1 и V_2* . Это утверждение называется правилом рычага.

Влажность воздуха. Абсолютной влажностью воздуха называется плотность ρ водяного пара. Относительная влажность определяется как отношение плотности пара ρ к плотности $\rho_{\text{п}}(T)$ насыщенного пара при этой температуре и измеряется в процентах:

$$f = \frac{\rho}{\rho_{\text{п}}(T)} 100\%. \quad (15.2a)$$

Давление пара, если использовать уравнение состояния идеального газа, равно $p = \rho RT / \mu$. Поэтому давление насыщенного пара $p_{\text{н}} = \rho_{\text{п}} RT / \mu$, а относительная влажность

$$f = \frac{p}{p_{\text{п}}(T)} 100\%. \quad (15.2б)$$

В естественных условиях при понижении температуры воздуха давление насыщенных паров уменьшается и относительная влажность приближается к максимальной. В результате может наступить выпадение росы, а температура, при которой это происходит, называется точкой росы.

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Для описания свойств реальных газов необходимо другое термическое уравнение состояния, в котором были бы учтены силы межмолекулярного взаимодействия.

Наиболее простой и эффективный способ учета в уравнении состояния этих сил был предложен в 1873 г. нидерландским физиком И. Ван-дер-Ваальсом (Нобелевская премия по физике 1910 г.).

Как отмечалось в лекции 1, при сближении атомов на расстояние, меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, возникает сильное межатомное отталкивание. Ван-дер-ваальсовый радиус определяют эффективные размеры атомов газов: диаметр d атома равен удвоенному радиусу.

Силы отталкивания при парном взаимодействии молекул можно учесть, если половину молекул окружить сферами ограждения радиусом d , после чего их можно рассматривать как твердые сферические частицы радиусом d . Вторая половина молекул остается по-прежнему точечными частицами.

Если газ содержит N молекул, то объем, занимаемый всеми сферическими частицами, равен

$$\Delta V = \frac{N}{2} \frac{4\pi d^3}{3} = b^* N. \quad (15.3)$$

Отсюда видно, что поправка ΔV равна учетверенному объему N сферических частиц диаметром d .

С учетом этой поправки на объем можно записать уравнение

$$p = \frac{NkT}{V - b^* N}. \quad (15.4)$$

Таким образом, при уменьшении объема силы отталкивания являются причиной более сильного возрастания давления (по сравнению с идеальным газом).

Замечание. Если площадь внутренней поверхности сосуда, в котором находится газ, равна Σ , то <<пристеночный>> объем, недоступный частице, будет равен $V_{\text{ст}} = \Sigma d/2 \ll V$. Поэтому пристеночный объем в расчетах не учитывается.

Подлетая к стенке, молекула передает ей импульс. Тем самым газ оказывает давление на стенки. Если будут действовать силы притяжения между молекулами, то передаваемый импульс, а с ним и давление уменьшатся (по сравнению с идеальным газом) на величину Δp , зависящую от объема газа: чем больше объем, тем меньше эта величина. Поэтому уравнение (15.4) еще более усложнится:

$$p = \frac{NkT}{V - b^* N} - \Delta p(V). \quad (15.5)$$

Поправка Δp пропорциональна концентрации как налетающих частиц, так и концентрации притягивающих (тормозящих) частиц. Поэтому $\Delta p = a^* (N/V)^2$. Поскольку $N = \nu N_A$, то, обозначая $b = b^* N_A$, $a = a^* N_A^2$, получаем термическое уравнение состояния в виде

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT. \quad (15.6)$$

Это уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса* (ВдВ), а постоянные величины a и b — константами Ван-дер-Ваальса. Газ, подчиняющийся этому уравнению, будем для краткости называть *газом Ван-дер-Ваальса*. В дальнейшем, за исключением оговоренных случаев, будем полагать $\nu = 1$ и оперировать с молярным объемом.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса изображены на рис. 15.4а. Обращает на себя внимание отсутствие горизонтального участка на изотерме, присущего реальному газу. Вместо него появился волнообразный участок. Если все же провести реальную горизонтальную изобару $p = \text{const}$, то она пересечет волнообразную изотерму в трех точках: A , B и C (рис. 15.4б).

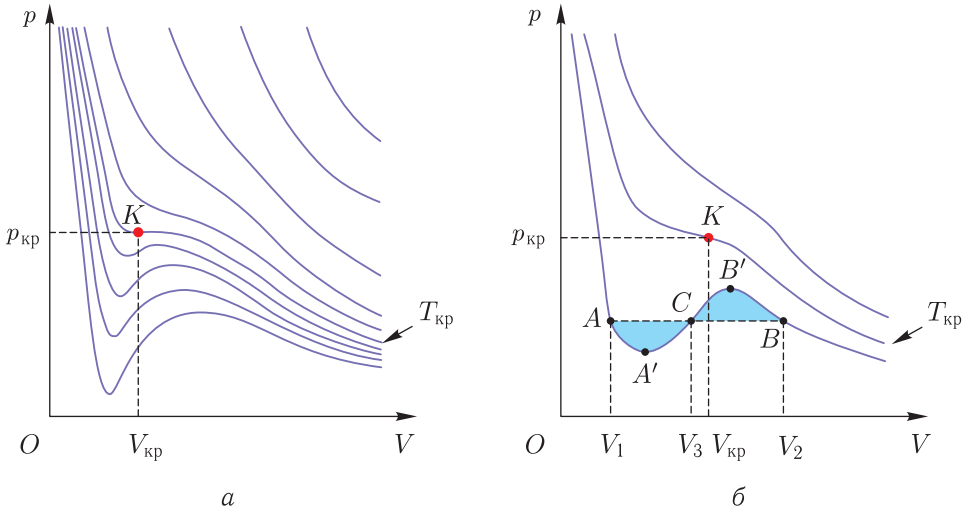


Рис. 15.4

Таким образом, при одном и том же давлении газ ВдВ может иметь три различных объема V_1 , V_2 и V_3 . По мере роста температуры горизонтальная изобара приподнимается и при некоторой критической температуре $T_{кр}$ давление достигает критического значения $p_{кр}$, при этом $V_1 = V_2 = V_3 = V_{кр}$ ($V_{кр}$ — критический объем).

В критической точке K (являющейся точкой перегиба с горизонтальной касательной) $dp/dV = 0$ и $d^2p/dV^2 = 0$. Из этих условий можно найти критические значения давления, объема и температуры. Можно, однако, поступить значительно проще, представив уравнение ВдВ в виде полинома:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (15.7)$$

С другой стороны, полином с использованием корней V_1 , V_2 и V_3 может быть представлен в виде

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0.$$

В критической точке (15.7) примет вид

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}}\right) V^2 + \frac{a}{p_{кр}} V - \frac{ab}{p_{кр}} = (V - V_{кр})^3 = 0.$$

Приравнявая слагаемые при одинаковых степенях V , получаем систему трех уравнений:

$$\left(b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}}\right) = 3V_{кр}; \quad \frac{a}{p_{кр}} = 3V_{кр}^2; \quad \frac{ab}{p_{кр}} = V_{кр}^3.$$

Из этих уравнений находим

$$V_{\text{кр}} = 3b; \quad p_{\text{кр}} = \frac{a}{27Rb^2}; \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}. \quad (15.8)$$

Если измерить критические параметры реального газа, то с помощью этих уравнений можно вычислить константы Ван-дер-Ваальса, а также газовую постоянную

$$R = \frac{8p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{3T_{\text{кр}}}. \quad (15.9)$$

При таком выборе трех величин критическая изотерма ВдВ обязательно пройдет на диаграмме через экспериментальную критическую точку. Соотношения (15.8) показывают, что для каждого реального газа надо подбирать величины a , b и газовую постоянную R , которая оказывается меньше молярной газовой постоянной kN_A .

Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу структурных единиц в моле вещества, то неравенство $R < kN_A$ свидетельствует о том, что вблизи критической температуры образуются комплексы молекул, число которых меньше числа Авогадро.

В частности, для водорода

$$T_{\text{кр}} = 33,2 \text{ К}, \quad p_{\text{кр}} = 1,295 \cdot 10^6 \text{ Па}, \quad V_{\text{кр}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Поэтому

$$a = 3p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}^2 = 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2; \quad b = 3V_{\text{кр}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}; \\ R = 6,76 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Для водяного пара

$$a = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2; \quad b = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}; \\ R = 5,008 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

При температурах намного меньших критической комплексы не образуются, поэтому можно в уравнении ВдВ использовать молярную газовую постоянную.

Однако остается вопрос об определении давления двухфазного состояния. Положение горизонтального участка изотермы можно определить из того условия, что изменение энтропии при переходе вещества из жидкого 1 в газообразное состояние 2 не зависит от способа перехода. Другими словами,

$$S_2 - S_1 = \int_{ACB} \frac{\delta Q}{T} = \int_{AA'CB'B} \frac{\delta Q}{T}, \quad (15.10)$$

где один интеграл вычисляется вдоль горизонтального участка ACB, а второй — вдоль волнообразного участка AA'CB'B. При постоянной температуре это означает, что затрачиваются одинаковые количества теплоты: $Q_{ACB} = Q_{AA'CB'B}$. Поскольку изменение внутренней энергии также не зависит от пути перехода, то работа в обоих случаях будет одинаковой:

$$\int_{ACB} p dV = \int_{AA'CB'B} p dV. \quad (15.11)$$

Следовательно, горизонтальную прямую надо провести так, чтобы затененные площади на рис. 15.4б были бы одинаковы. Это правило называется *правилом Максвелла*.

Отметим, что на волнообразной кривой можно выделить два участка, которые соответствуют *метастабильным состояниям* вещества, наблюдаемым в эксперименте.

Левый нижний участок AA' изотермы соответствует *перегретой жидкости*. Точка A' «залезает» на реальную изотерму, соответствующую более низкой температуре, при которой жидкость уже должна начать испаряться. Для стимулирования процесса парообразования необходимо добавить пузырьки воздуха (см. далее).

Правый верхний участок $B'B$ соответствует *переохлажденному пару*. Точка B' «залезает» на реальную изотерму, соответствующую более высокой температуре, при которой пар уже должен конденсироваться. Для стимулирования процесса конденсации необходимо добавить мелкие частицы (см. далее).

Участок $A'B'$ соответствует неустойчивому состоянию: небольшая флуктуация объема или давления немедленно повлечет за собой уход системы из этого крайне неустойчивого состояния.

Внутренняя энергия газа ВдВ зависит не только от температуры, но и от объема. Чтобы в изотермическом процессе растащить молекулы газа, занимающего объем V , на некоторое расстояние, при котором объем газа станет равным V' , надо совершить работу против сил притяжения, которая пойдет на увеличение внутренней энергии:

$$U(T, V') - U(T, V) = - \int_{V_1}^{V_2} \Delta p \, dV = - \int_V^{V'} \frac{a}{V^2} \, dV = \frac{a}{V'} - \frac{a}{V}. \quad (15.12)$$

Если положить равной нулю потенциальную энергию частиц, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние ($V' \rightarrow \infty$), а также учесть, что $(\partial U / \partial T)_V = C_V$, то внутренняя энергия одного моля газа ВдВ запишется в виде

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (15.13)$$

Адиабатическое охлаждение газа ВдВ. При адиабатическом расширении происходит охлаждение газа ВдВ, при этом коэффициент адиабатического охлаждения (см. лекцию 13)

$$\gamma_S = \left(\frac{dT}{dp} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (13.53)$$

Запишем уравнение ВдВ в виде

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{pV} + \frac{ab}{pV^2} + b. \quad (15.14)$$

Поскольку $V \gg b$, то $\frac{ab}{pV^2} \ll \frac{a}{pV}$ и третьим слагаемым в правой части уравнения можно пренебречь. Кроме того, для не слишком плотного газа

можно приближенно положить в знаменателе второго слагаемого $pV = RT$. Тогда, дифференцируя (15.14) по температуре, с учетом сделанных замечаний получаем

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT}. \quad (15.15)$$

Следовательно,

$$\gamma_S = \frac{1}{C_p} \left(\frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} \right) = \frac{RT}{pC_p} \left(1 + \frac{ap}{(RT)^2} \right). \quad (15.16)$$

Первый множитель $\frac{RT}{pC_p}$ соответствует коэффициенту охлаждения идеального газа, а выражение в скобках $1 + \frac{ap}{(RT)^2} \approx 1 + \frac{ap}{(pV)^2} = 1 + \frac{\Delta p}{p}$. Если приближенно принять теплоемкость C_p такой же, как у идеального газа, то газ ВдВ из-за действия межмолекулярных сил притяжения охлаждается несколько сильнее идеального газа, однако по-прежнему $\gamma_S \sim 1$ К/атм.

Охлаждение при дросселировании газа ВдВ базируется на эффекте Джоуля–Томсона. Коэффициент охлаждения при постоянной энтальпии (см. лекцию 13)

$$\gamma_H = \left(\frac{dT}{dp} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]. \quad (13.57)$$

Подставляя сюда из формул (15.14) и (15.15) выражения для объема и его производной по температуре, находим:

$$\gamma_H = \frac{b}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - 1 \right] = \frac{b}{C_p} \left[\frac{T_{\text{инв}}}{T} - 1 \right], \quad (15.17)$$

где температура инверсии дифференциального эффекта

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \approx 6,7T_{\text{кр}}. \quad (15.18)$$

Для того чтобы газ при дросселировании охлаждался, его начальная температура должна быть ниже температуры инверсии — в противном случае газ будет нагреваться.

Если положить для водорода $a = 1,64 \cdot 10^{-2}$ Па · м⁶/моль², $b = 2,0 \times 10^{-4}$ м³/моль, $R = 8,31$ Дж/(К · моль), то $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \approx 180$ К.

Соотношение между температурой инверсии и критической температурой у некоторых газов видно из табл. 15.3.

Таблица 15.3

Газ	O ₂	N ₂	H ₂	He
$T_{\text{инв}}, \text{ К}$	893	621	204	40
$T_{\text{кр}}, \text{ К}$	154,4	126,1	33	5,3

Таким образом, уравнение ВдВ позволяет дать реалистичное описание эффекта Джоуля–Томсона.

Отметим, что у идеального газа $b = 0$ и его охлаждение (как отмечалось ранее) при дросселировании не происходит.

В случае плотного газа при вычислении $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ воспользуемся тождеством из лекции 13:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1. \quad (13.46)$$

Тогда

$$\gamma_H = \frac{bRT(V-b)^2 - 2a/V^2}{C_p(\partial p/\partial V)_T}. \quad (15.19)$$

Отсюда температура инверсии

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V}\right)^2. \quad (15.20)$$

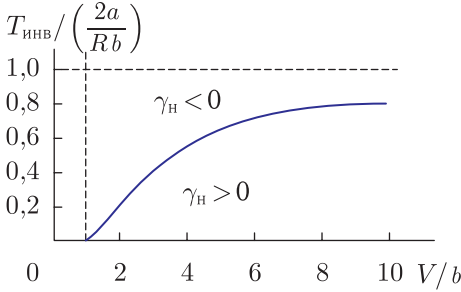


Рис. 15.5

Зависимость температуры инверсии от объема называется *кривой инверсии* дифференциального эффекта. На рис. 15.5 показана кривая инверсии, разграничивающая области положительного ($\gamma_H > 0$) и отрицательного ($\gamma_H < 0$) эффекта Джоуля–Томсона.

Интегральный эффект Джоуля–Томсона позволяет вычислить конечное изменение температуры при дросселировании газа. Для этого воспользуемся условием постоянства энтальпии

$$H = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (15.21)$$

и выражением (15.13) для внутренней энергии газа ВдВ. Тогда

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2} + p_2 V_2. \quad (15.22)$$

Можно считать, что после дросселирования неплотный газ стал идеальным, поэтому $a/V_2 = 0$, а $p_2 V_2 = RT_2$. Для газа ВдВ перед дросселированием можно записать

$$p_1 V_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = RT_1 + \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}.$$

Используя формулу Майера $C_p = C_V + R$, для газа ВдВ получим

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} \left[\frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right] = \frac{2a}{C_p V_1} \left[\frac{T_1}{T_{\text{инв}}} - 1 \right], \quad (15.23)$$

где температура инверсии интегрального эффекта

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right). \quad (15.24)$$

Физический смысл температуры инверсии кроется в немонотонной зависимости энергии взаимодействия $\varepsilon(r)$ молекул от расстояния между ними, которая может аппроксимироваться приведенным в лекции 1 потенциалом Леннарда–Джонса:

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.1)$$

Здесь ε_0 — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, при котором энергия взаимодействия равна нулю. Минимум этой энергии достигается на расстоянии $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ (см. рис. 1.9).

Полная энергия молекулы $\tilde{\epsilon}$ (рис. 15.6) равна сумме потенциальной ϵ и кинетической ϵ_k энергии (ее величине соответствует длина вертикального отрезка на рисунке), причем последняя связана с температурой газа. При дросселировании газа полная энергия не изменяется, однако изменяется расстояние между молекулами и, как следствие, соотношение между обоими видами энергии.

Если газ дросселируется из состояния, при котором исходное расстояние между молекулами $r_1 < r_0$, то потенциальная энергия уменьшится, а кинетическая увеличится. Следовательно, газ нагреется. Если же $r_1 > r_0$, то потенциальная энергия увеличится, а кинетическая уменьшится, поэтому газ охладится.

Исходное расстояние r_1 определяется начальной температурой T_1 : чем выше эта температура, тем интенсивнее движение молекул и тем меньше среднее расстояние r_1 , на которое они подлетают друг к другу. При температуре инверсии расстояние $r_1 = r_0$.

Закон соответственных состояний. Преобразуем уравнение ВдВ к безразмерному (приведенному) виду:

$$(p_r + 3V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r, \quad (15.25)$$

в котором $p_r = p/p_{кр}$; $V_r = V/V_{кр}$; $T_r = T/T_{кр}$ — безразмерные (приведенные) величины давления, объема и температуры.

В приведенном виде уравнение ВдВ одинаково для всех веществ. Следовательно, *все вещества ведут себя одинаково*. Это утверждение называется *законом соответственных состояний*.

Может сложиться впечатление, что закон соответственных состояний является словесным выражением особенностей безразмерного уравнения ВдВ, не зависящего от рода вещества. В действительности этот закон выходит за рамки приведенного уравнения ВдВ. Он утверждает: *если две приведенные величины одного вещества такие же, как и приведенные величины другого вещества, то и третьи приведенные величины обоих веществ совпадают*.

В частности, после сжижения аммиака (М. Ван Марум, 1792 г.), хлора (М. Фарадей, 1823 г.), азота (З. Вроблевский и К. Ольшевский, 1883 г.) стало понятно, что водород тоже может быть превращен в жидкость, что и было сделано Дж. Дьюаром в 1898 г. Наконец, в 1908 г. Х. Камерлинг-Оннесу удалось получить жидкий гелий.

В приведенном виде температура инверсии (15.20) дифференциального эффекта Джоуля–Томсона примет вид

$$T_r^{\text{инв}} = \frac{27}{4} \left(\frac{V_r - 1/3}{V_r} \right)^2. \quad (15.26)$$

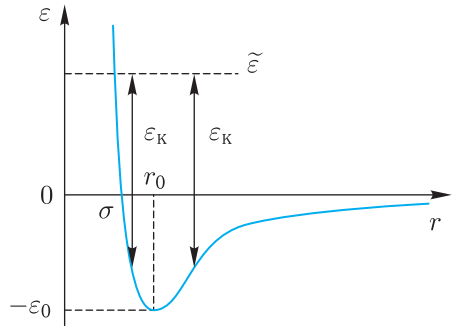


Рис. 15.6

Для практических целей ее лучше связать с давлением p_r . Производя соответствующую подстановку, после несложных преобразований получаем

$$T_r^{\text{инв}} = 3 \left(1 \pm \frac{\sqrt{9 - p_r}}{6} \right)^2. \quad (15.27)$$

Для давлений $p_r < 9$ существуют верхняя и нижняя температуры инверсии.

На рис. 15.7 показана экспериментальная зависимость температуры инверсии от давления для водорода. Для сравнения штриховой линией нанесена зависимость (15.27). Заметное различие обеих кривых имеет место в области давлений $p_r > 9$, куда теоретическая кривая не заходит, а на экспериментальной зависимости максимальное давление $p_{mr} = 12$.

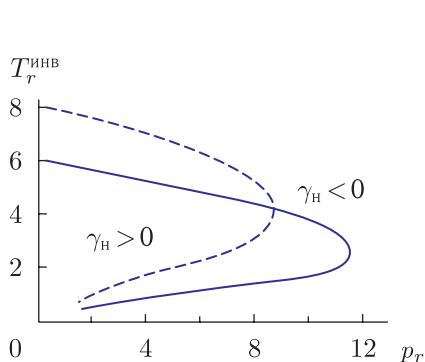


Рис. 15.7

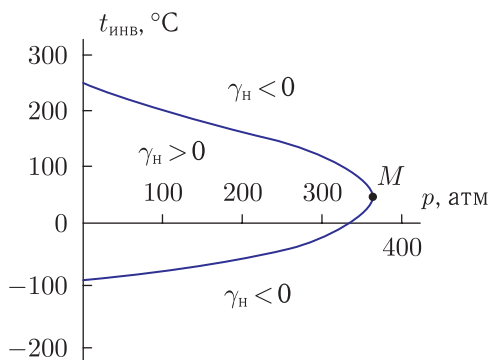


Рис. 15.8

Лучшее согласие теории с экспериментом наблюдается у азота, для которого экспериментальная зависимость температуры инверсии от давления показана на рис. 15.8. Максимальное давление на диаграмме в точке M можно положить равным $p_m = 360$ атм. Поскольку для азота $p_{\text{кр}} = 38$ атм, то $p_{mr} = p_m/p_{\text{кр}} = 9,5$, что хорошо согласуется с оценкой максимального давления, вытекающей из формулы (15.27).

ЛЕКЦИЯ 16

Другие уравнения состояния реального газа. Уравнение ВдВ в количественном отношении является весьма приближенным уравнением.

Существует ряд других уравнений состояния. Среди них первое уравнение Дитеричи

$$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right); \quad (16.1a)$$

второе уравнение Дитеричи

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT; \quad (16.1b)$$

уравнение Бертло

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad (16.2)$$

и др.

Уравнение Дитеричи в ряде случаев дает более адекватное описание некоторых закономерностей при фазовом переходе, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Например, получающаяся из него кривая инверсии для эффекта Джоуля–Томсона дает весьма хорошее совпадение с экспериментом.

Уравнение Бертло дает хорошее согласие с экспериментом для не сильно сжатых газов, но при большом сжатии, особенно вблизи конденсации, оно становится совершенно неудовлетворительным.

Термическое уравнение состояния в самом общем виде может быть записано в виде разложения произведения pV ряда по степеням $1/V$:

$$pV = RT + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \frac{A_3(T)}{V^3} + \dots \quad (16.3)$$

Это уравнение называется *вириальным уравнением состояния*, а величины A_1, A_2, A_3 — *вириальными коэффициентами*.

Первый член вириального ряда соответствует идеальному газу, остальные учитывают взаимодействие между молекулами. Разложение в вириальный ряд справедливо тогда, когда расстояние r между молекулами значительно превышает характерный радиус r_0 их взаимодействия (силы являются короткодействующими). Такое приближение вполне оправдано для межмолекулярных сил притяжения: $F \propto 1/r^7$.

Уравнение Ван-дер Ваальса в вириальной форме имеет вид

$$pV = RT + \frac{RTb - a}{V} + RT \sum_{n=2}^{\infty} \frac{b^n}{V^n}. \quad (16.4)$$

В этом нетрудно убедиться, поскольку при $b < V$ сумма ряда $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{V^n} = \frac{1}{1 - b/V}$.

Вириальные коэффициенты теоретически могут быть рассчитаны через потенциал взаимодействия и температуру.

Вириальное уравнение состояния простой жидкости. Простой называется жидкость, состоящая из сферически симметричных молекул. Силы взаимодействия молекул направлены вдоль прямой, соединяющие их центры. Потенциал парного межмолекулярного взаимодействия $\varepsilon(r)$ будет зависеть от расстояния r между центрами молекул (как, например, потенциал Леннарда-Джонса).

Рассмотрим один моль жидкости, содержащий N_A молекул. На каждую молекулу будет действовать сила

$$\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{F}'_i \quad (i, j = 1, 2, 3 \dots N_A), \quad (16.5)$$

где $\mathbf{f}_{ij}$ — сила при парном взаимодействии молекул, $\mathbf{F}'_i$ — сила, действующая на молекулу со стороны стенки сосуда и связанная с давлением жидкости. Под действием силы молекула будет двигаться в соответствии с уравнением

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i. \quad (16.6)$$

Умножим обе части этого уравнения скалярно на радиус-вектор частицы $\mathbf{r}_i$ и учтем, что $\mathbf{r}_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2(\mathbf{r}_i^2)}{dt^2} - \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2$. Тогда уравнение движения преобразуется к виду

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\mathbf{r}_i^2)}{dt^2} = \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i - m \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2. \quad (16.7)$$

Просуммируем уравнения для всех частиц и перейдем к средним значениям по времени под знаком суммы:

$$\frac{m}{2} \sum_i \left\langle \frac{d^2(\mathbf{r}_i^2)}{dt^2} \right\rangle = \sum_i \langle \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i \rangle - m \sum_i \langle v_i^2 \rangle, \quad (16.8)$$

где $v_i^2 = (d\mathbf{r}_i/dt)^2$.

Поскольку частицы не выходят за пределы своего объема, то левая часть этого уравнения равна нулю. В правой части $\sum_i \langle \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i \rangle = \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{f}_{ij} \mathbf{r}_i \rangle + \sum_i \langle \mathbf{F}'_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle$. При парном взаимодействии

$$\sum_{i \neq j} \langle \mathbf{f}_{ij} \mathbf{r}_i \rangle = \sum_{i < j} \langle \mathbf{f}_{ij} \mathbf{r}_i + \mathbf{f}_{ji} \mathbf{r}_j \rangle = \sum_{i < j} \langle \mathbf{f}_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \rangle = \sum_{i < j} \langle \mathbf{f}_{ij} \mathbf{r}_{ij} \rangle.$$

Здесь учтено, что $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$. Поскольку $\mathbf{r}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \parallel \mathbf{f}_{ij}$, то $\mathbf{f}_{ij} \mathbf{r}_{ij} = f_{ij} r_{ij}$.

Слагаемое $\sum_i \langle \mathbf{F}'_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle$ достаточно просто связать с давлением p . Для этого рассмотрим жидкость в объеме виде куба размером $L \times L \times L$. Если начало координат поместить в центр куба, то силы $\mathbf{F}'_i$ направлены перпендикулярно стенкам внутрь жидкости и действуют на частицы с координатами $x = \pm L/2$, $y = \pm L/2$, $z = \pm L/2$. Поэтому

$$\sum_i \langle \mathbf{F}'_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle = -6pL^2 \frac{L}{2} = -3pV^3. \quad (16.9)$$

Наконец, по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы

$$m \sum_i \langle v_i^2 \rangle = N_A m \langle v^2 \rangle = 3 N_A kT = 3RT. \quad (16.10)$$

С учетом всех преобразований получаем уравнение

$$pV = RT + \frac{1}{3} \sum_{i < j} \langle f_{ij} r_{ij} \rangle. \quad (16.11)$$

Суммирование в правой части этого уравнения осуществляется по всем парам взаимодействующих частиц. Его можно заменить интегрированием. Для этого сначала возьмем частицу с номером $i = 1$, поместив ее в начало координат. Если потенциал $\varepsilon(r)$ парного взаимодействия известен, то $f = -d\varepsilon/dr$ и

$$\sum_{j > 1} \langle f_{1j} r_{1j} \rangle = \int_0^\infty r \left(-\frac{d\varepsilon}{dr} \right) n(r) 4\pi r^2 dr. \quad (16.12)$$

Здесь $n(r)$ — сферически-симметричное распределение концентрации молекул, $4\pi r^2 dr$ — объем тонкого шарового слоя. Если теперь провести суммирование по всем индексам $i = 1, 2, 3 \dots N_A$, то сумма увеличится в $N_A/2$ раз (коэффициент $1/2$ позволяет избежать повторного суммирования).

Окончательно уравнение состояния простой жидкости принимает вид

$$pV = RT - \frac{2}{3} \pi N_A \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{dr} n(r) r^3 dr. \quad (16.13)$$

Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия $f = -\frac{d\varepsilon}{dr} \propto -\frac{1}{r^7}$ быстро убывают с расстоянием, то интеграл в правой части уравнения быстро сходится.

Для вычисления интеграла необходимо знать распределение концентрации, зависящее от давления и температуры, и потенциал межмолекулярного взаимодействия. Изучая экспериментально взаимосвязь макропараметров жидкости, можно затем с помощью уравнения состояния сделать заключение о потенциале взаимодействия.

Быстродействие современных суперкомпьютеров позволяет методами молекулярной динамики описать движение большого числа (нескольких миллионов) взаимодействующих частиц и тем самым смоделировать поведение жидкости при различных внешних условиях.

Сжижение газов. Чтобы перевести газ в жидкое состояние, его необходимо сжать при температуре ниже критической $T_{кр}$. Получать и хранить жидкости проще при атмосферном давлении. Поэтому их необходимо сжимать при температуре, при которой давление их насыщенных паров равно атмосферному давлению. При этой температуре жидкости кипят (см. лекцию 19).

Для наглядности в табл. 16.1 приведены значения критических температур $T_{кр}$ и температур кипения $T_{кип}$ газов.

Таблица 16.1

Газ	O ₂	N ₂	H ₂	He
$T_{кр}, K$	154,4	126,1	33	5,3
$T_{кип}, K$	90	77,4	20,5	4,4

Для охлаждения газов до температур кипения их жидкостей используется метод адиабатического охлаждения и метод дросселирования, описанные в лекции 13.

Принцип действия холодильной машины показан на рис. 16.1. С помощью компрессора газ изотермически сжимается до давления в несколько сотен атмосфер и далее поступает в теплообменник ТОВ₁, в котором его температура понижается. Затем сжатый газ поступает в детандер, в котором он быстро расширяется и охлаждается. Наиболее распространены поршневые и турбодетандеры. В первом случае расширяющийся газ толкает поршень, а во втором случае, как это изображено на рисунке, вращает ротор турбины. Детандер соединен с устройством (нагрузкой), позволяющей утилизировать энергию газа. Часть охлажденного газа возвращается в теплообменник и затем поступает в компрессор. В теплообменнике осуществляется *противоточный обмен теплотой*.

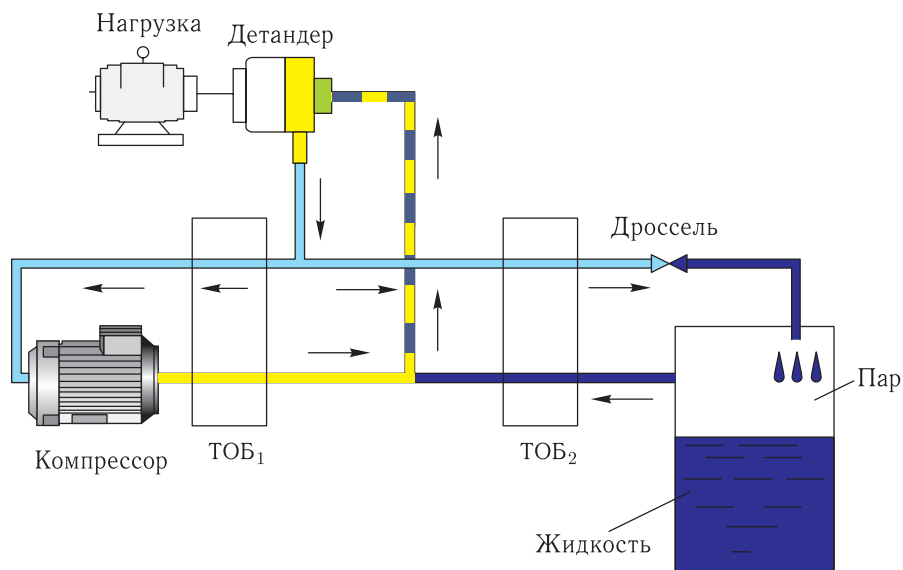


Рис. 16.1

Следующая порция газа, поступающая в детандер, будет иметь более низкую температуру, чем предыдущая и т. д. Непрерывный циклический процесс охлаждения в конечном счете приводит к образованию жидкости.

Часть охлажденного газа из детандера дросселируется. Здесь также имеется теплообменник ТОВ₂, в котором газ охлаждается парами получившейся жидкости. Комбинация двух методов охлаждения позволяет добиться высокой эффективности холодильной машины.

При получении жидкого гелия используют его предварительное охлаждение жидким водородом, полученным на другой холодильной машине. Интенсивной откачкой паров сильно испаряющегося ^4He удается достичь давления $p = 0,293$ Па, при котором его температура за счет испарения понижается до $T = 0,7$ К. Дальнейшее понижение температуры гелия осуществляется методом магнитного охлаждения (см. лекцию 14).

В первой машине для сжижения воздуха, построенной в 1902 г. французским инженером Ж. Клодом, использовался поршневой детандер. Позднее советским физиком П. Капицей для адиабатического охлаждения была использована турбина (турбодетандер). В настоящее время существует много конструкций холодильных машин.

Сжиженные газы являются хорошими хладагентами: с их помощью можно охлаждать вещества до весьма низких температур. Это широко используется в научных исследованиях, медицине, промышленности и др.

Сжижение природного газа. Природный газ содержит до 98% метана. Его критическая температура $t_{\text{кр}} = -82,5$ °С, а критическое давление $p_{\text{кр}} = 45,8$ атм. Температура кипения при атмосферном давлении $t_{\text{кип}} = -161,5$ °С. Охлаждая его до этой температуры при атмосферном давлении, можно получить жидкий метан.

Сжижение метана легко наблюдать в лекционном эксперименте. Для этого заполняют воздушный шарик метаном, который затем поливают жидким азотом, являющимся хладагентом. В результате основная часть метана в шарике превращается в жидкость, а шарик вследствие падения давления в нем «сморщивается».

Существует несколько различных технологических решений для сжижения природного газа. Классическим является ступенчатый, или каскадный способ охлаждения, при котором используется несколько хладагентов с различными температурами кипения. На первом этапе газ сжимают, после чего охлаждают первым хладагентом. Охлажденный газ сжимают, снова сжимают и охлаждают вторым хладагентом и т. д. В жидкость газ превращается при последнем сжатии. В качестве хладагентов используются пропан, этилен, этан и пр.

Плотность жидкого метана при температуре кипения $\rho_1 = 415$ кг/м³, а плотность газообразного метана при 0 °С $\rho_2 = 45$ г/м³. Это позволяет создавать большие запасы жидкого метана при нормальной температуре и высоком давлении, а также транспортировать его в специальных емкостях.

Критическое состояние вещества. В лекции 14 было показано, что флуктуации плотности связаны с изотермическим модулем объемного сжатия $K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ соотношением

$$\langle (\Delta \rho)^2 \rangle = -kT \frac{\rho^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -kT \frac{\rho^2}{V K_T}. \quad (14.12)$$

При $T \rightarrow T_{\text{кр}}$ изотермический модуль объемного сжатия $K_T \rightarrow 0$, поэтому флуктуации плотности становятся очень большими. С уменьшением объема V увеличиваются и относительные флуктуации плотности $\sqrt{\langle (\Delta \rho)^2 \rangle} / \rho \propto 1/\sqrt{V}$.

Из-за роста флуктуаций плотности резко усиливается рассеяние света при его прохождении через вещество. Вблизи критической температуры вещество становится непрозрачным — наблюдается его критическая опалесценция. Рост флуктуаций приводит также к усилению поглощения звука и росту его дисперсии, изменению характера броуновского движения, аномалиям вязкости, теплопроводности, замедлению установления теплового равновесия и т. п.

Впервые явление критического состояния вещества было обнаружено в 1822 г. Ш. де Ла-Туром. В автоклав (аппарат для проведения различных процессов при нагреве и под давлением выше атмосферного), в котором он нагревал различные жидкости, был помещен кремниевый шарик. При встряхивании автоклава был слышен всплеск, создаваемый за счет того, что шарик преодолевал границу раздела фаз. Встряхивая аппарат в процессе его нагревания, де Ла-Тур заметил, что звук, издаваемый шариком при его столкновении со стенкой автоклава, при определенной температуре резко меняется — становится глухим и более слабым. Для каждой жидкости это происходило при строго определенной температуре, которую стали именовать точкой де Ла-Тура.

Сверхкритический флюид (СКФ). Вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, находится в сверхкритическом состоянии, или является *сверхкритическим флюидом*. В этом состоянии вещество имеет промежуточные свойства между газом и жидкостью.

Сверхкритическое состояние возможно для большинства веществ, которые не разлагаются при критической температуре. В таблице показаны некоторые вещества, для которых сверхкритическое состояние наиболее легко достижимо (т. е. нужны сравнительно невысокие температура и давление).

Таблица 16.2

Вещество	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, атм	$\rho_{кр}$, г/см ³
CO ₂	31	72,9	0,47
H ₂ O	374,2	218,3	0,32
NH ₃	132,4	111,5	0,24
N ₂ O	36,5	71,7	0,45
CH ₄	−82,1	45,8	0,16

СКФ обладает, подобно жидкости, высокой плотностью и, подобно газу, низкой вязкостью. Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное значение между жидкостью и газом. Флюиды могут сжиматься как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и в то же время способны растворять твердые вещества, что газам не свойственно.

Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах. Сверхкритический этанол (при температуре выше 234 °C) очень легко растворяет некоторые неорганические соли (CoCl₂, KBr, KI). Диоксид углерода, закись азота, этилен и некоторые другие газы в сверхкритическом

состоянии приобретают способность растворять многие органические вещества.

Наибольший интерес и распространение получили сверхкритическая вода и сверхкритический углекислый газ. Последний нетоксичен, дешев и имеет удобные критические параметры. Свойства сверхкритического CO_2 как растворителя можно регулировать — при повышении давления его растворяющая способность резко увеличивается.

С недавних пор сверхкритические (флюидные) технологии стали весьма популярны. Их используют для чистки белья, очистки сточных вод и металлов, в пищевой и фармацевтической промышленности для экстракции душистых веществ, в синтезе полимеров и даже для производства мелкодисперсных порошков. Это позволяет сократить технологическую цепочку, а значит, снизить стоимость продукции и услуг. Но главное — это экологически чистые процессы.

Первое промышленное производство, применяющее сверхкритические флюиды, заработало в 1978 г. — это была установка по декофеинизации кофе, за ним в 1982 г. последовала промышленная экстракция хмеля (для пивоваренной промышленности).

Сверхкритическая вода растворяет практически все органические соединения, которые не разлагаются при высоких температурах. Такая вода, при добавлении в нее кислорода, становится мощной окислительной средой, превращающей за несколько минут любые органические соединения в H_2O и CO_2 . В настоящее время рассматривается возможность перерабатывать таким способом бытовые отходы, прежде всего пластиковую тару (сжигать такую тару нельзя, так как при этом возникают токсичные летучие вещества).

Технологии с сверхкритической водой сложны из-за ее «неудобных» критических параметров. Для этого необходимо дорогостоящее оборудование, работающее под большим давлением и использующее жаропрочные сплавы. Поэтому более распространены технологии с использованием сверхкритического флюида CO_2 .

Вода в земных недрах на глубине в несколько десятков километров находится в сверхкритическом состоянии. Здесь образуется «гидротермальный флюид» — сильно сжатый горячий водный раствор, содержащий много растворенных компонентов. Перенос на огромные расстояния растворенные в воде вещества, гидротермальный флюид играет огромную роль в важнейших геологических процессах: в формировании земной коры, вулканической деятельности, в концентрировании минеральных веществ в земной коре.

Более полувека существует технология гидротермального синтеза кристаллов в сверхкритической воде. Гидротермальный синтез позволяет получать кристаллы неорганических веществ (например, кварца и других оксидов, алюмосиликатов, фосфатов и других) в условиях, моделирующих процессы образования минералов в земных недрах. Таким способом ежегодно выращивают сотни тонн крупных монокристаллов кварца (массой до 50 кг). По этой же технологии получают искусственные рубины, сапфиры и другие материалы для современной промышленности.

Сверхкритическая вода может быть средой, в которой можно получить нанокристаллические частицы, например из аморфного углерода синтезировать углеродные нанотрубки и т. п.

Поверхностное натяжение. Постоянство объема жидкости обеспечивается значительными силами межмолекулярного притяжения. Этот объем имеет ограничивающую его поверхность. Равнодействующая сил, приложенных к отдельной молекуле, будет равна нулю, если молекула находится в глубине объема. На молекулу, находящуюся вблизи поверхности, будет действовать равнодействующая сила, перпендикулярная поверхности и направленная внутрь жидкости (рис. 16.2).

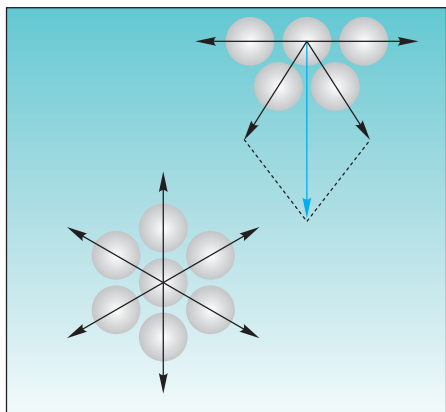


Рис. 16.2

При увеличении площади Σ поверхности жидкости на величину $d\Sigma$ часть молекул, преодолевая силу притяжения, «вытаскивается» на поверхность. Для этого надо совершить работу $\delta A_{\text{внш}}$ внешних сил, которая при постоянной температуре затрачивается на увеличение потенциальной энергии жидкости. При этом работа системы $\delta A = -\delta A_{\text{внш}}$.

Как было показано в лекции 13, при изотермическом процессе изменение свободной энергии с обратным знаком равно совершенной системой работе, которая является однозначной функцией состояния:

$$\delta A = dA = -dF = -\sigma d\Sigma, \quad (16.14)$$

где σ — поверхностная плотность свободной энергии.

При постоянном объеме и температуре устойчивому состоянию термодинамической системы соответствует минимальное значение свободной энергии, которое реализуется при минимальном значении площади поверхности. Поэтому капля жидкости в отсутствие внешних сил (или в невесомости) приобретает шарообразную форму.

Вдоль поверхности жидкости действуют силы, называемыми силами поверхностного натяжения. Их действие эффектно демонстрируется в опытах с мыльными пленками. Пленка состоит из тонкого слоя воды, заключенного между двумя слоями мыла, защищающими воду от быстрого испарения. Слои мыла содержат в себе молекулы, одна часть которых является гидрофильной, а другая гидрофобной. Гидрофильная часть притягивается тонким слоем воды, в то время как гидрофобная, наоборот, выталкивается.

Мыло является поверхностно-активным веществом (см. лекцию 18). Оно уменьшает поверхностное натяжение примерно до трети от поверхностного натяжения чистой воды. Когда мыльная пленка растягивается, концентрация мыльных молекул на поверхности уменьшается, увеличивая при этом поверхностное натяжение. Таким образом, мыло избирательно усиливает слабые участки пленки, не давая им растягиваться дальше, и тем самым увеличивает прочность пленки.

Если проволочное кольцо с привязанной к его противоположным сторонам нитью погрузить в мыльный раствор и затем извлечь из раствора, то в плоскости кольца образуется мыльная пленка (рис. 16.3 а). После прокалывания острым предметом части пленки другая оставшаяся часть притянет нить (рис. 16.3 б). Таким образом, на границе раздела «нить–пленка» действует перпендикулярно границе сила поверхностного натяжения.

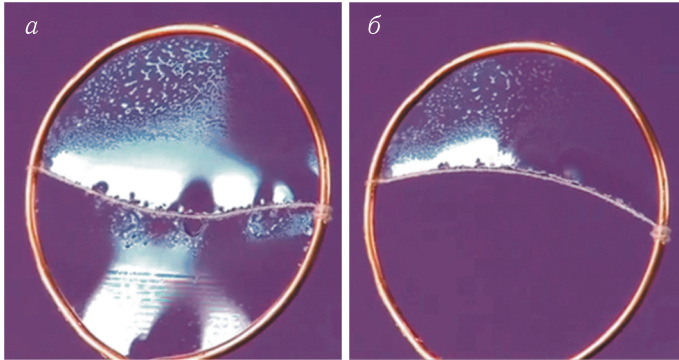


Рис. 16.3

Ее величину можно легко рассчитать, рассматривая прямоугольную проволочную рамку с одной подвижной стороной, как это изображено на рис. 16.4. При наличии на рамке мыльной пленки перемещение подвижной стороны (проволоки) длиной l на расстояние dx приведет к увеличению площади двусторонней поверхности пленки на величину $d\Sigma = 2ldx$. Если пленка на подвижную проволоку действует с силой f , то работа этой силы отрицательна и равна $dA = -f dx$. Поэтому можно записать равенство:

$$dA = -f dx = -\sigma \cdot 2ldx. \quad (16.15)$$

Отсюда получаем

$$f = \sigma \cdot 2l. \quad (16.16)$$

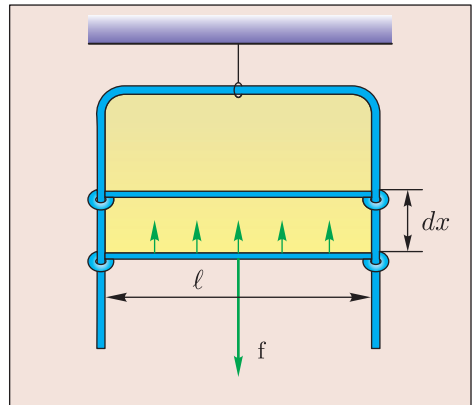


Рис. 16.4

Из последнего равенства следует что сила, действующая на единицу длины границы раздела, численно равна поверхностной плотности свободной энергии. Поэтому величина σ называется коэффициентом поверхностного натяжения.

За единицу поверхностного натяжения принимается $1 \text{ Н/м} = 1 \text{ Дж/м}^2$. У большинства жидкостей при комнатной температуре поверхностное натяжения варьируется в пределах от 10^{-2} до 10^{-1} Н/м . У воды, например, $\sigma = 7,27 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$.

Капли разлившейся ртути охотно собираются в маленькие шарики вследствие весьма большого поверхностного натяжения: $\sigma = 0,465 \text{ Н/м}$.

Равнодействующая сил, действующая на приповерхностную молекулу жидкости, зависит от свойств среды, находящейся над поверхностью, например, концентрации пара этой жидкости. Поэтому коэффициент поверхностного натяжения снабжается двумя индексами $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$ и т. д., характеризующими рассматриваемую жидкость и граничащую с ней среду. Очевидно, что наличие граничащей среды уменьшает коэффициент поверхностного натяжения.

Если жидкость граничит со своим насыщенным паром, то по мере нагревания двухфазной системы коэффициент поверхностного натяжения уменьшается и в критической точке он обращается в ноль.

Условия равновесия на границе двух жидкостей. Если каплю более легкой жидкости поместить на поверхность другой, более тяжелой жидкости, то эта капля либо останется плавать на поверхности, либо растечется по ней в виде тонкого молекулярного слоя.

