

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 2.1. Термодинамика

2.1 Системы многих частиц. Понятие идеального газа.

В механике рассматриваются движения материальных тел, свойства которых могут быть смоделированы в виде понятий материальной точки или абсолютно твердого тела (АТТ). При этом не учитывается внутренняя структура и внутренние движения тел. Это можно сделать не всегда. Особенно важно учитывать эти внутренние движения при взаимодействии тел, которые находятся в разных агрегатных состояниях (твердое, жидкое, газообразное, плазма). Поэтому данный раздел физики - молекулярная физика - будет создавать модели материальных тел, которые будут включать совокупность атомов и молекул, свойства, законы движения и взаимодействия которых известны.

Силы взаимодействия между атомами и молекулами, как правило, - притяжение на больших расстояниях, связанное с гравитационными силами, и отталкивание на малых (связанное с электромагнитными силами). Таким образом, притяжение между атомами стремится связать их в одно целое, имеющаяся у них кинетическая энергия стремится их разделить. В борьбе этих сил побеждает одна, которая сильнее и, таким образом, формируется 4 типа агрегатных состояний, перечисленных выше. Например, при низких температурах, кинетическая энергия молекул мала и все вещества будут находиться в твердом состоянии. При более высоких температурах связи между атомами становятся слабее и вещество становится жидким.

Теперь о тех величинах, которые важны в молекулярной физике, и их порядке: масса и количество вещества. Масса атомов очень мала, поэтому используют не абсолютные, а относительные величины. В качестве единицы массы используется 1/12 массы изотопа углерода ^{12}C : $m_u = 1.66 \cdot 10^{-27}$ кг, тогда относительная единица массы $M_r = m_{\text{мол}}/m_u$. Количество вещества измеряется в молях. Один моль равен количеству вещества, в котором содержится столько же частиц, сколько их содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Это число названо числом Авогадро и равно

$$N_A = \frac{0.012 \text{ кг}}{12 m_u} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} .$$

Молярной массой M называется масса одного моля вещества. Формула для числа молей $\nu = m/M = N/N_A$.

Итак, все реальные тела – системы многих частиц. Наиболее простая из них – идеальный газ. По определению, это газ, состоящий из материальных точек, имеющих массу, но не имеющих размеров, силы взаимодействия между которыми отсутствуют, и которые сталкиваются как упругие шары. Применимость этой модели ограничена, но такие ситуации существуют.

Теперь о методах исследования систем многих частиц (СМЧ)- динамическом, статистическом и термодинамическом.

Динамический метод для описания СМЧ не подходит. В принципе, можно написать уравнения и определить координаты и скорости всех частиц, составляющих материальное тело (всего их будет $6N$, если всего тело состоит из N частиц). Но! В 1 см^3 воздуха содержится приблизительно 10^{19} частиц. Поэтому решить эти уравнения и подставить в них начальные данные не удастся за время приблизительно равное времени жизни Вселенной. Кроме этой проблемы есть и еще одна: из-за огромного числа столкновений между частицами информация о их состоянии очень быстро устаревает.

Статистический метод дает информацию о всей системе на основе динамического метода, но не точную, а вероятностную. Речь идет о статистических закономерностях, то есть о возможности предсказать дальнейшее поведение системы.

Термодинамический метод – это метод, который не занимается внутренней структурой системы, а использует только параметры, относящиеся ко всей системе в целом. Например,

модель идеального газа характеризуется параметрами P, V, T . Этот метод базируется на законах сохранения (например, на законе сохранения энергии). При исследовании СМЧ ученые опираются на статистический и термодинамический методы, результаты использования которых дополняют друг друга.

2.2 Уравнение состояния идеального газа.

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом, плотностью и т. д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния. Параметры состояния не всегда имеют определенные значения. Например, у тела, подогреваемого с одной стороны и охлаждаемого с другой, температура в разных точках будет различной и телу, как целому, нельзя приписать определенное значение температуры. Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется неравновесным.

Состояние термодинамической системы будет равновесным, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются замкнутыми.