Равновесие капли в первом случае можно рассчитать из равенства нулю всех сил поверхностного натяжения, как это изображено на рис. 16.5 а, где показаны силы, действующие на элемент длины dl вдоль линии соприкосновения трех сред: двух жидкостей и находящегося над ними пара. Это позволяет записать два уравнения

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \vartheta_1 + \sigma_{12} \cos \vartheta_2; \quad \sigma_{23} \sin \vartheta_1 = \sigma_{12} \sin \vartheta_2, \quad (16.17)$$

в которых ϑ_1 и ϑ_2 называются *краевыми углами*.



Рис. 16.5

Если $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$, то капля растечется по поверхности, как это имеет место, например, в случае разлившейся нефти в море (рис. 16.5 б). Однако последующие капли нефти почти не растекаются и плавают на поверхности воды в виде линз. Причиной этого является значительно уменьшившееся поверхностное натяжение воды с масляной пленкой на поверхности.

Условие равновесия на границе жидкость–твердое тело. Поверхностным натяжением обладают и твердые тела. Капля жидкости на поверхности твердого тела может выглядеть двояко (рис. 16.6 а, б).

В ситуации (а) условие равновесия запишется в виде равенства

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \vartheta + \sigma_{12}, \quad (16.18)$$

в котором фигурирует один краевой угол ϑ .

Если $\sigma_{13} > \sigma_{23} + \sigma_{12}$, то $\vartheta = 0$ и жидкость растечется по поверхности твердого тела. Говорят, что в этом случае *жидкость абсолютно смачивает*

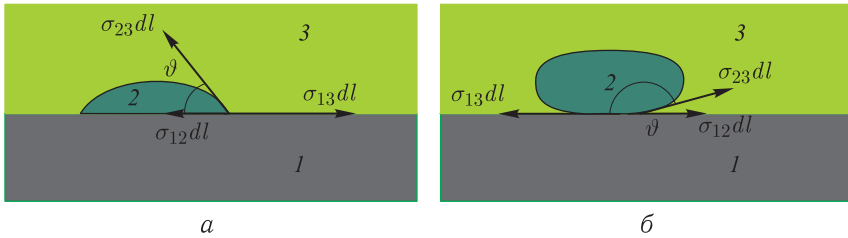


Рис. 16.6

поверхность твердого тела. Вода и спирт, например, полностью смачивают чистое стекло. При $\vartheta > 0$ смачивание является неабсолютным, или неполным.

В ситуации (б) краевой угол является тупым, и жидкость не смачивает твердое тело: капля стремится принять сферическую форму. Поскольку $\cos \vartheta < 0$, то несмачивание происходит, если

$$\sigma_{13} < \sigma_{23} + \sigma_{12}. \quad (16.19)$$

После дождя на жирных стеклах автомобиля остаются капли воды, поскольку вода не смачивает стекло с жирной пленкой. Капли росы на листьях свидетельствуют о несмачивании водой поверхности листа (рис. 16.7).

Смачивающая жидкость вытекает каплями через малое отверстие (например, из пипетки). Вначале размер каждой капли увеличивается, затем образуется шейка радиусом r и капля в сужении отрывается. Вместе с каплей могут появиться одна или две маленькие капли-спутники, падающие вслед за основной каплей.

При отрыве вес капли mg равняется силе поверхностного натяжения: $mg = 2\pi r\sigma$. Измерив массу капли и радиус шейки, можно рассчитать коэффициент поверхностного натяжения.

Несмачивающая жидкость не вытекает через малые отверстия. Например, вода не вытекает из сита, проволоки которого натерты парафином. Однако если снизу к сити приложить мокрый палец, то в точке контакта пальца с ситом «задерживающая пленка» исчезнет, и вода начнет вытекать из сита.

На рис. 16.8 показана фотография водомерки — насекомого, бегающего по поверхности воды. Вода не смачивает его лапки, поэтому поверхностное



Рис. 16.7



Рис. 16.8

натяжение создает вертикально направленную вверх силу, приложенную к лапкам и компенсирующую силу тяжести.

Избыточное давление. Если внутри жидкости находится газовый пузырек, то давление p в нем больше, чем давление p_0 в жидкости. Избыточное, или капиллярное давление $p' = p - p_0$ появляется вследствие поверхностного натяжения жидкости, стремящейся уменьшить площадь Σ поверхности пузырька.

Избыточное давление можно определить из простых энергетических соотношений. При виртуальном (мысленном) увеличении радиуса пузырька на величину δr площадь его поверхности $\Sigma = 4\pi r^2$ возрастет на величину $\delta\Sigma = 8\pi r\delta r$, а объем $V = 4\pi r^3/3$ — на величину $\delta V = 4\pi r^2\delta r$. Увеличение поверхностной энергии будет равно работе сил, обусловленных избыточным давлением:

$$\sigma\delta\Sigma = p'\delta V. \quad (16.20)$$

Отсюда получаем

$$p' = \frac{2\sigma}{r}. \quad (16.21)$$

В общем случае произвольной поверхности избыточное давление определяется двумя главными радиусами кривизны r_1 и r_2 :

$$p' = \frac{\sigma}{r_1} + \frac{\sigma}{r_2}. \quad (16.22)$$

Это выражение называется *формулой Лапласа*.

Она выполняется достаточно точно, если радиус кривизны поверхности жидкости значительно превышает характерный молекулярный размер. В микрокапле жидкости избыточное давление намного превышает внешнее атмосферное давление. Например, в капле водяного тумана радиусом $r = 0,1$ мкм избыточное давление $p' \approx 15$ атм.

Капиллярные явления. Жидкость в сосуде вследствие поверхностного натяжения взаимодействует с вертикальными стенками. Если жидкость смачивающая, то ее уровень вблизи стенки стремится подняться, а если несмачивающая — то опуститься (рис. 16.9).

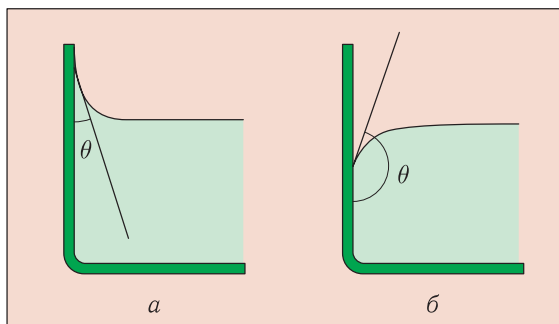


Рис. 16.9

Особенно заметно поднятие или опускание уровня жидкости в узких трубках, называемых капиллярами (рис. 16.10). Поверхность жидкости имеет искривленную форму, называемую мениском. При абсолютном смачивании

(или несмачивании) краевой угол $\vartheta = 0$, и радиус кривизны R поверхности равен радиусу трубки r .

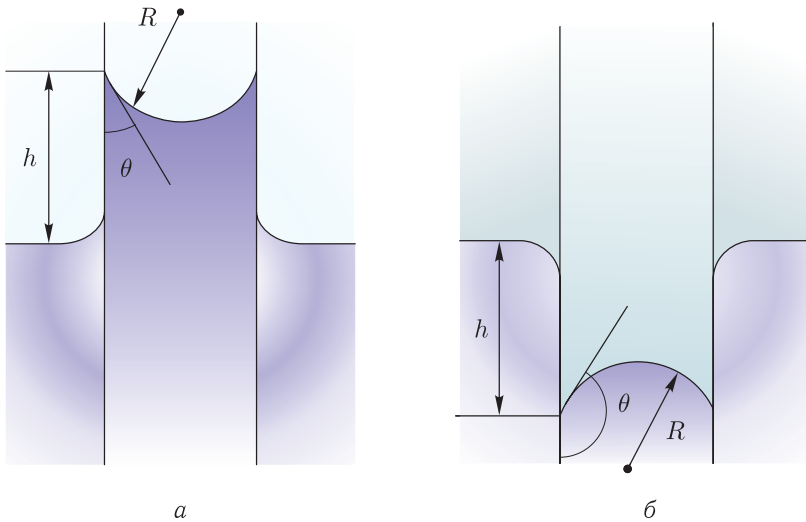


Рис. 16.10

В ситуации (а) давление под мениском меньше атмосферного давления p_0 на величину $p' = 2\sigma/R$, поэтому высота h столба жидкости с плотностью ρ определится из условия $p_0 - p' + \rho gh = p_0$. Отсюда

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}. \quad (16.23)$$

В ситуации (б) давление под мениском больше атмосферного на ту же величину $p' = 2\sigma/R$. Поэтому уровень жидкости опустится на высоту h , определяемую из последней формулы.

Капиллярные явления играют исключительно важную роль. По мельчайшим сосудам человеческое тело получает кислород и питательные вещества. Корни растений — это сеть капилляров, которая вытягивает влагу из земли, донося ее до самых верхних листьев.

Полотенце, чернила, фитиль в масляной лампе впитывают жидкости благодаря наличию в них капилляров. Капиллярные явления в технике играют важную роль при сушке пористых тел и других процессах.

В курсе «Механика» было показано, что, благодаря поверхностному натяжению, по поверхности жидкости могут распространяться волны с малой длиной волны, получившие название капиллярных волн. Фазовая скорость капиллярных волн

$$c_{\text{кап}} = \sqrt{\sigma k / \rho} \quad (16.24)$$

зависит от поверхностного натяжения и волнового числа k (волны обладают дисперсией). На поверхности воды такие волны представляют собой мелкую рябь с характерной длиной волны $\lambda \leq 1,73$ см, движущуюся со скоростью $c_{\text{кап}} \geq 23$ см/с.

ЛЕКЦИЯ 17

Твердые тела. Из повседневного опыта хорошо известно, что при охлаждении воды она замерзает, превращаясь в твердый лед. Подобным образом (за исключением He II , см. лекцию 20) ведут себя и другие жидкости, превращаясь при охлаждении в твердые тела. Этот процесс кристаллизации более подробно изложен в лекции 19.

Характерной особенностью твердого состояния вещества является постоянство его формы. Это значит, что составляющие его ионы, атомы или молекулы жестко связаны между собой и их малые тепловые колебания происходят

около неподвижных точек, определяющих равновесное расстояние между частицами. Твердые тела могут быть в *кристаллическом* и *аморфном* состояниях (рис. 17.1).

Кристаллы характеризуются дальним порядком в пространственном расположении этих точек, называемых *узлами кристаллической решетки*. Решетка обладает пространственной периодичностью, которая достигается межмолекулярным взаимодействием. Кристаллы анизотропны: их свойства зависят от направления действия механических напряжений, приложен-

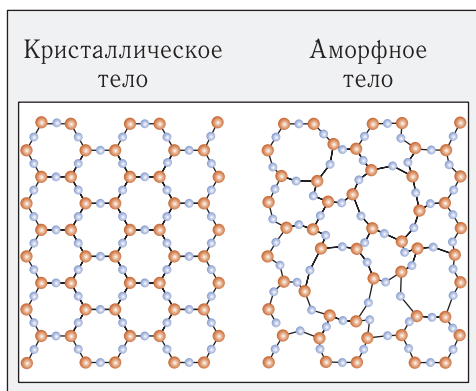


Рис. 17.1

ных электрических и магнитных полей, направления распространения света и пр. Для разрушения решетки необходимо затратить определенную энергию, например расплавить вещество.

В разных кристаллах между ионами, атомами или молекулами осуществляются различные виды связей. Поэтому различают *ионные*, *атомные*, *молекулярные* и *металлические кристаллы* (рис. 17.2).

В солях, галогенидах, оксидах металлов между ионами существует сильная ионная связь. Эти ионные кристаллы твердые, хрупкие, нелетучие, растворимы в воде, расплавы обладают электропроводностью.

В алмазе, графите, боре, кремнии, а также в некоторых оксидах доминирует прочная нежелезнодорожная (ковалентная) связь. Эти кристаллы очень твердые и тугоплавкие.

В кристаллах кислорода, азота, водорода, воды, углекислого газа и др. существует слабая молекулярная связь. Поэтому эти молекулярные кристаллы непрочные, легко плавятся, способны к возгонке, имеют невысокую твердость.

В металлах осуществляется металлическая связь с помощью обобществленных валентных электронов, образующих электронный газ. Металлы

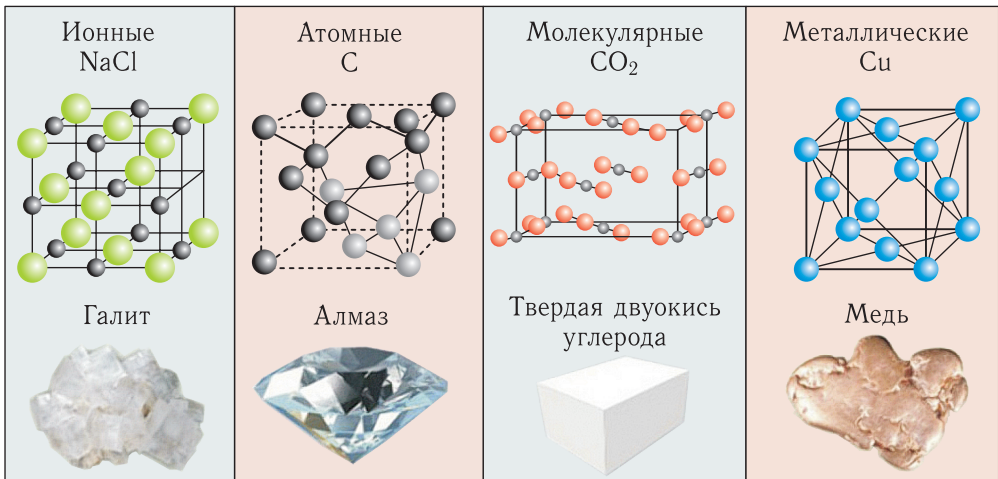


Рис. 17.2

пластичны, обладают высокими теплопроводностью, электропроводностью и металлическим блеском.

При рассмотрении кристаллических структур атомы или ионы представляются в виде твердых сфер с определенными диаметрами. В металлах и инертных газах, в которых отсутствуют ковалентные связи, эти сферы плотно упакованы, касаясь друг друга.

На рис. 17.3 *а* показана одна из возможных плотных упаковок идентичных атомов (шариков) и выделена *элементарная* ячейка. Если рассматривать упаковку как результат наложения друг на друга горизонтальных атомных слоев, то атомы каждого слоя находятся в углублениях между атомами соседних слоев.

Рядом показано схематическое изображение этой ячейки в виде куба, в вершинах которого и в центрах граней точками отмечены центры шариков. Переносом (трансляцией) этой ячейки вдоль ее ребер можно воспроизвести весь кристалл. Эта ячейка называется *гранецентрированной кубической* ячейкой (ГЦК). Такую ячейку имеют кристаллы Al , Cu , Au , $\gamma\text{-Fe}$, Ag .

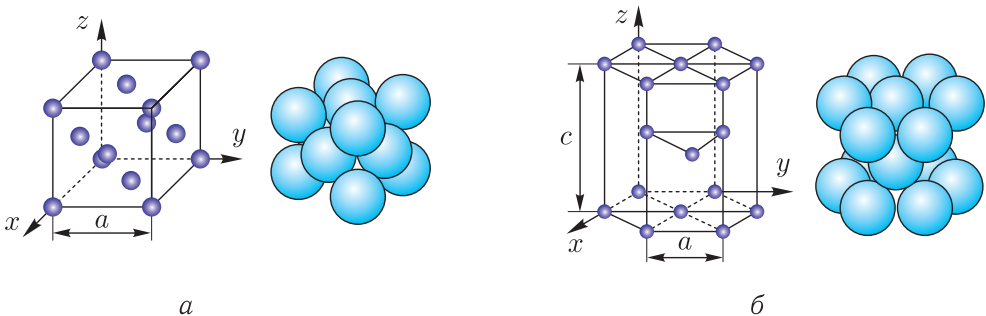


Рис. 17.3

Другая, еще более плотная упаковка получается, если шары нечетных слоев лежат точно один над другим, а сдвинутые шары четных слоев также размещены один над другим (рис. 17.3 б). Здесь выделена элементарная *гексагональная плотноупакованная* ячейка и показано ее схематическое изображение. Такую ячейку имеют кристаллы Mg, Zn, Cd и пр.

Между шарами имеются пустоты, суммарный объем которых лежит в пределах от 1/3 до 1/4 от всего объема, занятого шарами. В этих пустотах могут находиться атомы других химических элементов.

В кристаллах, где плотная упаковка отсутствует, также можно выделить элементарную ячейку, трансляция которой вдоль трех направлений (базисных векторов) позволяет воспроизвести весь кристалл.

Примером является *объемно-центрированная* кубическая решетка, в которой атомы находятся не только в вершинах куба, но и в его центре (рис. 17.4). Такую ячейку имеют кристаллы Cr, α -Fe, Li, Na, Nb, Ta, β -Ti, V, W, β -Zr и др.

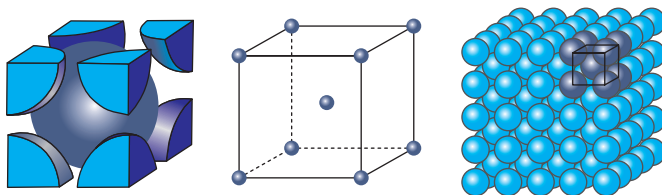


Рис. 17.4

В аморфных телах в расположении атомов отсутствует дальний порядок, но сохраняется ближний, при котором атомы расположены согласованно на расстоянии, сравнимом с их размерами. Примером аморфного тела являются сера, стекло, янтарь, плавленый кварц и др.

Аморфные тела изотропны. При нагревании они размягчаются и переходят постепенно в жидкое состояние. Поэтому у них отсутствует температура плавления. Аморфное тело находится в метастабильном состоянии и с течением

времени переходит в кристаллическое состояние, однако время кристаллизации часто бывает весьма велико.

Кристаллографические системы. Начало геометрической теории структуры кристаллов было положено французским кристаллографом О. Браве в 1848 г. Он классифицировал основные виды пространственных решеток и предположил, что решетки построены из закономерно расположенных в пространстве точек (узлов). Классификация основана на различии элементарных ячеек (параллелепипедов), которыми можно полностью заполнить пространство. В вершинах параллелепипедов всегда находятся узлы кристаллической решетки, которые иногда

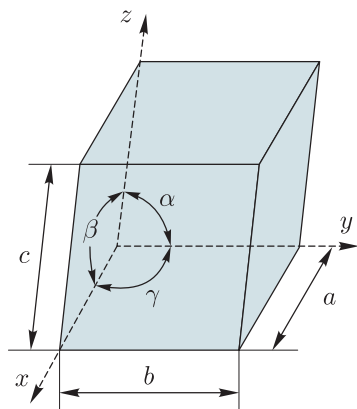


Рис. 17.5

дополнительно располагаются в центрах граней или на пересечении пространственных диагоналей.

Геометрия ячейки описывается длинами сторон a , b и c и значениями углов α , β и γ между ними, как показано на рис. 17.5. Одна из вершин ячейки принимается за начало координат.

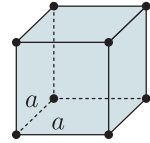
Ячейка, содержащая 8 атомов, находящихся в ее вершинах, называется *примитивной* ячейкой. Трансляция примитивной ячейки образует *примитивную решетку*. В примитивной решетке положение каждого узла задается радиусом-вектором

$$\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (17.1)$$

$\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ — базисные векторы (базис решетки), m, n, p — целые числа. Выбор базиса неоднозначен. Обычно выбирается ячейка с наивысшей симметрией.

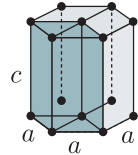
Кубическая

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



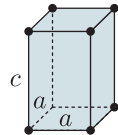
Гексагональная

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



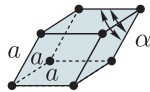
Тетрагональная

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



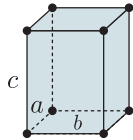
Ромбоэдрическая
(тригональная)

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



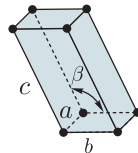
Орторомбическая

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Моноклинная

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



Триклинная

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

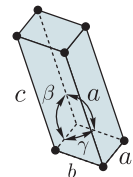
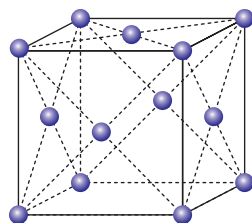
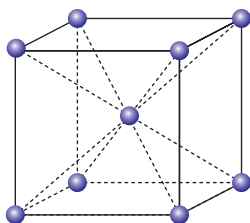
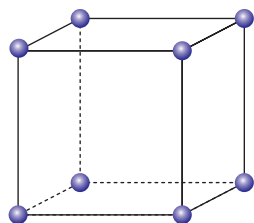
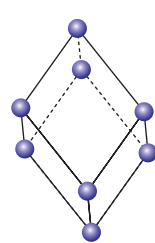
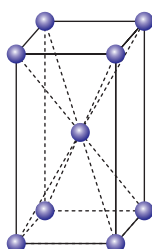
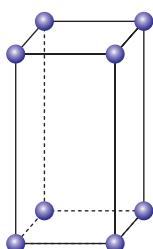
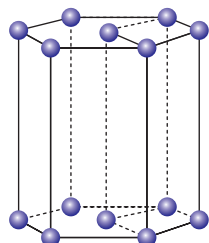


Рис. 17.6

Сложная решетка состоит из суперпозиции примитивных решеток, «вложенных» одна в другую. Имеется шесть типов примитивных ячеек, которые вместе с гексагональной ячейкой позволяют оперировать 7 типами кристаллических систем — сингоний (рис. 17.6). Помещение новых атомов в центре объема и в центрах граней позволяет в рамках 7 сингоний выделить 14 типов элементарных ячеек, или *ячеек Браве*, изображенных на рис. 17.7.



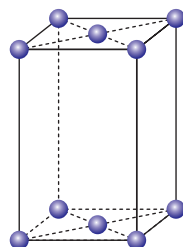
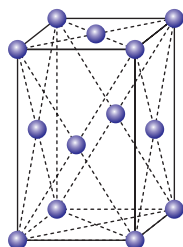
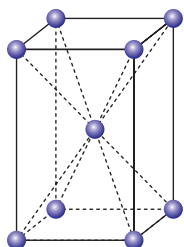
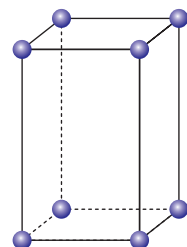
Кубическая



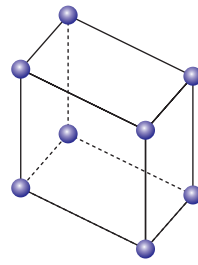
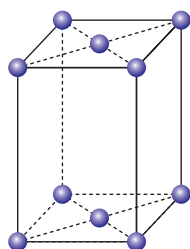
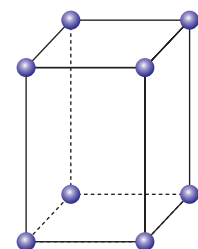
Гексагональная

Тетрагональная

Ромбоэдрическая



Орторомбическая



Моноклиная

Триклинная

Рис. 17.7

Кристаллографические плоскости. Кристаллическую решетку можно представить в виде совокупности плоскостей, в которых расположены узлы решетки. Пусть плоскость проходит через узлы, координаты которых равны ma , nb и pc . Уравнение этой плоскости запишется в виде

$$\frac{x}{ma} + \frac{y}{nb} + \frac{z}{pc} = 1. \quad (17.2)$$

Введем безразмерные координаты $x' = x/a$, $y' = y/b$, $z' = z/c$, а обратные числа $1/m$, $1/n$, $1/p$ приведем к общему знаменателю:

$$\frac{1}{m} = \frac{np}{mnp} = \frac{h}{mnp}; \quad \frac{1}{n} = \frac{mp}{mnp} = \frac{k}{mnp}; \quad \frac{1}{p} = \frac{nm}{mnp} = \frac{l}{mnp},$$

где h , k , l — индексы данной кристаллографической плоскости, или *индексы Миллера*.

Тогда уравнение плоскости примет вид

$$hx' + ky' + lz' = mnp. \quad (17.3)$$

Поскольку каждая плоскость имеет много параллельных плоскостей, то индексы Миллера характеризуют это семейство параллельных плоскостей. В кристаллографии все семейство плоскостей с помощью индексов обозначается в виде (h, k, l) . Индексы равны числу отрезков, на которые делятся периоды a , b и c пересекающими координатные оси параллельными кристаллографическими плоскостями.

Например, если $m = 3$, $n = 2$, $p = 1$, то индексы $h = 2$, $k = 3$, $l = 6$. Если плоскость пересекает ось координат в области отрицательных значений, то соответствующий индекс будет отрицательным (знак минус пишется сверху над индексом).

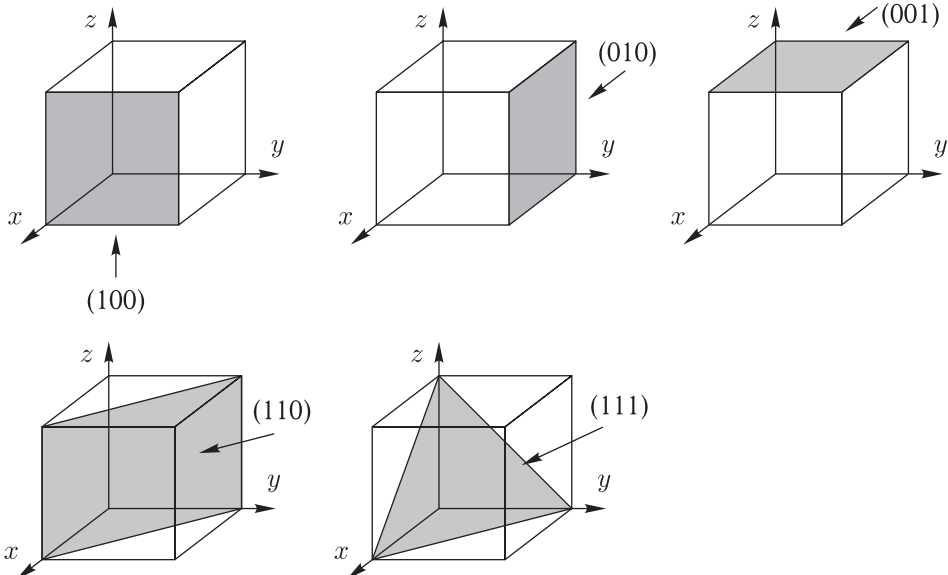


Рис. 17.8

На рис. 17.8 изображены некоторые кристаллографические плоскости и указаны индексы Миллера. Если плоскость не пересекает координатную ось, то соответствующий индекс принимается равным нулю. Поэтому координатная плоскость $x = 0$ имеет индексы $(1,0,0)$; плоскость $y = 0$ — индексы $(0,1,0)$; плоскость $z = 0$ — индексы $(0,0,1)$.

Расстояние между соседними параллельными плоскостями d_{hkl} определяется индексами Миллера. Например, для кубической решетки $a = b = c$ и расстояние $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Для некубических решеток формулы для межплоскостных расстояний более сложные.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов. Структура кристаллов начала систематически исследоваться в начале XX столетия с помощью дифракции рентгеновского излучения, характерная длина волны которого по порядку величины совпадает с периодом кристаллической решетки.

Явление дифракции рентгеновских лучей в кристаллах в 1912 г. предсказал немецкий физик М. Лауэ (Нобелевская премия по физике 1914 г.). Предсказание было затем экспериментально подтверждено двумя его студентами — Фридрихом и Книпингом. Таким образом был установлен волновой характер рентгеновского излучения. Кроме того, открытие легло в основу метода исследования структуры кристаллов, получившего название *рентгеноструктурного анализа*. При помощи этого метода удалось выяснить структуру миллионов кристаллических веществ.

В основе метода лежит явление дифракции волн на трехмерных периодических структурах. Явление дифракции подробно изучается в курсе «Оптика». Здесь же целесообразно ограничиться изложением основной идеи метода рентгеноструктурного анализа.

На рис. 17.9 схематически изображен падающий на кристалл пучок рентгеновских волн и семейство параллельных кристаллографических плоскостей. Каждый атом поглощает рентгеновское излучение, а затем рассеивает (перезлучает) его по всем направлениям. Если разность хода $2d_{hkl} \sin \theta$, которую приобретают лучи 1 и 2 в рассеянном пучке, равна целому числу длин волн λ ,

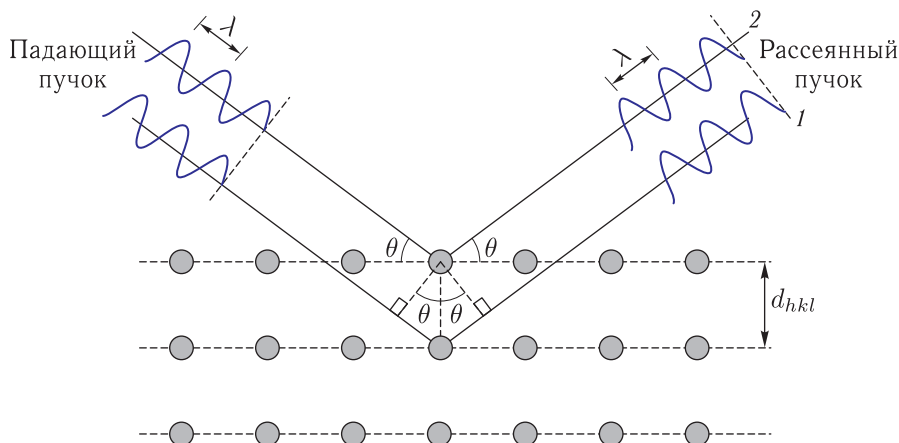


Рис. 17.9

то интерференция волн будет приводить к резкому усилению интенсивности рассеянного пучка.

Таким образом, в направлениях, для которых выполняется условие (*условие Брэгга*)

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_m = m\lambda \quad (m = 1, 2, 3 \dots), \quad (17.4)$$

будут распространяться интенсивные пучки рассеянного рентгеновского излучения.

Исследование структуры кристаллов осуществляют с помощью рентгеновского дифрактометра, схема которого показана на рис. 17.10. Образец, изготовленный в виде пластинки, может поворачиваться вокруг оси O , перпендикулярной плоскости рисунка. Параллельный пучок монохроматического рентгеновского излучения с известной длиной волны испускается источником, а рассеянное излучение регистрируется перемещающимся по окружности детектором. Детектор и образец кинематически связаны друг с другом: при угловом перемещении детектора на угол 2ϑ образец поворачивается на угол ϑ .

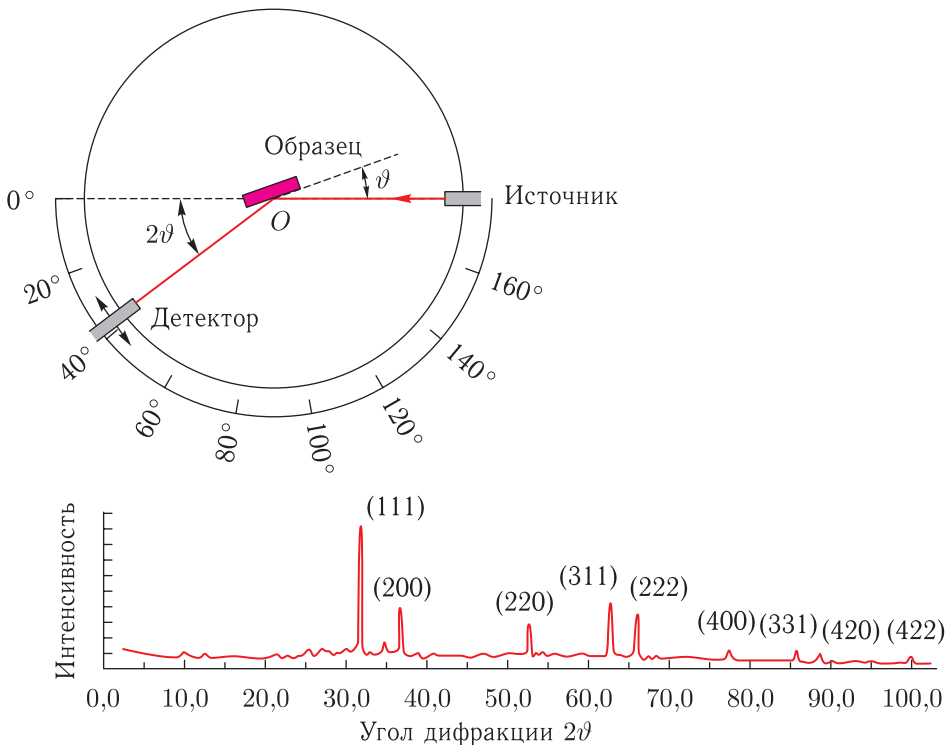


Рис. 17.10

Здесь же показана экспериментальная зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла дифракции 2ϑ для порошка свинца (дифракционный спектр). Каждому пику соответствует свое семейство кристаллографических плоскостей, отмеченное индексами Миллера.

Рентгеноструктурный анализ и по сей день является самым распространенным методом определения структуры вещества в силу его простоты и относительной дешевизны. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также группу симметрии кристалла.

Нейтронोगрафия. Пучок нейтронов, обладающих волновыми свойствами, при распространении в веществе будет рассеиваться (дифрагировать). Дифракционный метод изучения атомной и магнитной структуры кристаллов, аморфных материалов и жидкостей с помощью рассеивания нейтронов получил название нейтронифрафия.

Первые работы в области нейтронифрафии выполнены итальянским физиком Э. Ферми (Нобелевская премия по физике 1938 г.), однако разработка метода принадлежит американским физикам К. Шаллу и Б. Брокхаузу (Нобелевская премия по физике 1994 г.) и их соотечественнику Э. Воллану (не дожившему до премии).

Для получения дифракционных спектров используются тепловые нейтроны, получаемые в ядерных реакторах. Так как характерные межатомные расстояния в твердых и жидких телах составляют величины порядка $1 \text{ \AA}$, то дифракция возможна, если используемые нейтроны имеют энергию порядка $0,1 \text{ эВ}$, что соответствует длине волны излучения порядка $1 \text{ \AA}$.

Исследуемый объект облучается пучком нейтронов, который рассеивается на магнитных моментах атомов вещества. Для регистрации рассеяния используются нейтронные спектрометры, при помощи которых измеряется интенсивность рассеивания нейтронов в зависимости от угла дифракции, аналогично рентгеновской дифрактометрии. По полученным дифракционным спектрам восстанавливается атомная структура исследуемого объекта.

При рассеянии на магнитных моментах атомов высота пиков (интенсивность рассеяния) в дифракционном спектре слабо зависит от порядкового номера химического элемента: амплитуда рассеяния нейтронов легкими атомами (с маленьким зарядовым числом) сравнима с амплитудой рассеяния тяжелыми атомами. Это позволяет использовать нейтронифрафию для определения положения легких атомов в веществе: водорода в гидридах металлов, углерода в карбидах металлов и т. п. Нейтронифрафию можно использовать также для изучения атомной структуры жидкостей и аморфных материалов.

Наличие у нейтрона магнитного момента позволяет исследовать также и магнитную структуру вещества. Так, благодаря магнитной нейтронифрафии, были обнаружены новые классы магнитных материалов — антиферромагнетики и ферримагнетики (см. «Электромагнетизм»).

Электронография — метод исследования вещества на основе дифракции пучка электронов, обладающих волновыми свойствами. Электронография схожа с рентгеноструктурным анализом и нейтронифрафией.

Волновые свойства электрона, предсказанные де Бройлем в 1924 г., были обнаружены в 1926 г. английским физиком Дж.П. Томсоном (сыном Дж. Дж. Томсона, открывшего электрон) и американским физиком К. Дэвиссоном в опытах по дифракции пучка электронов в кристаллах. За это открытие они были удостоены в 1937 г. Нобелевской премии по физике.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны проходят через тонкую пленку или частичку изучаемого образца, рассеиваясь при этом на потенциале кристаллической решетки. Поэтому дифракционные спектры несут информацию о структуре вещества. Получаемая дифракционная картина наблюдается на люминесцентном экране и записывается либо на фотопленку, либо на CCD-камеру.

Дефекты кристаллических решеток. Структура реального кристалла искажена отклонениями от строгой периодичности решетки — дефектами кристалла. Дефекты бывают макроскопические (трещины, пустоты и инородные макровключения) и микроскопические (точечные и линейные, или дислокации). Последние характеризуются по мерности: точечные, линейные и плоские.

На рис. 17.11 схематично изображены 3 разновидности *точечных дефектов*: *вакансия* (отсутствие атома в узле), *замещение* (в узле находится атом другого химического элемента) и *внедрение* (атом другого химического элемента помещен между узлами). Точечные дефекты локальны и не нарушают дальний порядок.

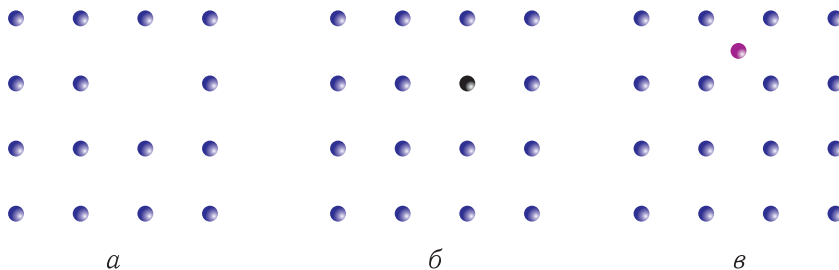


Рис. 17.11

Линейные дефекты (дислокации) также не нарушают дальний порядок. Они подразделяются на *краевые* и *винтовые*.

На рис. 17.12*а* показана *краевая дислокация*: между атомными плоскостями вставлена полуплоскость. Винтовая дислокация образуется в результате скольжения двух атомных полуплоскостей на один период друг относительно друга, начиная с некоторой линии (рис. 17.12*б*).

Дислокации можно наблюдать прямыми (с помощью электронного микроскопа) и косвенными (травлением, декорированием и др.) методами.

На рис. 17.13 показано полученное с помощью электронного микроскопа изображение поверхности кристаллического тела, на котором можно увидеть дислокацию.

При травлении кристалл помещают в растворитель. В местах выхода дислокаций на поверхность происходит более интенсивное растворение. В этих местах образуются ямки травления, делающие дислокации видимыми.

Дефекты могут сильно влиять на некоторые механические, электрические, магнитные и другие свойства кристаллов.

Избавиться от дефектов кристаллического строения чрезвычайно сложно. Даже специально выращенный монокристалл состоит из отдельных блоков с размерами 10^{-4} – 10^{-6} см, повернутых на углы в несколько десятых долей

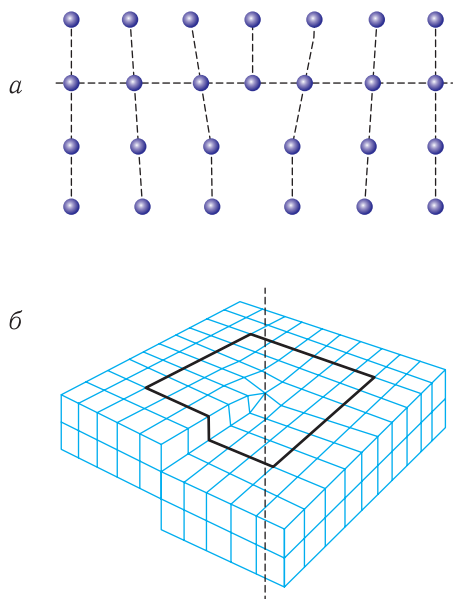


Рис. 17.12



Рис. 17.13

угловых минут относительно друг друга. Блочная структура приводит к уширению пиков дифракционного спектра. Эта структура может существенно снижать прочность кристалла.

Полиморфизм — это свойство вещества одного состава пребывать в разных кристаллических формах, называемых полиморфными модификациями и обозначаемых греческими буквами α , β , γ , Он впервые был обнаружен М. Клапротом в 1798 г. у CaCO_3 , существовавшего в виде кальцита и арагонита.

Полиморфизм простых веществ называется *аллотропией*. Частный случай полиморфизма, характерный для соединений со слоистой структурой, — *политипизм* (*политипия*). Такие модификации (политипы) отличаются между собой лишь порядком чередования атомных слоев.

Например, белое олово, имеющее тетрагональную объемноцентрированную решетку, — пластичный металл, а серое олово (низкотемпературная модификация со сложной кубической решеткой) — хрупкий полупроводник.

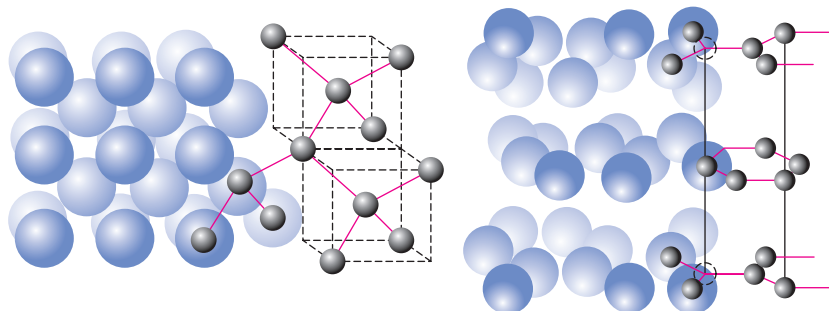
При заданных условиях (температура, давление и др.) одна из модификаций является стабильной, другие — метастабильными. При изменении условий может оказаться стабильной другая модификация. Условия, при которых стабильна каждая из модификаций, изображаются на фазовой диаграмме соответствующего вещества.

Любое из устойчивых полиморфных состояний отвечает минимуму свободной энергии $F = U - TS$, зависящей от температуры. При низких температурах свободная энергия для α -модификации меньше свободной энергии для β -модификации. Поэтому α -модификация стабильна, а β -модификация метастабильна. По мере нагревания вещества свободные энергии обеих модификаций уменьшаются с разной скоростью. При некоторой температуре

они становятся равными, после чего свободная энергия β -модификации становится меньше свободной энергии α -модификации. Стабильной становится β -модификация, а α -модификация будет нестабильной. Следовательно, при некоторой температуре вещество переходит из одной в другую модификацию.

Одним из наиболее ярких представителей полиморфных веществ является углерод, который может существовать в различных полиморфных модификациях: алмаз, графит, фуллерен и нанотрубки.

Кристаллическая структура алмаза изображена на рис. 17.14 а. Каждый углеродный атом с помощью ковалентных связей связан с четырьмя другими атомами. Такая структура называется алмазной кубической ячейкой.



Алмаз

Графит



а



б

Рис. 17.14

Алмаз при комнатной температуре и нормальном давлении представляет собой метастабильную полиморфную форму углерода, существующую неограниченно долго. Стабильной формой при этой температуре и давлении является графит. Только при очень высоких давлениях стабильной формой углерода становится алмаз.

Алмаз — очень редкий и красивый минерал. Особенно ценны большие экземпляры как наиболее редкие. Алмаз имеет наивысшую твердость и теплопроводность среди твердых тел. Он является прекрасным диэлектриком. Обладая высоким показателем преломления и способностью к люминесценции, ограненный кристалл алмаза (бриллиант) переливается на свету многими цветовыми оттенками.

Благодаря своим уникальным свойствам этот минерал широко используется в различных отраслях народного хозяйства: медицине, электронике, горном деле. Для этих целей применяются технические алмазы, которые отличаются от ювелирных наличием дефектов, не позволяющих сделать качественную огранку.

Кристаллическая структура графита принципиально другая (рис. 17.14 б). Она образуется параллельными слоями атомов, в каждом из которых атомы углерода образуют гексагональные сетки. В слое атом ковалентно связан с тремя атомами этого же слоя. Четвертый валентный электрон образует слабую связь между слоями. Графит хрупок, непрозрачен, проводит электрический ток.

На рис. 17.15 показана упрощенная фазовая диаграмма углерода и штриховыми линиями выделены области метастабильных состояний.

Разность минимумов свободной энергии алмаза и графита столь велика, что энергии тепловых колебаний решетки при комнатной температуре недостаточно для преодоления энергетического барьера и перехода алмаза в графит. При атмосферном

давлении и температуре выше 1200 К алмаз начинает постепенно превращаться в графит, а при температуре выше 2100 К это превращение совершается за секунды.

В тройной точке «графит–жидкость–пар» $T_t = 4130$ К, $p_t = 10,7$ МПа. При нормальном давлении углерод сублимируется при температуре 3780 К. Жидкий углерод существует только при повышенном внешнем давлении.

Обратный переход графита в алмаз на практике можно осуществить при очень высоком давлении $p \sim 10^{10}$ Па и температуре $T \sim 10^3$ К. Термодинамический расчет линии равновесия «графит–алмаз» впервые был выполнен советским физиком О. Лейпунским. Его расчеты послужили основой для создания метода синтеза алмазов из графито-металлической смеси в аппаратах высокого давления. Этот метод искусственного получения алмазов впервые в 1953 г. был осуществлен в лаборатории фирмы АСЕА (Швеция), затем в 1954 г. — в лаборатории американской фирмы «Дженерал Электрик» и в 1960 г. — в Институте физики высоких давлений АН СССР.

Для создания таких громадных давлений в течение времени порядка микросекунды используется взрывчатое вещество. Возможно и создание статического давления на сверхпрочных установках.

В этих и последующих экспериментах были получены мелкие алмазные частички (кристаллиты) размером в десятки нанометров. Кристаллиты сопоставимы с «карбонадо», встречающимся в метеоритах, образование которых объясняется воздействием мощной ударной волны, возникающей при ударе метеорита о земную поверхность.

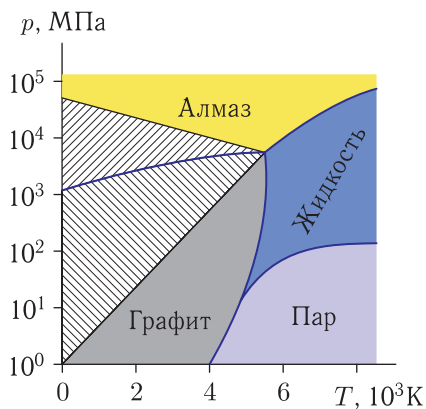


Рис. 17.15

В настоящее время в современных лабораториях выращивают искусственные алмазы, мало отличающиеся от естественных. Для этого порошок графита прессуют и кладут в спрессованный пласт мелкие затравочные кристаллиты алмаза размером в десятые доли миллиметра. Сверху на пласт помещают слой металла (катализатор), а над ним спрессованный графит, являющийся источником углерода.

«Ингредиенты» будущего алмаза размещают в ростовой ячейке, способной выдержать высокую температуру и колоссальное давление. Ячейка помещается в специальное оборудование, обеспечивающее высокую температуру и создающее громадное давление.

При высокой температуре металл плавится, графит растворяется в металле и оседает на затравочный алмаз. В результате вокруг затравки образуется растущий со временем кристалл алмаза. По прошествии нескольких суток можно вырастить синтетический кристалл крупного размера.

Существует также пленочная технология получения алмазов. Здесь подложка, усеянная алмазной затравкой, помещается в вакуумную камеру, заполненную водородом и метаном. Газы разогреваются СВЧ-излучением до температуры около 3000 °С. В результате углерод из метана осаждается на холодную подложку, на которой образуется тонкая алмазная пленка.

Фуллерен. В 1985 г. группа англо-американских ученых Г. Крот, Р. Керл и Р. Смоли открыли новую молекулу, состоящую из атомов углерода (Нобелевская премия по химии 1996 г.). Они облучали вращающийся диск из чистого графита лучом лазера. Испаряющийся при этом графит (пар) направлялся в масс-спектрометр для анализа. В результате были обнаружены молекулы с массами 720 и 840. Поскольку атомная масса углерода равна 12, то это означало, что более легкая молекула содержала 60 атомов углерода (C_{60}), а более тяжелая — 70 атомов (C_{70}).