Ясно, что параметры состояния связаны друг с другом. Соотношение, определяющее связь между параметрами состояния какого-либо тела, называется уравнением состояния этого тела. В простейшем случае равновесное состояние тела определяется значениями трех параметров: давления p , объема V и температуры T (масса тела предполагается известной). Связь между этими параметрами может быть выражена аналитически формулой

$$F(p, V, T) = 0,$$

где $F(p, V, T)$ - некоторая функция параметров. Это уравнение и есть уравнение состояния данного тела.

Теперь о параметрах. Давление – это отношение силы, действующей перпендикулярно площадке, к ее площади: $p = F_{\perp}/S$. Объем V – это область пространства, занимаемая телом. Теперь кратко о температуре. В первом приближении температуру можно определить как величину, характеризующую степень нагретости тел. В технике и в быту используется температура, отсчитанная по шкале Цельсия. Единица этой шкалы называется градусом Цельсия ($^{\circ}\text{C}$). В физике пользуются термодинамической температурой, которая не только более удобна, но, кроме того, имеет глубокий физический смысл (далее будет ясно, что термодинамическая температура определяется средней кинетической энергией, приходящейся на одну молекулу газа). Единица термодинамической температуры - кельвин (К) является одной из основных единиц СИ. Числовые значения кельвина и градуса Цельсия одинаковы. Термодинамическая температура T связана с температурой t по шкале Цельсия соотношением

$$T = t + 273,15.$$

Опытным путем было установлено, что при обычных условиях (т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении) параметры состояния таких газов, как кислород и азот, довольно хорошо подчиняются уравнению

$$\frac{pV}{T} = b = \text{Const}.$$

где b —константа, пропорциональная массе газа. Оказалось также, что чем разреженнее газ (чем меньше его плотность), тем точнее выполняется это уравнение.

У разреженных газов молекулы практически не взаимодействуют между собой. Они лишь иногда сталкиваются друг с другом. Однако эти столкновения происходят настолько редко, что большую часть времени молекулы движутся свободно. Такой газ строго подчиняется этому

уравнению, которое, следовательно, является уравнением состояния идеального газа, Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород.

Согласно **закону Авогадро** при нормальных условиях, т. е. при температуре 0°C ($273,15\text{ K}$) и давлении в одну атмосферу ($1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$), объем моля любого газа равен $22,4\text{ л/моль} = 22,4 \cdot 10^{-3}\text{ м}^3/\text{моль}$. Отсюда следует, что в случае, когда количество газа равно одному молю, константа b в уравнении состояния идеального газа будет одинаковой для всех газов. Обозначив константу b для одного моля буквой R , напомним уравнение состояния идеального газа следующим образом:

$$pV_m = RT.$$

Индекс «м» при V указывает на то, что имеется в виду объем одного моля газа (молярный объем). Константа R называется молярной газовой постоянной или просто газовой постоянной. Согласно закону Авогадро

$$R = \frac{pV_m}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,31\text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Чтобы получить уравнение состояния для произвольной массы m идеального газа, умножим обе части уравнения состояния идеального газа на отношение m/M , где M - молярная масса газа. После несложных преобразований получим уравнение Менделеева-Клайперона

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad p = nkT$$

Уравнения представляют собой различные формы записи уравнения состояния идеального газа. При работе со смесями газов полезно использовать **закон Дальтона**, тоже точно выполняющийся для идеального газа: давление в смеси газов равно сумме парциальных давлений отдельных газов.

2.3 Давление газа на стенку сосуда.

При своем движении молекулы газа ударяют о стенку сосуда, в котором заключен газ, создавая тем самым давление газа на стенку. Вычислим это давление, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Чтобы облегчить вычисления, сделаем несколько упрощающих задачу предположений.

1. Давление газа на стенку не зависит от формы сосуда. Поэтому предположим, что сосуд имеет форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами a , b и c .
2. Допустим, что ударяющиеся о стенку молекулы отражаются от нее по зеркальному закону и без изменения модуля скорости. В частности, если до удара молекула двигалась вдоль нормали к стенке, то и после удара она движется вдоль той же нормали.
3. «Приближение $1/6$ ». Если газ находится в равновесии, все направления движения молекул равновероятны, ни одному из них нельзя отдать предпочтения перед другими. В каждом направлении перпендикулярно стенке движется $1/6$ часть всех молекул газа.