Было сделано предположение (впоследствии подтвержденное физико-химическими исследованиями), что молекула C_{60} имеет сферическую форму. Атомы углерода располагаются на поверхности сферы, образуя 12 пятиугольных и 20 шестиугольных граней (рис. 17.16). Каждый атом углерода ковалентно связан с тремя соседними атомами. Такая геометрическая форма молекулы получается, если у икосаэдра (выпуклого многогранника), содержащего 20 треугольных граней и 12 вершин, «сошлифовать» вершины. В месте «шлифовки» появятся 12 пятиугольных граней, а треугольники превращаются в шестиугольники. Диаметр молекулы составляет 0,7 нм.

Молекула в виде усеченного икосаэдра напоминала геодезический купол диаметром около 76 метров, сооруженный архитектором Р. Фуллером на Всемирной выставке в Монреале в 1967 г. (рис. 17.17). По этой причине она была названа *фуллереном*. За сходство с футбольным мячом его иногда называют футболоном. Молекула C_{70} имеет вытянутую форму, поэтому ее иногда называют регбиболом.

Фуллерены — большое семейство углеродных молекул, в которых атомы углерода располагаются в вершинах выпуклых многогранников, составленных из шестиугольных и пятиугольных граней. Простейший фуллерен C_{20} состоит из 20 атомов углерода. Далее возможны молекулы C_{24} , C_{26} , ..., C_{60} , C_{70} , Однако наиболее стабильна молекула C_{60} .

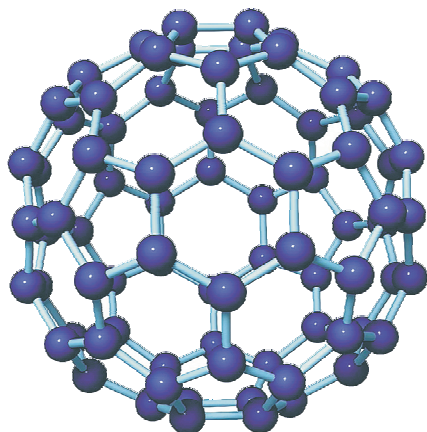


Рис. 17.16



Рис. 17.17

С открытием фуллеренов появились заманчивые перспективы получения новых соединений. За короткий срок были получены тысячи производных фуллерена C_{60} с водородом, галогенами, органическими соединениями и пр.

На основе фуллеренов в фармакологии и медицине разрабатываются технологии приготовления новых препаратов. В частности, для борьбы с избыточным количеством в организме свободных радикалов, возникающим при заболевании, предлагается использовать «фаршированные» фуллерены, внутри которых находятся радиоактивные изотопы. Оказалось, что многие вирусы имеют фуллереноподобную структуру.

В 2003 г. фуллерены были найдены в минералах в Карелии вблизи деревни Шуньга. Камень, получивший название шуньгит, на 70 % состоит из кварца, на 30 % из аморфного углерода и содержит только 0,001 % фуллеренов.

Лечебные свойства ключа, протекающего между камнями шуньгита, называемого «асpidным камнем», были давно известны. По приказу Петра I в Заонежье был создан курорт «Марциальные воды», где лечились солдаты русской армии.

С изучением свойств фуллеренов, находящихся в минералах, связывают возможность получить новые сведения о возникновении и эволюции Вселенной. Высказывается предположение, что фуллерены могли адсорбировать на своей поверхности воду, углекислый газ, аммиак и др., что затем привело к образованию органических соединений.

Нанотрубки. В 1991 г. японский ученый С. Иджима открыл новые наночастицы, тесно связанные с фуллеренами. Такие частицы представляют собой графитовую плоскость, свернутую в трубку, концы которой закрыты полусферами фуллерена C_{60} (рис. 17.18). Они получили название «нанотрубки». Длина трубки, бывающей и многослойной, в несколько тысяч раз больше ее диаметра. Изображение нанотрубки, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа, показано на рис. 17.19.

Модуль упругости (модуль Юнга) примерно равен 10^{12} Па, а разрушающее относительное удлинение составляет от 5 до 20 %. Поэтому трубка является

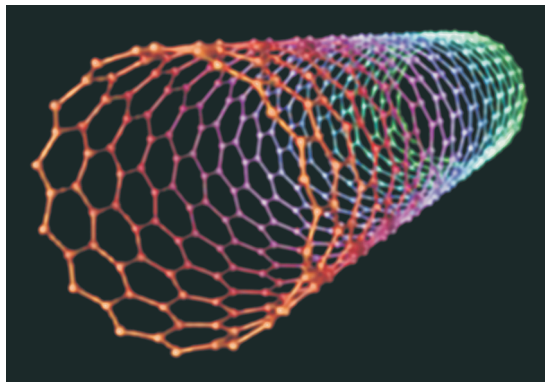


Рис. 17.18

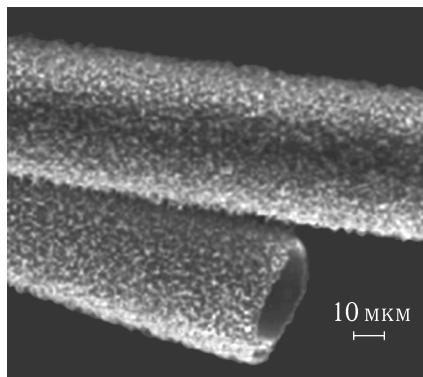


Рис. 17.19

самым прочным из всех известных материалов. Отсюда и ее название — *предельное волокно*.

На основе трубок можно создавать сверхпрочные легкие композиционные материалы. По теоретическим расчетам углеродные нанотрубки являются подходящим материалом для создания троса, с помощью которого можно будет доставлять грузы на околоземные орбиты.

Углеродные нанотрубки являются хорошими проводниками тока и тепла. Такие трубки могут использоваться при изготовлении плоских панелей цветных дисплеев, потребляющих значительно меньше электрической энергии по сравнению с катодно-лучевыми трубками и жидкокристаллическими экранами (см. далее).

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. В графене атомы углерода ковалентно связаны в гексагональную двумерную кристаллическую решетку — (сетку) (рис. 17.20).

Графен впервые был получен работающими в Великобритании российскими физиками А. Геймом и К. Новоселовым в 2004 г. (Нобелевская премия по физике 2010 г.). Слабая связь между слоями графита позволяет осуществить механическое отщепление или отшелушивание его слоев.

Плоские кусочки графита помещались между липкими лентами (скотч). После отклеивания лент на них оставались тонкие слои углерода. Для дальнейшего исследования выбирались однослойные пленки. Скотч с такими пленками прижимался к кремниевой подложке, и пленка оказывалась на подложке. Толщина пленок с линейными размерами в десятки микрон контролировалась с помощью атомно-силового микроскопа.

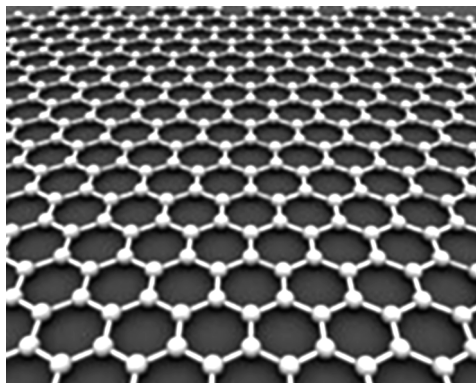


Рис. 17.20

Механическая прочность графена так же велика, как и у углеродной нанотрубки. Он обладает рекордно высокой теплопроводностью: коэффициент теплопроводности $\kappa \approx 5 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Высокая подвижность электронов делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Почти полная прозрачность графена предполагает использование его в гибких сенсорных экранах, плоских компьютерах и др., которые, подобно листу бумаги, можно свернуть в трубочку.

Впоследствии были получены однослойные пленки кремния (силицен), фосфора (фосфорен), германия (германен) и др.

Твердые материалы в материаловедении подразделяются на *металлы*, *неметаллы*, *керамику* и *полимеры*. Существуют также *композиты* из твердых тел.

В *металлах* имеется много свободных электронов (электронный газ). Поэтому металлы являются хорошими проводниками электрического тока. Они непроницаемы для видимого света, а их полированные поверхности блестят, отражая свет. Ряд металлов (железо, кобальт, никель и др.) обладают ярко выраженными магнитными свойствами.

Неметаллы — химические элементы с типично неметаллическими свойствами, занимающие правый верхний угол таблицы Менделеева (бор, углерод, кремний, фосфор, сера и др.). Они обладают большой способностью к присоединению дополнительных электронов и проявляют высокую окислительную активность. Неметаллами также являются инертные газы (даже в кристаллическом состоянии), галогены, кислород, азот, водород, сера, фосфор и пр.

Керамика занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами. Наиболее распространенные керамики состоят из оксида алюминия (Al_2O_3), диоксида кремния (SiO_2), нитрида кремния (Si_3N_4). Керамикой также является глина, используемая при изготовлении фарфора, стекло и бетон. Керамика по твердости сопоставима с металлами, однако обладает исключительной хрупкостью. Все распространенные керамики не проводят электрический ток и являются хорошими теплоизоляторами.

Полимерами являются общеизвестные пластмассы и разнообразные резины. Многие из них — органические соединения на основе углерода, водорода и других неметаллических элементов (кислород, азот, кремний и пр.). Макромолекула полимера вытянута в виде цепи, основу которой составляют атомы углерода.

Наиболее распространенные полимеры — это полиэтилен, полиамид (нейлон), поливинилхлорид, поликарбонат, полистирол, кремнийорганический каучук и пр. Полимеры очень пластичны и гибки, химически инертны, являются хорошими электрическими изоляторами. К недостаткам можно отнести сравнительно невысокую температуру, при которой полимер размягчается или разлагается.

Композиты представляют собой комбинацию из двух или более различных материалов с сильно отличающимися свойствами, принадлежащих

к разным из перечисленных четырех групп. Природными композитами является дерево и кость.

Яркий пример синтезированного композита — стеклопластик. Он представляет собой полимерную матрицу, в которую помещены короткие стеклянные волокна. Стеклянные волокна прочны, но не обладают пластичностью. Матрица является полной противоположностью: она пластична, но не крепка. Сочетание двух веществ обеспечивает стеклопластику прочность и пластичность.

Более прочны и жестки дорогие углепластики — композиты, включающие полимерную матрицу, армированную углеродными волокнами. Углепластики получили широкое распространение в технике и при производстве легкого и прочного спортивного инвентаря.

В 1965 г. была разработана высокопрочная (в пять раз прочнее стали) ткань из параарамидного волокна, называемая кевларом. Эта ткань используется для армирования автомобильных шин, волоконно-оптических кабелей, для изготовления средств индивидуальной бронезащиты и др.

Фрактал (от лат. «fractus» — раздробленный, состоящий из фрагментов) — понятие, обозначающее нерегулярную, но самоподобную структуру. Рождение фрактальной геометрии принято связывать с выходом в 1977 г. книги франко-американского математика Б. Мандельброта «The Fractal Geometry of Nature». Определение фрактала, данное Мандельбротом, звучит так: *«Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому»*.

В природе фрактальными свойствами обладают многие объекты: кроны деревьев, листья растений, кровеносная и альвеолярная системы человека и животных, кристаллы, снежинки, разряд молнии, системы рек с притоками, побережья, облака и другие объекты.

Если, например, разрезать один из цветков капусты брокколи (рис. 17.21), то каждая часть цветка останется все той же капустой брокколи, только меньшего размера. Продолжая резать снова и снова, мы будем получать крошечные копии капусты. В этом простейшем случае даже небольшая часть фрактала содержит информацию обо всей структуре. Фрактальной структурой обладает лист папоротника, показанный на рис. 17.22, и снежинка (рис. 17.23).

Хорошим примером двумерной фрактальной структуры является «кривая Коха» — кривая, построенная шведским ученым Х. фон Кохом в 1904 г. При построении кривой единичный отрезок делится на три равные части, затем средняя часть заменяется ломаной линией, являющейся двумя сторонами

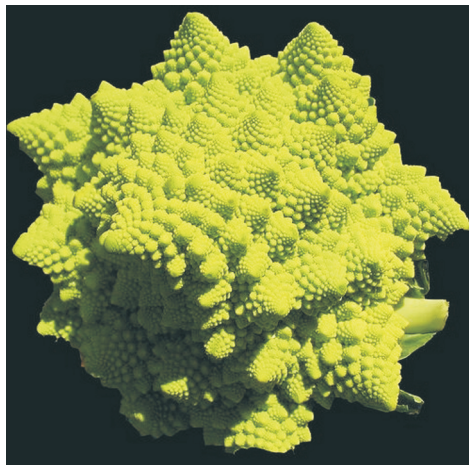


Рис. 17.21



Рис. 17.22

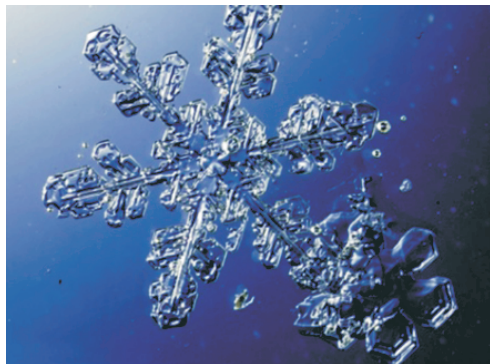


Рис. 17.23

равностороннего треугольника, как показано на рис. 17.24. В результате образуется ломаная, состоящая из четырех звеньев длины $1/3$. На следующем шаге операция повторяется для каждого из четырех получившихся звеньев и т. д.

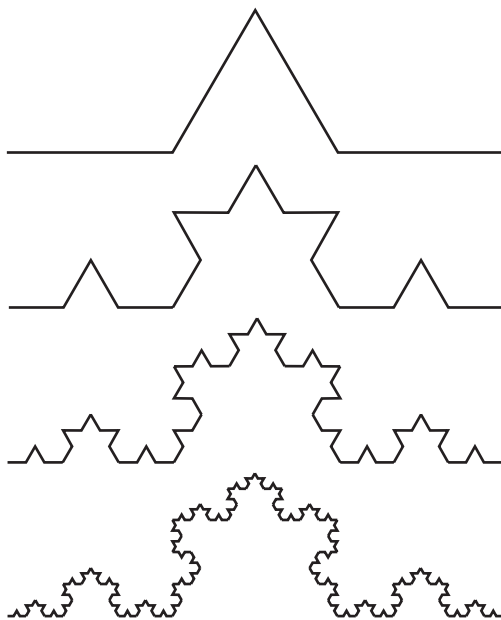


Рис. 17.24

Предельная кривая и есть кривая Коха, которая становится самоподобной. Она непрерывна и не имеет самопересечений. Вследствие того, что ни в одной ее точке невозможно провести касательную, она не дифференцируема.

В фрактальной геометрии вводится так называемая *фрактальная размерность*. Как известно, топологическая размерность прямого отрезка равна «единице», плоской фигуры — «двум», а объемной фигуры — «трем». Прямую линию с топологической размерностью, равной единице, можно усложнить путем бесконечного числа изгибаний и ветвлений в плоскости до такой

степени, что ее фрактальная размерность приблизится к двум, т. е. заполнит почти всю плоскость.

Плоская кривая Коха уже не прямой отрезок, но еще и не двумерная сплошная фигура. Ее «положение» между этими двумя предельными случаями характеризуется фрактальной размерностью, лежащей между единицей и двойкой.

После замены среднего отрезка ломаной получаются $n = 4$ отрезка с длиной $r = 1/3$. После того, как с каждым из 4 отрезков повторим процедуру, мы получим $n = 16$, при этом коэффициент подобия $r = 1/9$.

В теории множеств известна размерность Хаусдорфа, которая определяется из условия

$$\sum_{i=1}^n r_i^s = 1,$$

где s — размерность Хаусдорфа, r_i — коэффициенты подобия при разбиении множества на n частей. Эта размерность применительно к фракталам была названа Мандельбротом фрактальной размерностью.

В случае кривой Коха фрактальная размерность

$$s = \frac{\ln n}{\ln(1/r)}.$$

При $n = 16$ и $r = 1/9$ размерность $s = \ln 16 / (\ln 9) = 1,26$.

После создания кривой Коха было предложено использовать ее при вычислении протяженности береговой линии.

Теория фракталов довольно быстро нашла практическое применение в компьютерной графике. Поскольку многие объекты, существующие в природе, могут быть описаны математически с использованием фрактальных алгоритмов, то с помощью современных компьютеров можно создавать реалистические изображения различных картин и ландшафтов.

Один из создателей этого прикладного направления художник Л. Карпенгер, используя крупные треугольники, дробил их на 4 мелких и так далее до тех пор, пока у него не получился реалистичный горный пейзаж.

С помощью трехмерной компьютерной графики, основанной на фрактальных алгоритмах, создаются завораживающие геометрические фигуры. Одна из таких фигур, созданная художником (в прошлом физиком) Т. Беддардом, получила название «фрактал Фаберже» (рис. 17.25). В настоящее время существует множество программ, служащих для генерации фрактальных изображений.

Самоподобием обладают не только геометрические фигуры, но и различные процессы. Фракталы естественным образом возникают при изучении нелинейных динамических систем.

На рис. 17.26 в качестве примера показано множество Жюлиа — множество точек z_0 на комплексной плоскости для динамического процесса, описываемого комплексным числом z , стартующим от начального значения z_0 . Процесс развивается по алгоритму: z_0 ; $z_1 = f(z_0)$; $z_2 = f(z_1)$; ...; $z_n = f(z_{n-1})$, где функция $f(z) = \text{const} + z^2$.



Рис. 17.25

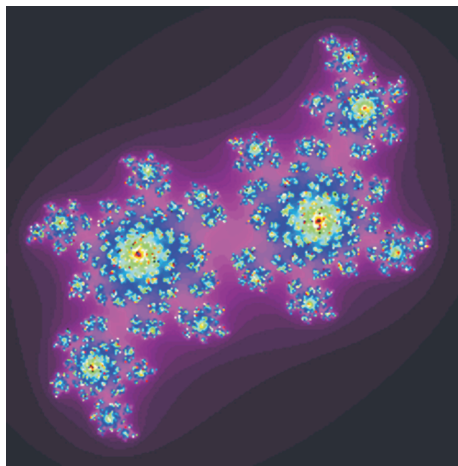


Рис. 17.26

Как показывает анализ, последовательность значений z_n при $n \rightarrow \infty$ может:

- а) стремиться к бесконечности;
- б) стремиться к конечному пределу;
- в) циклически изменяться в предельном цикле;
- г) вести себя хаотично.

Множество значений z_0 , для которых последовательность демонстрирует один тип поведения, выделено отдельным цветом. Видно, что множество Жюлиа обладает фрактальной структурой.

В информатике используется принцип фрактального сжатия информации для компактного сохранения информации.

В экономике и финансах предлагается использование фракталов при анализе биржевых котировок и т. д.

ЛЕКЦИЯ 18

Молекулярное движение в жидкостях. Молекулы жидкости совершают колебательные движения относительно некоторого положения равновесия, однако время от времени происходит случайный перескок молекулы из одного положения в другое. Время τ , в течение которого молекула пребывает на одном месте (время оседлости), значительно больше периода τ_T тепловых колебаний, поэтому между двумя перескоками молекула успевает совершить большое число колебаний.

Для воды при комнатной температуре время оседлости $\tau \sim 10^{-10}$ с. При повышении температуры амплитуда колебаний растет, а время оседлости уменьшается.

В жидкостях, в которых расстояние между молекулами равно размеру молекулы $d \sim 10^{-10}$ м, минимальная длина звуковой волны, которая может в ней распространяться $\Lambda_{\min} \approx 2d \sim 10^{-10}$ м. При скорости звука $c \sim 10^3$ м/с для минимального периода колебаний получаем $\tau_{\min} = \Lambda_{\min}/c = 2d/c \sim 10^{-13}$ с⁻¹. Если положить для оценки $\tau_T = \tau_{\min} \sim 10^{-13}$ с, то за время оседлости молекула успевает совершить $\tau/\tau_T \sim 10^3$ колебаний.

Перескок осуществляется на расстояние $\Delta \approx d \sim 10^{-10}$ м, равное, по порядку величины, размеру молекулы d . Скорости молекул при перескоках подчиняются распределению Максвелла, поэтому средняя скорость перескока для молекулы воды при комнатной температуре $\langle v \rangle \sim 10^3$ м/с., а время, затрачиваемое на перескок, $\delta t = d/\langle v \rangle \ll \tau$. Таким образом, перемещение молекулы по жидкости происходит со средней скоростью $\langle u \rangle = \Delta/\tau \sim 1,0$ м/с.

Для перескока молекула должна получить энергию ε_A от соседних молекул, называемую *энергией активации самодиффузии* (далее энергия активации). Связь времени оседлости с энергией активации можно получить из следующих рассуждений.

За время dt происходит активация dN молекул. С использованием распределения Гиббса для вероятности активации (перескока) можем записать:

$$dP = \frac{dt}{\tau} = \frac{dN}{N} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) dt, \quad (18.1)$$

где A — нормировочная константа.

Отсюда получаем

$$\tau = A^{-1} \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right). \quad (18.2)$$

Если бы энергия активации была равна нулю, то молекула могла бы осуществлять перескок при каждом колебании. Поэтому $A^{-1} = \tau_T$ и

$$\tau = \tau_T \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right). \quad (18.3)$$

Отсюда энергия активации

$$\varepsilon_A = kT \ln \left(\frac{\tau}{\tau_T} \right). \quad (18.4)$$

Полагая для воды $\tau/\tau_T \approx 10^3$, получаем $\varepsilon_A \approx 7kT$.

Молекулярное движение в твердых телах. Атомы (молекулы) в твердых телах совершают колебания около положения равновесия. В лекции 9 было показано, что в твердом теле частоты ω_i мод могут принимать дискретные значения в диапазоне $0 < \omega_i < \omega_{\max}$. Наличие максимальной частоты связано с дискретностью кристалла. Если смещение s атома происходит по гармоническому закону $s(t) = s_0 \sin \omega t$, то среднее значение амплитуды s_0 при температуре выше температуры Дебая $T_D = \hbar \omega_{\max}/k$ можно оценить из следующих соображений.

Поскольку при таких температурах справедлива теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы (выполняется закон Дюлонга и Пти), то

$$\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m \langle \dot{s}^2 \rangle = \frac{1}{4}m s_0^2 \omega^2. \quad (18.5)$$

Полагая для оценки $\omega = \omega_{\max} = 2\pi c/2d$, получаем

$$\frac{s_0}{d} = \frac{1}{\omega_{\max} d} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{1}{\pi c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \sim 10^{-1}. \quad (18.6)$$

Таким образом, амплитуда колебаний атомов на порядок меньше межатомного расстояния.

Полимеры (от греч. *πολλα* — много, *μερος* — часть) — неорганические и органические вещества, состоящие из длинных макромолекул. Если связь между макромолекулами осуществляется с помощью слабых сил Ван-дер-Ваальса, то они называются термопласты, если с помощью химических связей — реактопласты. Как правило, полимеры — вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

К полимерам относятся дерево, каучук, хлопок, кожа, белки, нуклеиновые кислоты, и другие органические вещества. Большое число полимеров получают синтетическим путем на основе простейших соединений элементов природного происхождения путем реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений.

В строении полимера можно выделить мономерное звено (мономер) — повторяющийся структурный фрагмент, включающий несколько атомов. Полимеры состоят из большого числа повторяющихся звеньев одинакового строения. Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой поли-: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и т. п.

Число мономерных звеньев N называется *степенью полимеризации*. Молекулярная масса и контурная длина цепи прямо пропорциональны N . Для типичных синтетических полимеров $10^2 < N < 10^4$, для макромолекулы ДНК число мономеров $N \sim 10^9$.

Многие органические соединения являются углеводородами, в которых атомы углерода и водорода связаны ковалентной связью наподобие той, что была в молекуле метана CH_4 . Связь, в которую атом «делегирует»

по одному электрону, называется единичной ковалентной связью. Такая связь на схеме полимера изображается одной черточкой, соответствующей паре обобществленных электронов.

При образовании двойной и тройной связи участвуют две или три пары электронов, а на схеме это изображается двумя или тремя черточками. Молекулы в этом случае называют *ненасыщенными*, поскольку углерод не связан с максимально возможными четырьмя другими атомами. Это означает, что к ненасыщенной молекуле могут присоединяться другие атомы.

Если углерод соединен с другими четырьмя атомами единичными ковалентными связями, то молекула является *насыщенной* и никакие другие атомы к ней присоединиться не могут.

Простые углеводороды называются парафинами. На рис. 18.1 показано строение метана, этана и пропана.

Наименование	Состав	Строение	Температура кипения, °C
Метан	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-164
Этан	C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-88,6
Пропан	C_3H_8	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-42,1

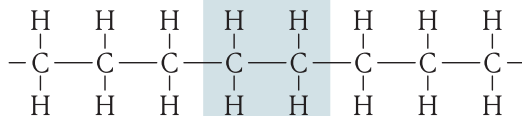
Рис. 18.1

Полимерные молекулы обладают гигантскими размерами по сравнению с молекулами углеводородов. По этой причине их называют макромолекулами. Основу макромолекулы составляет цепочка углеродных атомов, к которой могут боковыми связями присоединяться другие атомы или группы атомов.

На рис. 18.2 схематически изображена молекула полиэтилена и показана ее реальная зигзагообразная структура. На схематическом изображении выделена повторяющаяся единица (структура).

Если повторяющиеся единицы одинаковы, то полимер называется *гомополимером*, а если не одинаковы, то *сополимером*.

В качестве иллюстрации сополимера на рис. 18.3 схематически изображен фрагмент молекулы поликарбоната, где шестигранный символ обозначает ароматическое кольцо.



Повторяющаяся единица

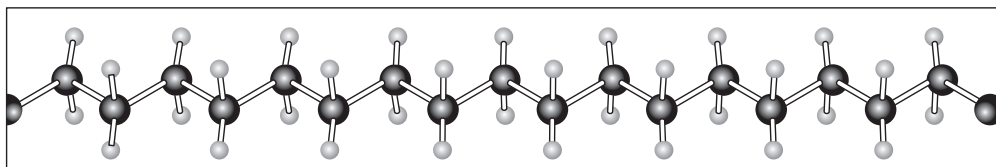


Рис. 18.2

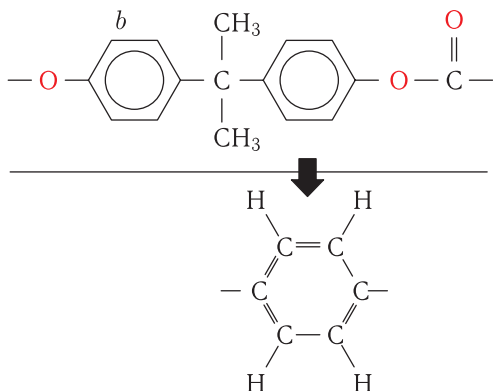


Рис. 18.3

Полимеры с молекулярной массой до 100 г/моль существуют в жидком состоянии. Полимеры с массой порядка 1000 г/моль представляют собой воски (например, парафин) и каучуки. Твердые полимеры, или высокополимеры обладают большой молекулярной массой: $10^4 < \mu < 10^6$ г/моль.

Свойства полимеров определяются не только молекулярной массой, но и строением молекулярной цепочки. Рассмотрим далее некоторые важнейшие конфигурации молекул.

Линейные полимеры — это макромолекулы, в которых повторяющиеся единицы последовательно присоединяются к концам друг друга. К ним, кроме полиэтилена, относятся поливинилхлорид, полистирол, нейлон, фторопласт и пр.

Между цепями линейных полимеров могут существовать ван-дер-ваальсовские силы взаимодействия и образовываться водородные связи (рис. 18.4 а).

Разветвленные полимеры получаются в результате присоединения к какой-либо цепи боковых ответвлений. Плотность такого полимера при этом снижается (рис. 18.4 б).

Сшитые полимеры получаются, когда между соседними цепями образуется ковалентная связь. Образование сшивок может происходить как при синтезе полимера, так и при помощи необратимых химических реакций. В частности, многие резины получены «сшиванием» макромолекулярных цепей (рис. 18.4 в).

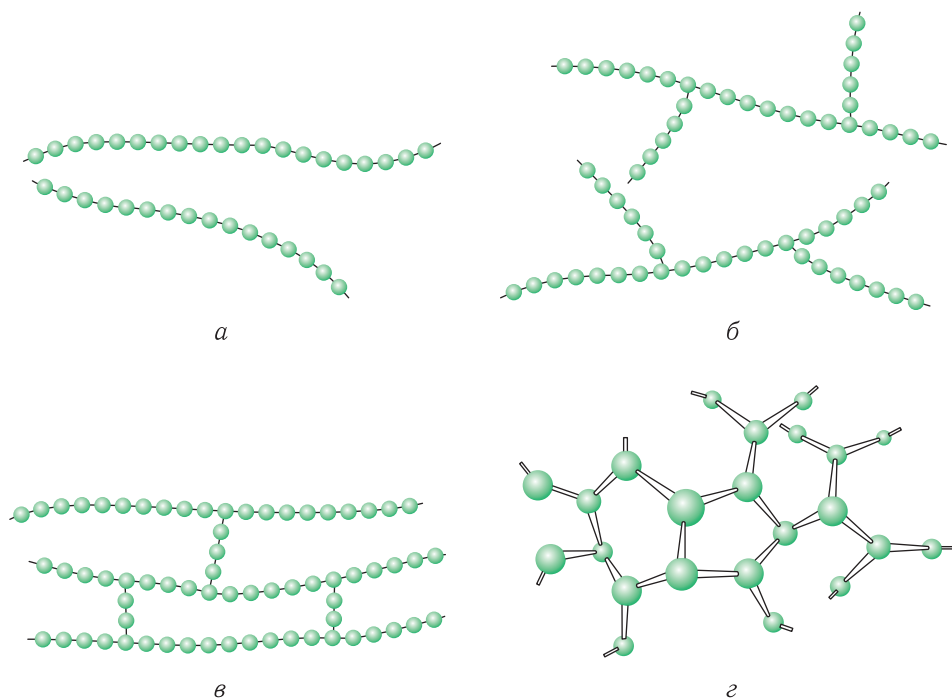


Рис. 18.4

Сетчатые полимеры характеризуются большим числом трехмерных ковалентных связей между отдельными атомами (рис. 18.4 г).

Одним из путей создания новых синтетических материалов с уникальными свойствами является создание упоминавшихся выше сополимеров. На рис. 18.5 изображены полимерные цепи, в которых звенья (единицы) разного типа изображены различными цветами.

В ситуации а единицы разбросаны по цепи случайным образом, поэтому *сополимер* называется *статистическим*. В ситуации б происходит регулярное чередование единиц (*альтернативный сополимер*). В *блок-сополимере* единицы одного типа собираются в блоки (ситуация в). В ситуации г к основной цепи присоединяются гомополимерные цепочки, построенные из других единиц. Это — *графт-сополимер* (от англ. graft — прививать).

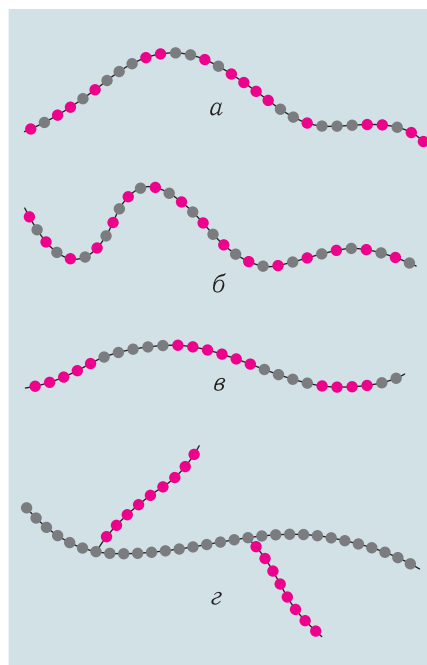


Рис. 18.5

Полимеры широко применяются в машиностроении, текстильной промышленности, сельском хозяйстве, медицине и пр. На основании высокомолекулярных соединений изготавливают разнообразные резины, волокна, пластмассы, пленки, лакокрасочные покрытия и другие материалы и вещества, обладающие уникальными свойствами.

Изгиб длинных молекул. В полимерах и ряде других веществ в результате теплового движения цепь атомов хаотически изгибается, и при сильных флуктуациях может произойти даже скручивание молекулы в замкнутое кольцо. Рассчитаем среднее расстояние между концами изогнутой цепи, если длина прямой цепи равна L .

Равновесное состояние цепи при температуре T вещества соответствует минимуму свободной энергии. Свободная энергия dF изогнутого элемента длиной dl вблизи ее значения dF_0 , соответствующего прямому элементу, может быть представлена в виде разложения в ряд по степеням кривизны:

$$dF = dF_0 + \frac{1}{2} (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2) dl + \dots, \quad (18.7)$$

где $\rho_{1,2} = 1/R_{1,2}$ — главная кривизна элемента во взаимно перпендикулярных плоскостях, R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны изогнутого элемента. Постоянные a_1 и a_2 характеризуют сопротивляемость молекулы к изгибу и имеют размерность [Дж · м].

Ограничиваясь квадратичными членами в разложении, для свободной энергии фрагмента цепи длиной $l \ll L$ получаем

$$F = \int_0^l dF = \int_0^l dF_0 + \frac{1}{2} \int_0^l (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2) dl = F_0 + \Delta F. \quad (18.8)$$

Здесь F_0 — свободная энергия прямолинейного фрагмента, ΔF — флуктуационная добавка, обусловленная его изгибом.

Введем два тангенциальных единичных вектора $\mathbf{t}_0$ и $\mathbf{t}$, направленных по касательной к фрагменту цепи в его начале и конце. Между этими векторами будет некоторый угол ϑ , характеризующий изгиб фрагмента. При малых значениях этого угла можно записать равенство

$$\vartheta^2 = \vartheta_1^2 + \vartheta_2^2, \quad (18.9)$$

где ϑ_1 и ϑ_2 — углы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, в которых лежат главные нормали к кривой. Приращение этих углов по длине фрагмента связано с главной кривизной соотношением $d\vartheta_{1,2} = \rho_{1,2} dl$. Поэтому

$$\Delta F = \frac{1}{2} \int_0^l \left[a_1 \left(\frac{d\vartheta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\vartheta_2}{dl} \right)^2 \right] dl. \quad (18.10)$$

Минимальное значение интеграла достигается при постоянной кривизне $\rho_{1,2} = d\vartheta_{1,2}/dl = \vartheta_{1,2}/l = \text{const}$. Поэтому

$$\Delta F = \frac{1}{2l} (a_1 \vartheta_1^2 + a_2 \vartheta_2^2). \quad (18.11)$$

Для изгиба фрагмента молекулы необходимо совершить работу, которая при постоянной температуре идет на увеличение его свободной энергии. Это означает, что в состоянии термодинамического равновесия вероятность такого изгиба $dP = A \exp(-\Delta F/(kT)) d\vartheta_1 d\vartheta_2$, где A — нормировочная константа. Тогда для средних значений квадратов углов находим:

$$\begin{aligned}\langle \vartheta_1^2 \rangle &= \int \vartheta_1^2 dP = \frac{lkT}{a_1}; & \langle \vartheta_2^2 \rangle &= \int \vartheta_2^2 dP = \frac{lkT}{a_2}; \\ \langle \vartheta^2 \rangle &= \langle \vartheta_1^2 \rangle + \langle \vartheta_2^2 \rangle = \frac{lkT}{a_1} + \frac{lkT}{a_2} = \frac{2lkT}{a},\end{aligned}\quad (18.12)$$

где $a = 2a_1 a_2 / (a_1 + a_2)$.

Рассмотрим цепь, состоящую из двух одинаковых по длине фрагментов, и через точки a, b и c (точки a и c находятся на концах цепи, а точка b — в ее середине) проведем вдоль касательных единичные векторы τ_a, τ_b и τ_c (рис. 18.6). Углы между этими векторами связаны соотношением

$$\cos \vartheta_{ac} = \cos \vartheta_{ab} \cos \vartheta_{bc} - \sin \vartheta_{ab} \sin \vartheta_{bc} \cos \varphi,$$

в котором φ — угол между плоскостями (τ_a, τ_b) и (τ_b, τ_c) . Поскольку изгибы отрезков статистически независимы, то можно записать

$$\langle \cos \vartheta_{ac} \rangle = \langle \cos \vartheta_{ab} \rangle \langle \cos \vartheta_{bc} \rangle - \langle \sin \vartheta_{ab} \rangle \langle \sin \vartheta_{bc} \rangle \langle \cos \varphi \rangle = \langle \cos \vartheta_{ab} \rangle \langle \cos \vartheta_{bc} \rangle.$$

Таким образом, функция $\langle \cos \vartheta_{ac} \rangle$ является мультипликативной функцией. При небольших деформациях каждого из фрагментов можно записать

$$\begin{aligned}\langle \cos \vartheta_{ab} \rangle &= 1 - \frac{\langle \vartheta_{ab}^2 \rangle}{2} = \exp\left(-\frac{lkT}{a}\right); \\ \langle \cos \vartheta_{bc} \rangle &= 1 - \frac{\langle \vartheta_{bc}^2 \rangle}{2} = \exp\left(-\frac{lkT}{a}\right).\end{aligned}$$

Тогда

$$\langle \cos \vartheta_{ac} \rangle = \exp\left(-\frac{2lkT}{a}\right) = \exp\left(-\frac{2l}{b}\right), \quad (18.13)$$

где

$$b = \frac{a}{kT} \quad (18.14)$$

— так называемая *персистентная длина*. На длине $2l > b$ величина $\langle \cos \vartheta_{ac} \rangle \approx 0$. Это означает, что на участках длиной больше персистентной длины угол ϑ_{ac} с равной вероятностью принимает все возможные значения. Следовательно, на расстояниях, больших персистентной длины, утрачивается «память» о направлении цепи.

Мультипликативность функции $\langle \cos \vartheta \rangle$ позволяет увеличивать число фрагментов в цепи, при этом для угла ϑ между векторами касательных на концах цепи длиной L справедливо выражение

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \exp\left(-\frac{LkT}{a}\right) = \exp\left(-\frac{L}{b}\right). \quad (18.15)$$

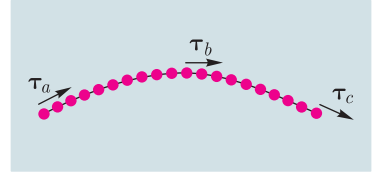


Рис. 18.6

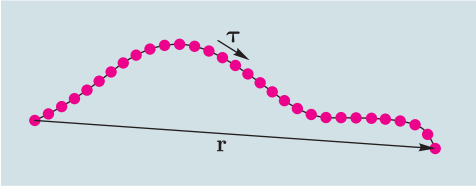


Рис. 18.7

С помощью этой формулы можно найти флуктуирующее расстояние r между концами деформированной цепи. Вектор $\mathbf{r}$, проведенный из одного конца цепи в другой, будет равен

$$\mathbf{r} = \int_0^L \boldsymbol{\tau}(l) \cdot dl. \quad (18.16)$$

Здесь $\boldsymbol{\tau}(l)$ — случайная зависимость единичного вектора касательной от координаты l вдоль цепи (рис. 18.7). Так же, как и в броуновском движении, вычислим средний квадрат этого расстояния:

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^L \int_0^L \langle \boldsymbol{\tau}(l_1) \cdot \boldsymbol{\tau}(l_2) \rangle dl_1 dl_2. \quad (18.17)$$

Поскольку $\langle \boldsymbol{\tau}(l_1) \cdot \boldsymbol{\tau}(l_2) \rangle = \langle \cos \vartheta_{l_1 l_2} \rangle = \exp(-|l_1 - l_2|/b)$, то после интегрирования находим

$$\langle r^2 \rangle = 2b^2 \left[\frac{L}{b} - 1 + \exp\left(-\frac{L}{b}\right) \right]. \quad (18.18)$$

При низких температурах, когда $LkT \ll a$, или $L \ll b$,

$$\langle r^2 \rangle = L^2 \left(1 - \frac{L}{3b} \right) \leq L^2. \quad (18.19)$$

Среднее расстояние между концами незначительно меньше длины цепи (цепь изогнута слабо).

При высоких температурах, когда $LkT \gg a$, или $L \gg b$,

$$\langle r^2 \rangle = Lb \ll L^2. \quad (18.20)$$

Таким образом, с повышением температуры флуктуации усиливаются, цепь все больше изгибается, а среднее расстояние между ее концами стремится к нулю.

Форма (конформация) полимерной цепи в последнем случае аналогична траектории случайного броуновского блуждания частицы. Действительно, как отмечалось в лекции 7, при случайных блужданиях среднеквадратичное удаление частицы от начала координат равно

$$\langle r_n^2 \rangle = q. \quad (7.5)$$

Персистентная длина b аналогична среднему значению случайного смещения q , а длина цепи L аналогична пути S , пройденному частицей. В соответствии с центральной предельной теоремой случайное расстояние между концами полимерной цепи подчиняется нормальному распределению, а макромолекула в такой конформации называется *гауссовым клубком*.

Конформация реальной макромолекулы существенно зависит от характера объемных взаимодействий. Если объемные взаимодействия сводятся к взаимному отталкиванию сближающихся звеньев, то макромолекула оказывается

в состоянии набухшего *флуктуирующего клубка*, средний радиус которого $\langle r \rangle \propto N^{3/5}$.

При доминировании сил притяжения между звеньями молекула принимает конформацию, называемую *глобулой*. Примером является весьма распространенный глобулярный белок.

В отличие от клубка, в объеме которого средняя концентрация звеньев очень мала и стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$, глобула представляет собой более компактную и плотную систему. Концентрация звеньев в ней не зависит от N .

В глобуле флуктуации в разных ее частях происходят независимо, как это имеет место в газах и жидкостях. Внутренняя структура полимерной глобулы может быть аналогична структуре жидкости, кристаллического или аморфного твердого тела и т. п.

При изменении внешних условий конформация полимерной цепи может меняться от клубковой к глобулярной и обратно.

Жидкие кристаллы (ЖК) — это фазовое состояние, в которое переходят некоторые вещества при определенных условиях (температура, давление, концентрация в растворе). ЖК обладают одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия). Они состоят из молекул вытянутой формы, взаимодействие между которыми стремится выстроить их в определенном порядке.

При высоких температурах тепловое движение разрушает ориентацию и вещество является обычной изотропной жидкостью. При температурах ниже критической в жидкости появляется выделенное направление, вдоль которого ориентируются длинные или короткие оси молекул. Жидкокристаллическое состояние занимает промежуточное положение между жидким и твердым состояниями, поэтому оно называется мезофазным состоянием (от греч. «мезос» — промежуточный).

Жидкие кристаллы открыл в 1888 г. австрийский ботаник Ф. Рейнитцер. Он обнаружил, что у кристаллов холестерилбензоата и холестерилацетата было две точки плавления и, соответственно, два разных жидких состояния — мутное и прозрачное.

По своим свойствам ЖК можно разделить на *термотропные* и *лиомотропные*. Термотропные ЖК образуются в результате нагревания твердого вещества или охлаждения жидкости и существуют в определенном интервале температур и давлений.

Лиотропные ЖК образуются при растворении твердых органических веществ в различных растворителях, например в воде.

По классификации, предложенной немецким физиком О. Леманом, различают *смектические*, *нематические* и *холестерические* ЖК (рис. 18.8).

Смектическое состояние (от греч. «смега» — мыло) впервые наблюдалось в мылах: внутренние и внешние поверхности мыльных пузырей являются смектическими слоями, разделенные водной прослойкой. В смектических жидких кристаллах, или просто смектиках (этиловый эфир азоксибензойной кислоты, водные растворы мыл) концы молекул как бы закреплены в плоскостях, перпендикулярных продольным осям молекул. Они имеют слоистое строение.

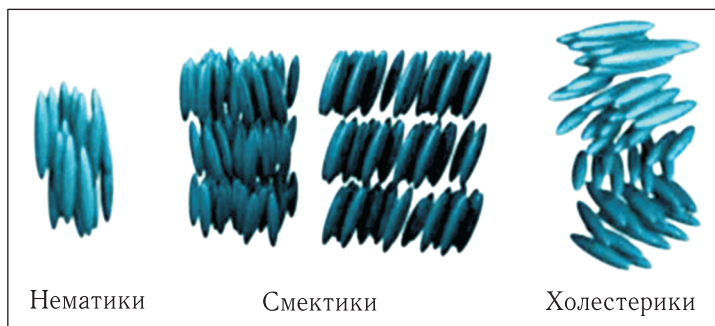


Рис. 18.8

В каждом слое молекулы ориентированы параллельно за счет дисперсного взаимодействия, однако дальний порядок в расположении из центров масс отсутствует. Слои молекул легко смещаются относительно друг друга, и смектики на ощупь мылоподобные. Текучесть обеспечивается взаимным скольжением смектических плоскостей, поэтому вязкость смектиков достаточно велика. Хотя смектики — это наиболее обширный класс жидких кристаллов, однако из-за высокой вязкости они не получили широкого применения в технике.

Нематические жидкие кристаллы (нематики) (от греч. «нема» — нить) характеризуются ориентацией продольных осей молекул вдоль некоторого направления, называемого *нематическим директором*. Молекулы в них сорентированы относительно параллельно, а вдоль оси директора смещены на различные расстояния.

Молекулы таких веществ (параазоксианизол, растворы синтетических полипептидов) представляют собой образования со сравнительно большим молекулярным весом, причем их протяженность в длину гораздо больше, чем в поперечных направлениях. Образующие молекулами нити (дисинклинации) подвижны и хорошо заметны в естественном свете.

В нематиках молекулы имеют одинаковую ориентацию только в пределах небольшой области, называемой доменом. На границах раздела доменов меняется коэффициент преломления света, поэтому из-за рассеяния света нематики выглядят мутными.

Холестерические ЖК, или холестерики (производные холестерина, например холестерилциннамат, пропиловый эфир холестерина и ряд других веществ) состоят из монослоев, в каждом из которых молекулы располагаются параллельно вдоль директора, однако при переходе от слоя к слою директор поворачивается на небольшой угол, составляющий сотые доли от полного оборота. В результате образуется слоистая винтовая структура, или холестерическая спираль с шагом в несколько сотен нанометров, а директор плавно закручивается по этой спирали. Поэтому холестерики иногда называют скрученными нематиками.

Поскольку шаг спирали сравним с длиной волны видимого света, то при освещении холестерика белым светом в отраженном свете он будет казаться окрашенным. Это происходит вследствие дифракции под разными углами спектральных компонент белого света.

Шаг винтовой спирали сильно зависит от температуры. Это приводит к изменению окраски кристалла (термохромному эффекту) даже при изменении температуры на десятые доли градуса. Холестерические жидкие кристаллы обладают весьма большой оптической активностью: при прохождении через них света происходит поворот плоскости поляризации.

Цветовые термоиндикаторы на жидких холестерических кристаллах успешно применяются для технической и медицинской диагностики. Их чувствительность к температуре дает возможность визуализации распределения температур на поверхности в виде цветовой диаграммы. Например, жидкие кристаллы в виде пленки наносят на транзисторы, интегральные схемы и печатные платы электронных схем. Неисправные элементы — перегревающиеся или неработающие (холодные) — сразу заметны по ярким цветовым пятнам. Новые возможности открылись в медицине: жидкокристаллический индикатор на коже больного быстро диагностирует скрытое воспаление и даже опухоль.

С помощью жидких кристаллов обнаруживают пары вредных химических соединений и опасные для здоровья человека гамма- и ультрафиолетовое излучения. На их основе созданы измерители давления, детекторы ультразвука и др.

Но наибольшее применение ЖК получили в информационной технике. В электрическом поле происходит ориентация молекул, обладающих дипольным моментом. Это приводит к изменению оптических свойств ЖК. На этом принципе работают жидкокристаллические панели и дисплеи, одна из простейших схем которого показана на рис. 18.9.

Падающий свет (солнечный или искусственный) после отражения от зеркала проходит через первую поляризационную пленку (поляроид). Далее поляризованный свет попадает на жидкий кристалл, помещенный между прозрачными катодом и анодом, составленным из проводников в форме двух примыкающих квадратов. После этого свет проходит через второй поляроид, повернутый относительно первого на 90° .

Толщина жидкого кристалла, заключенного между двумя стеклянными пластинками (подложками), составляет несколько микрон. Для задания нужного направления директора на подложки наносится тонкий слой полимера, в котором нарезаются параллельные бороздки. Вытянутые молекулы кристаллов в слое, непосредственно соприкасающемся с поверхностью полимера, ориентируются вдоль бороздок. Межмолекулярные силы заставляют все остальные молекулы принимать такую же ориентацию.

Если создать в кристалле электрическое поле вдоль светового луча, то произойдет поворот молекул на некоторый угол, при этом угол поворота зависит от напряженности поля (более подробно см. «Электромагнетизм»). Эта переориентация под воздействием поля носит название перехода Фредерикса. В результате изменится интенсивность света, дошедшего до стекла, на котором формируется изображение.

Поскольку распределение поля задается подачей напряжения на различные элементы анода, то на выходном стекле появится изображение комбинации элементов анода, на которые подано (или, наоборот, отсутствует) напряжение (цифры 1, 2, ..., 9, 0).

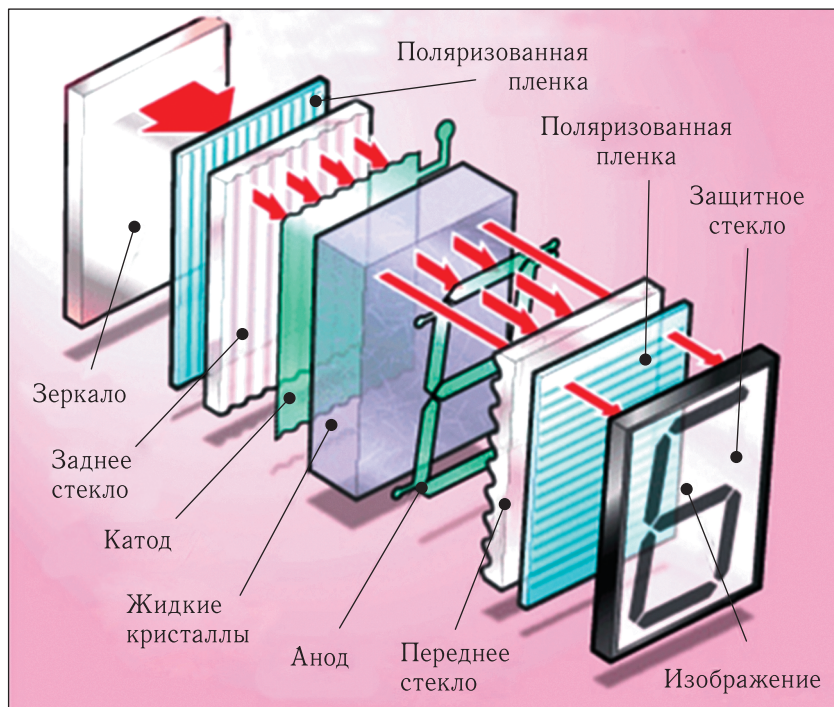


Рис. 18.9

За прошедшие десятилетия произошли революционные преобразования в технологиях производства ЖК-панелей: на смену первым черно-белым индикаторам в электронных часах пришли разнообразные цветные жидкокристаллические мониторы всевозможных мобильных устройств, компьютеров, телевизоров и т. п.

ЛЕКЦИЯ 19

Равновесие в двухфазной гетерогенной системе. Горизонтальный участок изотермы реального газа (см. рис. 15.1) соответствует двухфазной системе, находящейся в равновесии при некоторых значениях давления и температуры. Такая система называется гетерогенной системой (от греч. «ετερος» — разный, «γενω» — рождать). В общем случае гетерогенная система состоит из однородных частей (фаз), разделенных поверхностью раздела. Фазы могут отличаться друг от друга по составу и свойствам. В состав каждой фазы может входить несколько веществ, называемых компонентами. Примером гетерогенной системы является насыщенный раствор с осадком, многие сплавы веществ и др.

Обсудим более детально условия равновесия произвольной двухфазной однокомпонентной (химически однородной) системы.

При равновесии двух фаз их давления и температуры одинаковы: $p_1 = p_2 = p$; $T_1 = T_2 = T$. Полное число частиц N равно сумме чисел частиц в каждой из фаз: $N = N_1 + N_2$. При фиксированном давлении и температуре процесс может происходить в том направлении, для которого $dG \leq 0$ (см. лекцию 13). Поэтому *устойчивым является состояние с минимальным значением потенциала Гиббса*.

Если число частиц N в системе изменяется, то, как отмечалось в лекции 13, приращение потенциала Гиббса связано с химическим потенциалом соотношением

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = g(T, p). \quad (13.31)$$

Соответственно $G(T, p) = N g(T, p) = \mu^*(T, p) N$.

Для двухфазной однокомпонентной смеси

$$G(T, p) = \mu_1^*(T, p) N_1 + \mu_2^*(T, p) N_2. \quad (19.1)$$

В состоянии равновесия

$$dG(T, p) = \mu_1^*(T, p) dN_1 + \mu_2^*(T, p) dN_2 = 0. \quad (19.2)$$

Поскольку $dN_1 = -dN_2$, то

$$\mu_1^*(T, p) = \mu_2^*(T, p). \quad (19.3)$$

В состоянии равновесия химические потенциалы равны. Из этого равенства можно определить зависимость $p = p(T)$, график которой называется *кривой равновесия двухфазной системы*. В этом смысле говорят, что двухфазная система обладает одной степенью свободы.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса устанавливает связь давления и температуры двухфазной системы, находящейся в состоянии равновесия. Оно было вначале (1834 г.) получено Клапейроном на основе анализа работы тепловой машины (см. далее), а впоследствии Клаузиусом на основе второго начала термодинамики.

Следуя Клаузиусу, рассмотрим двухфазную систему. Пусть объемы фаз равны V_1 и V_2 , а их энтропии S_1 и S_2 . Поскольку

$$dG = dG_1 + dG_2 = -S_1 dT + V_1 dp - S_2 dT + V_2 dp = 0,$$

то получается дифференциальное уравнение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (19.4)$$

Это уравнение называется *уравнением Клапейрона–Клаузиуса*. Количество теплоты $Q = (S_2 - S_1)T$ называется *теплотой фазового превращения* (или скрытой теплотой перехода). Эта теплота затрачивается на преодоление сил притяжения между молекулами при изменении агрегатного состояния вещества. Подчеркнем, что уравнение (19.4) получено из самых общих термодинамических соотношений, поэтому оно справедливо для любого равновесного двухфазного состояния.

Фазовый переход первого рода. Фазовый переход, при котором присутствует скрытая теплота, называют *фазовым переходом 1 рода*. При таком переходе потенциал Гиббса системы не изменяется (он минимален). Однако скачкообразно изменяется энтропия S и объем V вещества при переходе из одного агрегатного состояния в другое. Поскольку

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (13.20)$$

первые производные термодинамической функции Гиббса претерпевают разрыв.

Равновесие жидкости и пара. В процессе превращения жидкости в пар затрачивается теплота $Q_{\text{П}}$, которая называется «скрытая теплота парообразования». При нагревании вещества различие в плотностях жидкости и газа становится все меньше и при критической температуре оно исчезает. Соответственно при повышении температуры теплота $Q_{\text{П}}$ уменьшается и при критической температуре обращается в нуль (см. табл. 15.1 в лекции 15).

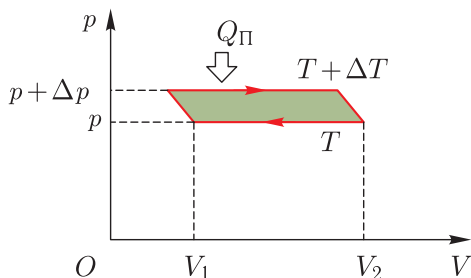


Рис. 19.1

Уравнение (19.4) можно получить гораздо проще, если, следуя Клапейрону, рассмотреть цикл Карно, в котором рабочим телом является один моль смеси «насыщенный пар–жидкость». На рис. 19.1 показан цикл, заключен-

ный между двумя горизонтальными участками близких изотерм реального газа, и двумя адиабатами, соединяющими эти изотермы. При повышении температуры на величину ΔT горизонтальный участок изотермы приподни-

мется на величину Δp . По первой теореме Карно

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q_{\Pi}} = \frac{\Delta p(V_2 - V_1)}{Q_{\Pi}} = 1 - \frac{T}{T + \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T}. \quad (19.5)$$

Отсюда получается уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

Для нахождения зависимости давления насыщенного пара от температуры необходимо проинтегрировать уравнение (19.4). Объем моля пара, рассматриваемого как идеальный газ, равен $V_2 = RT/p$, а объемом жидкости V_1 можно пренебречь. Зависимость $Q_{\Pi}(T)$ можно найти из следующих соображений.

К состоянию пара с давлением p и температурой T от жидкости с давлением p_0 и температурой T_0 можно прийти двумя путями (способами).

В первом процессе жидкость сначала испаряется при температуре T_0 , а затем пар при постоянном давлении p нагревается до температуры T . В этом процессе количество подведенной теплоты будет равно $Q_0 + C_p(T - T_0)$ (Q_0 — теплота парообразования, приблизительно равная теплоте парообразования при давлении p_0 насыщенного пара).

Во втором процессе жидкость сначала нагревается до температуры T , а затем испаряется. Тогда количество подведенной теплоты равно $C(T - T_0) + Q_{\Pi}(T)$ (C — теплоемкость жидкости). Приравнявая оба количества теплоты, получаем

$$Q_{\Pi}(T) = Q_0 + (C_p - C)(T - T_0). \quad (19.6)$$

С учетом сказанного уравнение (19.4) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{Q_0 + (C_p - C)(T - T_0)}{RT^2}. \quad (19.7)$$

Разделяя переменные, проинтегрируем уравнение:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_{T_0}^T \frac{Q_0 + (C_p - C)(T - T_0)}{RT^2} dT. \quad (19.8)$$

После интегрирования находим

$$p(T) = p_0 \exp \left[\frac{Q_0 - (C_p - C)T_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{C_p - C}{R} \ln \frac{T}{T_0} \right]. \quad (19.9)$$

Вычисления по формулам (19.9) дают хорошее согласие с экспериментальными данными вдали от критической температуры. Например, из эксперимента известно, что при температуре 100°C давление насыщенного водяного пара $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, а теплота парообразования $Q_0 = 40,5$ кДж/моль. При температуре 150°C давление $p = 4,76 \cdot 10^5$ Па, а $Q_{\Pi} = 37,98$ кДж/моль.

Из формул (19.6) и (19.9) получаем, что при температуре 150°C теплота $Q_{\Pi} = 38,16$ кДж/моль, а давление $p = 4,55 \cdot 10^5$ Па.

Расхождения экспериментальных и теоретических данных обусловлены главным образом использованием приближения идеального газа. Эти расхождения увеличиваются при приближении к критической температуре.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры (кривая парообразования) на плоскости p, T называется *фазовой диаграммой*. Кривая

парообразования $p(T)$ на диаграмме разграничивает области, соответствующие жидкому и газообразному состоянию. Она начинается в тройной точке (см. далее), а заканчивается в критической точке. Например, для воды

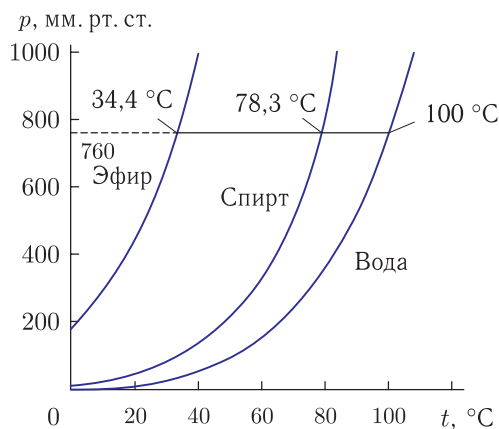


Рис. 19.2

в тройной точке $p_t = 0,006$ атм, $T_t = 273,16$ К ($0,01$ °C), а в критической точке — $p_{кр} = 218$ атм, $T_{кр} = 647,15$ К (374 °C).

На рис. 19.2 приведены кривые парообразования для воды, спирта и эфира. Здесь использована шкала Цельсия и отмечены температуры кипения при нормальном атмосферном давлении (см. далее).

Закон соответственных состояний позволяет утверждать, что для любого вещества кривая равновесия жидкой и газообразной фаз заключена между тройной и критической точками.

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью. Опыт показывает, что давление насыщенного пара над искривленной поверхностью жидкости отличается от давления пара, предписанного уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Для объяснения этого явления достаточно обратиться к рис. 19.3, на котором изображены плоская, выпуклая и вогнутая поверхности жидкости.

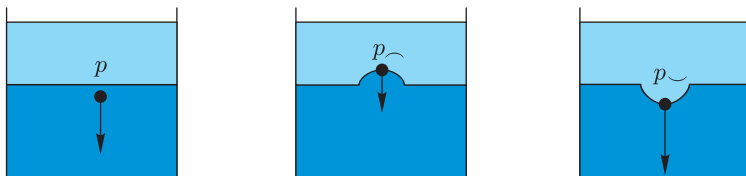


Рис. 19.3

Молекуле жидкости, находящейся на вершине выпуклой поверхности, намного проще при испарении преодолеть силы притяжения молекул жидкости, чем в случае плоской поверхности. Это означает, что равновесие пара с жидкостью произойдет при большей плотности пара. Следовательно, давление p_- над выпуклой поверхностью будет больше давления над плоской поверхностью: $p_- > p$.

Молекуле жидкости, находящейся во впадине вогнутой поверхности, намного сложнее при испарении преодолеть силы притяжения молекул жидкости, чем в случае плоской поверхности. Это означает, что равновесие пара с жидкостью произойдет при меньшей плотности пара. Следовательно, давление p_+ над вогнутой поверхностью будет меньше давления над плоской поверхностью: $p_+ < p$.

Для того чтобы рассчитать эти давления, рассмотрим ситуацию, при которой насыщенный пар в замкнутом сосуде находится в равновесии с жидкостью при температуре T и давлении у плоской поверхности жидкости, равном p . В жидкость опущен капилляр радиусом r , по которому смачивающая жидкость поднялась на высоту h . Давление пара $p_{\text{ж}} < p$ над мениском определяет условие равновесия столба жидкости:

$$p_{\text{ж}} - 2\sigma/r + \rho_{\text{ж}}gh = p, \quad (19.10)$$

и равновесие вне капилляра столба пара высотой h

$$p_{\text{ж}} + \rho_{\text{п}}gh = p. \quad (19.11)$$

Из этих уравнений находим

$$p_{\text{ж}} = p - \frac{2\sigma\rho_{\text{п}}}{r(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})}. \quad (19.12)$$

Эта формула называется *формулой Томсона*. В случае выпуклой поверхности в ней следует поставить знак «плюс». При ее выводе не учитывалось изменение плотности насыщенного пара с высотой.

Поправка к давлению $\Delta p = \frac{2\sigma\rho_{\text{п}}}{r(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})}$ возрастает при уменьшении радиуса кривизны поверхности. Оценим поправку, полагая $\rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{п}}$, $\rho_{\text{п}} = P/(RT)$. Тогда

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2\sigma}{rRT\rho_{\text{ж}}}, \quad (19.13)$$

и при $r \sim 10^{-5}$ см отношение $\Delta p/p \sim 10^{-2}$.

Кипение жидкостей. Если в равновесную систему «насыщенный пар–жидкость» поступит некоторое количество теплоты, то начнется превращение некоторой массы жидкости в пар. Поскольку отличие давлений внутри жидкости на разных глубинах невелико по сравнению с давлением насыщенного пара, то *интенсивное парообразование будет происходить одновременно по всему объему жидкости*. Такой процесс называется *кипением жидкости*.

Из сказанного понятно, что кипение жидкости, находящейся под внешним давлением p (даже в отсутствие пара) начнется при температуре, равной температуре насыщенного пара при этом давлении. Вода в естественных условиях находится под атмосферным давлением $p \approx 10^5$ Па, поэтому образование насыщенного пара внутри жидкости начнет происходить при температуре 100°C .

Пар образуется в микроскопических пузырьках воздуха, неизбежно присутствующих в воде. При температуре кипения давление пара в пузырьке достигает атмосферного, пузырек увеличивает свой объем и всплывает на поверхность, выбрасывая пар в воздух.

Строго говоря, при этой температуре начинается кипение в приповерхностном слое. С увеличением глубины температура кипения немного возрастает. Если воспользоваться уравнением Клапейрона–Клаузиуса, то можно показать, что на дне чайника температура кипения на доли градуса выше, чем у поверхности.

Для поддержания кипения жидкости к ней надо непрерывно подводить теплоту. Если этого не делать, то кипящая жидкость будет охлаждаться. Это легко наблюдать в лекционном эксперименте. Небольшая кюветка с водой объемом порядка $1\text{--}2\text{ см}^3$ и чашка Петри с концентрированной серной кислотой находятся рядом на подставке, на которую сверху надевается стеклянный колокол, соединенный с форвакуумным насосом. Таким образом, обе емкости, находящиеся под колоколом, герметически изолированы от окружающей среды. В кюветку бросают несколько маленьких пластмассовых шариков для улучшения парообразования в их окрестности (см. далее), а серная кислота хорошо поглощает водяной пар.

Если начать откачивать из-под купола воздух вместе с парами воды, то давление над поверхностью воды уменьшится настолько, что она закипит при комнатной температуре. Продолжая откачку и поддерживая тем самым кипение, через несколько минут можно заметить на поверхности воды ледяную корочку, а затем вся вода замерзнет.

Перегретая жидкость. Если чистую воду несколько часов кипятить в открытом сосуде с отполированными стенками, то ее кипение прекратится, а температура на несколько градусов превысит температуру кипения. Такое состояние воды соответствует *перегретой жидкости*. Однако если в нее бросить щепотку порошка мела, то начнется бурное кипение жидкости с последующим понижением температуры до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Перегретая жидкость не должна содержать примесей и пузырьков воздуха. В случайно образовавшемся паровом пузырьке маленького радиуса давление насыщенного пара, согласно формуле Томсона, будет меньше атмосферного. Поэтому он будет раздавлен. Внесение примеси или пузырьков воздуха облегчит процесс образования пузырьков пара. Примесь будет «зародышем», вокруг которого образуется пузырек пара.

Перегретая жидкость используется для регистрации следов (или *треков*) быстрых заряженных ионизирующих частиц в пузырьковой камере, изобретенной в 1952 г. в США Д. Глазером (Нобелевская премия по физике 1960 г.).

Принцип работы пузырьковой камеры показан на рис. 19.4. Перегрев жидкости достигается за счет быстрого понижения давления в камере до значения, при котором температура кипения жидкости оказывается ниже ее текущей температуры. В качестве рабочей жидкости наиболее часто применяют жидкие водород и дейтерий (*криогенные пузырьковые камеры*), а также пропан, различные фреоны, ксенон, смесь ксенона с пропаном (*тяжеложидкостные пузырьковые камеры*).

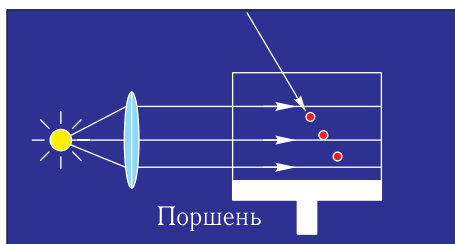


Рис. 19.4

Понижение давления осуществляется за время ~ 10 мс перемещением поршня. Если в течение метастабильного состояния, длящегося десятки миллисекунд, в камеру попадет ионизирующая частица, то ее траектория будет отмечена цепочкой пузырьков пара и может быть сфотографирована. После фотографирования давление поднимается до прежней величины, пузырьки исчезают и камера снова оказывается готовой к действию. Использование сильного магнитного поля позволяет по искривлению траектории определять импульсы заряженных частиц.

Переохлажденный пар. При понижении температуры пар, заключенный в фиксированный объем, превращается в жидкость, или конденсируется. При этом во всем объеме появляются капельки субмикронных размеров, или туман. Однако возможна и такая ситуация, при которой конденсация и не происходит. В этом случае пар называется *переохлажденным*, или *пересыщенным*.

Причина образования такого метастабильного состояния кроется в том, что вблизи выпуклой поверхности случайно образовавшейся капельки тумана давление пара $p < p_{\text{н}}$. Поэтому насыщения вблизи выпуклой поверхности нет и капелька испаряется. Внесение примеси облегчит процесс образования тумана. Примесь будет «зародышем», вокруг которого образуется капелька.

Это эффектно демонстрируется на лекции. Мокрая вата находится на подставке, на которую сверху надевается стеклянный колокол, соединенный с форвакуумным насосом. Таким образом, пар вместе с находящимся под колоколом воздухом герметически изолирован от окружающей среды. Колокол имеет кран, позволяющий запускать порцию окружающего воздуха.

При быстрой откачке смеси «воздух–пар» ее температура понижается. Хотя пар и становится пересыщенным, однако его конденсации не происходит. Если теперь открыть кран и поднести к нему горелку (зажженную спичку), а затем, закрыв кран, повторить откачку, то под колоколом появится туман. Это происходит потому, что ионы воздуха, образовавшиеся в пламени горелки и проникшие под колокол, становятся центрами (зародышами) конденсации. Молекулы воды, обладающие большим дипольным моментом, находясь в неоднородном электрическом поле иона воздуха, притягиваются к нему, образуя капелку тумана.

На этом принципе работает камера Вильсона, изобретенная шотландским физиком Ч. Вильсоном в 1912 г. (Нобелевская премия по физике 1927 г.). Она представляет собой емкость со стеклянной крышкой и поршнем в нижней части, заполненную насыщенными парами воды, спирта или эфира. Пары тщательно очищены от пыли, чтобы до пролета частиц у молекул воды не было центров конденсации. Когда поршень опускается, то за счет адиабатического расширения пары охлаждаются и становятся перенасыщенными. Заряженная частица, проходя сквозь камеру, оставляет на своем пути цепочку ионов. Пар конденсируется на ионах, делая видимым след частицы.

Камера Вильсона была одним из первых приборов для регистрации треков заряженных частиц и сыграла огромную роль в научных исследованиях в области ядерной физики и физики космических лучей. В настоящее время ей на смену пришли пузырьковые и искровые камеры.

Равновесие системы «твердое тело–жидкость». При нагревании твердое тело плавится и превращается в жидкость. Этот процесс требует затраты теплоты, поэтому является фазовым переходом 1 рода. Обратный процесс перехода из жидкого в твердое состояние называется *кристаллизацией*. При кристаллизации происходит выделение скрытой теплоты.

Это демонстрируется на лекции с расплавом гипосульфита. Температура плавления гипосульфита при нормальном атмосферном давлении равна 48°C . Расплавленный гипосульфит, находясь при комнатной температуре, не кристаллизуется, поскольку отсутствуют центры (зародыши) кристаллизации. Однако если в расплав бросить мелкие кристаллики гипосульфита, то они начнут обрастать кристаллами.

В процессе кристаллизации температура гипосульфита начнет возрастать и приближаться к температуре плавления. Поскольку окружающий воздух холоднее, то в конце процесса расплав превратится в кристалл, имеющий температуру окружающего воздуха.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса в случае равновесия системы «твердое тело–жидкость» можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})}, \quad (19.14)$$

где $Q_{\text{пл}}$ — скрытая теплота плавления, $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{т}}$ — молярные объемы жидкой и твердой фаз. Вещества, у которых $V_{\text{ж}} > V_{\text{т}}$, называются нормальными веществами. В противном случае они называются аномальными веществами. К числу последних принадлежит и вода.

Интегрирование уравнения позволяет найти зависимость температуры плавления от давления (кривая плавления). На рис. 19.5 изображена фазовая диаграмма CO_2 и отмечены области, соответствующие твердому, жидкому и газообразному состояниям вещества (см. далее). Кривая плавления начинается в тройной точке ($p_t = 5,11 \text{ атм}$, $t_t = -56,6^\circ\text{C}$), однако не имеет конца. На диаграмме также выделена область, соответствующая сверхкритическому состоянию (сверхкритическому флюиду.) Как отмечалось в лекции 16, в этом состоянии вещество имеет промежуточные свойства между газом и жидкостью.

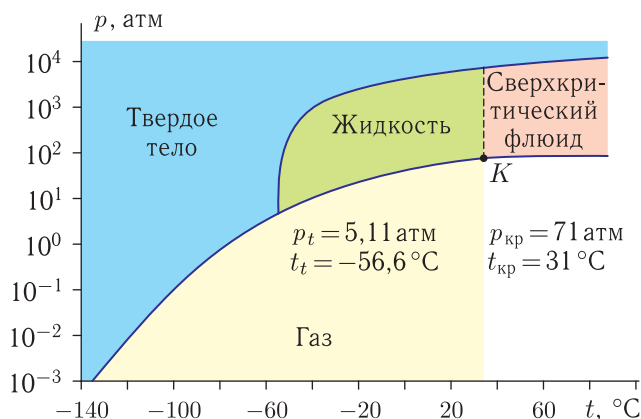


Рис. 19.5

Фазовая диаграмма воды схематически приведена на рис. 19.6. Кривая плавления начинается в тройной точке ($p_t = 0,0006$ атм, $t_t = 0,01$ °С). При повышении давления равновесная температура (температура плавления) уменьшается. Например, острое лезвие беговых коньков, оказывая сильное давление на лед, заставляет его плавиться при температурах ниже нуля. Это снижает трение при скольжении коньков.

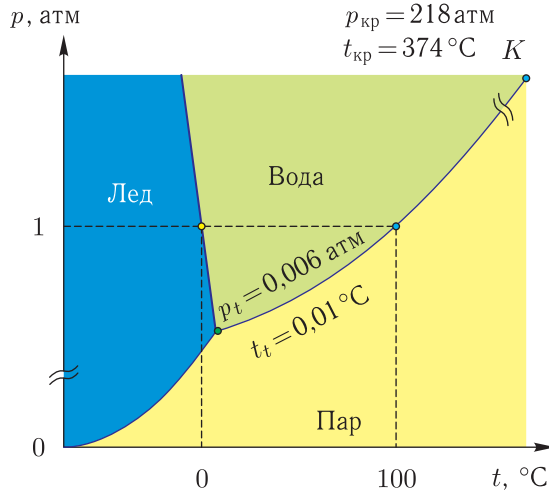


Рис. 19.6

Для продления сезона зимних видов спорта широкое распространение получили снежные пушки, создающие искусственный снег. Снег создается при замерзании мелких капель воды, распыляемой форсунками в воздушном потоке, нагнетаемом мощным вентилятором (рис. 19.7).

Если естественный снег состоит из снежинок, то искусственный — из замерзших капель воды. Поэтому среди спортсменов распространена точка



Рис. 19.7

зрения, что искусственный снег хуже естественного. Кроме того, искусственный снег лежит дольше естественного, тем самым оказывая недостаточно изученное влияние на почву, растительность и гидрологический режим поверхности.

Выращивание кристаллов. При охлаждении жидкости, если не принять специальных мер, кристаллизация происходит вокруг многих центров. В результате возникает множество мелких кристалликов, сливающихся между собой и образующих один *поликристалл*. Хотя каждый из кристалликов анизотропен, однако из-за их хаотической ориентации поликристалл будет изотропен.

Если в охлаждаемую жидкость внести маленький кристаллик, выполняющий роль затравки, то начавшаяся на нем кристаллизация в конечном счете может привести к образованию одного монокристалла. Для этого необходимо обеспечить одинаковость условий роста по всем направлениям.

В промышленности и исследовательских лабораториях монокристаллы выращивают из паров, растворов, расплавов, из твердой фазы и другими способами.

Один из наиболее широко используемых промышленных методов получения монокристаллов — это метод вытягивания из расплава, разработанный польским химиком Я. Чохральским в 1918 г. По некоторым сведениям, Чохральский случайно уронил ручку в тигель с расплавленным оловом. Вытягивая ручку, он обнаружил, что вместе с металлическим пером из расплава тянется застывшая оловянная нить, имеющая монокристаллическую структуру.

При получении монокристаллов исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до расплавленного состояния. Затем затравочный кристалл в виде тонкого стержня диаметром в несколько миллиметров, закрепленный в охлаждаемом держателе, погружают в расплав.

После частичного оплавления торца затравки ее, вместе с растущим на ней кристаллом, вытягивают из расплава. Диаметр растущего кристалла регулируется путем подбора скорости вытягивания и температуры расплава. В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации.

Преимущество метода вытягивания из расплава по сравнению с другими методами заключается в том, что кристалл растет в свободном пространстве без контакта со стенками тигля, при этом достаточно легко можно менять диаметр растущего кристалла и визуально контролировать рост.

Методами вытягивания из расплава в настоящее время выращивают большинство полупроводниковых (кремний, арсенид галлия и др.) и диэлектрических материалов, а также синтетических кристаллов и драгоценных камней.

В заключение отметим, что форма затравки не имеет принципиального значения. Форма растущего кристалла должна соответствовать условию устойчивого равновесия, при котором поверхностная энергия кристалла минимальна. Этим условием и определяются, в частности, углы между гранями.

Равновесие системы «твердое тело–пар». При нагревании твердое тело может, минуя жидкое состояние, перейти в пар. Этот процесс называется *сублимацией*, или *возгонкой*. Он требует затраты теплоты, поэтому является

фазовым переходом 1 рода. Обратный процесс перехода из газообразного в твердое состояние называется *кристаллизацией*.

На лекции легко наблюдать возгонку нашатыря и его последующую кристаллизацию. Если белые кристаллики нашатыря насыпать на дно длинной пробирки и затем начать нагревать в пламени горелки, то через некоторое время на холодных стенках в верхней части пробирки появятся белые пятна (рис. 19.8). В этом эксперименте нашатырь, минуя жидкое состояние, переходит в пар, а затем пар кристаллизуется на холодных стенках.

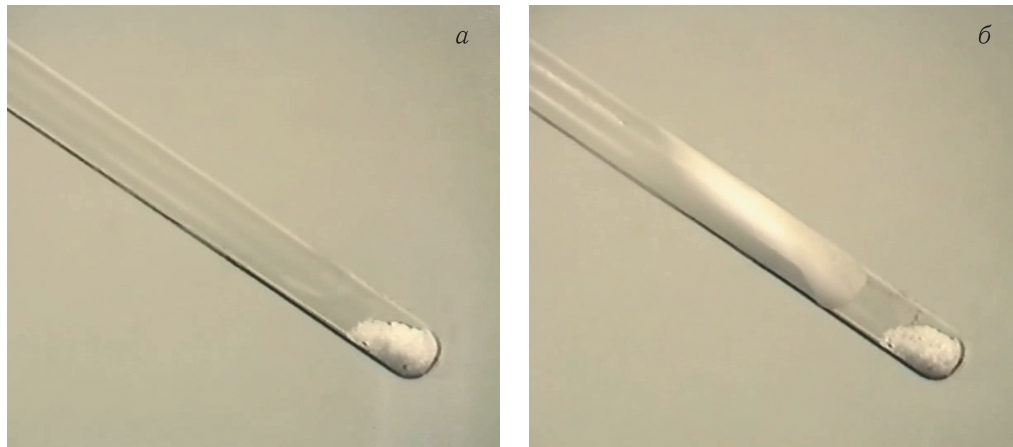


Рис. 19.8

В другом эксперименте в баллоне под давлением около 70 атмосфер находится жидкая углекислота. При выпуске струи жидкости в открытую емкость при атмосферном давлении она закипает и превращается в пар. Пар адиабатически расширяется и остывает до температуры возгонки. В результате получается сухой лед, который имеет плотность, более чем в 1,5 раза превышающую плотность обычного льда.

Сухой лед вырабатывается на углекислотных установках. Он широко используется в научных исследованиях, пищевой промышленности, в ряде областей машиностроения и др.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса в случае возгонки можно записать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_B}{T(V_{\Pi} - V_T)}, \quad (19.15)$$

где Q_B — скрытая теплота возгонки, V_{Π} — молярный объем пара.

Зависимость температуры возгонки от давления (кривая возгонки) изображена на рис. 19.5. Кривая идет из начала координат ($p = 0$, $T = 0$) и заканчивается в тройной точке. Область слева от нее соответствует твердому состоянию, а справа — газообразному состоянию. Из энергетических соображений понятно, что $Q_B = Q_{\text{пл}} + Q_{\text{п}}$, поскольку при переходе через жидкое состояние или минуя его требуется затратить одинаковое количество теплоты.

ЛЕКЦИЯ 20

Равновесие в гетерогенной системе. Рассмотрим фазовое равновесие в системе, состоящей из n фаз, каждая из которых содержит m компонент.

Вначале отметим, что при равновесии различных компонент, принадлежащих двум разным фазам, должны выполняться условия $p_1 = p_2 = p$, $T_1 = T_2 = T$. Поскольку различные компоненты не обмениваются между собой частицами, то равенства их химических потенциалов не требуется.

В случае n фаз для равновесия необходимо, чтобы

$$p_1 = p_2 = \dots p_i = \dots p_n = p; \quad T_1 = T_2 = \dots T_i = \dots T_n = T. \quad (20.1)$$

Потенциал Гиббса может быть представлен в виде

$$G = \sum_{i=1}^n G_i(T, p, N_{1i}, \dots, N_{ji}, \dots, N_{mi}). \quad (20.2)$$

Здесь индекс i определяет номер фазы, а индекс j — номер компоненты.

В состоянии равновесия потенциал Гиббса минимален. Поэтому

$$dG = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{\partial G_i}{\partial N_{ji}} dN_{ji} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \mu_{ji}^* dN_{ji} = 0. \quad (20.3)$$

Поскольку число частиц $N_j = \sum_{i=1}^n N_{ji}$ каждой компоненты фиксировано, то

$$dN_j = \sum_{i=1}^n dN_{ji} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (20.4)$$

Воспользуемся методом множителей Лагранжа (см. лекцию 4), для чего умножим каждое уравнение (20.4) на множитель λ_j и сложим с уравнением (20.3). В результате получим

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\mu_{ji}^* + \lambda_j) \cdot dN_{ji} = 0. \quad (20.5)$$

Вариации dN_{ji} связаны m уравнениями (20.4), поэтому m вариаций из них будут зависимыми. Пусть, например, это будут вариации dN_{j1} числа частиц всех компонентов, входящих в первую фазу. Если множители Лагранжа $\lambda_j = -\mu_{j1}^*$, то в равенстве (20.5) слагаемые с зависимыми вариациями обратятся в нуль и

$$\sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^m (\mu_{ji}^* - \mu_{j1}^*) \cdot dN_{ji} = 0. \quad (20.6)$$

В силу независимости оставшихся вариаций получаем искомое условие равновесия:

$$\mu_{ji}^* = \mu_{j1}^*, \quad (20.7)$$

которое означает, что *химические потенциалы каждой компоненты во всех фазах одинаковы*. Химические потенциалы разных компонент могут быть различными.

Правило фаз Гиббса. Условие равновесия (20.7) представляет собой систему $m(n - 1)$ уравнений. В каждой фазе распределение компонент задается $m - 1$ независимыми числами частиц этих компонент. Соответственно в n фазах число таких независимых чисел, или независимых переменных, будет равно $n \cdot (m - 1)$. Кроме того, состояние гетерогенной системы определяется температурой T и давлением p , поэтому полное число независимых переменных будет равно $n \cdot (m - 1) + 2$.

Для того чтобы система уравнений (20.7) имела решение, необходимо, чтобы число уравнений не превышало число независимых переменных:

$$m \cdot (n - 1) \leq n \cdot (m - 1) + 2.$$

Отсюда получаем

$$n \leq m + 2. \quad (20.8)$$

Таким образом, *в системе из m компонент в равновесии не может находиться больше, чем $m + 2$ фазы*. Это условие было получено Гиббсом и называется *правилом фаз Гиббса*.

Если $n < m + 2$, то появляется возможность изменять $f = m + 2 - n$ независимых переменных, не изменяя при этом равновесия. Поэтому число f называется *числом термодинамических степеней свободы*.

В рассмотренном ранее равновесии однокомпонентной системы $m = 1$, $n = 2$, поэтому $f = 1$.

Равновесие трех фаз однокомпонентной системы требует, чтобы

$$\mu_1^*(T, p) = \mu_2^*(T, p) = \mu_3^*(T, p). \quad (20.9)$$

А это возможно осуществить лишь в одной точке фазовой диаграммы, поскольку $f = 0$.

Металлический водород. В качестве примера рассмотрим фазовые превращения водорода, находящегося при крайне высоком давлении. Около 200 лет тому назад французский химик Ж. Дюма назвал водород газообразным металлом. Вступая в химическую реакцию, водород отдает свой электрон. Подобная ситуация происходит и в металле, где валентные электроны слабо связаны с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки.

У газообразного водорода расстояние между атомами в сотни раз больше, да и электрон сильнее связан с ядром. Поэтому для превращения в металл водород следует подвергнуть колоссальному давлению. Теоретические оценки показывают, что для этого давление должно превышать несколько миллионов атмосфер.

При таком гигантском давлении ядра водорода (протоны) сближаются друг с другом на расстояние, сравнимое с длиной волны де Бройля

электронов. В результате связь электрона с протоном ослабевает, и образуется электронный газ, как и в металлах.

В лабораторных условиях для получения сверхвысоких давлений используют алмазные наковальни (статическое сжатие) или взрывные методы (динамическое сжатие).

В момент однократного ударного сжатия давление достигает 10 миллионов атмосфер. Водород нагревается до тысяч градусов Кельвина и переходит в жидкое состояние. Возникает проблема уменьшения температуры водорода, который через микросекунды, когда заканчивается действие ударной волны, опять становится газом.

Поскольку такие давления измерить невозможно, то в экспериментах измеряют плотность водорода, просвечивая образец рентгеновским излучением, либо судят о плотности по электрическим или оптическим параметрам, измеряемым соответствующими датчиками. После этого рассчитывается давление.

Больших давлений удалось достичь российским ученым из Всесоюзного научно-исследовательского института экспериментальной физики (г. Саров) и Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), а также их коллегам из Ливерморской национальной лаборатории (США).

Измерение электрического сопротивления в динамических экспериментах показывает, что водород становится проводником с проводимостью почти как у жидких металлов. Но эта проводимость все-таки слабо зависит от температуры, что свидетельствует о том, что водород еще не металл.

Как показывают теоретические оценки, металлический водород должен обладать сверхпроводимостью вплоть до комнатной температуры. Метастабильные соединения металлического водорода перспективны как компактное, эффективное и чистое топливо. По теплотворной способности он в несколько раз превосходит бензин, а при сжигании водорода в атмосферу будет выбрасываться лишь водяной пар.

Даже упоминание об этих двух уникальных свойствах металлического водорода оправдывает усилия по его получению и показывает перспективность его использования.

Считается, что большие количества металлического водорода присутствуют в ядрах планет-гигантов — Юпитера, Сатурна и крупных планет за пределами Солнечной системы. Благодаря гравитационному сжатию под газовым слоем должно находиться ядро из металлического водорода.

Адсорбция. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). При изучении поверхностного натяжения было показано, что свободная поверхностная энергия стремится достичь как можно меньшей величины. В равновесной гетерогенной системе следствием этого стремления является изменение концентрации компонент системы при приближении к границе раздела фаз. Изменение концентрации компонент вблизи поверхности раздела называется *адсорбцией*. Если при приближении к поверхности концентрация увеличивается, то адсорбция считается положительной. В противном случае она отрицательна.

Между двумя фазами образуется поверхностный слой, который можно рассматривать как новую фазу. Пусть N_j — избыточное (по сравнению с числом частиц в таком же объеме, но вдали от границы раздела) число частиц

j -й компоненты в этой фазе ($j = 1, 2 \dots m$). Если площадь поверхности Σ этой новой фазы увеличится на величину $d\Sigma$, а избыточное число частиц каждой компоненты на величину dN_j , то при постоянной температуре это приведет к изменению свободной энергии:

$$dF = \sigma d\Sigma + \sum_{j=1}^m \mu_j^* dN_j, \quad (20.10)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения. Перепишем последнее равенство в виде

$$d(F - \sum_{j=1}^m \mu_j^* N_j) = \sigma d\Sigma - \sum_{j=1}^m N_j d\mu_j^*. \quad (20.11)$$

Так как левая часть является полным дифференциалом, то имеет место равенство

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_j^*} \right)_{\Sigma} = - \left(\frac{\partial N_j}{\partial \Sigma} \right)_{\mu_j^*}.$$

Величина адсорбции

$$\Gamma_j = \left(\frac{\partial N_j}{\partial \Sigma} \right)_{\mu_j^*} = \frac{N_j}{\Sigma} \quad (20.12)$$

равна избытку числа частиц j -й компоненты, приходящихся на единицу площади границы раздела. Она связана с производной поверхностного натяжения по химическому потенциалу:

$$\Gamma_j = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_j^*} \right)_{\Sigma}. \quad (20.13)$$

Это соотношение называется *уравнением Гиббса для адсорбции*.

Для установления закономерностей адсорбции воспользуемся выражением для химического потенциала идеального газа (13.32), записав его в виде

$$\mu^* = c_p \left(T - \frac{T \ln T}{T_0} \right) + u_0 - T s_0 + kT \frac{\ln p}{p_0} = \mu_0^*(T) + kT \frac{\ln p}{p_0}, \quad (20.14)$$

где

$$\mu_0^*(T) = c_p \left(T - \frac{T \ln T}{T_0} \right) + u_0 - T s_0. \quad (20.15)$$

При наличии нескольких компонент (газов) для каждого газа запишем

$$\mu_j^* = \mu_{0j}^*(T) + kT \frac{\ln p_j}{p_0}, \quad (20.16)$$

где p_j — парциальное давление. В соответствии с законом Дальтона

$$p = nkT = n_1 kT + n_2 kT + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

Поэтому $p_j = (n_j/n)p = c_j p$, где $c_j = n_j/n$ — концентрация компоненты. Следовательно,

$$\mu_j^* = \mu_{0j}^*(T) + kT \frac{\ln c_j p}{p_0}, \quad d\mu_j^* = kT \frac{dc_j}{c_j}. \quad (20.17)$$

Тогда уравнение Гиббса для адсорбции можно записать в виде

$$\Gamma_j = -\frac{c_j}{kT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_j} \right)_\Sigma. \quad (20.18)$$

Из этого уравнения следует, что в приповерхностном слое накапливаются вещества (положительная адсорбция, $\Gamma_j > 0$), присутствие которых понижает поверхностное натяжение ($\partial \sigma / \partial c_j < 0$). Те вещества, для которых $\partial \sigma / \partial c_j > 0$, напротив, стремятся уйти из поверхностного слоя (отрицательная адсорбция, $\Gamma_j < 0$).

Вещества, которые снижают поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Они характеризуются поверхностной активностью $\partial \sigma / \partial c_j$, вычисляемой при $c_j \rightarrow 0$.

ПАВ находят огромное практическое применение. Малые добавки ПАВ могут кардинально поменять свойства вещества. В металлургии за счет добавок увеличивается прочность металлов, в электронике повышается эмиссионная способность катодов фотоэлементов, при добыче нефти облегчается прохождение капелек воды вместе с нефтью через капиллярные каналы породы нефтяных залежей и др.

Мыло (смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот) также является ПАВ. В быту огромное распространение получили различные синтетические моющие вещества. Капля такого вещества на поверхности воды расплзается в большое пятно, внутри которого снижается поверхностное натяжение воды. Этим и обеспечивается удаление загрязнений с помощью водного раствора ПАВ.

Однако ПАВ имеет *предел растворимости*, или *критическую концентрацию мицеллообразования*. При ее достижении дальнейшее добавление ПАВ в раствор будет приводить лишь к появлению агрегатов в объеме жидкости. Эти агрегаты называются мицеллами. Отличительным признаком мицеллообразования служит помутнение раствора ПАВ. Водные растворы ПАВ при образовании мицелл приобретают голубоватый оттенок.

Фазовые превращения гелия.

Наряду с газообразным и твердым состояниями, гелий в жидком состоянии может существовать в двух модификациях: He-I и He-II. Диаграмма его состояний изображена на рис. 20.1. Обращает на себя внимание отсутствие кривой возгонки. При давлениях $p < 25$ атм охлаждение гелия I превращает его в гелий II.

Переход осуществляется при весьма низкой температуре T_λ , зависящей от давления и называемой λ -точкой. Гелий II не отвердевает при сколь угодно низкой температуре. Переход в твердое состояние гелия I возможен лишь при давлении $p > 25$ атм. Тройная точка соответствует равновесию двух

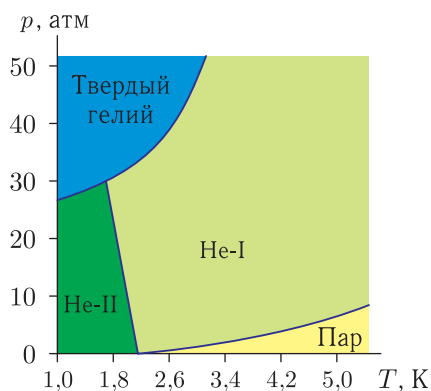


Рис. 20.1

жидких и одной твердой фазы. Ей соответствуют давление $p_t = 29,96$ атм и температура $T_t = 1,778$ К. В критической точке $p_{кр} = 2,34$ атм, $T_{кр} = 5,25$ К.

При давлении паров в одну атмосферу гелий I кипит при температуре 4,21 К.

Название λ -точка связано с температурной зависимостью теплоемкости жидкого гелия, напоминающей букву λ (рис. 20.2).

Жидкий гелий I — это бесцветная жидкость с плотностью $0,12$ г/см³, бурно кипящая на воздухе с выделением большого количества пузырьков. Он обладает вязкостью около $2 \cdot 10^{-5}$ Пуаз. При переходе через λ -точку вязкость гелия II внезапно уменьшается: она становится по крайней мере меньше, чем $2 \cdot 10^{-11}$ Пуаз. Это означает, что гелий II может без сопротивления протекать через самые тонкие капилляры. Явление сверхтекучести жидкого гелия было открыто в 1938 г. советским физиком П. Капицей (Нобелевская премия по физике 1978 г.).

Объяснение сверхтекучести гелия II было сделано в 1941 г. на основе квантовых представлений советским физиком Л. Ландау (Нобелевская премия по физике 1962 г.). Основной изотоп ^4He содержит два протона и два нейтрона, и полный спин ядра равен нулю. Поэтому гелий является квантовой бозе-жидкостью.