Теперь перейдем к расчету. Сначала определим число молекул, которые падают на часть стенки площадью ΔS за время Δt . При этом сделаем это, считая, что все молекулы движутся с одной и той же скоростью v . За это время до стенки долетят молекулы, находящиеся в объеме цилиндра длиной $v\Delta t$ и площадью основания ΔS , имеющие скорость по направлению к стенке, то есть

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \Delta V = \frac{1}{6} n v \Delta t \Delta S.$$

В этой формуле n – концентрация молекул.

На самом деле все частицы имеют различные скорости. Тогда пусть n_1 – это концентрация молекул, имеющих скорость v_1 , n_2 – то же для частиц, имеющих скорость v_2 и так далее. Очевидно, что

$$\sum_{i=1}^{N_i} n_i = n$$

Теперь для получения числа частиц i – того сорта, долетающих до стенки, можно записать

$$\Delta N_i = \frac{1}{6} n_i \Delta V_i = \frac{1}{6} n_i v_i \Delta t \Delta S.$$

Каждая молекула при абсолютно упругом ударе о стенку передает ей импульс $2m_0 v_i$. Тогда импульс, переданный стенке i – тым сортом молекул, будет определяться по формуле

$$\Delta I_i = \frac{1}{3} m_0 n_i v_i^2 \Delta t \Delta S.$$

По определению давление это $p = F_{\perp} / \Delta S$, с другой стороны $F_{\perp} = \frac{\Delta I_{\perp}}{\Delta t}$ в соответствии с законом сохранения импульса, полученным в механике. Тогда получаем давление газа на стенку сосуда

$$p = \frac{1}{3} m_0 \sum_{i=1}^{N_i} n_i v_i^2 = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle ,$$

где $\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} n_i v_i^2}{n}$ называется квадратом среднеквадратичной скорости молекул. Назовем величину $m_0 \langle v^2 \rangle / 2$ средней энергией поступательного движения молекул $\langle E_{\text{пост}} \rangle$. Получаем еще одну формулу для давления газа на стенку сосуда:

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle .$$

2.4 Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Любое тело может участвовать в трех видах механического движения: поступательном, вращательном и колебательном. Для описания каждого из этих движений необходимо задать некоторое количество координат и следить за их изменением. Исходя из этого, определим число степеней свободы любого тела как минимальное количество координат, необходимое для описания механического движения тела. Материальная точка имеет 3 степени свободы (поступательные). Двухатомная молекула имеет 6 степеней свободы (3пост+2вращ+1кол), трехатомная – 9(3+3+3)...Теперь необходимо ответить на вопрос: эквивалентны ли различные степени свободы с точки зрения энергии?

Из сравнения двух формул $p=nkT$ и $p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle$ следует, что $\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$, где $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ - средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа. Таким образом, получила подтверждение мысль о том, что абсолютная температура T – это количественная мера теплового движения молекул. С другой стороны ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимуществ перед другой. Поэтому на каждую поступательную степень свободы приходится в среднем $\frac{1}{2}kT$. Что касается вращательного движения, то для этих степеней свободы существует закон равнораспределения энергии по степеням свободы:

На каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная $1/2kT$.

Но! Если молекула не одноатомная, то в ней возможны колебания атомов. При колебаниях средняя потенциальная энергия молекулы равна средней кинетической энергии и поэтому колебания как вид механического движения в два раза более энергоемкие. Итак, на колебательную степень свободы приходится в среднем kT . Теперь запишем среднюю энергию молекулы, включающую все виды возможного механического движения:

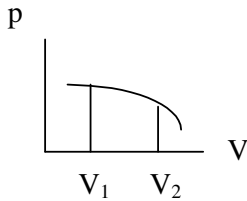
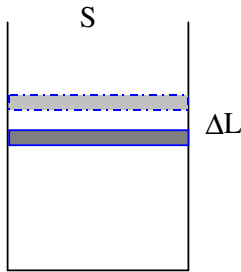
$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT, \text{ где } i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}.$$

2.5 Внутренняя энергия термодинамической системы. Работа в термодинамике.

Внутренняя энергия (ВЭ) какого-либо тела складывается из кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул, потенциальной и кинетической энергии их колебательного движения, потенциальной энергии взаимодействия молекул между собой и собственной энергии молекул (связанной, например, с массой). Кинетическая энергия тела как целого и потенциальная энергия тела во внешнем поле во внутреннюю энергию не входит. Как и потенциальная энергия ВЭ определена с точностью до произвольной константы.

ВЭ системы тел состоит из ВЭ каждого тела в отдельности и энергии взаимодействия между ними. Энергия взаимодействия в основном связана с взаимодействием тонких приповерхностных слоев тел и много меньше ВЭ каждого из тел в отдельности. Поэтому можно сказать, что ВЭ есть величина аддитивная, то есть ВЭ системы равна сумме ВЭ тел в отдельности.

ВЭ является функцией состояния. Это значит, что она зависит только от параметров состояния системы в данный момент времени, но не от истории ее развития. А форма перехода из одного состояния в другое не важна.



Теперь рассмотрим понятие работы, ограничиваясь случаем взаимодействия газа с каким либо другим объектом. Для этого рассмотрим газ в цилиндрическом сосуде, закрытом поршнем. Пусть газ начал медленно (обратимо) расширяться, и переместил поршень на малое расстояние ΔL . При этом давление газа можно считать неизменным (в силу малости изменения объема газа). Газ действует на поршень силой $F = p \cdot S$ и совершает при этом работу $\Delta A' = F \cdot \Delta L = p \cdot S \cdot \Delta L = p \cdot \Delta V$, где ΔV – изменение объема газа. Тогда $dA' = p \cdot dV$. Эта формула справедлива в любом случае (то есть, применима всегда). Принято считать, что при расширении газ совершает положительную работу, при сжатии – отрицательную. Если же процесс идет при заметном изменении объема от V_1 до V_2 , то работу можно определить интегрированием:

$$A'_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV .$$

Изобразим такой процесс на графике зависимости $p = f(V)$. Площадь под кривой численно равна работе газа.

2.6 I начало термодинамики.

Перейдем к закону сохранения энергии в молекулярной физике – I началу термодинамики. Изменение ВЭ системы может происходить за счет двух процессов: совершение над системой работы и передачи системе энергии без совершения работы (то есть в немеханической форме). Во втором случае говорят о передаче энергии в виде *теплоты*. Теплота Q , следовательно, должна измеряться в тех же единицах, что и работа – $[Q] = \text{Дж}$. Поэтому $U_2 - U_1 = Q + A$. В этой формуле A – работа, совершаемая внешними силами над системой; она связана с работой самой системы формулой $A = - A'$. Физическая природа теплопередачи заключается в том, что более нагретое тело состоит из частиц, имеющих большие в среднем импульсы. Поэтому они действуют на менее нагретые и передают им часть своего импульса, за счет чего средняя скорость их теплового движения увеличивается. Кроме того, энергия может быть передана за счет излучения.

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

$$Q = U_2 - U_1 + A'$$

Это и есть одна из формулировок первого начала термодинамики. Другая формулировка:

Невозможен вечный двигатель первого рода, то есть такой периодически действующий двигатель, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая извне энергия.

Для элементарных процессов $\delta Q = dU + \delta A$. Значком δ отмечен тот факт, что Q и A не являются функциями состояния, а зависят от вида процесса перехода из одного состояния в другое, а именно

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1; \int_1^2 dA = A_{12} \text{ и } \int_1^2 dQ = Q_{12}$$

и первый интеграл не зависит от пути перехода, а остальные зависят.

2.7 Внутренняя энергия и теплоемкость идеального газа.

Способность тел принимать теплоту характеризуется теплоемкостью. Теплоемкостью тела называется величина, равная количеству теплоты, которое необходимо сообщить этому телу для того, чтобы температура тела повысилась на один Кельвин. Запишем формулу, соответствующую этому определению:

$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Кроме этой величины различают удельную и молярную теплоемкости. Удельной теплоемкостью называется теплоемкость единицы массы вещества (в системе СИ – килограмма). Молярной теплоемкостью называют теплоемкость одного моля вещества.

$$c_{\text{уд}} = \frac{C_{\text{тела}}}{m}; C = \frac{C_{\text{тела}}}{\nu}.$$

Теплоемкость тел зависит от условий, при которых изменяется их температура. Поэтому молярная теплоемкость тел при изопроцессах различна и обозначается специальными символами: C_V – молярная теплоемкость при изохорическом процессе и C_P – молярная теплоемкость при изобарическом процессе.