При $T = 0$ жидкий ^4He должен находиться в основном состоянии. В диапазоне температур $0 < T < T_\lambda$ жидкость будет находиться в одном из возбужденных состояний. Простейшими элементарными возбуждениями жидкости являются колебания ее плотности, которые описываются с помощью квазичастиц — тепловых фононов, о которых речь шла в лекции 9. Энергия фонона $\varepsilon = \hbar\omega$ связана с его импульсом $p = \hbar k$ дисперсионным соотношением $\varepsilon = cp$, где $c = \omega/k$ — скорость звука в жидкости.

Кроме того, Ландау постулировал, что помимо фононных возбуждений должны существовать возбуждения, для которых дисперсионное соотношение имеет вид $\varepsilon = \varepsilon_0 + (p - p_0)^2 / (2m_{\text{рт}})$. Это возбуждение он связал с появлением новых квазичастиц — *ротонов*, масса которых равна $m_{\text{рт}}$.

Импульсы и энергии квазичастиц принимают дискретные значения. Существование такого дискретного спектра впоследствии получило подтверждение в опытах по неупругому (с потерей энергии) рассеянию нейтронов в сверхтекучем гелии.

По теории Ландау квантовая жидкость при течении по трубе теряет свой импульс вследствие возбуждения жидкости (появления квазичастиц) только, если скорость течения превышает критическую скорость: $v > v_{\text{кр}} = \min[\varepsilon/p]$. Следовательно, *квантовые жидкости, у которых $v_{\text{кр}} = \min[\varepsilon/p] \neq 0$,*

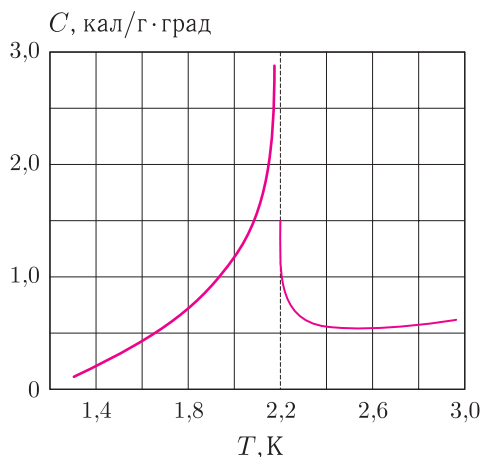


Рис. 20.2

должны обладать сверхтекучестью. Это утверждение называется *критерием Ландау*. Из дисперсионного соотношения для ротонов следует, что $v_{\text{кр}} \approx \varepsilon_0/p_0$ и при скоростях $v < v_{\text{кр}}$ вязкость отсутствует.

Не II состоит из двух компонент — нормальной и сверхтекучей. В интервале температур $0 < T < T_\lambda$ плотность жидкого гелия складывается из плотности ρ_n нормальной и плотности ρ_s сверхтекучей компонент: $\rho = \rho_n + \rho_s$. Каждая из компонент течет со своей скоростью, при этом полная плотность потока жидкого гелия $\mathbf{j} = \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s$.

Нормальная компонента как любая обычная жидкость испытывает торможение при протекании через узкие капилляры. Связанная с движением возбуждений, она переносит теплоту. Течение сверхтекучей компоненты при $v < v_{\text{кр}}$ бездиссипативно и потенциально.

При повышении температуры доля сверхтекучей компоненты падает, и при превышении температуры T_λ сверхтекучая компонента пропадает вовсе.

При абсолютном нуле температуры, как следует из квантовой механики, все частицы обладают конечной нулевой энергией, которая тем больше, чем меньше их масса. Атомы легкого гелия по этой причине обладают особенно большой нулевой энергией. А поскольку силы взаимодействия атомов гелия (как и других благородных газов) малы, то кристаллическая решетка при не очень высоких давлениях образоваться не может. Этим и объясняется отсутствие кривой возгонки на фазовой диаграмме.

Попутно отметим, что при низких температурах без сопротивления по проводнику может двигаться пара электронов (ферми-частиц) с противоположно направленными спинами. Это является причиной сверхпроводимости. Более подробно об этом идет речь в курсе «Электромагнетизм».

Впоследствии американским физиком Р. Фейнманом (Нобелевская премия по физике 1965 г.) было показано, что критерий сверхтекучести нарушается. Объяснение сверхтекучести требует привлечения квантовой статистики. К настоящему времени отсутствует полное теоретическое описание свойств квантовых бозе-жидкостей.

Фазовые переходы второго рода. Представление о фазовых переходах второго рода ввел в 1933 г. австрийский физик П. Эренфест, рассматривая переход He-I в He-II. В отличие от фазовых переходов первого рода, в случае гелия скрытая теплота отсутствует, энтропия S и объем V не изменяются, но теплоемкость C_p , температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ и коэффициент сжимаемости $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ испытывают скачки. При фазовом переходе второго рода нет границы раздела фаз: фаза занимает весь объем.

Это означает, что *при фазовом переходе второго рода непрерывен потенциал Гиббса и его первые производные. Однако вторые и смешанные производные (или некоторые из них) испытывают скачок, поскольку*

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (20.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

К фазовым переходам второго рода, помимо перехода гелия из обычного в сверхтекучее состояние, следует причислить переход диэлектрика в сегнето-электрическое состояние, переход парамагнетика в ферромагнитное состояние, переход проводника из обычного в сверхпроводящее состояние (см. далее) и др.

Замечание. Последняя фраза, выделенная курсивом, является классификацией фазовых переходов, выполненная Эренфестом. Однако она неполная, поскольку в точке перехода вторые производные могут и не существовать. Поэтому имеются и другие методики классификации фазовых переходов.

Термодинамика и статистическая физика не исключают возможности существования фазовых переходов более высокого порядка, однако такие переходы к настоящему времени не обнаружены.

Получим выражения, из которых можно рассчитать величины скачков (20.19). Связь между ними и наклоном dp/dT кривой равновесия определяется уравнениями Эренфеста, получаемыми из уравнения Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}, \quad (19.4)$$

в правой части которого стоит неопределенность вида 0/0. Для раскрытия неопределенности воспользуемся правилом Лопиталя. При дифференцировании по температуре в точке равновесия получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial(S_2 - S_1)/\partial T}{\partial(V_2 - V_1)/\partial T} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta(\partial V/\partial T)_p}, \quad (20.20)$$

а при дифференцировании по давлению

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\partial(S_2 - S_1)/\partial p}{\partial(V_2 - V_1)/\partial p} = -\frac{\Delta(\partial V/\partial T)_p}{\Delta(\partial V/\partial p)_T}, \quad (20.21)$$

поскольку $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$.

С учетом равенства $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$ и полагая $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT}$, получаем *уравнения Эренфеста*

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (20.22)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{dp}{dT}\right) \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (20.23)$$

Переход в сверхпроводящее состояние. В качестве иллюстрации рассмотрим фазовый переход из обычного в сверхпроводящее состояние. Он является фазовым переходом второго рода лишь *в отсутствие магнитного поля* и происходит при определенной критической температуре T_C . Для металлов и сплавов критическая температура не превышает 23 К, а у керамик, полученных в 80-е годы прошлого столетия, температура перехода около 100 К.

В присутствии магнитного поля переход требует скрытой теплоты, поэтому становится фазовым переходом первого рода. При напряженности магнитного поля $H \geq H_C$ сверхпроводящее состояние исчезает. Более подробно об

этом речь пойдет в курсе «Электromагнетизм». Сейчас можно ограничиться небольшим набором сведений из этого курса.

На рис. 20.3 показана зависимость критического поля H_C от температуры. Область слева от кривой соответствует сверхпроводящему состоянию «s», а справа — обычному (нормальному) состоянию «n». По смыслу зависимости $H_C(T)$ представляет собой кривую равновесия двухфазной системы «проводник–сверхпроводник» подобно зависимости $p(T)$. Она хорошо аппроксимируется параболой:

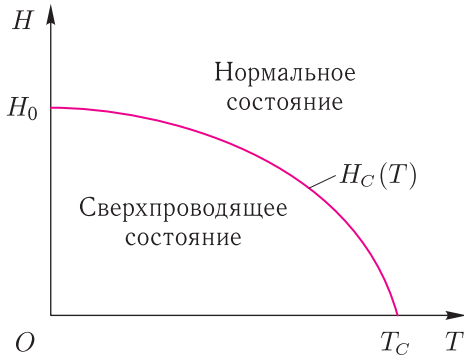


Рис. 20.3

Для намагничения единицы объема вещества, как будет показано в курсе «Электromагнетизм», необходимо совершить работу

$$H_C(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]. \quad (20.24)$$

где $J = M/V$ — магнитный момент единицы объема, или намагниченность вещества, M — магнитный момент системы (см. лекцию 5). Делая замену в уравнении Эренфеста $p \rightarrow H_C$, $V \rightarrow J$, получаем при $H_C = 0$ для фазового перехода второго рода

$$\delta A = H dJ, \quad (20.25)$$

где $J = M/V$ — магнитный момент единицы объема, или намагниченность вещества, M — магнитный момент системы (см. лекцию 5). Делая замену в уравнении Эренфеста $p \rightarrow H_C$, $V \rightarrow J$, получаем при $H_C = 0$ для фазового перехода второго рода

$$\Delta C_p = C_s - C_n = -T_C \left(\frac{dH_C}{dT} \right)_{H_C=0}^2 \Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T, \quad (20.26)$$

где C_s и C_n — теплоемкости в сверхпроводящем и нормальном состояниях.

В нормальном состоянии $J = \chi H$ (χ — магнитная восприимчивость), а в сверхпроводящем $J_s = -H$. Поэтому

$$\Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial J_s}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial J}{\partial H} \right)_T = -(1 + \chi) \approx -1, \quad (20.27)$$

поскольку магнитная восприимчивость $\chi \sim 10^{-5}$.

Окончательно скачок теплоемкостей получается равным

$$\Delta C_p = C_s - C_n = T_C \left(\frac{dH_C}{dT} \right)_{H_C=0}^2. \quad (20.28)$$

Это выражение называется *формулой Рутгерса*. Она хорошо согласуется с экспериментом, что видно из табл. 20.1.

Температурный ход теплоемкости вблизи температуры фазового перехода изображен качественно на рис. 20.4. Теплоемкость является суммой решеточной и электронной теплоемкостей. В обычном состоянии первая из них пропорциональна T^3 , а вторая пропорциональна T . При низких температурах вклад решеточной теплоемкости пренебрежимо мал. При понижении температуры вблизи критической точки происходит скачок теплоемкости, которая затем убывает с температурой по экспоненциальному закону: $C_s \propto \exp(-AT_C/T)$, где A — константа.

Таблица 20.1

Металл	T_C , К	ΔC_p , Дж/К · моль, эксп.	ΔC_p , Дж/К · моль, теор.
Олово	37,3	12,15	10,94
Индий	3,37	8,46	8,42
Таллий	2,38	6,20	6,12
Алюминий	1,20	1,93	2,97
Свинец	7,22	52,79	41,90

В присутствии магнитного поля происходит фазовый переход первого рода. Приращение термодинамического потенциала Гиббса каждой фазы определяется выражением

$$dG = -SdT - JdH. \quad (20.29)$$

Тогда для сверхпроводника $dG_s = -S_s dT - J_s dH = -S_s dT + H dH$. Интегрируя при постоянной температуре ($dT = 0$), находим:

$$G_s(H, T) - G_s(0, T) = \frac{H^2}{2}. \quad (20.30)$$

В нормальном состоянии, в силу малости магнитной восприимчивости, потенциал Гиббса от поля практически не зависит:

$$G_n(H, T) \approx G_n(0, T). \quad (20.31)$$

Равновесие обеих фаз в магнитном поле H_C достигается при равенстве их потенциалов:

$$G_n(H_C, T) \approx G_n(0, T) = G_s(H_C, T). \quad (20.32)$$

Отсюда находится зависимость $H_C(T)$. Кроме того, получается уравнение

$$G_n(H_C, T) - G_s(0, T) = \frac{H_C^2}{2}, \quad (20.33)$$

являющееся *основным уравнением термодинамики сверхпроводников*.

Поскольку $S = -(\partial G / \partial T)_H$, то, дифференцируя это уравнение по температуре, находим приращение энтропии:

$$\Delta S = S_s(0, T) - S_n(H_C, T) \approx S_s(0, T) - S_n(0, T) = H_C \frac{dH_C}{dT}. \quad (20.34)$$

Переходя от энтропии к теплоемкости $C = T(\partial S / \partial T)$, находим

$$\Delta C = C_s - C_n = T \left[H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} + \left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right]. \quad (20.35)$$

При температуре $T = T_C$ критическое поле $H_C = 0$. Энтропия не изменяется, как это имеет место при фазовых переходах второго рода, а скачок

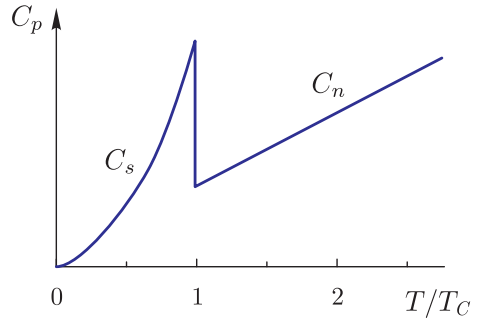


Рис. 20.4

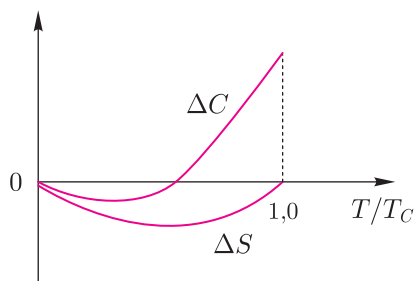


Рис. 20.5

теплоемкости находится в полном соответствии с формулой Рутгерса.

При $T < T_C$ производная $dH_C/dT < 0$, поэтому $S_s(0, T) - S_n(0, T) < 0$. Таким образом, сверхпроводящая фаза является более упорядоченной.

При $T \rightarrow 0$ по третьему началу термодинамики необходимо, чтобы $(C_s - C_n) \rightarrow 0$. А это означает, что и $dH_C/dT \rightarrow 0$.

На рис. 20.5 показан температурный ход разностей энтропий ΔS и теплоемкостей ΔC при $T < T_C$. Скрытая теплота перехода $Q = T(S_s - S_n)$ стремится к нулю вблизи абсолютного нуля температуры и отсутствует при критической температуре.

Равновесие в гомогенной системе. Гомогенная система (от греч. «*омос*» — равный, одинаковый; «*γεννω*» — рождать) — однородная система, химический состав и физические свойства которой во всех частях одинаковы или меняются непрерывно. В такой системе нет границы раздела фаз, при этом каждый компонент распределен в массе другого в виде молекул, атомов, ионов.

Классическим примером гомогенной системы является смесь газов, раствор, сплав и т.п. В гомогенной системе могут происходить химические реакции, процессы диссоциации, полимеризации, ионизации и др. Далее для краткости будем использовать один термин: химическая реакция.

В состоянии равновесия m компонент химическая реакция записывается в виде

$$\sum_{j=1}^m \gamma_j A_j = 0, \quad (20.36)$$

где A_j — химические символы компонент, γ_j — числа молекул, участвующих в реакции (стехиометрические коэффициенты).

Например, в реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ $A_1 = \text{SO}_2$, $\gamma_1 = 2$; $A_2 = \text{O}_2$, $\gamma_2 = 1$; $A_3 = \text{SO}_3$, $\gamma_3 = -2$.

Если система находится при постоянном давлении и температуре, то потенциал Гиббса $G = G(N_1 \dots N_j \dots N_m)$ минимален, а его приращение должно быть равно нулю:

$$dG = \sum_{j=1}^m \frac{\partial G}{\partial N_j} dN_j = \sum_{j=1}^m \mu_j^* dN_j = 0. \quad (20.37)$$

Переходя в (20.37) к стехиометрическим коэффициентам, получаем условие равновесия в виде

$$\sum_{j=1}^m \gamma_j \mu_j^* = 0. \quad (20.38)$$

Воспользуемся вновь выражением (20.14) для химического потенциала идеального газа в виде $\mu_j^* = \mu_{0j}^*(T) + kT \ln c_j p/p_0$. Тогда

$$\sum_{j=1}^m \gamma_j \left(\mu_{0j}^*(T) + kT \frac{\ln c_j p}{p_0} \right) = 0. \quad (20.39)$$

Отсюда получаем

$$kT \sum_{j=1}^m \gamma_j \ln c_j + kT \sum_{j=1}^m \gamma_j \frac{\ln p}{p_0} + \sum_{j=1}^m \gamma_j \mu_{0j}^*(T) = 0,$$

или

$$\sum_{j=1}^m \ln c_j^{\gamma_j} = - \sum_{j=1}^m \gamma_j \frac{\ln p}{p_0} - \frac{1}{kT} \sum_{j=1}^m \gamma_j \mu_{0j}^*(T). \quad (20.40)$$

Потенцируя это выражение, находим

$$\prod_{j=1}^m c_j^{\gamma_j} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum \gamma_j} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_{j=1}^m \gamma_j \mu_{0j}^*(T) \right] = K_C(T, p), \quad (20.41)$$

где $K_C(T, p)$ — константа химического равновесия, зависящая от давления и температуры.

Если учесть, что для l веществ, вступающих в реакцию, стехиометрические коэффициенты положительны, а для остальных $m - l$, получающихся в результате реакции, стехиометрические коэффициенты отрицательны, то

$$\prod_{j=1}^l c_j^{\gamma_j} / \prod_{j=l}^m c_j^{\gamma_j} = K_C(T, p). \quad (20.42)$$

Это уравнение выражает закон действующих масс: отношение произведения концентраций, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, для веществ, вступающих в реакцию, к подобному произведению для веществ, появляющихся в результате реакции, есть постоянная величина при неизменных температуре и давлении.

Закон действующих масс можно применять для слабых растворов, которые ведут себя подобно идеальным газам. Если в реакции $\sum_j \gamma_j = 0$, то константа

химического равновесия от давления не зависит. В ряде случаев более удобно закон представить в виде произведения не концентраций, а парциальных давлений:

$$\prod_{j=1}^m p_j^{\gamma_j} = K_p(T). \quad (20.43)$$

Здесь константа химического равновесия определяется только температурой.

ЛЕКЦИЯ 21

Принцип Ле Шателье–Брауна — общий принцип, позволяющий предсказать направление протекания процессов в термодинамической системе, выведенной внешним воздействием из состояния устойчивого термодинамического равновесия. Он был сформулирован французским ученым А. Ле Шателье в 1884 г. и позднее обобщен немецким физиком К. Брауном в 1887 г. Они использовали аналогии с правилом Ленца, определяющим направление индукционного тока, для описания поведения термодинамических систем.

Принцип утверждает: *если на систему, находящуюся в устойчивом термодинамическом равновесии, оказывается внешнее воздействие, стремящееся вывести ее из положения равновесия, то в системе возникают процессы, приводящие к компенсации внешнего воздействия*. Другими словами, система стремится перейти в такое равновесное состояние, в котором эффект от внешнего воздействия ослабевает.

Принцип определяет направление смещения химических и фазовых равновесий при изменении температуры, давления, состава системы и др. Вот несколько примеров.

Повышение температуры химической реакции благоприятствует накоплению тех веществ, которые образуются в данной реакции с поглощением тепла, а понижение температуры действует в противоположном направлении.

Увеличение давления на тело, сопровождающееся уменьшением его объема, вызовет такое изменение температуры, при котором объем увеличится. Поэтому тело будет охлаждаться при сжатии, если оно при нагревании сжимается (например, вода при температуре ниже 4 °C).

Попытка нагревания смеси «лед–вода» не приводит к росту температуры, а лишь к таянию льда.

Докажем справедливость этого принципа, воспользовавшись математическими преобразованиями для обобщенных координат и сил. Равенство $dz = Xdx + Ydy$ может быть записано в виде

$$d(z - Xx - Yy) = -x dX - y dY, \quad (21.1)$$

в котором роль обобщенных сил уже играют переменные x и y . Это позволяет в равенстве $(\partial X / \partial y)_x = (\partial Y / \partial x)_y$ поменять местами координаты и силы:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial X} \right)_Y = \left(\frac{\partial x}{\partial Y} \right)_X. \quad (21.2)$$

Пусть в результате внешнего воздействия на систему с обобщенной силой X изменилась координата x . Реакция системы на внешнее воздействие определяется производной $(\partial x / \partial X)_y$.

Для удобства вычисления этой производной воспользуемся свойством якобиана:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(X, Y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y & \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \\ \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y & \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_X \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_X - \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y = \frac{\partial(x, y)}{\partial(X, y)} = \frac{\partial(x, y)\partial(X, Y)}{\partial(X, Y)\partial(X, y)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(X, Y)} \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Принимая во внимание равенство (21.2), получаем

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_X - \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X^2 \right] \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X = \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y - \left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_X.$$

Если, например, в устойчивом положении равновесия $(\partial Y/\partial y)_X > 0$, то

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y < \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y. \quad (21.3)$$

Это неравенство и выражает сущность принципа Шателье–Брауна.

Пусть обобщенными координатами будут объем и температура ($x \rightarrow V$, $y \rightarrow T$), а сопряженными обобщенными силами давление и энтропия ($X \rightarrow p$, $Y \rightarrow S$). Выбор такой комбинации координат и сил обусловлен тем, что они определяют приращение свободной энергии $dF = -p dV - S dT$. Тогда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \quad (21.4)$$

Быстрое сжатие системы, находящейся при некоторой температуре в термостате, выводит ее на некоторое время из равновесия. Мерой воздействия является величина $(\partial V/\partial p)_S$. При таком практически адиабатическом сжатии вещество нагреется, а затем возвратится в равновесное состояние с прежней температурой, в котором величина воздействия определяется производной $(\partial V/\partial p)_T$. Как следует из (21.4), в новом равновесном состоянии результат воздействия будет ослаблен.

Жидкие растворы. Молекулярная смесь, состоящая из двух или более жидких компонент, называется жидким раствором. В растворе молекулы перемешаны, а в механических смесях перемешаны макроскопические частицы вещества. Если одно вещество присутствует в растворе в значительно большем количестве, чем остальные, то это вещество называется растворителем, а остальные вещества растворены в растворителе. Раствор количественно характеризуется концентрацией входящих в него компонент. Существует много способов выражать концентрацию, однако наиболее употребительны следующие:

- *молярная концентрация* $c_j = \nu_j / \sum_j \nu_j$, равная отношению числа молей ν_j j -й компоненты к полному числу молей в растворе;
- *весовая доля* $c_{mj} = m_j / \sum_j m_j$, равная отношению массы m_j j -й компоненты к полной массе раствора; весовая доля в процентах называется *весовой концентрацией*;

- *моляльность* — число молей растворенного вещества в 1000 граммах растворителя.

Если концентрация растворенных веществ существенно меньше концентрации растворителя, то раствор называется *слабым*. Если это не так, то раствор называется *крепким*, или *концентрированным*.

В слабых растворах взаимодействие между молекулами растворенных веществ не играет той роли, какую играет их взаимодействие с молекулами растворителя. Поэтому при теоретическом описании слабых растворов можно считать, что компоненты растворенных веществ не взаимодействуют друг с другом.

При растворении молекулы растворенных веществ и растворителя распадаются на составные части, на что затрачивается энергия. При образовании новых связей между составными частями будет выделяться энергия. Полная энергия (затраченная + выделенная) называется *теплотой растворения* $Q_{\text{раств}}$.

В реакциях с поглощением тепла (эндотермических реакциях) теплота растворения отрицательна, а в реакциях с выделением тепла (экзотермических реакциях) теплота растворения положительна. По абсолютной величине $|Q_{\text{раств}}| \sim 10\text{--}100 \text{ кДж/моль}$. Если теплота растворения равна нулю, то раствор называют *идеальным*. В таких растворах силы взаимодействия между любыми молекулами одинаковы. Наиболее близки к идеальным слабые растворы.

Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое в нем может раствориться, называется *насыщенным*. Максимальная концентрация вещества называется его *растворимостью*.

Растворимость зависит от температуры. Характер этой зависимости можно установить на основе принципа Ле Шателье–Брауна. Для этого рассмотрим равновесную двухфазную систему, состоящую из насыщенного раствора и граничащего с ним чистого растворенного вещества. Если температуру увеличить, то в системе должны начаться процессы, стремящиеся уменьшить это нагревание. Поэтому в случае $Q_{\text{раств}} > 0$ произойдет уменьшение концентрации растворенного вещества (повышение концентрации привело бы к повышению температуры).

Отсюда следует, что *при повышении температуры растворимость веществ с положительной теплотой растворения уменьшается*. Соответственно *растворимость веществ с отрицательной теплотой растворения при нагревании увеличивается*.

Последняя ситуация в большинстве случаев реализуется при растворении газов в жидкостях. Хорошо известно, что растворимость газов увеличивается с повышением температуры.

В метастабильном состоянии раствор может быть пересыщен. При попадании в него зародышей растворяемого вещества происходит выпадение осадка и раствор становится насыщенным.

Законы Рауля и Генри. Будем рассматривать бинарную смесь ($m = 2$), когда в растворителе находится одно растворенное вещество.

В состоянии равновесия над бинарным раствором находится двухкомпонентный насыщенный пар. Если давление насыщенного пара над поверхностью

одного лишь растворителя равно p_1 , а над поверхностью одного лишь растворяемого вещества (в отсутствие растворителя) равно p_2 , то над раствором парциальные давления каждой из компонент будут равны:

$$p'_1 = c_1 p = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} p; \quad p'_2 = c_2 p = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} p. \quad (21.5)$$

Здесь c_1 и c_2 — молярные концентрации. Эти формулы выражают *закон Рауля* для идеальных растворов.

Закон находит простое объяснение. В состоянии динамического равновесия для каждой компоненты среднее число молекул, перешедших из жидкости в пар, должно равняться среднему числу молекул, возвратившихся из пара в жидкость. Для слабых растворов интенсивность прямого процесса пропорциональна концентрации c_1 или c_2 молекул вещества в жидкости, а интенсивность обратного процесса пропорциональна концентрации (давлению p'_1 или p'_2) молекул пара. Поэтому для слабых растворов давление насыщенного пара пропорционально концентрации.

Если над раствором поддерживается давление p'_2 насыщенного пара растворенного вещества, то его концентрация в растворе

$$c_2 = \frac{p'_2}{p}. \quad (21.6)$$

В таком виде равенство выражает *закон Генри*. Чтобы увеличить концентрацию растворенного вещества, необходимо увеличить парциальное давление паров этого вещества. Именно по этой причине при газировании воды углекислый газ поступает под высоким давлением.

Диаграммы состояний растворов. Газы могут смешиваться между собой в любых пропорциях, а растворимость твердых и жидких тел может быть ограничена.

Например, спирт растворяется в воде (вода в спирте) в любых пропорциях. Вода и бензол практически не растворяют друг друга. Раствор эфира в воде при комнатной температуре может содержать до 6,5 % эфира (весовая концентрация), а раствор воды в эфире только 1,2 %.

Состояние раствора бинарной смеси удобно изобразить с помощью диаграммы состояний (рис. 21.1 а). По оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс — весовые концентрации компонент A_1 и A_2 . Эти концентрации связаны условием $c_{m1} + c_{m2} = 1$.

Выше критической температуры $T_{кр}$ жидкости смешиваются в любых количествах. Левая ветвь колоколообразной диаграммы соответствует насыщенному раствору первой компоненты во второй, а правая ветвь — насыщенному раствору второй компоненты в первой. Области слева и справа от «колокола» относятся к ненасыщенным растворам первой и второй компонент соответственно. Область под колоколом соответствует двум насыщенным растворам: первой жидкости во второй и второй жидкости в первой.

Массы m_1 и m_2 насыщенных растворов в состоянии, отмеченной точкой O , удовлетворяют правилу рычага: $m_1/m_2 = ON_2/ON_1$. Поскольку насыщенные растворы имеют разные плотности, то более легкий раствор

оказывается сверху. Таким образом, между насыщенными растворами есть граница раздела.

Возможна ситуация, которой соответствует фазовая диаграмма, изображенная на рис. 21.1 б. Здесь, наоборот, жидкости смешиваются в произвольной пропорции лишь при температурах ниже критической. В ряде случаев могут существовать одновременно верхняя и нижняя критические температуры, как это показано на рис. 21.1 в.

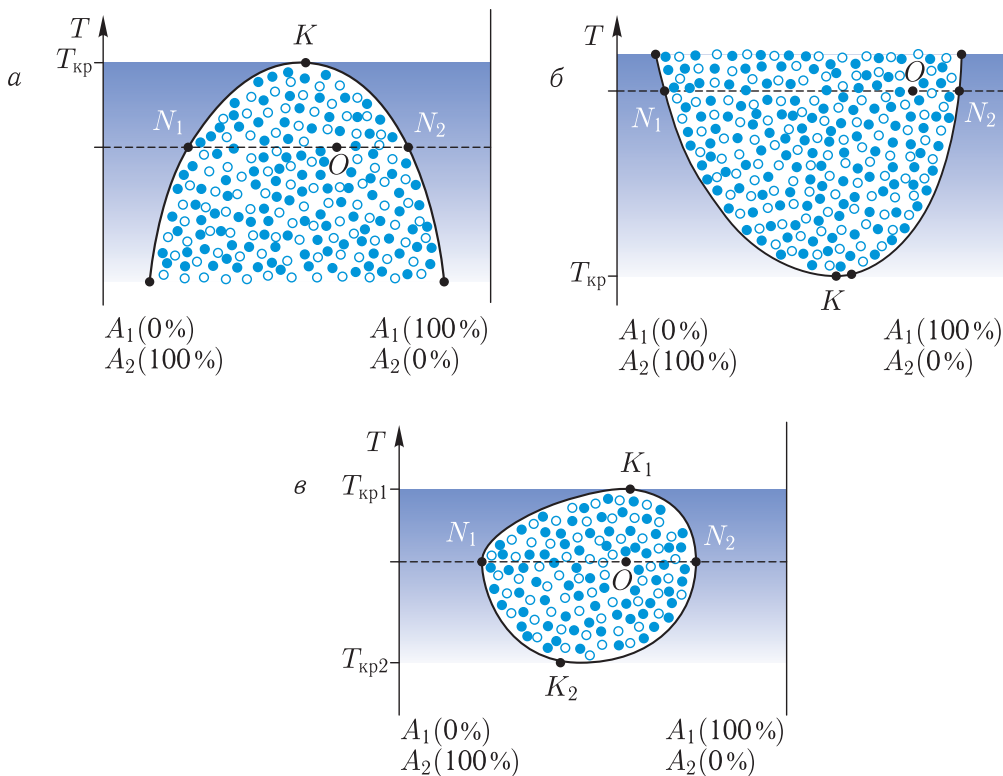


Рис. 21.1

При атмосферном давлении верхняя критическая температура превышает температуру кипения, а нижняя температура меньше температуры замерзания, поэтому на практике они не достигаются.

Кипение жидких растворов. Вначале рассмотрим случай, когда растворенное вещество с концентрацией c_1 нелетучее (плохо испаряется). Тогда пар над раствором будет состоять только из частиц растворителя. Давление насыщенного пара p'_2 по закону Рауля $p'_2 = c_2 p < p$. Это означает, что температура кипения раствора будет выше температуры кипения чистого растворителя. Из уравнения Клапейрона–Клаузиуса следует, что разность температур кипения будет равна

$$\Delta T = \Delta p \frac{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}{Q} \approx (p - p'_2) \frac{T V_{\text{п}}}{p Q} = \frac{RT^2(1 - c_2)}{Q} = \frac{RT^2 c_1}{Q}. \quad (21.7)$$

С повышением концентрации растворенного вещества эта разность температур растет. Подчеркнем, что эта формула справедлива лишь для слабых растворов ($c_1 \ll 1$).

Рассмотрим более сложную ситуацию, когда пар содержит молекулы растворенного вещества и растворителя. Поскольку давление насыщенного пара каждой из компонент при одинаковой температуре различно, то при атмосферном давлении одна компонента будет кипеть, а другая испаряться с поверхности раствора. Это приведет к уменьшению концентрации в растворе кипящей компоненты.

Осмотическое давление. Если растворитель и раствор в сосуде разделены перегородкой (мембраной), задерживающей молекулы растворенного вещества, но пропускающей молекулы растворителя, то последние начнут просачиваться через мембрану. Если все происходит в открытом сосуде, то уровень раствора начнет повышаться, а уровень растворителя — понижаться. Проникновение растворителя приводит к уменьшению разности химических потенциалов веществ по обе стороны от перегородки. Перенос растворителя прекращается, когда оба химических потенциала окажутся равными.

На рис. 21.2а показано проникновение воды в раствор через полупроницаемую мембрану. Со стороны раствора на мембрану будет действовать избыточное осмотическое давление (осмос).

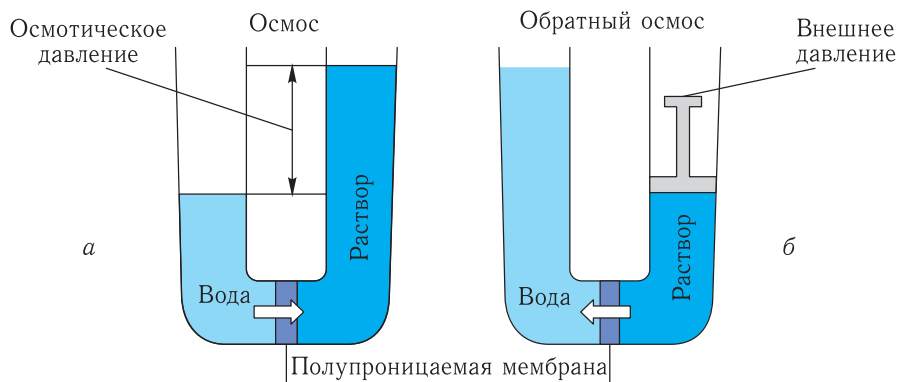


Рис. 21.2

Если к раствору приложить внешнее давление, больше осмотического, то будет протекать обратный процесс: молекулы воды будут переходить из раствора, как это показано на рис. 21.2б. Этот процесс называется обратным осмосом.

Появление осмотического давления можно наблюдать в лекционном эксперименте, если животный пузырь со спиртом опустить в воду. Стенки пузыря задерживают спирт, но пропускают воду. Спустя какое-то время пузырь раздуется и может лопнуть.

Первые измерения осмотического давления в водных растворах тростникового сахара выполнил В. Пфедер (1877 г.), используя перегородки животного происхождения. Его данные позволили Я. Вант-Гоффу установить в 1887 г. для слабых (идеальных) растворов зависимость осмотического давления

от концентрации растворенного вещества, совпадающую по форме с уравнением состояния идеального газа:

$$\pi V = \nu RT. \quad (21.8)$$

В этом уравнении, выражающем закон *Вант-Гоффа*, π — осмотическое давление, ν — количество молей растворенного вещества в объеме V при температуре T . Таким образом, *осмотическое давление численно равно давлению, которое оказало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора.*

Полное сходство этого уравнения с уравнением состояния идеального газа позволяет сделать вывод, что в слабом растворе частицы растворенного вещества ведут себя подобно молекулам идеального газа.

Осмотическое давление π' реального раствора всегда выше, чем давление π идеального раствора, причем отношение $\pi'/\pi = g$, называемое *осмотическим коэффициентом*, увеличивается с ростом концентрации.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называется *изотоническими* или *изоосмотическими*. Если один раствор в сравнении с другим имеет более высокое осмотическое давление, его называют *гипертоническим*, а имеющий более низкое осмотическое давление — *гипотоническим*.

Осмотическое давление измеряют с помощью манометра, получившего название осмометра. Как показывают измерения, оно может достигать значительных величин, поэтому играет исключительно важную роль в животном и растительном мире. Порядок осмотического давления можно оценить, если в уравнении Вант-Гоффа положить $\nu = 1$, $V = 1$ л. Тогда при комнатной температуре $\pi = 2,4$ МПа. В этом же объеме 4%-й водный раствор сахара имеет осмотическое давление 0,3 МПа, морская вода — около 0,27 МПа.

Под действием осмотического давления растительный сок (вода с растворенными в ней минеральными веществами) поднимается от корней до самой верхушки деревьев на высоту до 100 м. Поверхностное натяжение подъем на такую высоту обеспечить не может.

Клетки живых организмов окружены полупроницаемыми мембранами. Относительное постоянство осмотического давления в клетках животных, растений, микроорганизмов и в биологических жидкостях поддерживается водно-солевым обменом через мембраны.

Различные кровезаменители и физиологические растворы изотоничны относительно внутренних жидкостей организма. Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на воде или очень сильно разбавленном (*гипотоническом* по отношению к цитоплазме) растворе, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (*гипертонический* раствор), то вода из клеток будет выходить наружу и они сожмутся.

У гиперосмотических организмов (растения, пресноводные организмы, акулы, скаты и др.) внутреннее осмотическое давление больше внешнего давления; у гипоосмотических (морские пресмыкающиеся, птицы и др.) — меньше внешнего давления; у изоосмотических — равно внешнему давлению.

Диссоциация. Закон разведения Оствальда. При растворении, например, поваренной соли в воде происходит диссоциация, в результате которой соль распадается на положительные Na^+ и отрицательные Cl^- ионы. В свою очередь, ионы воссоединяются в нейтральные молекулы. В равновесном состоянии оба разнонаправленных процесса уравнивают друг друга.

Количественно диссоциация характеризуется *степенью диссоциации* $\alpha = n_D/n$, равной отношению числа n_D диссоциированных молекул в единице объема к полному числу n молекул растворенного вещества в единице объема. При этом $n = c \cdot n_0$, где n_0 — число молекул растворителя в единице объема, c — концентрация раствора.

Применим к этому равновесию закон действующих масс. Концентрация положительных ионов $c_+ = n_+/n_0$ равна концентрации отрицательных ионов $c_- = n_-/n_0$. Концентрация нераспавшихся молекул $c = (n - n_D)/n_0$. Поскольку $n_D = n_+ = n_-$, то

$$\frac{c_+ \cdot c_-}{c} = \frac{n_+ n_- n_0}{n_0^2 (n - n_D)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K_C(T, p). \quad (21.9)$$

Это уравнение, выражающее *закон разведения Оствальда*, связывает диссоциацию с концентрацией растворенного вещества. В слабых растворах ($c \rightarrow 0$) почти все молекулы диссоциированы ($\alpha \rightarrow 1$). Коэффициент диссоциации может быть определен путем измерения электропроводности раствора.

Тепловое ионизационное равновесие. Уравнение Саха. При высоких температурах газ может ионизироваться: часть атомов распадается на положительный ион и электроны. Одновременно происходит обратный процесс рекомбинации. В состоянии равновесия оба процесса уравнивают друг друга. Количественно процесс характеризуется *степенью ионизации* $\alpha = n_i/n$, равной отношению числа ионизированных атомов в единице объема к полному числу находящихся там атомов.

Такое состояние вещества называется плазмой. Если степень ионизации равна единице, то говорят о полностью ионизованной плазме. Если же одни атомы ионизованы, а другие остались нейтральными, то говорят о частично ионизованной плазме.

Степень ионизации зависит от температуры и давления плазмы. Получим эту связь в простом случае однократной ионизации. Система частиц будет состоять из нейтральных атомов, положительных ионов и в таком же количестве отрицательных электронов.

Полное число структурных элементов в единице объема равно $n + \alpha n$ (αn — число оторвавшихся электронов). Поэтому концентрации нейтральных атомов, ионов и электронов соответственно равны:

$$c = \frac{n - \alpha n}{n + \alpha n} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad c_+ = c_- = \frac{\alpha n}{n + \alpha n} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \quad (21.10)$$

Эти концентрации связаны между собой законом действующих масс (20.42)

$$\frac{c}{c_+ c_-} = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = K_C(T, p) = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum \gamma_j} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_{j=1}^3 \gamma_j \mu_{0j}^*(T) \right]. \quad (21.11)$$

Учтем, что

$$\sum_{j=1}^3 \gamma_j = \gamma + \gamma_+ + \gamma_- = 1 + (-1) + (-1) = -1. \quad (21.12)$$

Для идеального газа, как было показано в лекции 13,

$$\mu_0^*(T) = c_p \left(T - T \ln \frac{T}{T_0} \right) + u_0 - T s_0.$$

Используя при небольшой степени ионизации α это выражение для электронов ($\mu_{0-}^*(T)$), ионов ($\mu_{0+}^*(T)$) и нейтральных частиц ($\mu_0^*(T)$) и полагая, что для нейтрального и ионизированного атомов одинаковы величины c_p и константы s_0 , получаем

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^3 \gamma_j \mu_{0j}^*(T) &= 1 \cdot \mu_0^*(T) + (-1) \mu_{0+}^*(T) + (-1) \mu_{0-}^*(T) = \\ &= u_0 - u_{0+} - \mu_{0-}^*(T). \end{aligned} \quad (21.13)$$

Для электронного газа $c_p = 5k/2$, $u_{0-} = 0$ и

$$\mu_{0-}^*(T) = \frac{5}{2} kT \left(1 - \frac{\ln T}{T_0} \right) - T s_0 = kT \ln \left(\frac{eT_0}{T} \right)^{5/2} - T s_0 = kT \ln \left(\frac{b}{kT} \right)^{5/2}. \quad (21.14)$$

Здесь b — константа, определяемая выбором нормировочных параметров T_0 и s_0 .

Величина $\varepsilon_i = u_{0+} - u_0$ называется *энергией ионизации атома*. Тогда закон действующих масс в «перевернутом виде» имеет вид

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{p_0}{p} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i + \mu_{0-}^*(T)}{kT} \right) = \frac{(kT)^{5/2}}{b_0 p} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right), \quad (21.15)$$

где константа

$$b_0 = \frac{b}{p_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}$$

вычислена на основе квантово-механических представлений. Разрешая (21.15) относительно α , находим

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{b_0 p}{(kT)^{5/2}} e^{\varepsilon_i/kT}}}. \quad (21.16)$$

Отсюда видно, что степень ионизации зависит от давления и быстро растет с температурой.

Ионизационное уравнение (21.15) было получено в 1919 г. немецким физикохимиком Дж. Эггертом для описания фотосферы звезд (излучающего слоя звездной атмосферы), а затем применено индийским астрофизиком М. Саха для объяснения спектральной последовательности звезд. Оно получило название «уравнение Саха».

Уравнение нашло важное применение в физике звездной атмосферы. Различия в спектрах излучения звезд обуславливаются в основном различием температуры и давления их атмосфер и, следовательно, степени ионизации.

В фотосфере формируется непрерывный спектр излучения звезды. В частности, температура солнечной фотосферы растет с глубиной. С этим связано видимое потемнение края солнечного диска: излучение в центре диска идет от более горячих слоев фотосферы (с глубин до 300 км), чем излучение от более холодных периферийных слоев (рис. 21.3).

Фотосфера Солнца состоит из светлых зернышек (гранул) размером порядка тысячи километров. Гранулы окружены темными промежутками. Вследствие конвекции в гранулах вещество поднимается, а вокруг них — опускается. В то же время степень ионизации паров вещества на периферии больше, чем в глубине фотосферы. Это объясняется уменьшением давления при приближении к поверхности фотосферы.

Над фотосферой находится хромосфера, в которой формируются линии поглощения солнечного спектра. Ее температура при удалении от фотосферы начинает повышаться, доходя в короне до миллионов градусов.

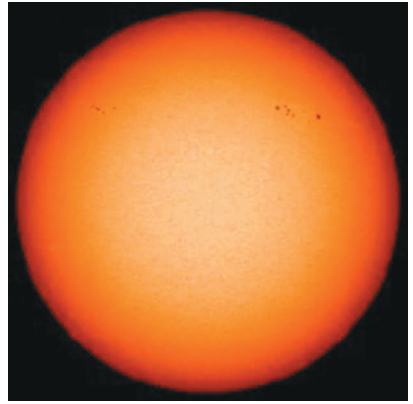


Рис. 21.3

ЛЕКЦИЯ 22

В предыдущих лекциях рассматривались термодинамические системы, находящиеся в равновесном состоянии. Если внешним воздействием систему вывести из положения равновесия, то в ней возникают необратимые процессы, стремящиеся вернуть систему в равновесное состояние. Возврат системы в равновесие осуществляется процессами переноса вещества, импульса, энергии, электрического заряда и т. д. Феноменологическая теория этих процессов развита в термодинамике неравновесных процессов, являющейся обобщением классической термодинамики.

В основе феноменологической теории лежит представление о макроскопических малых частях системы, внутри которых быстро устанавливается локальное равновесие. Это позволяет для малого объема использовать равновесные макропараметры: температуру, давление, скорость, плотность, электрический заряд и т. д. В то же время между малыми объемами этого равновесия нет, поэтому эти макропараметры являются функциями координат и времени. Из сказанного ясно, что такой подход оправдан, если отклонения от равновесного состояния малы.

Критерий малости этих отклонений может быть сформулирован при статистическом подходе. Например, в случае газа отклонения можно считать малыми, если на длине свободного пробега изменение макропараметра мало по сравнению с его величиной. Известно большое число процессов переноса, общая закономерность протекания которых характеризуется линейной связью между причиной и следствием.

Диффузия (от лат. «*diffusio*» — распространение, растекание) — процесс взаимного проникновения молекул или атомов одного вещества между молекулами или атомами другого, приводящее к выравниванию их концентраций по всему занимаемому объему. При этом перенос вещества происходит из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией.

Проникновение молекул каждого из веществ называется *взаимной*, или *концентрационной диффузией*. Если речь идет о выравнивании концентрации одного вещества, то имеет место *самодиффузия*.

Первое количественное описание процессов диффузии было дано немецким физиологом А. Фиком в 1855 г. Диффузия характеризуется вектором $\mathbf{I}$ плотности потока диффузии, равным числу частиц, пересекающих единичную площадку, перпендикулярную потоку, за единицу времени. Экспериментально установлено, что

$$\mathbf{I} = -D \operatorname{grad} n = -D \nabla n, \quad (22.1)$$

где D — коэффициент диффузии, имеющий размерность $[D] = \text{м}^2/\text{с}$, n — число частиц в единице объема. Это уравнение называется *уравнением Фика*.

Из него следует, что перенос вещества происходит в направлении наиболее быстрого убывания концентрации.

Типичный пример диффузии — распространение запахов. В результате диффузии вода в стакане после попадания в нее капли чернил через некоторое время станет равномерно окрашенной. Золото, покрывающее медь тонким слоем, по истечении громадного времени в несколько тысяч лет проникнет в медь на глубину в несколько микрон. Эти примеры показывают, что наиболее интенсивно диффузия происходит в газах и наименее интенсивно — в твердых телах.

Оценим характерное время выравнивания концентрации вещества, воспользовавшись уравнением Фика. Пусть в объеме $L \times L \times L$ создана избыточная концентрация δn . Тогда избыточное число частиц в этом объеме, равное $\delta N = \delta n \cdot L^3$, начнет убывать. Для оценки примем, что $|\text{grad } n| = \delta n / L$. За время dt ограничивающую объем боковую поверхность площадью L^2 пересечет $-d(\delta N) > 0$ частиц, при этом

$$d(\delta N) = L^3 d(\delta n) = -D \frac{\delta n}{L} L^2 dt, \quad (22.2)$$

или

$$\frac{d(\delta n)}{\delta n} = -\frac{dt}{\tau}, \quad (22.3)$$

где

$$\tau = \frac{L^2}{D}. \quad (22.4)$$

Интегрируя, получаем

$$\delta n(t) = \delta n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (22.5)$$

Время τ , за которое избыточная концентрация уменьшается в e раз, является искомым характерным временем (временем релаксации).

Таким образом, *время релаксации концентрации в объеме прямо пропорционально квадрату его линейного размера и обратно пропорционально коэффициенту диффузии.*

При взаимной диффузии в двухкомпонентной смеси существуют два потока

$$\mathbf{I}'_1 = -D_1 \nabla n_1 \quad \mathbf{I}'_2 = -D_2 \nabla n_2, \quad (22.6)$$

при этом коэффициенты диффузии компонент различны. При постоянном давлении и температуре концентрация смеси $n = n_1 + n_2 = \text{const}$, поэтому $\nabla n_1 = -\nabla n_2$. Различие встречных потоков вещества неизбежно стимулирует возникновение разности давлений, которая создает гидродинамический поток со скоростью $\mathbf{v}$, уравнивающий разность диффузионных потоков: $-D_1 \nabla n_1 - D_2 \nabla n_2 + (n_1 + n_2) \mathbf{v} = 0$. Отсюда

$$\mathbf{v} = \frac{1}{n_1 + n_2} (-D_1 \nabla n_1 - D_2 \nabla n_2) = \frac{1}{n_1 + n_2} (D_1 - D_2) \nabla n_1. \quad (22.7)$$

Поэтому полный поток первой компоненты

$$\mathbf{I}_1 = \mathbf{I}'_1 + n_1 \mathbf{v} = -D_1 \nabla n_1 + n_1 \mathbf{v} = -\frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \nabla n_1 = -D_{12} \nabla n_1. \quad (22.8)$$

Здесь

$$D_{12} = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2} \quad (22.9)$$

— коэффициент взаимной диффузии.

Аналогично для второй компоненты

$$\mathbf{I}_2 = \mathbf{I}'_2 + n_2 \mathbf{v} = -D_2 \nabla n_2 + n_2 \mathbf{v} = -\frac{D_2 n_1 + D_1 n_2}{n_2 + n_1} \nabla n_2 = -D_{21} \nabla n_2, \quad (22.10)$$

где $D_{21} = \frac{D_2 n_1 + D_1 n_2}{n_2 + n_1}$ — коэффициент взаимной диффузии, равный D_{12} .

Отметим, что коэффициент взаимной диффузии зависит от концентрации компонент в смеси.

Теплопроводность — это процесс переноса энергии от более нагретых частей тела к менее нагретым, осуществляемый хаотически движущимися частицами тела. Молекулы в более нагретых частях тела движутся быстрее и передают энергию посредством столкновений медленным частицам в более холодных частях тела.

Теплопроводность характеризуется вектором $\mathbf{I}$ плотности потока энергии через площадь единичной площади, перпендикулярную потоку, за единицу времени. Экспериментально установлено, что

$$\mathbf{I} = -\kappa \cdot \text{grad } T = -\kappa \nabla T, \quad (22.11)$$

где κ — коэффициент теплопроводности, имеющий размерность $[\kappa] = \text{Вт/м} \cdot \text{К}$, T — температура.

Это уравнение называется *уравнением Фурье* (в честь одного из основоположников учения о теплопроводности французского ученого Ж. Фурье). Из него следует, что перенос энергии (теплоты) происходит в направлении наиболее быстрого убывания температуры.

По аналогии с диффузией оценим время выравнивания температуры, воспользовавшись уравнением Фурье. Пусть в объеме $L \times L \times L$ создана избыточная температура δT . Тогда избыточная энергия $\delta \varepsilon = \rho c_p \delta T \cdot L^3$ начнет убывать (здесь ρ и c_p — плотность и удельная теплоемкость вещества). Для оценки примем, что $|\text{grad } T| = \delta T / L$. За время dt через ограничивающую объем боковую поверхность площадью L^2 перетечет энергия $-d(\delta \varepsilon) > 0$, при этом

$$d(\delta \varepsilon) = L^3 \rho c_p d(\delta T) = -\kappa \frac{\delta T}{L} L^2 dt, \quad (22.12)$$

или

$$\frac{d(\delta T)}{\delta T} = -\frac{dt}{\tau}, \quad (22.13)$$

где

$$\tau = \frac{\rho c_p L^2}{\kappa} = \frac{L^2}{\chi}, \quad (22.14)$$

$\chi = \kappa / \rho c_p$ — коэффициент температуропроводности, имеющий размерность $[\chi] = \text{м}^2/\text{с}$.

Интегрируя, получаем

$$\delta T(t) = \delta T(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (22.15)$$

Таким образом, *время релаксации τ температуры в объеме прямо пропорционально квадрату его линейного размера и обратно пропорционально коэффициенту температуропроводности.*

Вязкость. В курсе Механика было показано, что при относительном движении слоев жидкости или газа между слоями возникают силы вязкого трения. Происхождение этих сил обусловлено переносом импульса, которым обладают хаотически движущиеся частицы, переходя из одного слоя в другой.

Полезна следующая аналогия. Если, например, две лодки движутся с разными скоростями параллельными курсами и находящиеся в них люди начинают перебрасывать какие-либо одинаковые грузы, то быстрая лодка станет замедляться, а медленная — ускоряться. В результате произошла передача импульса от быстрой к медленной лодке.

Сила $\mathbf{f}$ вязкого трения между слоями, приходящаяся на единицу площади (касательное напряжение), подчиняется закону Ньютона (см. курс «Механика»)

$$f_{x,y,z} = -\eta \left(\frac{\partial u_{x,y,z}}{\partial x} + \frac{\partial u_{x,y,z}}{\partial y} + \frac{\partial u_{x,y,z}}{\partial z} \right),$$

или

$$\mathbf{I} = \mathbf{f} = -\eta \nabla \mathbf{u}, \quad (22.16)$$

в котором $\mathbf{I}$ — плотность потока импульса, η — динамическая вязкость, имеющая размерность $[\eta] = \text{Па} \cdot \text{с}$. Характерное время выравнивая скоростей потоков (время релаксации)

$$\tau = \frac{\rho L^2}{\eta} = \frac{L^2}{\nu}, \quad (22.17)$$

где $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость, имеющая размерность $[\nu] = \text{м}^2/\text{с}$.

Электропроводность — это процесс переноса электрического заряда под действием приложенного электрического поля. Количественно процесс описывается законом Ома

$$\mathbf{I} = -\frac{\sigma}{q} \text{grad } \varphi = -\frac{\sigma}{q} \nabla \varphi, \quad (22.18)$$

где плотность $\mathbf{I}$ потока заряженных частиц с зарядом q определяется коэффициентом электропроводности σ и градиентом электрического потенциала φ . Подробно это явление описано в курсе «Электромагнетизм».

Термодиффузия — перенос компонент газовой смеси или раствора при наличии в них градиента температуры. Если разность температур поддерживается постоянной, то в более теплых областях, как правило, увеличивается концентрация легкой компоненты, а в более холодных областях — тяжелой компоненты. Это явление называется термодиффузией. Термодиффузия в растворах называется эффектом Соре по имени швейцарского химика Ш. Соре, впервые в 1879–1881 гг. исследовавшего это явление.

Но возникновение градиента концентрации компонент вызывает их обычную диффузию. Поток вещества компоненты при наличии термодиффузии и обычной диффузии может быть представлен в виде

$$\mathbf{I}_1 = -D_{12} n \nabla c_1 + \frac{D_T}{T} n \nabla T, \quad (22.19)$$

$$\mathbf{I}_2 = -D_{12} n \nabla c_2 - \frac{D_T}{T} n \nabla T. \quad (22.20)$$

Здесь $c_j = n_j/n$ — концентрация компоненты, D_T — коэффициент термодиффузии.

В стационарных условиях при отсутствии потока вещества термодиффузия уравнивается обычной диффузией. Полагая $\mathbf{I}_j = 0$, находим

$$\nabla c_1 = -\nabla c_2 = \frac{k_T}{T} \nabla T, \quad (22.21)$$

где $k_T = D_T/D_{12} = \alpha_T c_1 c_2$ — термодиффузионное отношение, пропорциональное произведению концентраций компонент, α_T — постоянная термодиффузии, $c_1 + c_2 = 1$.

Уравнение (22.21) в случае зависимости концентрации и температуры от одной координаты x можно записать в виде

$$\frac{dc_1}{dx} = -\frac{dc_2}{dx} = \alpha_T c_1 c_2 \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}. \quad (22.22)$$

Пусть на одной границе ($x = 0$) температура равна T_1 , а на другой границе ($x = L$) температура равна T_2 . Для каждой из компонент можно записать

$$\int_0^L \frac{dc_1}{c_1(1-c_1)} = \alpha_T \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}, \quad -\int_0^L \frac{dc_2}{c_2(1-c_2)} = \alpha_T \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}. \quad (22.23)$$

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{c_1}{1-c_1} \Big|_0^L = -\ln \frac{c_2}{1-c_2} \Big|_0^L = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\alpha_T}.$$

После подстановки пределов интегрирования находим

$$\frac{c_1(L)}{1-c_1(L)} : \frac{c_1(0)}{1-c_1(0)} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\alpha_T}, \quad \frac{c_2(0)}{1-c_2(0)} : \frac{c_2(L)}{1-c_2(L)} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\alpha_T}. \quad (22.24)$$

Теоретический расчет показывает, что постоянная термодиффузии зависит от показателя степени n в выражении $F \propto 1/r^n$ для межмолекулярной силы отталкивания, а также от масс m_1 и m_2 молекул компонент:

$$\alpha_T \approx \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \cdot \frac{n-5}{n-1}. \quad (22.25)$$

Предположим, что $m_2 > m_1$ и $T_2 > T_1$. При $n > 5$ коэффициент $\alpha_T > 0$, поэтому в теплой области накапливается более легкая компонента, а при $n < 5$, когда $\alpha_T < 0$, — более тяжелая. Если $n = 5$, то термодиффузия отсутствует.

Явление термодиффузии позволяет анализировать силы межмолекулярного взаимодействия. Оно также используется для разделения изотопов. Количественными характеристиками этого процесса являются *степень разделения*

$$\gamma_T = \frac{c_1(L)}{1-c_1(L)} : \frac{c_1(0)}{1-c_1(0)} = \frac{c_2(0)}{1-c_2(0)} : \frac{c_2(L)}{1-c_2(L)} \quad (22.26)$$

и *степень обогащения*

$$\beta_T = 1 - \gamma_T. \quad (22.27)$$

Из-за близости масс изотопов (кроме водорода и гелия), как это следует из (22.25), коэффициент $\alpha_T \ll 1$. Поэтому

$$\gamma_T = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\alpha_T} = \exp\left(\alpha_T \ln \frac{T_2}{T_1}\right) \approx 1 + \alpha_T \ln \frac{T_2}{T_1},$$

а степень обогащения

$$\beta_T \approx \alpha_T \ln \frac{T_2}{T_1} \ll 1. \quad (22.28)$$

Например, при температурах $T_1 = 300^\circ\text{C}$ и $T_2 = 900^\circ\text{C}$ степень обогащения изотопов неона $\beta_T \approx 0,03$. Поэтому вместе с термодиффузией используют конвективное движение компонент, повышающее эффективность процесса обогащения (см. далее).

Термоэлектричество. При термодиффузии в проводниках будет происходить перемещение свободных зарядов (электронов). Возникшая разность потенциалов вызовет появление встречного электрического тока. Тогда поток заряженных частиц будет равен

$$\mathbf{I} = \frac{D_T}{T} n \nabla T - \frac{\sigma}{q} \nabla \varphi. \quad (22.29)$$

В стационарном случае $\mathbf{I} = 0$, поэтому разность потенциалов

$$\nabla \varphi = \frac{q D_T}{\sigma T} n \nabla T. \quad (22.30)$$

В замкнутой электрической цепи из двух разных проводников (с различными коэффициентами термодиффузии) со спаянными концами в стационарном случае будет протекать постоянный электрический ток, величина которого будет зависеть от разности температур спаев.

Это явление было открыто в 1922 г. немецким ученым Т. Зеебеком и получило название термоэлектричество. Оно широко используется для измерения температуры с помощью термопар. Термопара представляет собой два спаянных проводника. Один из спаев термопары поддерживается при постоянной температуре, а другой помещается в среду, температуру которой следует измерить. Проградуированная термопара служит простым, дешевым и надежным термометром для измерения температур в диапазоне от -200°C до 2500°C . Более подробно это явление описано в курсе «Электromagnetизм».

Нестационарная диффузия. Если не поддерживать градиент концентрации путем внешнего воздействия, то с течением времени поток вещества будет ослабевать, и система придет в равновесное состояние. В этом случае будет происходить нестационарная (зависящая от времени) диффузия.

Получим уравнение нестационарной самодиффузии, воспользовавшись законом Фика. Для простоты предположим, что диффузия происходит вдоль оси Ox . Тогда концентрация будет являться функцией этой координаты и времени: $n = n(x, t)$.

В небольшом объеме величиной $dV = S dx$ количество частиц $n(x, t) S dx$ за время δt изменится в результате разных потоков вещества в сечениях x

и $x + dx$. Уравнение баланса числа частиц можно записать в виде

$$\delta n(x, t) S dx = -D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_x S \delta t - \left(-D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x+dx} \right) S \delta t. \quad (22.31)$$

Разделив обе части уравнения на dx и δt и переходя к пределу, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (22.32)$$

Это уравнение называется *уравнением нестационарной диффузии*. Не решая это уравнение, ограничимся качественным рассмотрением процесса нестационарной диффузии. Пусть в момент времени $t = 0$ в горизонтальной трубке длины L создана неравновесная плотность, как показано на рис. 22.1. В средней части трубки $\partial^2 n / \partial x^2 < 0$, поэтому плотность с течением времени начнет уменьшаться ($\partial n / \partial t < 0$). Вблизи краев трубки $\partial^2 n / \partial x^2 > 0$, поэтому плотность начнет увеличиваться. Газ в трубке будет стремиться к равновесному состоянию с одинаковой плотностью по всей длине трубки.

Время релаксации τ можно оценить из уравнения нестационарной диффузии, записав

$$\frac{\delta n}{\tau} \sim D \frac{\delta n}{L^2}. \quad (22.33)$$

Отсюда получаем $\tau \sim L^2 / D$.

В трехмерном случае уравнение примет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) = D \Delta n. \quad (22.34)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа. Уравнение такого типа, как и волновое уравнение, является одним из важнейших уравнений в физике. Если заданы начальные и граничные условия, то это уравнение имеет единственное решение, которое представлено в соответствующем разделе курса математической физики.

В случае взаимной диффузии это уравнение несправедливо. В одномерном случае коэффициент взаимной диффузии зависит от координаты: $D_{12} = D_{12}(x)$. Тогда с учетом этого обстоятельства для каждой компоненты необходимо записать уравнение для баланса числа частиц:

$$\begin{aligned} \delta n_i(x, t) S dx &= -D_{12}(x) \left. \frac{\partial n_i}{\partial x} \right|_x S \delta t - \left(-D_{12}(x) \left. \frac{\partial n_i}{\partial x} \right|_{x+dx} \right) S \delta t = \\ &= \frac{\partial (D_{12}(x) \partial n_i / \partial x)}{\partial x} dx S \delta t, \end{aligned}$$

или

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial (D_{12}(x) \partial n_i / \partial x)}{\partial x}, \quad i = 1, 2. \quad (22.35)$$

Поэтому необходимо решать систему двух нелинейных уравнений.

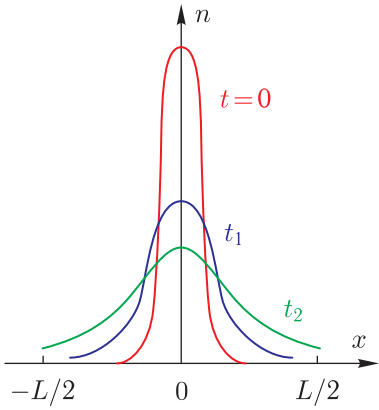


Рис. 22.1

Измерение коэффициента взаимной диффузии. Коэффициент взаимной диффузии измеряется в эксперименте, в котором две компоненты вначале запускаются с разных концов в цилиндр, разделенный на две равные части перегородкой. Затем перегородка убирается и газы диффундируют в течение некоторого промежутка времени. Потом перегородка возвращается в прежнее положение. Газы в каждой из частей цилиндра перемешиваются, и затем анализируется их парциальный состав. Результаты анализа сравниваются с теоретическими расчетами на основе решения системы нелинейных уравнений диффузии для каждой из компонент.

В табл. 22.1 приведены значения некоторых коэффициентов взаимной диффузии.

Таблица 22.1

Газы	$D_{12}, 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$	Газы	$D_{12}, 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$
$\text{H}_2\text{--O}_2$	6,8	$\text{H}_2\text{O--CO}_2$	1,0
$\text{N}_2\text{--O}_2$	1,7	$\text{H}_2\text{--CO}$	6,4
$\text{H}_2\text{--CO}_2$	5,4	$\text{O}_2\text{--CO}$	1,8

Таким образом коэффициенты взаимной диффузии газов $D_{12} \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Коэффициенты взаимной диффузии жидкостей много меньше, чем у газов ($D_{12} \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$). Такое существенное различие находит свое объяснение при изучении характера движения молекул жидкости (см. далее).

Нестационарная теплопроводность. Если не поддерживать градиент температуры путем внешнего воздействия, то с течением времени поток теплоты будет ослабевать, и система придет в равновесное состояние. В этом случае будет происходить нестационарная (зависящая от времени) теплопроводность.

Получим уравнение нестационарной теплопроводности, воспользовавшись законом Фурье. Для простоты предположим, что теплота распространяется вдоль оси Ox . Тогда температура будет являться функцией этой координаты и времени: $T = T(x, t)$.

В небольшом объеме величиной $dV = S dx$ за время δt энергия изменится на величину $\rho c_p \delta T(x, t) S dx$ в результате разных потоков тепла в сечениях x и $x + dx$. Уравнение баланса энергии можно записать в виде

$$\rho c_p \delta T(x, t) S dx = -\kappa \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_x S \delta t - \left(-\kappa \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x+dx} \right) S \delta t. \quad (22.36)$$

Разделив обе части уравнения на dx и δt и переходя к пределу, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (22.37)$$

где $\chi = \kappa / (\rho c_p)$ — коэффициент температуропроводности.

Это уравнение называется *нестационарным уравнением теплопроводности*. По аналогии с нестационарной диффузией рассмотрим распространение тепла в стержне длиной L после того, как он нагрет в середине.

В момент времени $t = 0$ в средней части стержня $\partial^2 T / \partial x^2 < 0$, поэтому эта часть начнет остывать ($\partial T / \partial t < 0$). Вблизи краев стержня $\partial^2 T / \partial x^2 > 0$, поэтому там температура начнет увеличиваться. Распределение температуры будет стремиться к равновесному состоянию с одинаковой температурой по всей длине стержня.

В демонстрационном эксперименте выравнивание температуры в стержне наблюдают с помощью установки, в которой к горизонтальному стержню равномерно по всей длине прикреплены одним концом биметаллические пластинки, изгибающиеся при повышении их температуры. На другом конце каждой из пластинок закреплено небольшое зеркальце. Сканирующий по зеркалам с частотой 50 Гц луч лазера, отражаясь от зеркал, формирует на экране дискретную последовательность зайчиков.

При кратковременном нагревании горелкой середины стержня последовательность зайчиков принимает колоколообразную форму, соответствующую распределению температуры (рис. 22.2 *а, б, в*). С течением времени по мере выравнивая температуры последовательность зайчиков выстраивается в горизонтальную линию.

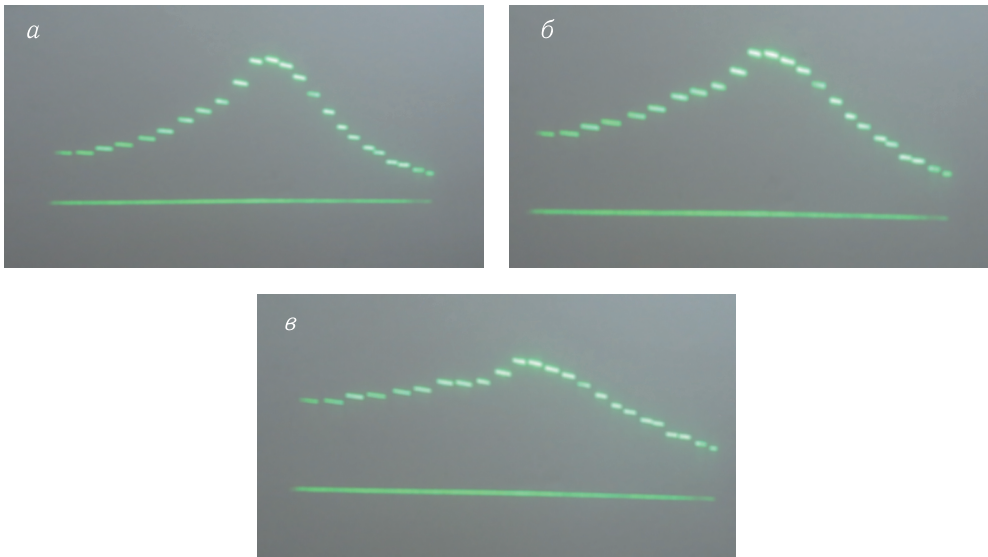


Рис. 22.2

Время релаксации τ можно оценить из уравнения нестационарной теплопроводности, записав

$$\frac{\delta T}{\tau} \sim \chi \frac{\delta T}{L^2}. \quad (22.38)$$

Отсюда получаем $\tau \sim L^2 / \chi$.

В трехмерном случае уравнение примет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \chi \Delta T. \quad (22.39)$$

По виду оно неотличимо от (22.34), поэтому к нему применимы те же рассуждения, что и в случае нестационарной диффузии.

Измерение теплопроводности является старейшим физическим методом газового анализа. Он был описан в 1840 г., в частности в работах А. Шлейермахера, выполненных в 1888–1889 гг., и с 1928 г. применяется в промышленности. В газовом анализе можно считать, что теплопроводность является аддитивным свойством. Измеряя теплопроводность смеси и зная теплопроводности чистых компонент бинарной смеси, можно вычислить их концентрации.

Однако аддитивность нельзя применять к любой бинарной смеси. Для многих смесей существует нелинейная зависимость теплопроводности от состава. Так, например, смеси воздух–водяной пар, воздух–аммиак, оксид углерода–аммиак и воздух–ацетилен при определенном соотношении концентраций имеют максимальную теплопроводность.

В методе Шлейермахера (методе нагретой нити) газ заполняет тонкую цилиндрическую трубку радиусом R_2 , вдоль оси которой проходит металлическая нить радиусом R_1 (рис. 22.3). Длина трубки L больше ее радиуса R_2 . Нить нагревается протекающим по ней от источника питания постоянным электрическим током, мощность W которого может быть измерена. Стенки трубки находятся при постоянной температуре окружающей ее среды. В качестве такой среды может использоваться термостатированная вода.

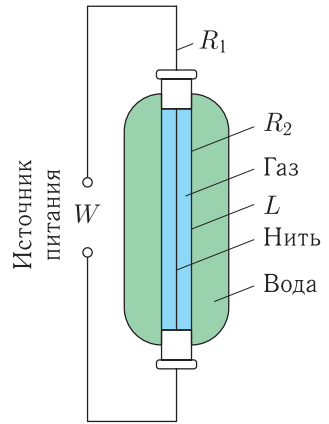


Рис. 22.3

При такой геометрии эксперимента потоком тепла через основания трубки можно пренебречь по сравнению с потоком тепла через боковую поверхность. Кроме того, при вертикальном расположении трубки и $\Delta R = R_2 - R_1 \ll L$ можно пренебречь и конвекцией.

В стационарном режиме количество теплоты Q , протекающей в единицу времени через цилиндрическую поверхность радиусом r ($R_1 < r < R_2$), не зависит от радиуса этой поверхности и равно электрической мощности:

$$W = Q = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r L. \quad (22.40)$$

Разделяя переменные, запишем

$$dT = -\frac{W}{2\pi L \kappa} \frac{dr}{r}. \quad (22.41)$$

Если температура T_2 трубки поддерживается постоянной, то интегрирование этого уравнения позволит найти температуру T_1 нити:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{W}{2\pi L \kappa} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r}. \quad (22.42)$$

После интегрирования находим

$$T_1 = T_2 + \frac{W}{2\pi L\kappa} \ln \frac{R_2}{R_1}. \quad (22.43)$$

Если теперь измерить температуры нити и трубки и электрическую мощность, потребляемую нагревателем, то можно вычислить коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{W}{2\pi L(T_2 - T_1)} \ln \frac{R_2}{R_1}. \quad (22.44)$$

В табл. 22.2 представлены значения коэффициентов теплопроводности некоторых материалов.

Таблица 22.2

Материал	κ , Вт/(м · К)	Материал	κ , Вт/(м · К)
Алмаз	1000–2300	Кремний	150
Серебро	430	Латунь	85
Медь	400	Сталь	45
Алюминий	210	Кварц	8

Различие в коэффициентах теплопроводности металлов демонстрируется на лекции в эксперименте с одинаковыми по размеру стержнями из различных металлов (меди, алюминия, латуни, бронзы и стали). Эти стержни (подобно спицам велосипедного колеса) одним концом вставлены в металлическую обойму. Вся конструкция располагается в горизонтальной плоскости. К наружным их концам с помощью пластилина прилепляют небольшие металлические шарики.

При нагревании обоймы газовой горелкой через некоторое время шарики друг за другом начнут отваливаться от стержней: чем больше коэффициент теплопроводности стержня, тем раньше отваливается шарик.

Теплопроводность жидкостей значительно меньше. Так, например, у воды $\kappa = 0,6$ Вт/(м · К). Еще меньше теплопроводность газов. При нормальных условиях теплопроводность водорода $\kappa = 0,176$ Вт/(м · К), а теплопроводность более тяжелого кислорода $\kappa = 0,024$ Вт/(м · К).

Поскольку теплопроводность воды почти в 25 раз превышает теплопроводность воздуха, то теплоощущения человека на открытом воздухе и при погружении в воду при той же температуре сильно различаются: вода кажется холоднее.

Замечание. Поток теплоты от внутренней к наружной цилиндрической поверхности, как следует из (22.24),

$$Q = W = \frac{2\pi L\kappa}{\ln R_2/R_1} (T_2 - T_1) = \alpha (T_2 - T_1) \quad (22.45)$$

пропорционален разности температур и коэффициенту теплопередачи

$$\alpha = \frac{2\pi L\kappa}{\ln R_2/R_1}, \quad (22.46)$$

зависящему не только от теплопроводности среды между цилиндрами, но и от их геометрических размеров. В тех случаях, когда надо предотвратить потери тепла, уменьшают коэффициент теплопередачи. Например, толстые стены помещений покрывают материалами с низким коэффициентом теплопроводности (теплоизоляторами).

Коэффициент теплопроводности кирпича находится в пределах 0,2–0,7 Вт/(м · К), стекла — в пределах 1,0–1,15 Вт/(м · К), у древесины он приблизительно равен 0,15 Вт/(м · К). У теплоизоляторов (минеральная вата, пенопласт и пр.) коэффициент теплопроводности $\kappa \sim (0,3\text{--}0,5)$ Вт/(м · К) и сравним с теплопроводностью воздуха.

Метод лазерной вспышки, применяемый для измерения теплопроводности, не требует длительного времени для установления теплового равновесия. Его схема изображена на рис. 22.4. Световой пучок инфракрасного излучения импульсного лазера быстро поглощается одной поверхностью образца, имеющего начальную температуру T_0 . Характерное значение энергии импульса составляет величину порядка 10 мДж, а длительность импульса не превышает 10 нс.

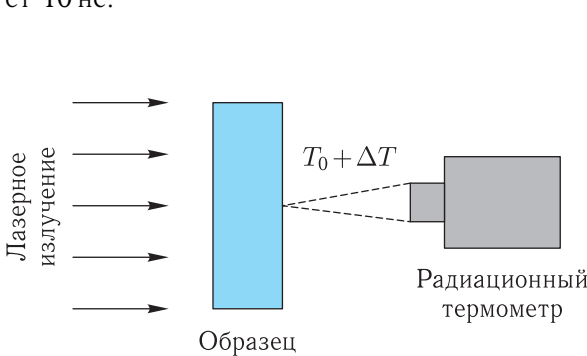


Рис. 22.4

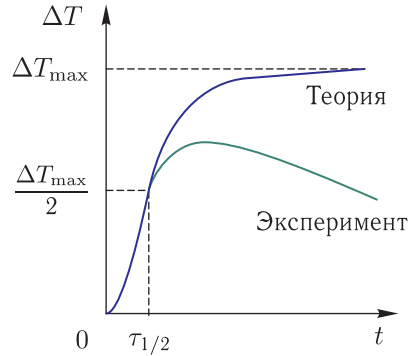


Рис. 22.5

Вследствие теплопроводности температура второй поверхности образца будет увеличиваться во времени: $T(t) = T_0 + \Delta T(t)$. Температура этой поверхности измеряется приемником инфракрасного излучения (радиационным термометром). Увеличение температуры поверхности можно рассчитать также с помощью решения нестационарного уравнения теплопроводности и затем сравнить теоретический расчет с результатами эксперимента.

На рис. 22.5 представлены теоретическая и экспериментальная зависимости $\Delta T(t)$. Последняя вследствие потерь теплоты оказывается ниже теоретической кривой.

Теоретическая зависимость описывается выражением

$$\Delta T = \Delta T_{\max} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 t}{\tau} \right) \right], \quad (22.47)$$

в котором $\Delta T_{\max} = Q/(mc_p)$ — максимальное приращение температуры, равное отношению количества поглощенной теплоты Q (поглощенной энергии лазерного импульса), к величине произведения массы m образца и его удельной

теплоемкости c_p , $\tau = L^2/(\pi^2\chi)$ — время релаксации, зависящее от толщины образца L и коэффициента температуропроводности χ .

За время $\tau_{1/2} = 1,38\tau$ приращение температуры достигает половины своего максимального значения. Измеряя это время, составляющее несколько секунд, можно рассчитать χ , а затем и коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \chi \rho c_p.$$

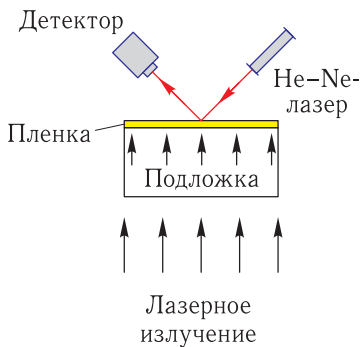


Рис. 22.6

В случае тонких пленок время релаксации очень мало и вместо медленных инфракрасных датчиков для измерения температуры применяется термоотражательный метод. Он основан на изменении коэффициента отражения при нагреве поверхности пленки. Поэтому пленка, находящаяся на прозрачной подложке, освещается с обратной стороны пробным лучом непрерывного гелий-неонового лазера, мощность которого порядка нескольких милливатт (рис. 22.6). Измеряя зависимость коэффициента отражения от времени, можно затем вычислить коэффициент теплопроводности.

Таким методом удастся измерять теплопроводность в диапазоне $(0,001 < \kappa < 0,1) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ пленок толщиной от десятков нанометров до десятков микрометров.

Измерение коэффициента вязкости. Вязкость измеряют с помощью вискозиметров, которые бывают капиллярными, ротационными, с падающим шариком и др. В справочной литературе используется единица вязкости $1 \text{ Пуаз} = 1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

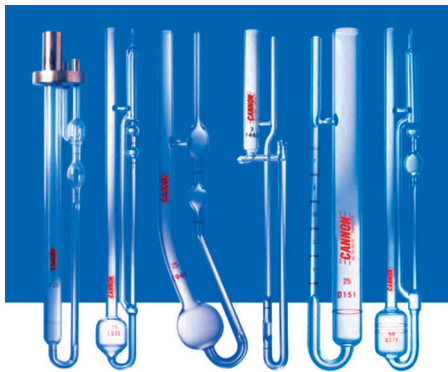


Рис. 22.7

В *капиллярном вискозиметре* жидкость или газ вытекает из сосуда через тонкую трубочку (капилляр) под действием разности давлений. Различные капиллярные вискозиметры представлены на рис. 22.7.

Ламинарное течение жидкости, для которого число Рейнольдса $Re < 1$ (см. курс «Механика»), подчиняется закону Пуазейля:

$$Q_V = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{p_1 - p_2}{l}. \quad (22.48)$$

Измеряя расход Q_V , определяют динамическую вязкость η . Таким методом измеряют вязкость от $10 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$ (газы) до $10 \text{ кПа} \cdot \text{с}$ (жидкости). В тех случаях, когда жидкость вытекает под действием силы тяжести, разность давлений $p_1 - p_2$ пропорциональна плотности ρ , поэтому определяется отношение η/ρ (кинематическая вязкость).

В *ротационном вискозиметре* (рис. 22.8) под действием приложенного извне момента сил тело вращается внутри неподвижного сосуда, заполненного исследуемым веществом. При постоянной скорости вращения момент

Таблица 22.3

Жидкость	η , мПа · с	Газ	η , мкПа · с
Вода	0,89	Воздух	18,6
Ацетон	0,31	Водород	9,0
Этиловый спирт	1,07	Гелий	20,0
Кровь (при 37 °С)	3–4	Углекислый газ	15,0
Моторное масло	60–300	Азот	17,8
Глицерин	1490	Кислород	20,18

сил пропорционален угловой скорости вращения тела и вязкости вещества. При соответствующей градуировке такой вискозиметр позволяет измерять вязкость в диапазоне $10 \text{ кПа} \cdot \text{с} < \eta < 1 \text{ МПа} \cdot \text{с}$.

В вискозиметре с движущимся шариком определяется время падения шарика в вертикальном сосуде, заполненном исследуемым веществом. На падающий со скоростью v шарик радиусом r_0 действует сила вязкого трения, подчиняющаяся закону Стокса: $F = 6\pi\eta r_0 v$. Она вместе с архимедовой силой F_A уравнивает силу тяжести mg . Поэтому по времени падения определяют скорость, а из равенства $6\pi\eta r_0 v + F_A - mg = 0$ вычисляют коэффициент динамической вязкости.

В табл. 22.3 представлены коэффициенты вязкостей некоторых жидкостей и газов при температуре 300 К и нормальном атмосферном давлении.

При нагревании вязкость жидкостей уменьшается, а вязкость газов, наоборот, увеличивается. Причины такого различия температурной зависимости вязкости кроются в принципиальном разном характере движения молекул жидкости и газа (см. далее).



Рис. 22.8

ЛЕКЦИЯ 23

Свободная конвекция. Ячейки Бенара, о которых шла речь ранее, возникают в результате свободной конвекции слоев неоднородно нагретой жидкости. Вместе с движением масс жидкости происходит и перенос тепла от более нагретой придонной области к более холодной приповерхностной области.

В курсе «Механика» было показано, что движение вязкой несжимаемой жидкости (газа) описывается уравнением Навье–Стокса

$$\rho_0 \left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \operatorname{grad} \right] \mathbf{u} = \rho(T) \mathbf{g} - \operatorname{grad} p + \eta \Delta \mathbf{u} \quad (23.1)$$

и уравнением неразрывности

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0. \quad (23.2)$$

В уравнении Навье–Стокса используется полная производная скорости по времени, равная сумме локальной и конвективной составляющих.

При наличии потока, движущегося со скоростью $\mathbf{u}$, уравнение теплопроводности (22.39) принимает вид

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \operatorname{grad} \right] T = \chi \Delta T, \quad (23.3)$$

в котором используется полная производная от температуры по времени, учитывающая конвективный перенос теплоты.

В приближении Буссинеска, названного по имени французского ученого Ж. Буссинеска, плотность жидкости зависит от температуры линейно: $\rho(T) = \rho_0 (1 - \alpha(T - T_0))$. Здесь ρ_0 — плотность жидкости при равновесной температуре T_0 , $\alpha = -(\partial \rho / \partial T)_p / \rho_0$.

В пять скалярных нелинейных уравнений (23.1)–(23.3) входят три компоненты скорости, давление и температура. Таким образом, система уравнений является полной и имеет единственное решение при задании соответствующих начальных и граничных условий. Ее решение в общем случае может быть получено только численными методами.

Перенос теплоты в движущихся средах обусловлен совместным проявлением молекулярного движения и конвекции. Характерное время конвективного переноса тепла на расстояние L равно $\tau_{\text{конв}} \sim L/u$ (u — характерная конвективная скорость). В тех случаях, когда $L/u \ll L^2/\chi$, конвективный механизм переноса теплоты является доминирующим.

На рис. 23.1 приведены результаты компьютерного моделирования конвекции жидкости, заключенной в прямоугольную ячейку. Распределение температуры жидкости показано в условных цветах. Дно ячейки имеет температуру большую, чем ее верхняя стенка.

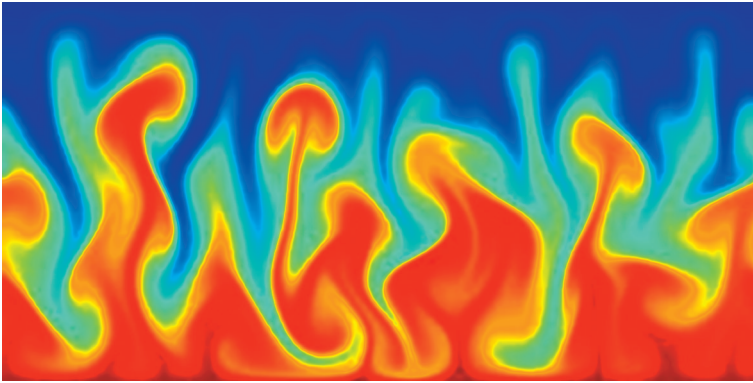


Рис. 23.1

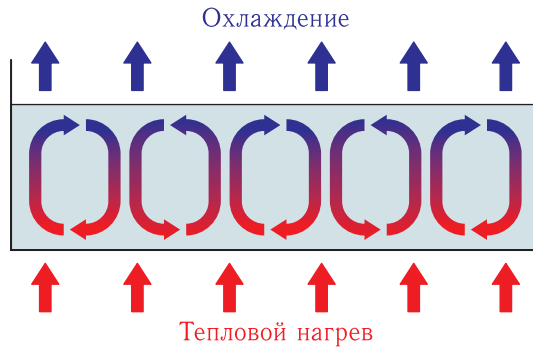


Рис. 23.2

С течением времени распределение температуры изменяется вследствие турбулентного течения жидкости. При определенном вертикальном градиенте температур могут возникать ячейки Бенара. На рис. 23.2 схематически изображены конвективные потоки жидкости, при которых образуются ячейки Бенара.

Конвективная неустойчивость. При небольших вертикальных градиентах температуры конвекция отсутствует и передача теплоты от дна к поверхности осуществляется за счет теплопроводности жидкости. Найдем условие возникновения конвекции (условие конвективной неустойчивости).

Рассмотрим плоский горизонтальный слой жидкости, подогреваемый снизу. Направим ось Oz вертикально вверх. В состоянии равновесия температура $T = T(z)$ зависит от высоты: у верхних слоев жидкости она меньше, чем у нижних. Из-за теплового расширения плотность жидкости зависит от температуры, поэтому $\rho = \rho(z)$. Для удобства будем использовать удельный объем $V(z) = 1/\rho(z)$. Кроме того, учтем, что гидростатическое давление $p = p(z)$.

Представим себе, что некоторый элемент жидкости с удельным объемом $V(z)$, находясь под давлением $p(z)$, всплыл на незначительную высоту dz . В области с более низкой температурой и меньшим давлением $p' = p(z + dz)$ его удельный объем изменится и станет равным V' .

Если сила Архимеда станет меньше силы тяжести, то элемент вернется на свое место и конвекция не разовьется. Следовательно, условие отсутствия конвекции (условие устойчивости) состоит в выполнении неравенства $V(z + dz) - V' > 0$, означающего, что плотность элемента больше плотности вытесненной жидкости.

Быстрое всплытие происходит без теплообмена, поэтому энтропия элемента жидкости не изменяется. Следовательно, удобно записать удельный объем жидкости как функцию удельной энтропии и давления: $V = V(s, p)$, при этом энтропия также является функцией вертикальной координаты: $s = s(z)$.

Тогда условие устойчивости запишется в виде

$$V(z + dz) - V' = V(s + ds, p') - V(s, p') = \left(\frac{\partial V}{\partial s} \right)_p ds > 0. \quad (23.4)$$

Из соотношения Максвелла (13.17) следует, что $(\partial V / \partial s)_p = (\partial T / \partial p)_s$. Так как коэффициент адиабатического охлаждения (13.53) $\gamma_s = (\partial T / \partial p)_s = T (\partial V / \partial T)_p / C_p > 0$, то $(\partial V / \partial s)_p > 0$ и условие устойчивости сведется к простому неравенству $ds > 0$. Используя выражение (13.42) для приращения энтропии, запишем

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp > 0, \quad (23.5)$$

где c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении. Поскольку $dp = -g dz / V$, $\alpha = (\partial V / \partial T)_p / V$, то окончательно получим

$$-\frac{dT}{dz} = \left| \frac{dT}{dz} \right| < \frac{g\alpha T}{c_p}. \quad (23.6)$$

Таким образом, неустойчивость возникает, если температура уменьшается снизу вверх и градиент температуры по абсолютной величине превосходит пороговое значение $g\alpha T / c_p$.

Оценим порог возникновения конвекции в воде и воздухе. В воде, находящейся при нормальных условиях, $\alpha = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $c_p = 4,2 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$, и конвекция отсутствует, если $|dT/dz| < 10^{-4} \text{ K/м}$. У воздуха $\alpha = 1/273 \text{ K}^{-1}$, $c_p = 1,0 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$, поэтому $|dT/dz| < 10^{-2} \text{ K/м}$. В тропосфере перепад температуры вплоть до высоты 10 км не превышает 60° , поэтому атмосфера в основном устойчива по отношению к конвективному движению. Однако вблизи поверхности Земли возможно появление локальных областей с повышенным градиентом температуры, превышающим пороговое значение. Тогда в этих областях могут возникать конвективные потоки.

При измерении теплопроводности жидкости или газа по методу Шлейерахера цилиндрическая трубка устанавливается вертикально (см. лекцию 22). Изменение температуры с высотой невелико, и конвекция практически отсутствует.

В то же время при разделении компонент термодиффузионным методом наличие конвекции повышает эффективность процесса обогащения. В разделительной колонке, напоминающей установку для определения коэффициента теплопроводности газа или жидкости, находится смесь газов. Легкая компонента, приближаясь к внутреннему горячему цилиндру, затем всплывает

вверх (уменьшается ее плотность), а тяжелая компонента, приближаясь к холодному цилиндру, опускается вниз (ее плотность увеличивается). В итоге в верхней части колонки накапливается легкая компонента, а в нижней части — тяжелая компонента.

Вынужденная конвекция. Если движение жидкости обусловлено действием насоса, вентилятора, компрессора и др., то конвекция называется вынужденной.

С практической точки зрения важен конвективный теплообмен, происходящий на границе раздела двух сред. Для описания конвективной теплоотдачи используется формула

$$I = \alpha_{\text{конв}}(T_0 - T_{\text{гр}}), \quad (23.7)$$

где $\alpha_{\text{конв}}$ — коэффициент конвективной теплоотдачи, T_0 и $T_{\text{гр}}$ — температуры жидкости (газа) и границы раздела (например, поверхности твердого тела, обдуваемого потоком). Разность температур $T_0 - T_{\text{гр}}$ называется температурным напором. Коэффициент $\alpha_{\text{конв}}$ возрастает при увеличении скорости движения среды (например, при переходе от ламинарного к турбулентному течению). Он больше у сред, у которых выше теплопроводность.

Конвективное движение в мантии Земли. Общепринятая теория тектоники плит предполагает, что континенты намертво приварены к тектоническим плитам и пассивно дрейфуют вместе с ними. Движение самих плит происходит за счет мантийных теплогравитационных течений.

Согласно современным представлениям мантия Земли жидкая, она нагревается изнутри ядром Земли. По этой причине нагретые в глубинах Земли породы расширяются, их плотность уменьшается, и они поднимаются к поверхности. В свою очередь, уже отдавшие тепло земной коре массы охлаждаются и снова опускаются вниз. Эти восходящие и нисходящие потоки приводят в движение тектонические плиты, а вместе с ними и континенты.

На рис. 23.3 схематично изображены конвективные потоки в мантии. Нисходящие холодные потоки находятся в так называемой зоне *субдукции*, а восходящие потоки находятся в срединно-океанических хребтах. В зонах субдукции холодные потоки могут затягивать дно океана вглубь мантии Земли.

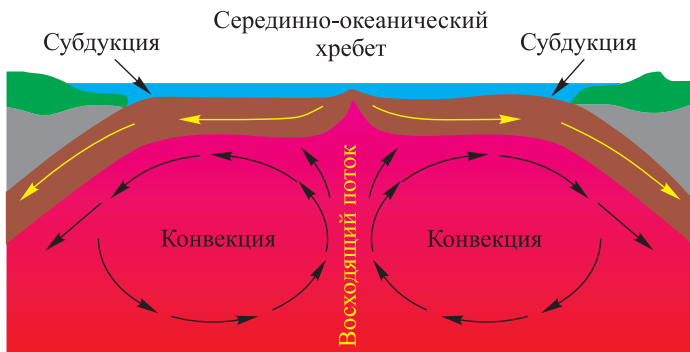


Рис. 23.3

В настоящее время высказывается точка зрения, что континенты плавают на поверхности тектонических плит и движутся к зонам субдукции. Накрывая эту зону, континент выполняет роль одеяла и меняет в ней тепловой режим. В этом месте зона субдукции постепенно исчезает, однако появляются новые зоны субдукции в других местах.

Чем массивнее континент, тем активнее под ним будет скапливаться тепло. По оценкам для среднего материка период смены теплового режима зоны составляет примерно 200 млн лет. За это время успевают набраться сил новые зоны субдукции, к которым потянутся материки.

Самый гигантский нисходящий поток находится под Индонезией. К нему движутся Австралия и Евразия. На Евразию воздействуют две зоны субдукции, которые могут расколоть ее на две части в районе Байкала. Но окончательно обе части континента все равно доберутся до самой мощной зоны субдукции, правда, в другой конфигурации. В движении находятся также оба американских континента.

Весь цикл — от образования нового континента до разрушения его на новые материки — занимает от 500 до 800 млн лет. Этот факт геофизикам удалось установить по геологическим и палеомагнитным данным.

Термодинамические силы и потоки. Градиенты параметров во всех рассмотренных процессах в термодинамике называются силами и обозначаются через X_l , Индекс $l = 1$ соответствует, например, диффузии, индекс $l = 2$ соответствует теплопроводности и т. д. Вызываемые потоки I_l пропорциональны силам.

Это позволило норвежскому физикохимику Л. Онзагеру (Нобелевская премия по химии 1968 г.) для всех явлений переноса записать

$$I_l = \sum_k L_{lk} X_k \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (23.8)$$

Величины L_{lk} связаны с соответствующими коэффициентами переноса и называются кинетическими коэффициентами. Например, $L_{11} \propto D$, $L_{22} \propto \chi$, $L_{12} = L_{21} \propto D_T$ и т. д. Матрица кинетических коэффициентов симметрична:

$$L_{lk} = L_{kl}. \quad (23.9)$$

Эти равенства называются соотношениями взаимности Онзагера. Важность соотношений в том, что они показывают существование взаимосвязи процессов. Если градиент температуры порождает градиент концентрации (эффект Соре), то и градиент концентрации должен порождать градиент температуры (эффект Дюфура) и т. д.