1). Рассмотрим изохорический процесс. Так как объем тела не меняется, то механическая работа не совершается. Поэтому полученное тепло идет на изменение внутренней энергии тела. Отсюда следует, что

$$C_V = \left(\frac{\partial U_M}{\partial T} \right)_V.$$

Опытным путем было установлено, что у газов, близких по своим свойствам к идеальным, теплоемкость при постоянном объеме в широких температурных пределах не зависит от температуры. Поэтому можно записать

$$dU_M = C_V dT.$$

Тогда внутренняя энергия одного моля идеального газа может быть записана так:

$$U_M = C_V T.$$

Внутренняя энергия величина аддитивная, поэтому для произвольной массы газа m внутренняя энергия будет записываться так:

$$U = \frac{m}{M} C_V T.$$

2). Теперь рассмотрим процесс, происходящий при постоянном давлении ($p = \text{Const}$). Согласно первому началу термодинамики можно записать для одного моля газа

$$\delta Q = dU_M + dA = dU_M + p dV_M.$$

Из этой формулы можно получить выражение для молярной теплоемкости идеального газа при постоянном давлении:

$$C_P = \left(\frac{\partial Q_M}{\partial T} \right)_P = \frac{dU_M}{dT} + \frac{p dV_M}{dT} = C_V + p \left(\frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P.$$

Используя уравнение состояния идеального газа $PV_M = RT$ для расчета, получаем

$$C_p = C_v + R.$$

Эта формула носит название формулы Майера.

Отношение теплоемкостей является визитной карточкой любого газа и приводится в справочных таблицах $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Через эту величину можно выразить молярную теплоемкость и внутреннюю энергию идеального газа:

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{i}{2} R; \quad U_M = \frac{RT}{\gamma - 1} = \frac{pV_M}{\gamma - 1}.$$

2.8 Уравнение адиабаты идеального газа.

Рассмотрим, как будет вести себя идеальный газ при различных процессах. Рассматриваться будут только обратимые процессы. В этом случае можно использовать в качестве уравнения состояния уравнение Менделеева – Клайперона:

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Среди всех процессов, которые могут происходить с газами постоянной массы, есть группа процессов, которые называются *изопроцессами*. В этих процессах один из параметров состояния идеального газа остается неизменным. Названия этих процессов приведены ниже:

1) изохорический процесс ($V = \text{Const}$); $\frac{p}{T} = \text{Const}$.

2) изобарический процесс ($p = \text{Const}$); $\frac{V}{T} = \text{Const}$.

3) изотермический процесс ($T = \text{Const}$); $pV = \text{Const}$.

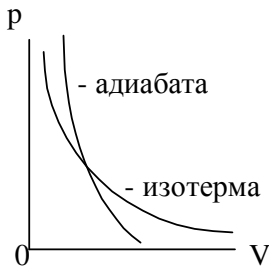
Одним из процессов, которые могут происходить с идеальным газом, является такой, при котором газ не обменивается теплом с окружающей средой. Такой процесс называется *адиабатическим* процессом. Получим уравнение, определяющее адиабатический процесс. Первое начало термодинамики для любого элементарного процесса выглядит так:

$$\delta Q = dU + dA' = dU + pdV = d\left(\frac{m}{M} C_v T\right) + pdV.$$

Для адиабатического процесса $\delta Q = 0$ и после несложных преобразований можно получить

$$\frac{C_p}{C_v} pdV = -Vdp.$$

Обозначим отношение теплоемкостей буквой γ и проведем интегрирование этого уравнения. В результате получаем уравнение адиабатического процесса в параметрах (p, V):



$$pV^\gamma = \text{Const}.$$

Это уравнение носит название уравнения Пуассона. Можно получить уравнение адиабаты в координатах (T, V):

$$TV^{\gamma-1} = \text{Const}.$$

Сравним изотермический и адиабатический процессы графически. Для этого вычислим производные dp/dV в одной точке (p, V) для обоих процессов. Несложные расчеты дают

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} \text{ - для изотермы;}$$

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V} \text{ - для адиабаты.}$$

Таким образом, наклон касательной к кривой больше у адиабаты, что и отражено на рисунке.