Поток энтропии. Для локально равновесных объемов справедливо термодинамическое тождество, которое для единицы объема смеси компонент имеет вид

$$T \cdot dS = dU + \delta A - \sum_j \mu_j^* dn_j. \quad (23.10)$$

Энтропия, как и при равновесии, зависит явно от внутренней энергии, объема и химических потенциалов, однако все перечисленные параметры в неравновесном состоянии могут зависеть от координат и времени. Это приводит к потоку энтропии.

Вычислим для простоты поток энтропии в твердом теле, обусловленный теплопроводностью. Полагая $T \cdot dS = dU$ и используя закон сохранения энергии для единицы объема в виде $\partial U / \partial t = -\operatorname{div} \mathbf{I}$ ($\mathbf{I} = -\kappa \nabla T$ — плотность потока тепла), запишем

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I} = 0. \quad (23.11)$$

Учтем, что

$$\operatorname{div} \frac{\mathbf{I}}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I} - \frac{1}{T^2} \mathbf{I} \cdot \nabla T.$$

Тогда уравнение для баланса энтропии может быть записано в виде

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_S = \sigma_S, \quad (23.12)$$

где

$$\mathbf{I}_S = \frac{\mathbf{I}}{T} = -\frac{\kappa \nabla T}{T} \quad (23.13)$$

— вектор плотности потока энтропии,

$$\sigma_S = (\mathbf{I} \cdot (-T^{-2} \nabla T)) = \kappa T^{-2} (\nabla T)^2 \quad (23.14)$$

— энтропия, производимая в единице объема. В соответствии со вторым началом термодинамики эта величина всегда положительная. Если использовать понятие термодинамической силы

$$X_k = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (23.15)$$

то

$$\sigma_S = (\mathbf{I} \cdot (-T^{-2} \nabla T)) = \sum_{k=1}^3 I_k X_k. \quad (23.16)$$

В случае, когда происходят различные явления переноса, производство энтропии в единице объема системы по-прежнему определяется потоками и вызывающими их термодинамическими силами:

$$\sigma_S = \sum_l I_l X_l. \quad (23.17)$$

Величина σ_S является локальной мерой необратимости процессов в системе: чем она больше, тем интенсивнее в этой части системы протекают необратимые процессы.

Энтропийный баланс Земли. Ежегодно Земля получает от Солнца $\Delta Q = 6 \cdot 10^{24}$ Дж/год теплоты при температуре Солнца $T_1 \approx 6000$ К. За счет этого энтропия планеты должна возрастать на величину $\Delta S_1 = \Delta Q / T_1$. Кроме того, в результате необратимых процессов в геосфере Земли в год производится количество энтропии $\Delta S_3 < \Delta S_1$.

Такое же количество ΔQ энергии Земля излучает в виде инфракрасного излучения в окружающее пространство. Ее энтропия при излучении изменяется (уменьшается) на величину $\Delta S_2 = -\Delta Q / T_2$ ($T_2 = 300$ К). Легко видеть, что $|\Delta S_2|$ в 20 раз превышает ΔS_1 . Разница между этими величинами $|\Delta S_2| - \Delta S_1 \approx 2 \cdot 10^{22}$ Дж/(К · год).

Таким образом, выброс энтропии в космическое пространство превышает ее поступление:

$$\Delta S_1 + \Delta S_3 + \Delta S_2 < 0. \quad (23.18)$$

Данное неравенство выражает собой *отрицательный энтропийный баланс Земли*. За счет энергообмена с окружающим миром энтропия Земли уменьшается. Именно благодаря этому оказываются возможными самые разнообразные эволюционные процессы в геосфере. Но будет ли энтропийный баланс Земли оставаться отрицательным вечно?

Результаты как теоретического моделирования эволюции Солнца, так и геологических исследований показывают, что на протяжении земной истории ни поток солнечного излучения, ни его температура не испытывали существенных изменений. Такая стабильность сохранится и в течение ближайших 3–7 млрд лет, поэтому приток ΔS_1 энтропии от Солнца существенно не изменится.

Не изменится существенно и величина ΔS_2 . Изменения температуры поверхности Земли даже во времена ледниковых периодов не превышали единиц процентов. Такой же величиной оценивается возможное повышение температуры при глобальном потеплении (если, разумеется, оно будет происходить).

Производство энтропии ΔS_3 связано с интенсивностью земных процессов. В последние несколько столетий в связи с промышленным развитием цивилизации производство энтропии выросло в астрономическое число раз. Человечество использует громадное количество энергии, которая в конечном счете превращается в теплоту.

Если баланс энтропии Земли станет положительным, то это приведет к катастрофическим последствиям. В первую очередь, возникнет глобальный экологический кризис. Его симптомы прослеживаются и сейчас. Это загрязнение окружающей среды, вызванное нарастающим потоком отходов, уменьшение биологического разнообразия, разрушение природных механизмов саморегуляции и связанное с этим снижение устойчивости экосистем и т. п.

Принципиальная возможность *устойчивого развития* земных систем сохраняется до тех пор, пока энтропийный баланс Земли остается отрицательным, пока планета успевает выбрасывать накапливающийся в геосфере энтропийный «мусор».

Энтропия живых существ. Аналогичный анализ энтропийных потоков можно провести применительно к любому живому существу.

Организм поддерживает свое упорядоченное, низкоэнтропийное состояние не за счет какой-то внутренней способности к понижению энтропии, а за счет непрерывного поглощения из окружающей среды энергии и высококачественных веществ с низкой энтропией и выброса в нее энергии и низкокачественных веществ с высоким содержанием энтропии.

Не производство упорядоченности в себе, а непрерывное «извлечение упорядоченности» извне — вот в чем сущность жизни с точки зрения термодинамики.

Информационная энтропия. В 1948 г. американский инженер К. Шеннон, исследуя проблему рациональной передачи информации через зашумленный коммуникационный канал, предложил вероятностный подход к оценке количества передаваемой информации. Он ввел понятие *информационной энтропии* как меры непредсказуемости информации, неопределенности появления какого-либо символа в сообщении.

Хорошо известно, что в любом разговорном языке существуют как наиболее часто употребляемые буквы, так и употребляемые редко. Шеннон заметил, что при передаче текстового сообщения часто встречающиеся буквы несут меньше информации, чем встречающиеся редко. Не случайно в азбуке Морзе буква Е кодируется одной точкой, а буква Ш — четырьмя тире.

Пусть передается сообщение в виде последовательности символов X_i , принадлежащих какой-то азбуке или коду ($i = 1, 2, \dots, n$). Вероятность появления символа $P_i = P(X_i)$. Тогда информационная двоичная энтропия рассчитывается по формуле Шеннона

$$H(X) = - \sum_{i=1}^n P_i \log_2 P_i, \quad (23.19)$$

напоминающей по виду формулу Больцмана для обычной энтропии S . Кроме того, функция H обладает свойством аддитивности.

Если сообщение состоит из одного повторяющегося символа, то $P_i = P(X_i) = 1$, и энтропия равна нулю (непредсказуемость отсутствует). Чем меньше вероятность $P_i = P(X_i)$ появления какого-либо символа, тем больше информационная энтропия сообщения.

В случае равновероятных событий формула Шеннона переходит в формулу, предложенную в 1928 г. американским инженером Р. Хартли:

$$H(X) = - \sum_{i=1}^n P_i \log_2 P_i = - \log_2 P. \quad (23.20)$$

Например, при передаче кодированного сообщения о результатах с подбрасыванием монеты вероятность одного исхода $P = 1/2$ и энтропия $H = 1$. По определению количество передаваемой информации $I = H = \log_2 2 = 1$ бит (от англ. — binary digital). Рассмотрим несколько примеров, поясняющих смысл сказанного выше.

Пример 1. Вычислим количество информации, которое содержится в сообщении, что из колоды взят «туз пик».

Вероятность вытащить любую карту $P = 1/36$, поэтому события равновероятны и количество информации $I = - \log_2 P = \log_2 36 = 5,17$ бит.

Количество информации в сообщении, что из колоды взят «любой туз», меньше. Вероятность вытащить карту любого одного достоинства $P = 4/36$, поэтому

$$I = - \log_2 P = \log_2 \left(\frac{36}{4} \right) = 5,17 - 2 = 3,17 \text{ бит.}$$

Пример 2. Вычислим количество информации, которое содержится в сообщении, что из колоды взята карта одной масти (например, пик). Вероятность вытащить карту выбранной масти $P_1 = 9/36$, в то время как

вероятность вытащить карту любой из трех оставшихся мастей $P_2 = 27/36$. Поэтому

$$I = -P_1 \log_2 P_1 - P_2 \log_2 P_2 = \frac{9}{36} \left(\log_2 \frac{36}{9} + 3 \log_2 \frac{36}{27} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{\ln 4}{\ln 2} + 3 \frac{\ln 4/3}{\ln 2} \right) = 0,81 \text{ бит.}$$

Пример 3. Связь энтропии и информации хорошо прослеживается в таком примере. Пусть тело находится при абсолютном нуле температур. Термодинамическая вероятность этого состояния $\Gamma = 1$, а энтропия $S = k \ln \Gamma = 0$. Нам все известно об этом состоянии (одном микросостоянии). Поэтому при нулевой энтропии мы обладаем полной информацией (мера непредсказуемости информации $H = 0$). При $T > 0$ число микросостояний Γ велико. При приближении системы к равновесному состоянию растет ее энтропия, однако увеличивается при этом и наша степень незнания о системе.

Заклячая обсуждение этой темы, отметим следующее.

Информационная энтропия стала широко использоваться как в естественных, так и гуманитарных науках (экономике, социологии и др.). Во многих процессах информационная энтропия возрастает и стремится к своему максимальному значению $H = 1$.

Информационные технологии, бурно развивающиеся в последние десятилетия, несомненно, оказывают огромное воздействие на научно-технический прогресс. В этой связи встречаются бездоказательные утверждения, что увеличение информационной энтропии повлечет за собой уменьшение обычной энтропии.

Однако не только отождествлять, но и связывать обычную энтропию S с информационной энтропией H нельзя. Совершенно не ясно, подчиняется ли информационная энтропия второму началу термодинамики.

Динамика мировой системы. Однако только сохранение энтропийного баланса не решит всех проблем, возникающих перед земной цивилизацией.

Расчет динамики мировой системы за период 1900–2100 гг. проводился с использованием компьютерной модели «МИР-3», и результаты были представлены Римскому клубу в докладе американского ученого Д. Медоуза «Пределы роста» (1972 г.).

Моделировались последствия взаимодействия пяти систем: человечество, промышленное производство, сельскохозяйственное производство, ресурсы планеты, состояние окружающей среды.

Конечной целью исследования было не конкретное предсказание событий, а описание общих последствий взаимодействия экспоненциально растущего населения с ограниченными ресурсами планеты и ограниченной емкостью окружающей среды, которая вмещает отходы и загрязнения.

При сохранении мировых тенденций в политике и экономике динамика состояния мира и материального уровня жизни будет выглядеть так, как показано на рис. 23.4. Если мировая система пойдет по такому стандартному (пессимистическому) сценарию, то нас ожидает резкий спад численности (вымирание) населения и производственных мощностей, что приведет к катастрофическим последствиям.

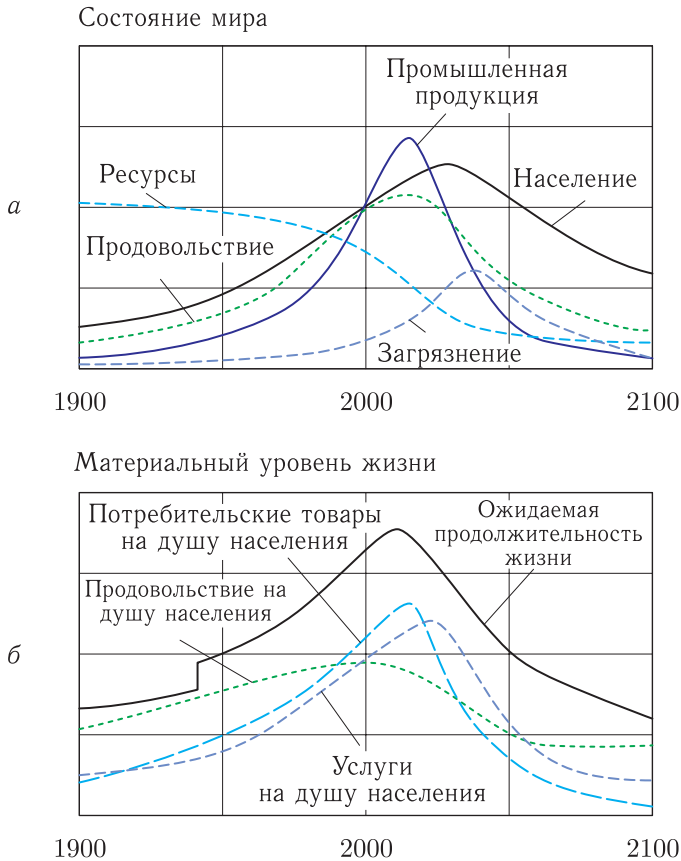


Рис. 23.4

Наиболее фундаментальным фактором, влияющим на динамику всех процессов, является ограниченность продуктов питания. Человечество располагает 3,2 млрд га земель, пригодных для сельхозпроизводства, из которых обрабатывается только половина.

Переломить эти угрожающие тенденции не удастся ни решением энергетической проблемы (например, с помощью управляемого ядерного синтеза), ни увеличением объема используемых земных ресурсов (например, в результате удвоения разведанных запасов). Усовершенствование методов очистки отходов производства и даже полный контроль над рождаемостью также не решит проблему и лишь отодвинет катастрофу.

Причиной надвигающейся катастрофы по-прежнему остается ограниченность сельскохозяйственных площадей, которые постоянно уменьшаются вследствие усиливающегося загрязнения окружающей среды.

Единственный выход, по мнению авторов компьютерной модели, состоит в ограничении роста промышленного производства в сочетании с увеличением производства продуктов питания (на базе современных технологий), жесткий контроль над загрязнением среды и ограничение рождаемости.

Надо отметить, что в модели не заложены природные катаклизмы (землетрясения, эпидемии, аварии, наводнения и т. д.) и негативные социальные явления (беспорядки, забастовки, революции и т. д.). Поэтому даже такая динамика может считаться чересчур оптимистичной. Ее тестирование осуществлялось внесением в виде начальных условий данных 1900 г. и сравнением с результатами 1970 г. Такое сравнение подтвердило разумность модели.

Спустя 20 лет расчеты были повторены и опубликованы в книге «За пределами роста». Вывод авторов по-прежнему неутешителен. Использование сырьевых и энергетических ресурсов, накопление отходов промышленного производства превышают все возможные физически допустимые нормы.

Модель, использующая 250 параметров, не дает единственного варианта будущего развития, она предлагает целую серию вариантов изменения окружающей среды.

Вот некоторые из них (*Медоуз Д. Л.* За пределами роста // Вестн. МГУ. Сер. 12. Политические науки. 1995. № 5. С. 80–86).

1. Ситуация, когда мир приближается к глобальной катастрофе. Практически ничего не изменяется в традиционном образе жизни, нет контроля за численностью населения, нарастается темп промышленного производства и как следствие — снижается способность самосохранения окружающей среды, что влечет за собой неизбежное сокращение народонаселения и т. д.

2. Имеется возможность изменить ситуацию, ведущую к глобальной катастрофе. Для этого нужно установить экологически и экономически стабильное состояние. Предел численности населения не должен превышать 8–9 млрд. Если состояние глобального равновесия будет поддерживаться достаточно долго, то материальные стандарты жизни также могут удерживаться на очень высоком и постоянном уровне.

3. Последствия нашего промедления: чем оно длительнее, тем меньше вероятность успеха. В рамках нашей модели было рассчитано, что если бы предложенная программа действий была выполнена в 1975 г., то численность населения в мире стабилизировалась в пределах 7 млрд человек. Сейчас мы понимаем, что уже практически невозможно остановить рост населения в пределах 9–10 млрд человек. В то же время, если рекомендованные меры были бы осуществлены в 1975 г., то человечество в своем развитии могло бы достигнуть очень высокого материального уровня жизни. Сейчас уже нет возможности для этого.

«Запредельная ситуация» — наиболее показательный результат. Ее можно было бы избежать, и чем быстрее мы предпримем соответствующие шаги, чем раньше мы начнем действовать, тем более благоприятные результаты будут нами достигнуты и тем скорее установится глобальное равновесие.

ПРОСТЕЙШАЯ КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

ЛЕКЦИЯ 24

Физическая кинетика. Термодинамическая теория явлений переноса не дает ответа на вопрос о связи коэффициентов переноса с атомно-молекулярным строением вещества. Эту связь вскрывает микроскопическая теория процессов в неравновесных системах, получившая название *физическая кинетика*.

Она исходит из молекулярного строения вещества, взаимодействующие частицы которого подчиняются классическим и квантовым закономерностям. В кинетике методами квантовой или классической статистической физики изучают процессы переноса энергии, импульса, заряда и вещества в различных физических системах (газах, плазме, жидкостях, твердых телах) и влияние на них внешних полей.

Физическая кинетика включает кинетическую теорию газов, статистическую теорию неравновесных процессов в плазме, теорию явлений переноса в твердых телах и жидкостях, кинетику магнитных процессов и теорию кинетических явлений, связанных с прохождением быстрых частиц через вещество. К ней же относятся теория процессов переноса в квантовых жидкостях и сверхпроводниках и кинетика фазовых переходов.

Основу кинетического описания составляет зависящая от времени функция распределения всех частиц по координатам и импульсам. Хотя нахождение полной функции распределения является практически неразрешимой задачей, но для определения многих свойств физических систем, например потока энергии или импульса, достаточно знать функцию распределения небольшого числа частиц, а для газов малой плотности — одной частицы.

Возможность такого упрощения обусловлена существенным различием времен релаксации различных неравновесных процессов. В газе, например, время между двумя последовательными столкновениями одной частицы значительно больше самого времени столкновения.

Кинетика процессов в газах наиболее хорошо изучена, поэтому целесообразно начать рассмотрение кинетических явлений в газах.

Длина свободного пробега. В лекции 22 было показано, что время релаксации процесса диффузии $\tau \sim L^2/D$. В газах $D \sim 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, и для $L = 1 \text{ м}$ концентрация выравнивается за время $\tau \sim 10^5 \text{ с}$. Между тем согласно распределению Максвелла молекула движется со средней скоростью, превышающей скорость звука в газе. Это свидетельствует о том, что медленный процесс диффузии сопровождается громадным числом столкновений движущейся частицы с другими частицами.

В кинетической теории важным параметром является средняя длина свободного пробега (далее просто *длина свободного пробега*). Ее вычисление

наиболее просто выполнить, используя представление о частице, являющейся упругим шариком диаметром $d = 2r_0$ (r_0 — радиус шарика). Подобная модель частицы уже использовалась при вычислении поправки на объем в уравнении Ван-дер-Ваальса (см. лекцию 15).

Если известна средняя скорость $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ и среднее время τ_0 между двумя последовательными столкновениями, то длина свободного пробега

$$l = \langle v \rangle \tau_0. \quad (24.1)$$

Для вычисления τ_0 перейдем в систему отсчета частицы-мишени, на которую налетает частица со средней относительной скоростью $\langle v_{\text{отн}} \rangle$.

На рис. 24.1 серым цветом изображена сфера ограждения радиусом d вокруг частицы-мишени. Столкновение с мишенью другой частицы возможно, если прицельное расстояние между частицами не превышает этого радиуса.

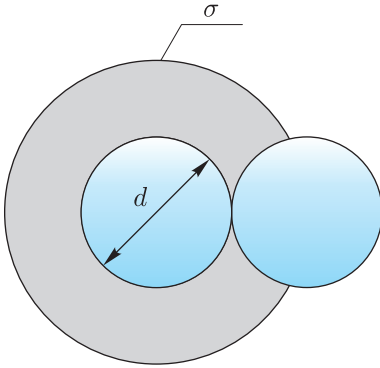


Рис. 24.1

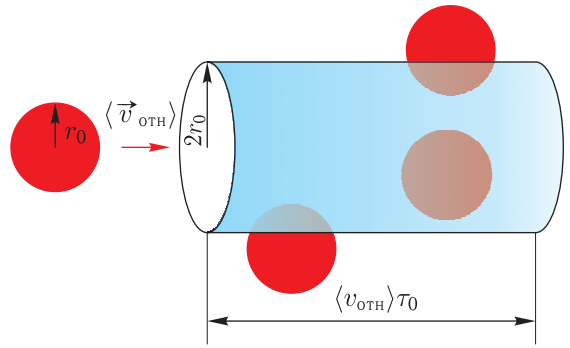


Рис. 24.2

Наличие сферы ограждения частицы-мишени позволяет построить цилиндр с площадью основания πd^2 и длиной $\langle v_{\text{отн}} \rangle \tau_0$ (рис. 24.2). Если центр движущейся частицы, находящейся на левом основании цилиндра, не выйдет за его пределы, то произойдет одно ее столкновение.

Пусть число частиц в единице объема газа равно n . Чтобы произошло столкновение, в цилиндре должна находиться одна частица: $n \langle v_{\text{отн}} \rangle \tau_0 \pi d^2 = 1$. Следовательно, $\tau_0 = 1 / (n \langle v_{\text{отн}} \rangle \pi d^2)$ и

$$l = \frac{\langle v \rangle}{n \langle v_{\text{отн}} \rangle \pi d^2}. \quad (24.2)$$

Если скорость частицы равна $\mathbf{v}$, а скорость мишени равна $\mathbf{v}'$, то $\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$. Возведя это равенство в квадрат, после усреднения получим

$$\langle \mathbf{v}_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}')^2 \rangle = \langle \mathbf{v}^2 \rangle - 2 \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}' \rangle + \langle \mathbf{v}'^2 \rangle = 2 \langle \mathbf{v}^2 \rangle.$$

Здесь первое и третье слагаемые в правой части одинаковы, а второе слагаемое равно нулю. Можно приближенно принять, $v_{\text{отн}} \approx \sqrt{\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle} = \sqrt{2} \langle v \rangle$. Тогда

$$l = \frac{1}{n \sqrt{2} \pi d^2}. \quad (24.3)$$

Величина $\sigma = \pi d^2$ называется *газокинетическим эффективным сечением* молекулы. Следует отметить, что вычисление относительной скорости с использованием распределения Максвелла приводит к аналогичному результату.

Сделаем простые оценки. В воздухе при нормальных условиях $n = p/(kT) \sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $d \sim 10^{-10} \text{ м}$, поэтому $l \sim 10^{-6} \text{ м}$. При средней скорости $\langle v \rangle = 500 \text{ м/с}$ время $\tau_0 \sim 10^{-9} \text{ с}$, а количество столкновений в единицу времени (частота столкновений) $\nu_0 = 1/\tau_0 \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Столкновение разных молекул. Пусть молекула массой m и радиусом r_0 при столкновении рассеивается в газе, молекулы которого имеют массу m' , радиус r'_0 и концентрацию n' . Сфера ограждения имеет радиус $d = r_0 + r'_0$, поэтому газокинетическое сечение $\sigma = \pi(r_0 + r'_0)^2$. Для средних величин можно записать $\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle (\mathbf{v} - \mathbf{v}')^2 \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle v'^2 \rangle$. Отсюда $v_{\text{отн}} \approx \sqrt{\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle} = \sqrt{\langle v^2 \rangle + \langle v'^2 \rangle} \approx \langle v \rangle \sqrt{1 + m/m'}$. Поэтому

$$l = \frac{\langle v \rangle}{n' \langle v_{\text{отн}} \rangle \pi d^2} = \frac{1}{n' \pi (r_0 + r'_0)^2 \sqrt{1 + m/m'}}. \quad (24.4)$$

Столкновение в смеси газов. Рассмотрим столкновение молекул в смеси разных газов, имеющих концентрации n и n' . Молекула каждого газа сталкивается как со «своими», так и с «чужими» молекулами. Тогда длина свободного пробега для молекул каждой из компонент определяется по формулам

$$l = \frac{1}{n \pi (2r_0)^2 + n' \pi (r_0 + r'_0)^2 \sqrt{1 + m/m'}}, \quad (24.5)$$

$$l' = \frac{1}{n' \pi (2r'_0)^2 + n \pi (r'_0 + r_0)^2 \sqrt{1 + m'/m}}.$$

Вероятностный характер процесса столкновения. Процесс столкновения носит случайный характер: частица может пролететь самое разное расстояние между двумя ближайшими столкновениями. Аналогично при бомбардировке вещества потоками частиц (электронами, протонами и др.) частицы могут рассеиваться, при этом эти процессы носят случайный характер. Фундаментальной величиной процесса является *сечение рассеяния* σ , которое зависит от механизма взаимодействия бомбардирующих частиц с атомами вещества.

Сечение рассеяния определяется экспериментально следующим образом. Пусть на слой рассеивающей среды площадью сечения S и толщиной dx падает поток частиц (рис. 24.3). В этом слое находится $dN = nSdx$ рассеивающих частиц среды (n — концентрация).

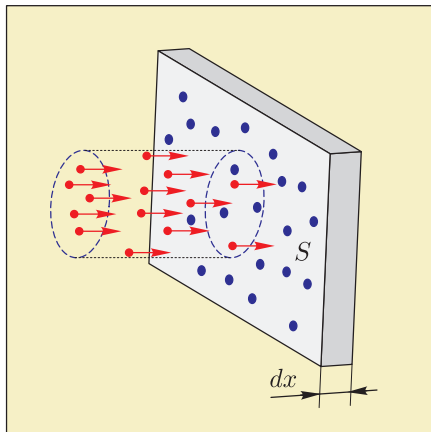


Рис. 24.3

Тогда вероятность рассеяния этим слоем одной частицы равна

$$dP = \frac{\sigma n S dx}{S} = \sigma n dx. \quad (24.6)$$

Она определяется отношением части площади сечения, «перекрываемой» всеми рассеивающими частицами, ко всей площади сечения. Если толщина слоя достигает длины свободного пробега ($dx = l$), то вероятность становится равной единице. Следовательно,

$$l = \frac{1}{\sigma n}. \quad (24.7)$$

Если направить поток I_0 частиц в рассеивающую среду, то он будет постепенно ослабевать. Рассеяние в слое толщиной dx приводит к изменению (уменьшению) потока на величину $dI < 0$. Вероятность рассеяния связана с этим изменением очевидным соотношением

$$dP = -\frac{dI}{I(x)} = \sigma n dx. \quad (24.8)$$

Интегрируя это выражение, находим закон ослабления потока в веществе:

$$I(x) = I_0 \exp(-\sigma n x) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right). \quad (24.9)$$

Измеряя ослабление потока при разных толщинах среды, рассчитывают длину свободного пробега, а затем и сечение рассеяния.

Смысл эффективного сечения станет еще более понятен, если направить пучок частиц, движущихся со скоростью u , на одну рассеивающую частицу, находящуюся в единице объема ($n = 1$). Поток частиц в пучке $I(x) = n'(x)u$ ослабевает из-за убывания в нем концентрации n' . За время dt частица пролетит расстояние $dx = u \cdot dt$. Следовательно,

$$\frac{-dI}{I(x)} = \frac{-dn' u}{I(x)} = \sigma n u dt. \quad (24.10)$$

После сокращения на скорость частицы u для сечения рассеяния получаем

$$\sigma = \frac{1}{n} \frac{-dn'/dt}{I(x)}. \quad (24.11)$$

Таким образом, *эффективное сечение рассеяния равно отношению числа частиц, выбывших из пучка за единицу времени при взаимодействии с одной частицей мишени, к величине потока этих частиц.*

Эффективное поперечное сечение широко используется в ядерной и нейтронной физике для выражения вероятности протекания определенной ядерной реакции при столкновении двух частиц. Если принять радиус ядра равным 10^{-12} см, то можно ожидать, что сечение рассеяния должно быть порядка 10^{-24} см².

Однако такое сечение ядерной реакции имеет место в случае налетающих частиц высокой энергии, для которых длина волны де Бройля меньше размеров ядра. В случае малых энергий сечение будет определяться длиной волны де Бройля, которая может быть заметно больше размеров ядра.

Мы же ограничимся упругим рассеянием атомов и молекул, для которого сечение рассеяния не зависит от скорости сталкивающихся частиц. Поэтому использование модели упругих шариков находит свое оправдание.

Столкновение частиц со стенкой сосуда. Частицы газа непрерывно сталкиваются как между собой, так и со стенкой сосуда, в котором газ находится.

Вычислим вначале число ударов ν в единицу времени о стенку единичной площади. Обратимся к рис. 24.4. В маленьком объеме dV находится $n_0 dV$ сталкивающихся частиц (n_0 — равновесная концентрация частиц). Частота столкновений друг с другом $\nu_0 = \langle v \rangle / l$. Поэтому из этого объема изотропно по всем направлениям вылетают после столкновения частицы, число которых за время Δt равно $dN_0 = \nu_0 \Delta t \cdot n dV$. Без столкновения расстояние r пролетит часть этих частиц, равная $dN_0 \exp(-r/l)$. Элемент стенки площадью Δs , видный из элемента объема под углом ϑ и удаленный на расстояние r , пересекут частицы, число которых равно

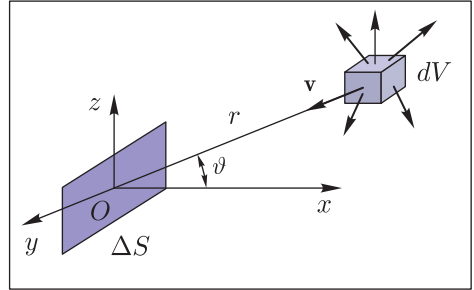


Рис. 24.4

$$dN = dN_0 \exp\left(-\frac{r}{l}\right) \frac{\Delta S}{4\pi r^2} \cos \vartheta = \nu_0 \Delta t \cdot n_0 \exp\left(-\frac{r}{l}\right) \frac{\Delta S}{4\pi r^2} \cos \vartheta \cdot dV. \quad (24.12)$$

В сферических координатах элемент объема $dV = r^2 \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$ (φ — полярный угол). Поэтому искомое число ударов получается интегрированием и равно

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{\Delta S \Delta t} \int dN = \frac{\nu_0 n_0}{4\pi} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{r}{l}\right) dr \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{\nu_0 n_0 l}{4} = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4}. \end{aligned} \quad (24.13)$$

Этот результат совпадает с тем, который с дополнительными оговорками был получен в лекции 5.

Вычислим среднее удаление l_X частиц от стенки в момент их последнего столкновения с другими частицами. Эта величина определяется интегрированием и равна

$$l_X = \frac{\int x dN}{\int dN} = \frac{2}{3} l. \quad (24.14)$$

Перенос вещества (диффузия). Пусть концентрация газа $n(x)$ изменяется вдоль одной координатной оси. Будем считать, что характерный масштаб, на котором происходит изменение концентрации, намного превышает длину свободного пробега. Вычислим поток частиц через единичную площадку, перпендикулярную оси Ox (рис. 24.5). Поток частиц, находящихся слева от площадки и движущихся в положительном направлении координатной оси,

будет равен частоте ударов о стенку A :

$$I^+ = \frac{n(x - l_X) \langle v \rangle}{4}. \quad (24.15a)$$

Аналогично, поток частиц, находящихся справа от площадки и движущихся в отрицательном направлении координатной оси, будет равен частоте ударов о стенку B :

$$I^- = \frac{n(x + l_X) \langle v \rangle}{4}. \quad (24.15б)$$

Следовательно, полный поток частиц

$$\begin{aligned} I &= I^+ - I^- = \frac{n(x + l_X) \langle v \rangle}{4} - \\ &- \frac{n(x - l_X) \langle v \rangle}{4} = -\frac{\langle v \rangle}{4} \frac{dn}{dx} 2l_X = \\ &= -\frac{1}{3} \langle v \rangle l \frac{dn}{dx}. \end{aligned} \quad (24.16)$$

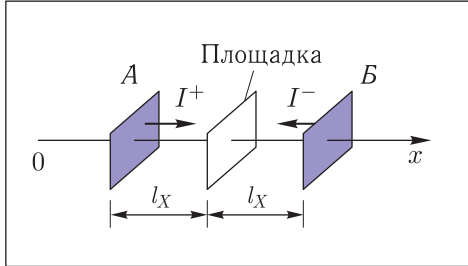


Рис. 24.5

Таким образом, коэффициент самодиффузии газа

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle l. \quad (24.17)$$

Полагая $\langle v \rangle \approx 500$ м/с и $l \sim 10^{-7}$ м, получаем $D \sim 10^{-5}$ м²/с.

Такая малая величина обусловлена тем, что каждая молекула совершает броуновское движение. Среднеквадратичное удаление частицы, как было показано в лекции 7, равно $\sqrt{\langle r_n^2 \rangle} = \sqrt{qS}$. Для молекулы $q = l$, $S = \langle v \rangle t$, поэтому $\sqrt{\langle r_n^2 \rangle} = \sqrt{l \langle v \rangle t}$. Если характерный размер сосуда равен L , то молекула пролетит через весь сосуд за время τ , определяемое из условия $\sqrt{\langle r_n^2 \rangle} = L = \sqrt{l \langle v \rangle \tau}$. Отсюда

$$\tau = \frac{L^2}{\langle v \rangle l} \sim \frac{L^2}{D}. \quad (24.18)$$

Это время совпадает с характерным временем релаксации диффузии (22.4).

Поскольку $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$, а $l \propto n^{-1} = kT/p$, то *диффузия газов увеличивается при нагревании и уменьшается при повышении давления. Диффузия легких газов больше, чем тяжелых.*

Перенос импульса (вязкость). Аналогично можно рассчитать перенос импульса в потоке частиц, движущихся перпендикулярно оси Ox со скоростью $u(x)$:

$$\begin{aligned} I &= I^+ - I^- = \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} m u(x + l_X) - \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} m u(x - l_X) = \\ &= -\frac{n_0 m \langle v \rangle}{4} \frac{du}{dx} 2l_X = -\frac{1}{3} \rho \langle v \rangle l \frac{du}{dx}. \end{aligned} \quad (24.19)$$

Отсюда видно, что коэффициент динамической вязкости газа

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle l, \quad (24.20)$$

а коэффициент кинематической вязкости равен коэффициенту диффузии:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1}{3} \langle v \rangle l = D. \quad (24.21)$$

Если воспользоваться для оценки плотностью воздуха при нормальных условиях $\rho \approx 1,3 \text{ кг/м}^3$, то $\eta \sim 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Произведение $\rho \cdot l = m n_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2} n_0 \sigma}$ является постоянной величиной, поэтому *динамическая вязкость не зависит от давления*. Поскольку $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m)}$, то *вязкость возрастает при нагревании газа*: $\eta \propto \sqrt{T}$.

Это демонстрируется в эксперименте, в котором газ метан вытекает через две тонкие металлические трубки (рис. 24.6 а, б). Длина языков пламени свидетельствует о соотношении скоростей течения метана в каждой из трубок.

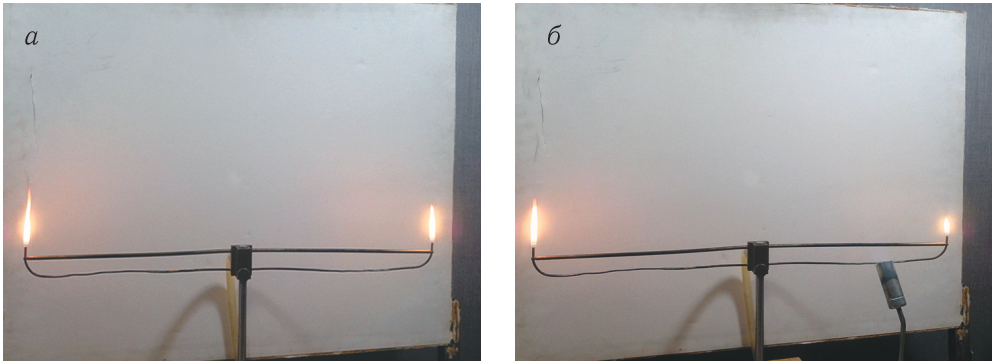


Рис. 24.6

Если с помощью газовой горелки одну из трубок нагреть, то длина языка пламени на ее конце уменьшится. Это свидетельствует о том, что скорость потока уменьшилась, так как вязкость метана при нагревании увеличилась.

Перенос энергии (теплопроводность). Если температура газа $T(x)$ изменяется вдоль оси Ox , то вдоль нее происходит перенос энергии. Энергия одной частицы связана с числом ее степеней свободы соотношением

$$\varepsilon(x) = \frac{ikT(x)}{2} = c_V m T(x),$$

где c_V — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Плотность потока энергии

$$\begin{aligned} I = I^+ - I^- &= \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} m c_V T(x + l_X) - \frac{n_0 \langle v \rangle}{4} m c_V T(x - l_X) = \\ &= -\frac{n_0 m c_V \langle v \rangle}{4} \frac{dT}{dx} 2l_X = -\frac{1}{3} \rho c_V \langle v \rangle l \frac{dT}{dx}. \end{aligned} \quad (24.22)$$

Следовательно, коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho c_V \langle v \rangle l, \quad (24.23)$$

а коэффициент температуропроводности равен коэффициенту кинематической вязкости (или коэффициенту диффузии):

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho c_V} = \frac{1}{3} \langle v \rangle l = \nu = D. \quad (24.24)$$

Воспользуемся опять для оценки удельной теплоемкостью воздуха, $c_V \approx \approx 10^3$ Дж/(кг · К). Тогда $\kappa \sim 10^{-2}$ Дж/(кг · К).

Замечание. Строго говоря, средняя скорость движения частиц слева и справа от рассматриваемого сечения неодинакова. Учет этого различия приведет к несущественным поправкам более высокого порядка малости.

Так как $\rho l = \text{const}$, то *теплопроводность газов не зависит от давления, однако возрастает при повышении температуры.* Это возрастание связано как с увеличением средней скорости $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ теплового движения, так и с увеличением теплоемкости многоатомных газов.

Теплопроводность легких газов больше, чем тяжелых. Это демонстрируется в простом лекционном эксперименте. Вдоль оси стеклянной трубки проходит нихромовая нить, по которой протекает электрический ток. Трубка разделена непроницаемой перегородкой на две равные части, в которые могут запускаться различные газы. Если в обеих половинках находится воздух, то накал нити в обеих частях трубки одинаков. При заполнении одной из половинок трубки более легким метаном накал нити в ней ослабевает, поскольку теплопроводность метана выше, чем воздуха.

Разреженные газы. Если откачивать газ из сосуда, его плотность начнет уменьшаться, а длина свободного пробега l — увеличиваться. Когда эта длина станет сравнима с размером сосуда L , то газ становится разреженным. Такой газ называют *вакуумом*.

Нетрудно подсчитать, что при давлении $p \sim 1$ мм рт. ст. при комнатной температуре концентрация $n \sim 10^{16}$ см⁻³ и при $d \sim 10^{-10}$ см длина свободного пробега $l \sim 10^4$ см. Это низкий вакуум.

Высокий *вакуум* создается при понижении давления до $p \sim 10^{-5}$ мм рт. ст. и имеет концентрацию $n \sim 10^{11}$ см⁻³, а *сверхвысокий вакуум* создается при давлении $p \sim 10^{-9}$ мм рт. ст. и имеет концентрацию $n \sim 10^7$ см⁻³. Газ в состоянии высокого вакуума называется *ультраразреженным* газом.

В ближнем космосе давление еще на несколько порядков ниже, а в дальнем космосе и вовсе может достигать 10^{-16} мм рт. ст. (1 молекула на 1 см³) и ниже.

Идеальный вакуум (в сосуде нет ни одной частицы) в макроскопических объемах недостижим, потому что, во-первых, происходит испарение частиц с поверхности стенок сосуда и, во-вторых, стенки сосуда пропускают газы.

В микроскопических объемах достижение высокого вакуума (близкого к идеальному) в принципе возможно. В естественных условиях в микроскопических порах некоторых материалов может достигаться высокий вакуум, если размер поры гораздо меньше длины свободного пробега. Длина свободного пробега $l \propto 1/p$.

Коэффициент диффузии $D \propto 1/p$, поэтому при откачке газа он возрастает и в высоком вакууме достигает максимальной величины $D_{\text{max}} \approx \langle v \rangle L/3$.

С понижением давления уменьшается как вязкость $\eta = \rho D_{\max} p \propto p$, так и теплопроводность $\kappa = \rho c_V D_{\max} p \propto p$.

Зависимость коэффициента теплопроводности газа от давления схематически изображена на рис. 24.7. Хотя масштаб на графике отсутствует, необходимо помнить, что давление изменяется более чем на 10 порядков.

Зависимости коэффициентов переноса от давления имеют широкое практическое применение. В частности, по теплопроводности можно судить о вакууме (см. далее).

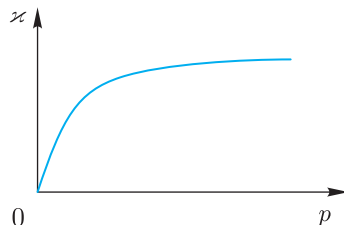


Рис. 24.7

Молекулярная эффузия — это процесс медленного истечения газов через маленькие (часто микроскопические) отверстия, например, сквозь различные пористые материалы, при котором отдельные молекулы проникают через отверстие без столкновений между собой. Это происходит, если диаметр отверстия значительно меньше, чем длина свободного пробега молекул.

В 1829 г. шотландский химик Т. Грэм экспериментально установил, что при постоянных температуре и давлении газа поток I вытекающего газа обратно пропорционален квадратному корню из его плотности:

$$I = \frac{\text{const}}{\sqrt{\rho}}. \quad (24.25)$$

Это утверждение получило название *закона Грэма*.

Молекулярная эффузия демонстрируется в лекционном эксперименте с воздухом и метаном. Замкнутый цилиндрический сосуд с пористыми стенками вначале заполнен воздухом. Его давление контролируется U -образным манометром, соединенным гибким шлангом с сосудом. Затем сосуд сверху накрывается перевернутой стеклянной емкостью и в пространство между стенками сосуда и емкости запускается более легкий метан. Через некоторое время давление в сосуде начинает возрастать. Это свидетельствует о том, что течение через поры более легкого метана превалирует над течением воздуха.

Если прекратить подачу метана и убрать стеклянную емкость, то давление начнет падать и в течение некоторого времени оно может оказаться даже ниже атмосферного давления. Это происходит потому, что метан покинул сосуд, а воздух не успел его заполнить.

В экспериментах по проверке распределения Максвелла, о которых речь шла в лекции 5, происходило истечение атомов серебра через маленькое отверстие, радиус которого был значительно меньше длины свободного пробега атомов в парах серебра, находящихся внутри печи. Это позволило избежать гидродинамического течения и сохранить в «первозданном» виде распределение атомов по скоростям.

В самом деле, количество атомов серебра, ударяющихся в единицу времени о фрагмент стенки печи с сечением σ , равно

$$N = \nu \sigma = \frac{n \langle v \rangle}{4} \sigma = \frac{p}{\sqrt{2\pi k m T}} \sigma. \quad (24.26)$$

Если в стенке сделать достаточно большое отверстие, имеющее сечение σ , то при $l \ll \sqrt{\sigma}$ интенсивные столкновения вблизи отверстия приведут к формированию гидродинамического потока.

Поскольку в парах серебра концентрация атомов серебра мала, а отверстие микроскопическое, то $l > \sqrt{\sigma}$. Тогда столкновения вблизи отверстия несущественны и эффузионный поток, согласно (24.26), будет равен

$$I = \nu = \frac{p}{\sqrt{2\pi k m T}}, \quad (24.27)$$

что соответствует закону Грэма. В этом потоке молекулы сохраняют максвелловское распределение скоростей. Надо отметить, что и молекулы воздушных компонент через это отверстие будут проникать внутрь печи, не сталкиваясь при этом с атомами серебра.

Известно, например, что резиновый шарик, наполненный гелием, «сдувается» за короткое время. Легкий гелий проникает сквозь поры резины приблизительно в 2,7 раза быстрее, чем воздух. Истечение воздуха сквозь материалы космического корабля приходится учитывать при планировании длительных полетов.

На основе молекулярной эффузии функционирует атмолиз — процесс разделения смеси газов, имеющих неодинаковую плотность, путем многократного пропуска их через пористый материал (газодиффузионный метод).

Атмолиз в промышленных масштабах был впервые использован для разделения изотопов в процессе обогащения урана в ходе реализации в США Манхэттенского проекта в 1942 г. Для этого была создана 600-этапная установка для газовой эффузии шестифтористого урана (гексафторида) UF_6 через пористую перегородку.

Природный уран представляет собой изотопную смесь из 0,7% ^{235}U и 99,3% ^{238}U . Только первый изотоп мог быть использован для изготовления атомных бомб и ядерного топлива для реакторов.

Отношение плотностей этих двух гексафторидов равно 349:352. Более легкий гексафторид $^{235}\text{UF}_6$ диффундирует всего в 1,004 раза быстрее, чем гексафторид другого изотопа. Чтобы достичь значительного обогащения газовой смеси необходимым изотопом, приходилось повторять эту процедуру тысячи раз.

В Советском Союзе был использован метод разделения летучих гексафторидов урана UF_6 при помощи газовых центрифуг. В настоящее время этот метод наиболее распространен при обогащении урана.

Молекулярное течение — течение сильно разреженных газов. При течении по трубе молекулы сталкиваются только с ее стенками, передавая им часть импульса. Вязкость как таковая отсутствует, поэтому формула Пуазейля становится несправедливой.

Степень разреженности потока характеризуется числом Кнудсена

$$Kn = \frac{l}{a}, \quad (24.28)$$

равным отношению длины свободного пробега к характерному размеру a течения. Этим размером может быть диаметр или длина трубы, размер тела,

движущегося в разреженном газе и пр. Число названо в честь датского физика и океанографа М. Кнудсена. Число Кнудсена характеризует соотношение между процессами взаимодействий молекул газа между собой и с обтекаемой поверхностью (стенкой трубы, поверхностью тела и т. д.).

Если $Kn \ll 1$, то режим течения соответствует течению сплошной среды. Здесь существует вязкое трение как между движущимися слоями, так и между слоем и стенкой.

Если $Kn \gg 1$, имеет место молекулярное течение. В этом случае аэродинамические характеристики обтекаемых разреженным газом тел (или течение в вакуумных трубопроводах) можно рассчитывать, не рассматривая столкновений молекул между собой, а учитывая лишь удары молекул о твердую поверхность. Импульс передается непосредственно стенкам, что приводит к возникновению трения газа о стенки. Однако пограничный слой у поверхности тела не образуется, так как отраженные поверхностью тела молекулы сталкиваются с молекулами внешнего потока на далеком от тела расстоянии.

Рассмотрим течение сильно разреженного газа по трубе с поперечным размером a и длиной L . Если на входе в трубу в единицу времени поступает N частиц, то в результате отражения от стенок (в том числе и в обратном направлении) через трубу выйдет $N' \leq N$ частиц. Безразмерная величина N'/N должна быть функцией безразмерного числа a/L :

$$N'/N = f(a/L). \quad (24.29)$$

Вид функции зависит от формы сечения и характера взаимодействия частицы со стенкой. Если бы стенки были абсолютно гладкими, то $f \equiv 1$. Однако в реальности велика доля частиц, которые после отражения от стенки летят обратно.

Если $a \rightarrow 0$, то и $N' \rightarrow 0$ (через трубку не проникнет ни одна частица). Следовательно, $f(0) = 0$. Если $a \rightarrow \infty$, то $N' \rightarrow N$, поэтому $f(\infty) = 1$.

Поскольку для молекулярного течения $Kn \gg 1$, то функция может быть разложена в ряд Тейлора: $f(a/L) = f(0) + Aa/L + \dots$. Здесь A — первая производная функции, являющейся некоторой константой. Ограничиваясь первым членом разложения, получаем

$$N' = N A a / L. \quad (24.30)$$

Рассмотрим молекулярное течение газа во встречных направлениях через тоненькую трубочку сечением σ . Пусть трубка одним концом соединена с емкостью, в которой находится газ при температуре T_1 и давлении p_1 , а другим концом — с емкостью, в которой находится газ при температуре T_2 и давлении p_2 . Число частиц газа, поступающих в трубочку в единицу времени с разных концов, соответственно равно

$$N_1 = \frac{n_1 \langle v_1 \rangle}{4} \sigma = \frac{p_1}{\sqrt{2\pi k m T_1}} \sigma; \quad N_2 = \frac{n_2 \langle v_2 \rangle}{4} \sigma = \frac{p_2}{\sqrt{2\pi k m T_2}} \sigma. \quad (24.31)$$

Потоки частиц в обоих направлениях являются независимыми.

Часть этих частиц, зависящая от числа Кнудсена, пройдет через всю трубочку, а другая часть вернется в свой сосуд. С учетом (24.30) число

прошедших частиц в каждом из направлений через трубку круглого сечения ($\sigma = \pi a^2$) будет равно

$$N'_1 = A\pi \frac{p_1}{\sqrt{2\pi kmT_1}} \frac{a^3}{L}; \quad N'_2 = A\pi \frac{p_2}{\sqrt{2\pi kmT_2}} \frac{a^3}{L}. \quad (24.32)$$

Соответственно полное количество частиц, проходящих в единицу времени через сечение трубки, будет равно

$$N' = N'_1 - N'_2 = A\sqrt{\frac{\pi}{2km}} \frac{a^3}{L} \left[\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right]. \quad (24.33)$$

Это выражение называется *формулой Кнудсена*. Расход ультраразреженного газа пропорционален кубу радиуса трубки.

Если температура газа в обоих сосудах одинакова, то поток газа пропорционален разности давлений. Если выражение в квадратных скобках равно нулю, то возможно динамическое равновесие, при котором поток газа будет отсутствовать. Это равновесие впервые наблюдал в конце XIX столетия английский физик Рейнольдс, который назвал его *тепловой транспирацией*.

Константу A можно определить, если протекание газа трактовать как диффузию, при этом длина свободного пробега, входящая в коэффициент диффузии, $l = 2a$. Тогда при равных температурах ($T_1 = T_2 = T$)

$$N' = I\sigma = \frac{1}{3} \langle v \rangle 2a \frac{n_1 - n_2}{L} \sigma = \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{a^3}{L} \frac{p_1 - p_2}{kT} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2km}} \frac{a^3}{L} \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{T}}. \quad (24.34)$$

Сравнивая это выражение с формулой Кнудсена, получаем $A = 8/3$.

Если в первой емкости находится один газ при температуре T_1 и давлении p_1 , а во второй емкости — другой газ при температуре T_2 и давлении p_2 , то в начальный момент времени

$$N'_1 = A\sqrt{\frac{\pi}{2km_1}} \frac{a^3}{l} \frac{p_1}{\sqrt{T_1}}; \quad N'_2 = A\sqrt{\frac{\pi}{2km_2}} \frac{a^3}{l} \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (24.35)$$

Нетрудно видеть, что при одинаковых давлениях и температурах истечение более легкого газа будет превалировать над истечением более тяжелого газа.

ЛЕКЦИЯ 25

Сосуд Дьюара. Вакуум является хорошим теплоизолятором. Однако даже в идеальном вакууме при конечной температуре всегда имеется некоторое тепловое излучение (газ фотонов). Таким образом, тело, помещенное в идеальный вакуум, рано или поздно придет в тепловое равновесие со стенками вакуумной камеры за счет обмена тепловыми фотонами.

Теплоизоляционные свойства вакуума используется в сосудах Дьюара, состоящих из емкости с двойными стенками, пространство между которыми вакуумированно.

Первый контейнер для хранения сжиженных газов был разработан в 1881 г. немецким физиком А. Вейнхольдом. Это был стеклянный ящик с двойными стенками с откачанным из межстеночного пространства воздухом.

Позднее шотландский физик и химик Дж. Дьюар в 1892 г. изобрел сосуд, представлявший собой стеклянную колбу с двойными стенками, из пространства между которыми был выкачан воздух. Для уменьшения потерь на излучение обе внутренние поверхности колбы были покрыты серебром, хорошо отражавшим тепловое излучение. Благодаря своей разработке Дьюар первым смог в 1898 г. получить и сохранить жидкий гелий.

Современные сосуды изготавливают из алюминия или нержавеющей стали. Вакуумную полость откачивают до давления 10^{-2} Па, а поверхности полости полируют. Это позволяет снизить потери от испарения до нескольких процентов в сутки (рис. 25.1 а, б).

Для хранения гелия используют сосуды (гелиевые сосуды) с тепловым экраном, охлаждаемым жидким азотом (рис. 25.1 в). Экраны изготавливают из материалов, хорошо проводящих тепло. Сосуд имеет две горловины, через которые заливаются жидкий гелий и азот. Гелиевая горловина оборудована специальными штуцерами для газосброса, подсоединения сифона, манометра, клапана и пр.

Применение многослойной экранно-вакуумной термоизоляции позволило создать гелиевые сосуды без использования жидкого азота. В таких сосудах потери на испарение составляют около 1 % в день для емкостей на 100 л.

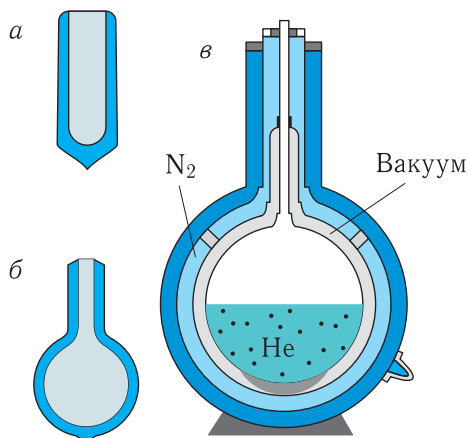


Рис. 25.1

Получение вакуума. Вакуум может быть получен в достаточно герметичных установках (стеклянных или металлических) с помощью специальных насосов. Принципиальная схема вакуумной установки показана на рис. 25.2.

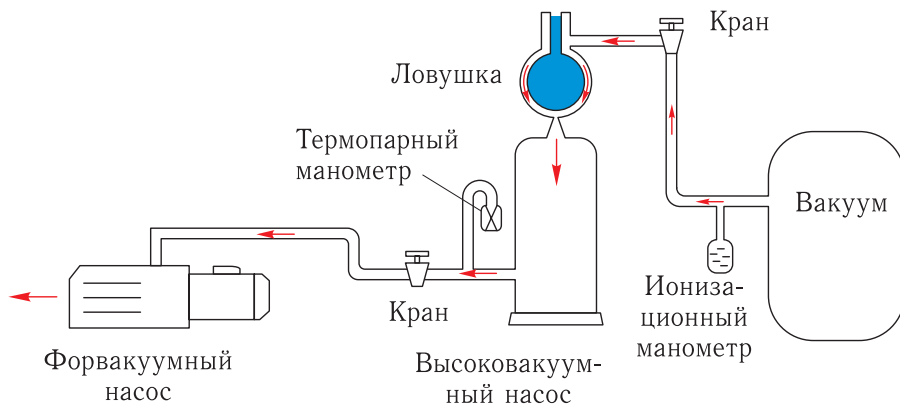


Рис. 25.2

Предварительная откачка газа из баллона осуществляется форвакуумным насосом, создающим разрежение до 10^{-3} мм рт. ст. Для создания разрежения газа от 10^{-3} до 10^{-7} мм рт. ст. в вакуумных установках последовательно с форвакуумным насосом в магистрали действует высоковакуумный насос: диффузионный, ионизационный и др.

Среди высоковакуумных насосов широкое распространение получили диффузионно-конденсаторные, парортутные и паромасляные насосы. Чтобы рабочие пары ртути или масла из насоса не попадали в откачиваемый объем, используются ловушки (см. далее).

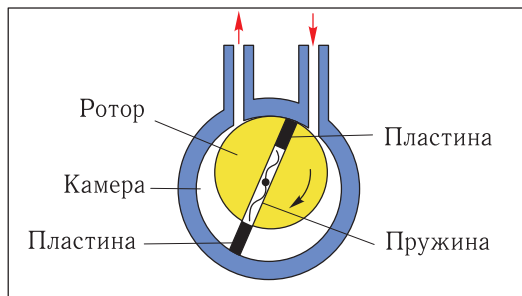


Рис. 25.3

Измерение низкого вакуума осуществляется термопарным манометром, а высокого вакуума — ионизационным манометром. В магистрали находится несколько кранов, позволяющих перекрывать магистраль, либо соединять откачиваемый объем с атмосферой.

Принцип работы *форвакуумного насоса* показан на рис. 25.3. Рабочая полость насоса представ-

ляет собой цилиндрическую камеру, в которой вращается ротор, расположенный эксцентрично по отношению к оси своего вращения. Пластины скользят вдоль прорези в роторе и пружиной прижимаются к стенкам камеры. Газ всасывается через впускное отверстие и, увлекаемый ротором, выталкивается в атмосферу.

Ротор вращается со скоростью несколько сотен оборотов в минуту. Места соприкосновения внутренней поверхности цилиндрической камеры с ротором и пластинами должны быть хорошо смазаны. Для этого вся рабочая часть

насоса помещается в коробку, в которую наливается масло. Насосы такого типа называются ротационными насосами, или насосами Геде.

Принцип действия *диффузионного паромасляного насоса* основан на использовании откачивающего действия струи пара рабочей жидкости (масла) (рис. 25.4). Струя пара, образовавшегося в подогреваемом нагревателе 7 испарителе 1, проходит через паропровод 2 в сопло 5, после чего оказывается в объеме, соединенном с патрубком 6 предварительного вакуума. Молекулы газа из откачиваемой системы через впускное отверстие 4 адсорбируются парами рабочей жидкости и вместе со струей пара уносятся к основанию насоса. Здесь пары конденсируются вследствие охлаждения корпуса насоса водой, циркулирующей в водяной рубашке 3. В результате конденсации паров адсорбирующая поверхность резко уменьшается, что приводит к освобождению адсорбированных молекул газа, которые поступают в выходной патрубок 6.

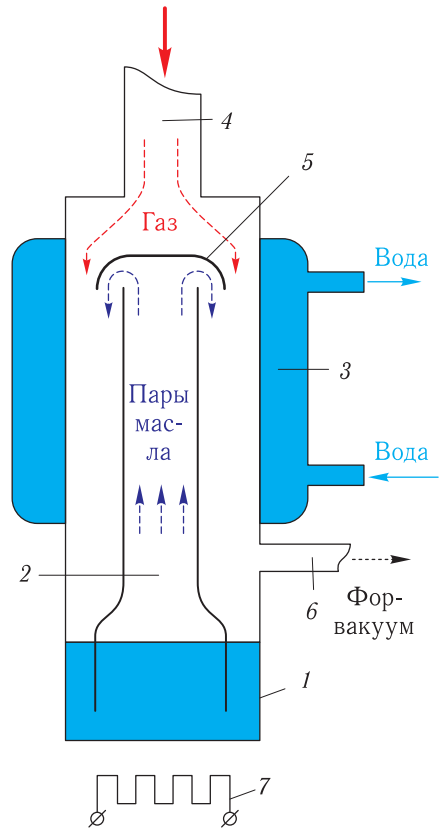


Рис. 25.4

Как отмечалось ранее, для предотвращения попадания в откачиваемый объем паров рабочей жидкости за пароструйным насосом устанавливается специальная ловушка. Различные конструкции охлаждаемой ловушки показаны на рис. 25.5.

Ловушка включается в вакуумную систему через вводы 1 и 2, в нее наливают жидкий азот, и пары рабочей жидкости паромасляного насоса вымораживаются на охлаждаемой поверхности.

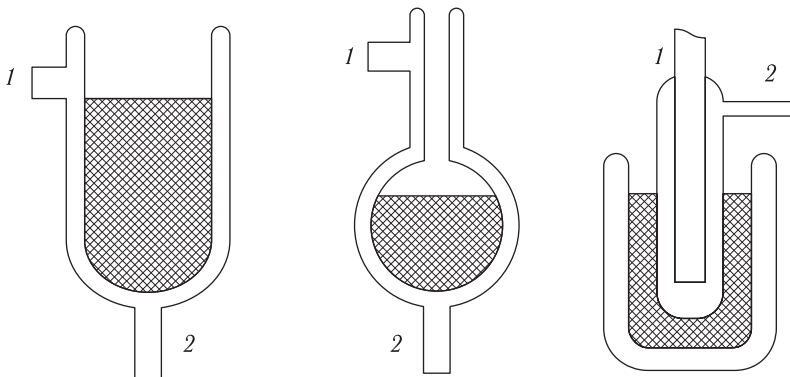


Рис. 25.5

В неохлаждаемых ловушках используется специальное рабочее вещество (например, алюмогель), которое помещается в один из отростков соединительной трубки вблизи откачиваемого объема и поддерживается при температуре 300 °С.

При достижении высокого вакуума алюмогель охлаждается до комнатной температуры, при которой он начинает поглощать имеющиеся в системе пары. Преимущество этих ловушек состоит в том, что с их помощью в откачиваемых объектах можно поддерживать высокий вакуум уже после непосредственной откачки в течение даже нескольких суток. Вакуум от 10^{-7} до 10^{-11} мм рт. ст. может быть получен при использовании ионных и турбомолекулярных насосов, а также специальных поглотителей (геттеров).

Устройство *турбомолекулярного насоса* показано на рис. 25.6. Внутри неподвижного статора с наклонными лопатками с большой скоростью (десятки тысяч оборотов в минуту) вращается ротор, также снабженный лопатками. В радиальном направлении в лопатках изготовлены канавки. Молекулы газа, находящиеся в канавках, разгоняются до больших скоростей и выбрасываются в выпускной патрубок, подключенный к форвакуумному насосу.

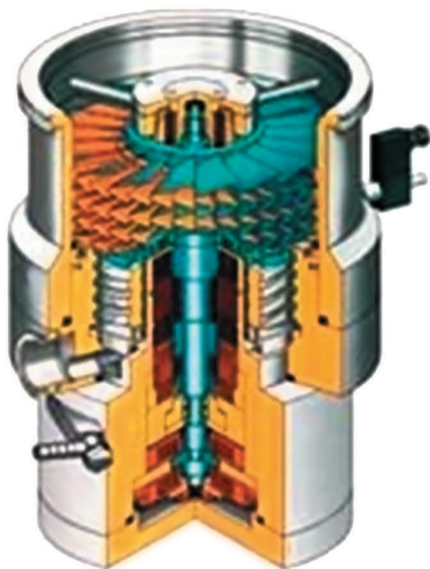


Рис. 25.6

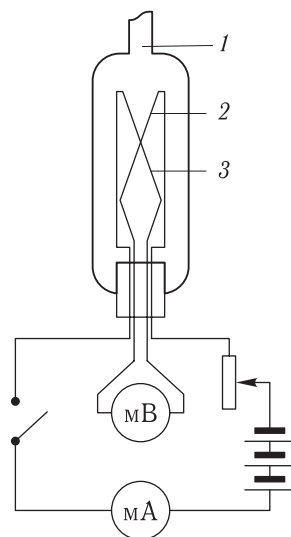


Рис. 25.7

Термопарный манометр представляет собой манометрическую лампу, соединенную с магистралью патрубком 1 (рис. 25.7). Поскольку теплопроводность газа в лампе зависит от давления, то температура нити накаливания 2, по которой течет постоянный электрический ток, также зависит от давления газа. Ток накала контролируется миллиамперметром. В термопаре 3, один спай которой находится вблизи нити накаливания, возникает термоЭДС, являющаяся функцией давления газа. ТермоЭДС измеряется милливольтметром. Эта зависимость дается в виде известной градуировочной кривой, прилагаемой к описанию прибора.

Высокий вакуум измеряется с помощью ионизационного манометра. Лампа этого манометра (рис. 25.8) представляет собой триод, на сетку 2 которого подан положительный потенциал относительно катода 3 (обычно от $+120$ до $+250$ В). К коллектору 1 подан отрицательный потенциал (от -10 до -30 В). Основная часть эмитируемых катодом электронов пролетает сквозь сетку и затем, отразившись от коллектора, попадает на сетку. При своем движении электроны ионизируют молекулы воздуха. Образовавшиеся положительные ионы улавливаются коллектором. Отношение регистрируемого микроамперметром ионного тока к току электронов, измеряемому миллиамперметром, характеризует давление газа. Таким образом, измерение давления газа сводится в этом случае к измерению ионного тока при заданной эмиссии электронов из катода.

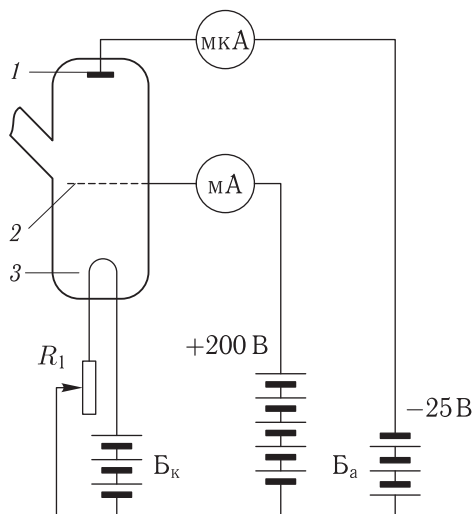


Рис. 25.8

В настоящее время применяются вакуумные насосы, позволяющие получить предварительное разрежение (форвакуум) до 10^{-5} мм рт. ст., а также вакуумные насосы и лабораторные приспособления, позволяющие получить вакуум до 10^{-14} мм рт. ст.

Создание вакуума имеют большое значение в технике, так как, например, во многих современных электронных приборах используются электронные пучки, формирование которых возможно лишь в условиях высокого вакуума. Особенно широко вакуумная техника применяется в производстве микросхем, где процессы нанесения тонких пленок, ионного травления, электронолитографии обеспечивают получение элементов электронных схем субмикронных размеров.

Явления переноса в жидкостях. Диффузия, вязкость и теплопроводность жидкостей значительно сложнее поддается теоретическому описанию, чем газов или твердых тел. Теория реальных газов и твердых тел строится как описание отклонений от идеальных состояний. Для газа такой моделью идеального состояния является идеальный газ, для твердого тела — идеальный кристалл.

Жидкое состояние является промежуточным: около критической точки жидкость близка по свойствам к газу, а при температуре, близкой к температуре плавления, к твердому телу. Хотя в последние годы теория жидкостей и достигла ряда серьезных успехов, отсутствие идеальной модели жидкости не позволяет построить общую теорию жидкости.

Самодиффузия в жидкости протекает значительно медленнее, чем в газе. Типичное значение коэффициента самодиффузии $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Это связано с небольшой средней скоростью перемещения молекулы по жидкости: $\langle u \rangle = \Delta/\tau \sim 1,0 \text{ м/с}$ (см. лекцию 15). Для оценки коэффициента диффузии

можно использовать формулу для идеального газа (24.17), сделав в ней замену: $\langle v \rangle \rightarrow \Delta/\tau = (\Delta/\tau_T) \exp(-\varepsilon_A/(kT))$, $l \rightarrow \Delta$. Тогда

$$D = \frac{1}{6} \frac{\Delta^2}{\tau_T} \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right). \quad (25.1)$$

Численный коэффициент $1/6$ соответствует диффузии вдоль каждой из координатных осей в обоих направлениях.

Полагая $\tau_T \sim 10^{-13} \text{ с}^{-1}$, $\Delta \sim 10^{-10} \text{ м}$, $\varepsilon_A \approx 5kT$ (при комнатной температуре), получаем вполне реалистичную оценку $D \sim 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. С повышением температуры коэффициент диффузии увеличивается.

Вязкость жидкости, в отличие от газов, при нагревании уменьшается. Если применить механизм скачков молекул из одного слоя движущейся жидкости в другой, то для динамической вязкости получится зависимость от температуры вида $\eta \propto \exp(-\varepsilon_A/(kT))$. Эксперимент дает принципиально другую зависимость: $\eta \propto \exp(\text{const}/(kT))$.

Такую зависимость можно объяснить, если перескоки молекул происходят в направлении потока и навстречу ему, а течение жидкости есть непрерывный процесс перескоков молекул.

Пусть скорость течения жидкости $u(x)$ меняется вдоль оси Ox , перпендикулярной потоку. Молекулы жидкости в каждом слое осуществляют перескоки как в направлении потока, так и навстречу ему.

Предположим, что число перескоков в единицу времени в направлении потока, $\nu_+ = 1/\tau_+$, превышает такую же величину для встречного направления, $\nu_- = 1/\tau_-$ (τ_+ и τ_- — различные времена оседлости). Тогда скорость течения жидкости в направлении действующей силы, вызывающей поток,

$$u = \frac{1}{6} \Delta(\nu_+ - \nu_-) = \frac{1}{6} \Delta \left(\frac{1}{\tau_+} - \frac{1}{\tau_-} \right). \quad (25.2)$$

Сила вязкого трения между слоями, приходящаяся на единицу площади (см. формулу (22.16)), приблизительно равна

$$f = \eta \frac{du}{dx} \approx \eta \frac{u}{\Delta} = \frac{1}{6} \eta \left(\frac{1}{\tau_+} - \frac{1}{\tau_-} \right). \quad (25.3)$$

Эта сила «цепляет» молекулу площадью $d^2 \approx \Delta^2$ и, совершая работу на пути длиной $\Delta/2$ (на этом пути преодолевается потенциальный барьер), увеличивает ее энергию на величину $\varepsilon' \approx f \cdot \Delta^2 \cdot \Delta/2 = f \cdot \Delta^3/2$. С учетом этой энергии можно записать:

$$\tau_+ = \tau_T \exp\left(\frac{\varepsilon_A - \varepsilon'}{kT}\right); \quad \tau_- = \tau_T \exp\left(\frac{\varepsilon_A + \varepsilon'}{kT}\right). \quad (25.4)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \tau_+^{-1} + \tau_-^{-1} &= \tau_T^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{kT}\right) \right] = \\ &= 2\tau_T^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{\varepsilon'}{kT}\right). \end{aligned} \quad (25.5)$$

При $\varepsilon' < kT$ функция гиперболический синус допускает представление

$$\operatorname{sh} \left(\frac{\varepsilon'}{kT} \right) \approx \frac{\varepsilon'}{kT} = \frac{f \Delta^3 / 2}{kT}.$$

Тогда

$$f = \frac{1}{6} \eta \left(\frac{1}{\tau_+} - \frac{1}{\tau_-} \right) = \frac{1}{6} \eta \tau_T^{-1} \exp \left(-\frac{\varepsilon_A}{kT} \right) \frac{f \Delta^3}{kT}. \quad (25.6)$$

Отсюда находим

$$\eta = \frac{6 \tau_T kT}{\Delta^3} \exp \left(\frac{\varepsilon_A}{kT} \right) = \eta_0 \exp \left(\frac{\varepsilon_A}{kT} \right). \quad (25.7)$$

Эта формула была получена советским физиком Я. Френкелем и носит его имя.

Полагая $\tau_T \sim 10^{-13} \text{ с}^{-1}$, $\Delta \sim 10^{-10} \text{ м}$, $kT = 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, получаем вполне реалистичную оценку вязкости $\eta_0 \sim 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, которая свойственна невязким жидкостям. У воды при комнатной температуре динамическая вязкость $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, а у глицерина $\eta = 1,48 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$. С повышением температуры коэффициент вязкости жидкостей уменьшается.

Теплопроводность жидкости в несколько раз превосходит теплопроводность газов при нормальных условиях, но в десятки и даже сотни раз меньше теплопроводности твердых тел. Исключение составляют лишь жидкие металлы, у которых теплопроводность близка к их теплопроводности в твердом состоянии. В металлах передача тепловой энергии осуществляется преимущественно свободными электронами, поэтому на теплопроводность не оказывает сильное влияние агрегатное состояние вещества.

Простая теория теплопроводности жидкости отсутствует. Попытки получить количественные результаты приводят к весьма громоздким и сложным выражениям.

Явления переноса в твердых телах. В твердых телах атом, достигнув определенной энергии ε_B , может покинуть свой узел. Тогда в этом месте образуется вакантный узел (вакансия). Этот атом может совершить переход в другой вакантный узел.

Атом перемещается в одном направлении, а вакансия — в противоположном. Если по соседству нет вакансий, то он может двигаться между узлами. Наконец, возможен обмен атомов в соседних узлах решетки. Такими способами и осуществляется самодиффузия в твердом теле.

Для перескока атома на расстояние Δ необходимо, во-первых, чтобы образовалась вакансия и, во-вторых, чтобы энергия атома ε_{Π} была достаточна для перескока.

Вероятность перескока в единицу времени (см. лекцию 18)

$$\frac{dP_{\Pi}}{dt} = A_{\Pi} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\Pi}}{kT} \right), \quad (25.8)$$

а вероятность образования вакансии

$$\frac{dP_B}{dt} = A_B \exp \left(-\frac{\varepsilon_B}{kT} \right). \quad (25.9)$$

В этих выражениях $\varepsilon_{\text{П}}, \varepsilon_{\text{В}}$ — энергии атома, необходимые для перескока и образования вакансии соответственно. Тогда вероятность одновременного наступления двух событий равна произведению вероятностей

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{П}} A_{\text{В}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{П}} + \varepsilon_{\text{В}}}{kT}\right) = A_{\text{П}} A_{\text{В}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{А}}}{kT}\right), \quad (25.10)$$

где энергия активации $\varepsilon_{\text{А}} = \varepsilon_{\text{П}} + \varepsilon_{\text{В}}$.

Коэффициент диффузии при движении вакансий рассчитывается так же, как и для жидкостей:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\Delta^2}{\tau} = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{А}}}{kT}\right). \quad (25.11)$$

В твердых телах характерное значение коэффициента самодиффузии $D \sim 10^{-35} \text{ м}^2/\text{с}$.

Теплопроводность в твердых телах осуществляется взаимодействием между колеблющимися молекулами. Это взаимодействие можно свести к тепловому движению тепловых фононов — виртуальных квазичастиц, о которых речь шла в лекции 9.

В общем случае перенос тепла осуществляется двумя типами носителей: фононами и электронами проводимости (в металлах). Поэтому $\kappa = \kappa_{\text{Ф}} + \kappa_{\text{эл}}$. Характерное значение теплопроводности твердых тел $\kappa \sim 10^3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Представляя тепловые фононы как идеальный газ, для фононной составляющей коэффициента теплопроводности по аналогии запишем

$$\kappa_{\text{Ф}} = \frac{1}{3} \rho \cdot c \cdot l_{\text{Ф}} c_{\text{В}}. \quad (25.12)$$

Здесь c — скорость звука, $l_{\text{Ф}}$ — средняя длина свободного пробега фононов, обратно пропорциональная их концентрации, $c_{\text{В}}$ — удельная теплоемкость. Эта длина определяется рассеянием одной упругой волны на другой (фонон-фононное взаимодействие) и рассеянием волны на дефектах (взаимодействием фонона с дефектом).

Концентрация фононов и теплоемкость зависят от температуры. Этим объясняется сложная температурная зависимость теплопроводности. На рис. 25.9 такая зависимость показана для алмаза, для которого температура Дебая

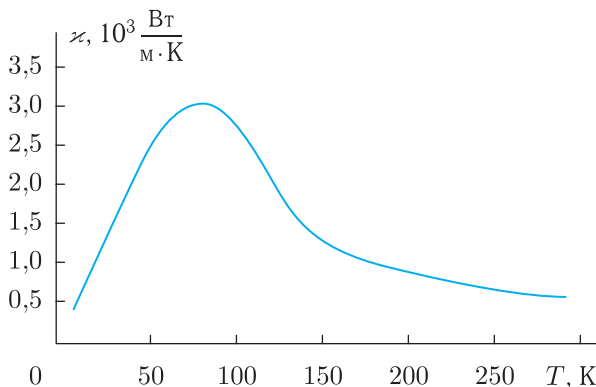


Рис. 25.9

высока и равна 2200 К. При низких температурах длина свободного пробега большая (концентрация фононов невелика), но мала теплоемкость. При нагревании рост теплоемкости замедляется, а число фононов увеличивается. Это и приводит к уменьшению теплопроводности алмаза.

В металлах наряду с решеточной (фононной) теплопроводностью при высоких температурах начинает играть роль вклад электронного газа в теплопроводность. Этим объясняется высокая теплопроводность металлов по сравнению с теплопроводностью неметаллических тел.

Кинетическое уравнение Больцмана (КУБ) — уравнение, описывающее статистическое распределение частиц в газе или жидкости. Оно было получено Больцманом и носит его имя. Уравнение является одним из самых важных уравнений теории неравновесных процессов (физической кинетики). Оно описывает эволюцию функции распределения плотности вероятности $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ в результате действия внешних сил и столкновений между частицами.

Частицами могут быть атомы или молекулы, электроны в металле, фононы в кристалле, электроны и ионы в плазме, частицы космического излучения и т. д. Их относительное число связано с этой функцией известным из предыдущих лекций соотношением:

$$\frac{dN(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{N} = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dv_x dv_y dv_z dx dy dz.$$

На основе функции распределения можно проанализировать явления переноса (диффузия, вязкость, теплопроводность, термодиффузия, электропроводность и т. д.).

Проследим сначала за движением в фазовом пространстве одной частицы. Если на ее фазовой траектории через равные промежутки времени «завязать узелки» (см. лекцию 3), то количество «узелков» в единице 6-мерного объема (функции узелков) пропорционально функции f .

Пусть теперь имеется много частиц, находящихся в фазовом пространстве там же, где эти узелки. В результате движения «частиц-узелков» изменение их плотности в единицу времени будет равно

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f.$$

Здесь использована полная производная во времени, учитывающая «приток узелков» со скоростью $\mathbf{v}$ из соседних фазовых объемов.

Величина df/dt определяется двумя факторами: действием на частицу массы m внешней силы $\mathbf{F}$ и ее столкновением с другими частицами. Поэтому баланс плотности «узелков» можно записать в виде уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \mathbf{F} = I_{\text{ст}}, \quad (25.13)$$

получившего название *кинетического уравнения Больцмана*.

Величина $I_{\text{ст}}$ называется *интегралом столкновений*. Он определяется из следующих соображений. Если на выбранную частицу, летящую со скоростью $\mathbf{v}$, налетает другая частица, скорость которой была $\mathbf{v}_1$, то после столкновения первая частица станет двигаться со скоростью $\mathbf{v}'$, а вторая — со скоростью $\mathbf{v}'_1$. В результате парного столкновения функция распределения

изменится. Если до столкновения $f = f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$, $f_1 = f(\mathbf{v}_1, \mathbf{r}, t)$, а после столкновения $f' = f(\mathbf{v}', \mathbf{r}, t)$, $f'_1 = f(\mathbf{v}'_1, \mathbf{r}, t)$, то интеграл столкновений равен

$$I_{\text{ст}} = \int (f' \cdot f'_1 - f \cdot f_1) \cdot v_{\text{отн}} \cos \vartheta \cdot \sigma(v_{\text{отн}}) \cdot d\Omega \cdot d^3v_1, \quad (25.14)$$

где ϑ — угол между вектором относительной скорости $\mathbf{v}_{\text{отн}} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ и отрезком, соединяющим центры частиц, $\sigma(v_{\text{отн}}) \cdot d\Omega$ — произведение дифференциального сечения рассеяния σ и величины элементарного телесного угла $d\Omega$, в котором летит после столкновения частица, $d^3v_1 = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z}$. Интегрирование проводится по скоростям всех налетающих частиц и всем телесным углам рассеяния. Сечение рассеяния зависит от характера взаимодействия частиц. Например, для жестких сфер радиуса r_0 величина $\sigma = 4\pi r_0^2$ и не зависит от относительной скорости частиц.

Поясним смысл интеграла столкновений. Вероятность dP столкновения частиц в единице объема (обычного трехмерного) в единицу времени равна

$$dP = v_{\text{отн}} \cos \vartheta \cdot \sigma(v_{\text{отн}}) \cdot d\Omega = \omega \cdot d^3v' \cdot d^3v'_1, \quad (25.15)$$

где ω — плотность вероятности столкновений.

Число частиц q_+ в единице объема, «рождающихся» при столкновениях в единичном интервале скоростей в единицу времени, будет равно

$$q_+ = \int \omega \cdot d^3v' \cdot d^3v'_1 \cdot f' \cdot f'_1 \cdot d^3v_1. \quad (25.16a)$$

Число частиц q_- в единице объема, «исчезающих» при столкновениях в единичном интервале скоростей в единицу времени, будет равно

$$q_- = \int \omega \cdot d^3v' \cdot d^3v'_1 \cdot f \cdot f_1 \cdot d^3v_1. \quad (25.16б)$$

Интеграл столкновений равен разности этих чисел:

$$I_{\text{ст}} = q_+ - q_- = \int \omega \cdot d^3v' \cdot d^3v'_1 \cdot (f' \cdot f'_1 - f \cdot f_1) \cdot d^3v_1. \quad (25.17)$$

В состоянии термодинамического равновесия $q_+ = q_-$, и интеграл столкновений равен нулю. Это показал Больцман, используя под интегралом функцию вида $f(v) = Av^2 \exp(-\alpha v^2)$, соответствующую максвелловскому распределению частиц по скоростям. Более того, эта функция является единственным решением интегрального уравнения

$$\int \omega \cdot d^3v' \cdot d^3v'_1 \cdot (f' \cdot f'_1 - f \cdot f_1) \cdot d^3v_1 = 0.$$

В отсутствие внешних сил $\mathbf{F} = 0$ и уравнение Больцмана превращается в уравнение Лиувилля:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = 0. \quad (25.18)$$

Его решением, в частности, является функция $f(v) = Av^2 \exp(-\alpha v^2)$, не зависящая от координат и времени. Таким образом, эта функция является решением уравнения Больцмана, если система находится в равновесном состоянии.

КУБ применимо также к процессам, в которых частицы испытывают взаимные превращения, например при попадании космических частиц больших энергий в атмосферу. В этом случае кинетические уравнения составляются на основе баланса для заряженных частиц и фотонов в данном интервале энергии и импульса.

В ряде случаев, как, например, в плазме, сила определяется напряженностями электрического и магнитного полей, которые зависят от функции распределения. Тогда в кинетическом уравнении Больцмана $\mathbf{F} = \mathbf{F}(f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t))$.

Такие уравнения для функций распределения электронов и ионов в плазме были впервые получены в 1938 г. советским физиком А. Власовым и носят его имя. В них было обращено внимание на необходимость учета взаимодействия частицы с совокупностью других частиц, что продиктовано дальнедействующим характером электромагнитных сил.

Вместо описания взаимодействия заряженных частиц в плазме посредством столкновений Власов предложил использовать самосогласованные электрическое $\mathbf{E}$ и магнитное $\mathbf{B}$ поля, созданные заряженными частицами плазмы. Заряды и электрические токи, создающие эти поля, зависят от функции распределения f , а сила, действующая на электрон с зарядом e (или ион) $\mathbf{F} = e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$.

Физический вакуум — понятие, означающее нахождение квантованного поля в основном (низшем) состоянии, характеризующимся отсутствием реальных частиц.

По современным представлениям в вакууме непрерывно образуются и исчезают пары частиц–античастиц: электрон–позитрон, нуклон–антинуклон... Вакуум наполнен постоянно появляющимися и исчезающими частицами. Они не поддаются регистрации и по этой причине называются виртуальными.

Однако при определенных обстоятельствах виртуальные частицы становятся реальными. Так, например, столкновения частиц высоких энергий или сильные поля рождают из вакуума различные частицы и античастицы, которые *всегда появляются парами: частица и античастица*.

В 1948 г. голландский физик Х. Казимир предсказал существование притяжения незаряженных тел под действием квантовых флуктуаций в вакууме (эффект Казимира). Позднее эффект был подтвержден экспериментально.

Суть эффекта состоит в следующем. В вакууме рождаются и исчезают виртуальные фотоны, соответствующие всем длинам волн электромагнитного спектра. В пространстве между близко расположенными на определенных расстояниях (резонансных длинах) зеркальными пластинами электромагнитное поле, как в резонаторе, может усиливаться: здесь рождаются виртуальные фотоны определенной частоты, в то время как рождение фотонов других частот подавлено. Поскольку снаружи пластин нет никаких ограничений на рождение фотонов, то давление «внешних» фотонов будет доминировать над давлением «внутренних» фотонов. Схематически возникновение силы притяжения показано на рис. 25.10.

Как показывает расчет, эта сила убывает обратно пропорционально четвертой степени расстояния между пластинами. На расстояниях порядка 10 нм давление этой силы сравнимо с атмосферным давлением.

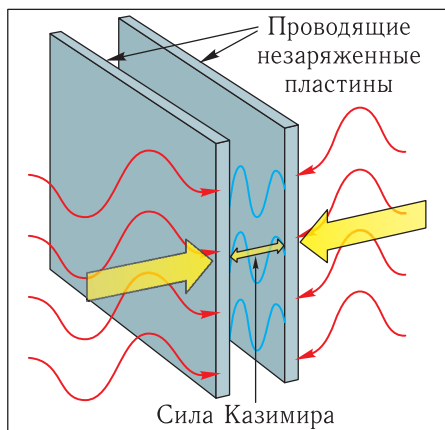


Рис. 25.10

Один из первых экспериментов провел в 1958 г. в Голландии М. Спаарней, который пришел к выводу, что его результаты не противоречат теоретическим предсказаниям Казимира. В 1997 г. началась серия гораздо более точных экспериментов, в которых было установлено согласие между наблюдаемыми результатами и теорией с точностью более 99%.

Явление, схожее с эффектом Казимира, наблюдалось еще в XVIII веке французскими моряками. Когда два корабля, раскачивающиеся на волнах, оказывались на небольшом расстоянии, то в результате интерференции волн в пространстве между кораблями волнение

прекращалось. Спокойное море между кораблями создавало меньшее давление, чем волнуемое море у внешних бортов кораблей. В результате возникала сила, стремящаяся столкнуть корабли бортами. В качестве контрмеры руководство по мореплаванию в начале 1800-х годов рекомендовало экипажам обоих кораблей послать по шлюпке с моряками, чтобы расталкивать корабли.

Эффект Казимира открывает заманчивую перспективу извлечения механической энергии из вакуума. Квантовая электродинамика указывает на реальность существования в физическом вакууме «океана» энергии. Однако вследствие высокой симметрии вакуума непосредственный доступ к этой энергии весьма затруднителен. Извлечь вакуумную энергию можно только при условии, что симметрия вакуума будет нарушена.

При достижении критического уровня возбуждения физический вакуум порождает элементарные частицы — электроны и позитроны. Поэтому возникает соблазн попытаться использовать флуктуации вакуума для получения электрической энергии.

По современным представлениям, в основе всех физических явлений лежат квантованные поля. Вакуумное состояние является основным состоянием любого квантованного поля. Отсюда следует, что физический вакуум является самым фундаментальным видом физической реальности.

Достижению практических результатов в использовании энергии физического вакуума мешает отсутствие понимания его природы. В настоящее время исследование природы физического вакуума остается одной из актуальных проблем фундаментальной физики.

Предметный указатель

Аддитивность термодинамическая 97
Адиабатическое охлаждение 143, 170
Адсорбция 235
Ансамбль микроканонический 56
— канонический 56
Атмосфера планет 72
Атом 7, 21
Атомлиз 288
Атомно-силовой микроскоп 13
Аттрактор 159

Базис решетки 191
Баланс энтропийный 273
Барометрическая формула 63
Бинодаль 165
Бифуркации 161
Бозе-эйнштейновский конденсат 89
Больцмана статистика 43
Броуновское движение 74

Вакуум 286, 292
— физический 301
Вероятность априорная 32
— термодинамическая 41, 51
Возгонка 230
Влажность 166
Волна де Бройля 12, 56
Вязкость 257, 266, 285, 296
Вырождение 57

Газокинетическое сечение 281
Гальтона доска 47
Гетерогенная система 232
Гиббса правило фаз 233
Гомогенная система 242
Графен 203

Давление 88
— избыточное 186
— критическое 165, 169
— осмотическое 249
Двигатель внутреннего сгорания 121
— Дизеля 122

Двигатель Стирлинга 114
Дефекты 197
Дисперсия 37
Диссоциация 251
Диффузия 254, 283, 295
— нестационарная 259
Длина свободного пробега 279
Дросселирование 144, 171
Дьюара сосуд 291

Жидкие кристаллы 217
— растворы 245
Жидкий гелий 237
Жидкость перегретая 168, 226
— простая 176

Закон Авогадро 77
— Бойля–Мариотта 78
— Вант-Гоффа 250
— Гей-Люссака 79
— Генри 247
— Грэма 287
— Дальтона 78
— действующих масс 243
— Ньютона 257
— Оствальда 251
— Рауля 247
— Шарля 78
Замкнутая система 29

Идеальный газ 30
Изгиб молекул 214
Изотермический модуль 149
Интеграл столкновений 299

Капиллярные явления 187
Квантовый газ 81
Кипение 225, 249
Конвективная неустойчивость 269
Конвекция 268, 271
— вынужденная 271
Коэффициент поверхностного натяжения 183

Краевой угол 184
Кристаллографические плоскости 193
— системы 190
Кристаллизация 230, 231
Критерии устойчивости 140
Критическое состояние 179

Ле Шателье–Брауна принцип 244
Лямбда-точка 237

Магнитное охлаждение 147
Макросостояние 41
Метод броуновской динамики 27
— динамический 26
— Монте-Карло 27
— охлаждения 143
— термодинамический 28
— статистический 29
Микроканонический ансамбль 56
Микросостояние 39
Молекула 7, 20, 21
Моль 21

Намагничивание парамагнетика 58
Нанотрубки 202
Насыщенный пар 164
Начало термодинамики нулевое 93
— первое 94
— второе 125, 133
— третье 146
Нейтронография 196
Неравенство Клаузиуса 132

Обобщенная координата 17, 135
— сила 97, 135
Объем критический 165, 169
Опыт Перрена 70, 75
— Штерна 62

Перегретая жидкость 170
Переохлажденный пар 170, 227
Поверхностно-активное вещество 182
Поверхностное натяжение 182
Полимер 210
Полиморфизм 198
Постулат равновероятности 40
Потенциал Леннарда-Джонса 19
Принцип детального равновесия 64
Процесс адиабатический 109
— изобарный 109

Процесс изотермический 108
— изохорный 108
— политропический 110
— циклический 111

Работа 97, 139
Равенство Клаузиуса 127
Равновесный процесс 29
Равновесное состояние 29
Распределение биномиальное 45
— Бозе–Эйнштейна 86
— Гиббса 54
— Максвелла 60, 62
— Максвелла–Больцмана 67
— нормальное 49
— Пуассона 50
— Ферми–Дирака 82
Реакция Белоусова–Жаботинского 156
Рентгеноструктурный анализ 194

Самоорганизация 155
Сверхкритический флюид 180
Сверхпроводимость 240
Сверхтекучесть 237
Связь водородная 17
— ионная 16, 188
— ковалентная 15, 188
— металлическая 18, 188
Сжижение газов 178
Сечение рассеяния 282
Сила Ван-дер-Ваальса 19
Случайная величина 31
Случайное событие 31
Смачивание 185
Среднее значение 36
Статистический вес 41
Статистическая сумма 54, 151

Температура 22, 52
— Дебая 104
— инверсии 171, 173
— критическая 165, 169
Температурный коэффициент объемно-го расширения 142
Теорема Карно первая 128
— — вторая 131
— о равномерном распределении энергии 68
— центральная предельная 38
Тепловая смерть Вселенной 154
— транспирация 290
Тепловой баланс Земли 123

Тепловой насос 119
Теплоемкость 97, 98, 100, 106, 141
Теплопроводность 256, 263, 265, 286,
297, 298
Теплота 94
Термодинамическая сила 272
— система 11
Термодинамический поток 272
Термодинамические соотношения 141
Термодиффузия 257
Термостат 55
Термоэлектричество 259
Течение молекулярное 288
Турбина паровая 116
Турбогенератор 116

Уравнение Больцмана кинетическое
299

— Ван-дер-Ваальса 167
— вириальное 175, 177
— Гиббса для адсорбции 236
— Гиббса–Гельмгольца 137
— Дитеричи 175
— диффузии 260
— калорическое 135
— Клапейрона–Клаузиуса 228, 231
— Клапейрона–Менделеева 78
— Лоренца 158
— Лоттки–Вольтерра 157
— Навье–Стокса 268
— Саха 252
— теплопроводности 262, 268
— Эренфеста 239
— Фейгенбаума 161
— Фика 254
— Фурье 256

Фаза вещества 164, 232

Фазовая точка 31

— траектория

Фазовое пространство 31

Фазовый переход

— первого рода 222

— второго рода 238

Флуктуации 148

Фонон тепловой 105

Формула

— Кнудсена 290

— Лапласа 186

— Майера 98

— Планка 88, 102

Формула Френкеля 297

— Эйнштейна 74, 102

Фрактал 205

Фрактальная размерность 207

Фуллерен 201

Функция распределения плотности ве-
роятности 33

Хаос 157

Химический потенциал 83, 139

Химическая связь 14

Холодильная установка 118

Цикл Дизеля 122

— Карно 112, 134

— Отто 120

Циклический процесс 111

Число Авогадро 11, 21

— Кнудсена 288

— Прандтля 159

— Рэлея 158

Шкала температур абсолютная 25

— Кельвина 25

— Ремера 23

— Реомюра 24

— Фаренгейта 23

— Цельсия 24

— эмпирическая 22

— термодинамическая 129

Эволюция 157

Экосистема 153

Электропроводность 257

Энергия

— внутренняя 93, 136,

— свободная 136

— связи 15

— Ферми 84

Энтальпия 98, 136

Энтропия 80, 127, 130

Эффект Джоуля–Томсона

— дифференциальный 144, 171

— интегральный 145, 172

Ячейка Бенара 155

— примитивная 191

— элементарная 189

Учебное издание

АЛЕШКЕВИЧ Виктор Александрович

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Редактор *Е.С. Артоболевская*
Корректор *В.Р. Игнатова*
Оригинал-макет: *В.В. Затекин*
Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 08.06.2016. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 20,5. Тираж 700 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117342, Москва, ул. Бутлерова, 7 Б

E-mail: porsova@fml.ru, sale@fml.ru

Сайт: <http://www.fml.ru>

Интернет-магазин: <http://www.fmllib.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства
в АО «ИПК «Чувашия»,
428019, г. Чебоксары, пр-т И. Яковлева, 13

ISBN 978-5-9221-1696-1



9 785922 116961