2.9 Политропические процессы.

Политропическими называются процессы, в ходе которых теплоемкость тел, участвующих в процессе, остается неизменной. Кроме того, если речь идет о газе, то масса газа не должна изменяться в ходе процесса. Получим уравнение такого процесса и формулу, по которой можно определить теплоемкость газа при политропических процессах. Для этой цели мы можем использовать I начало термодинамики и уравнение состояния идеального газа. Запишем закон сохранения энергии для элементарного теплового процесса $\delta Q = dU + dA'$, и учтем определение теплоемкости: $\delta Q = \nu C dT$. После подстановки получим

$$\frac{m}{M} C dT = \frac{m}{M} C_V dT + p dV \quad \text{или} \quad \frac{m}{M} (C - C_V) dT = p dV$$

Продифференцируем уравнение Менделеева-Клайперона $\frac{m}{M} R dT = dpV + p dV$ и подставим полученный результат в предыдущее уравнение

$$(C - C_V)(dpV + p dV) = R p dV.$$

После несложных вычислений получаем следующее уравнение:

$$\left(\frac{C - C_P}{C - C_V} \right) \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

После интегрирования этого уравнения получаем уравнение политропы:

$$pV^n = \text{Const},$$

где буквой n обозначена постоянная для этого процесса величина, называемая постоянной политропы,

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}.$$

Из последней формулы, используя формулу Майера, можно выразить молярную теплоемкость идеального газа при политропическом процессе

$$C = \frac{n C_V - C_P}{n - 1} = \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{n - 1} \right).$$

В таблице приведены известные основные политропические процессы.

	n	C
Изобарический процесс	0	C_P
Изотермический процесс	1	∞
Адиабатический процесс	γ	0
Изохорический процесс	∞	C_V

2.10 Работа газа при политропических процессах.

Как уже отмечалось, работа, совершаемая идеальным газом, не является функцией состояния. Поэтому в ходе различных процессов будет совершаться различная работа. Общая формула, полученная ранее, дает возможность насчитать работу, совершаемую идеальным газом:

$$A'_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

1) При изохорическом процессе объем, занимаемый газом, не изменяется, поэтому газ работы не совершает.

2) При изобарическом процессе давление не изменяется и расчет легко дает

$$A'_{12} = p \Delta V = \frac{m}{M} R \Delta T.$$

3) При изотермическом процессе можно выразить давление газа через постоянную в этом процессе температуру. Формула для работы в этом процессе такова:

$$A'_{12} = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

4) При расчете работы при адиабатическом процессе используем уравнение адиабаты $pV^\gamma = \text{Const}$ в виде $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. Тогда

$$A'_{12} = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{m}{M} \frac{RT}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right).$$

5) При произвольном политропическом процессе в полученной формуле надо γ заменить на n :

$$A'_{12} = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right) = \frac{m}{M} \frac{RT}{n-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right).$$

2.11 Классическая теория теплоемкости идеального газа.

Согласно классической термодинамике, средняя кинетическая энергия произвольной молекулы определяется по формуле: $\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT$, где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$ – число степеней свободы молекулы. Молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой, поэтому потенциальной энергии у молекул такого газа нет. Следовательно, внутренняя энергия идеального газа может быть определена по формуле (N – число молекул газа):

$$U = N \langle E \rangle = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} \nu RT.$$

Тогда для молярной теплоемкости идеального газа классическая термодинамика дает такие формулы:

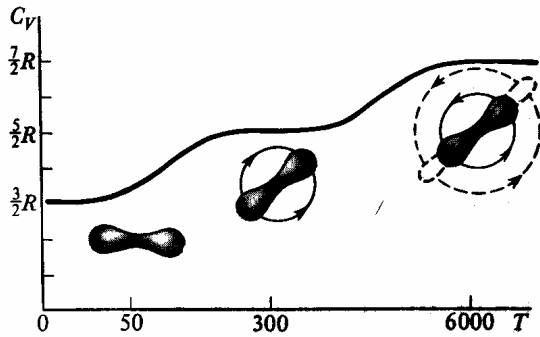
$$C_V = \left(\frac{\delta Q_M}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R = \frac{R}{\gamma-1}; \quad C_P = C_V + R = \frac{i+2}{2} R = \frac{\gamma R}{\gamma-1}.$$

Отметим основную особенность полученных формул: теплоемкости идеального газа **от температуры не зависят**. В таблице даны значения теплоемкостей и показателей адиабаты для различных газов.

Состав молекул газа	Число степеней свободы			C_V/R	C_P/R	γ
	поступательные	вращательные	колебательные			
одноатомные	3	0	0	3/2	5/2	1.67
двухатомные жесткие	3	2	0	5/2	7/2	1.40
двухатомные упругие	3	2	1	7/2	9/2	1.26
трехатомные жесткие	3	3	0	6/2	8/2	1.33

Приведенные формулы дают хорошее согласие с экспериментом для одноатомных и многих двухатомных газов, находящихся в условиях близких к нормальным. Однако для молекулы Cl_2 теплоемкость оказывается примерно равной $6/2R$. Для трехатомных молекул совпадений с теорией меньше, чем отклонений от нее. Возьмем для примера молекулу водорода H_2 . Для такого газа теплоемкость C_V должна быть равна либо $5/2R$, либо $7/2R$, но не должна зависеть от температуры. На практике это не так. Зависимость теплоемкости водорода приведена на рисунке. При низкой температуре его теплоемкость равна $3/2R$, при комнатной температуре она уже равна $5/2R$, а при очень высоких температурах становится равной $7/2R$. Таким образом,

молекула водорода ведет себя при низкой температуре как точечная частица, у которой отсутствуют внутренние движения, при нормальной температуре - как жесткая гантель и наряду с поступательным движением также совершает вращательные движения, а при очень высокой температуре к этим движениям добавляются также колебательные движения атомов, входящих в молекулу. Дело происходит, как будто благодаря изменению температуры включаются (или выключаются) различные степени свободы: при малой температуре включены лишь поступательные степени свободы, затем при повышении температуры возбуждаются вращательные, а затем и колебательные степени свободы.



отсутствуют внутренние движения, при нормальной температуре - как жесткая гантель и наряду с поступательным движением также совершает вращательные движения, а при очень высокой температуре к этим движениям добавляются также колебательные движения атомов, входящих в молекулу. Дело происходит, как будто благодаря изменению температуры включаются (или выключаются) различные степени свободы: при малой температуре включены лишь поступательные степени свободы, затем при повышении

температуры возбуждаются вращательные, а затем и колебательные степени свободы. Однако переход от одного режима движения к другому происходит не скачком при определенной температуре, а постепенно в некотором интервале температур. Это объясняется тем, что при определенной температуре возникает лишь возможность перехода молекул в другой режим движения, но эта возможность не реализуется сразу всеми молекулами, а лишь их частью. По мере изменения температуры все большая доля молекул переходит в другой режим движения и поэтому кривая теплоемкости изменяется плавно в некотором интервале температур.

Объяснить зависимость теплоемкости газов от температуры классической теории не удалось. Такое объяснение может дать только квантовая физика.

Глава 2.2 Статистическая физика.

2.12 Основные положения теории вероятности.

Для начала рассмотрим задачу о движении молекулы газа, находящегося в объеме V . В этом объеме выделим малую часть V_0 и поставим следующий вопрос: когда данная молекула окажется в выделенном объеме? Ответить на этот вопрос точно невозможно. Столкновения между частицами происходят нерегулярно, и предсказать результат столкновения невозможно. В таком случае говорят, что поведение молекулы носит случайный характер, а положение частицы является случайной величиной. Математический аппарат для изучения таких величин называется теорией вероятности.

Определение вероятности. Основу статистической физики составляет теория вероятностей. Вероятность интересующего нас события характеризуется кратностью его повторения. Если в N случаях i -е событие происходит N_i раз, то вероятностью P_i этого события называют величину

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

Так как на практике N всегда конечно, то для вычисления вероятности стараются, чтобы N и N_i были достаточно большими. Тогда можно считать, что

$$P_i = \frac{N_i}{N}$$

Ясно, что сумма вероятностей всех возможных результатов измерений равна единице:

$$\sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1$$

Применительно к СМЧ (например, идеальный газ) понятие вероятности события можно проиллюстрировать следующим образом. Выберем одну молекулу. Будем следить за ней, фиксируя через определенные моменты времени энергию ее вращения, которая изменяется как дискретная величина. Тогда вероятность того, что у молекулы эта величина будет при

следующем измерении иметь определенное значение (E_1) определится по формуле $P_{E_1} = \frac{N_{E_1}}{N}$.

Такую вероятность назовем временной вероятностью. Но можно поставить эксперимент по-другому. Одновременно зафиксировать у всех молекул энергию вращения и определить вероятность как отношение числа молекул, имеющих выбранное значение энергии вращения, к полному числу молекул. Согласно эргодической гипотезе, определенные таким образом вероятности равны друг другу.

Теперь обратимся к вычислению вероятностей *сложных событий*. Рассмотрим две основные теоремы: о сложении и умножении вероятностей. Проще всего это понять с помощью игрального кубика. Дадим определение независимых событий: события А и В независимы, если исход первого события никак не влияет на исход события второго.

1. *Теорема о сложении вероятностей* заключается в том, что вероятность того, что в результате N бросаний кубика выпадет i или k, равна сумме вероятностей отдельных независимых событий (значком \cup обозначается слово *или*)

$$P(i \cup k) = \frac{N_i + N_k}{N} = P_i + P_k$$

2. *Теорема об умножении вероятностей*. Найдем вероятность того, что при двух бросаниях кубика выпадет последовательно i и k (или наоборот). Рассмотрим N двойных бросаний. Пусть первый кубик из каждой пары бросков дал i в N_i случаях (так что $P_i = N_i/N$). Теперь выделим из этих N_i случаев те N_k случаев, когда второй кубик давал k (так что $P_k \approx N_k/N_i$). Искомая вероятность (значком \cap обозначается слово *и*)

$$P(i \cap k) = \frac{N_i}{N} \frac{N_k}{N} = P_i P_k.$$

Средние значения случайных величин. Зная вероятности появления различных результатов измерения дискретной величины x, можно найти их среднее значение $\langle x \rangle$. По определению среднего

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum N_i x_i = \sum P_i x_i$$

Функция распределения. Рассмотрим случай, когда случайная величина x имеет *непрерывный* характер (например, скорости молекул). Для этого разобьем всю область изменения x на отдельные интервалы, и будем считать число попаданий случайной величины в тот или иной интервал. Интервалы должны быть во избежание заметных флуктуаций достаточно большими,

чтобы в каждом интервале число попаданий было $N_i \gg 1$ и чтобы с помощью формулы $P_i = \frac{N_i}{N}$

можно было определить вероятность попадания случайной величины в данный интервал. Вместе с тем, интервалы должны быть достаточно небольшими, чтобы более детально характеризовать распределение величины x.

Итак, мы имеем достаточно большое число достаточно небольших интервалов и, допустим, нам известна вероятность ΔP_x попадания в тот или иной интервал Δx . Сама величина ΔP_x весьма мала, поэтому в качестве характеристики случайной величины берут отношение $\Delta P_x/\Delta x$, которое для достаточно малых Δx не зависит от величины самого интервала Δx . Это отношение при $\Delta x \rightarrow 0$ называют *функцией распределения* $f(x)$ случайной величины x:

$$f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P_x}{\Delta x} = \frac{dP_x}{dx}$$

Видно, что функции распределения $f(x)$ можно приписать смысл *плотности вероятности*, т.е. вероятности интересующей нас величины оказаться в единичном интервале вблизи значения x. В

разных случаях функция распределения имеет совершенно разный вид. Вероятность того, что случайная величина x окажется в пределах интервала $(x, x + dx)$:

$$dP_x = f(x) \cdot dx$$

Вероятность того, что величина x попадает в интервал (a, b) :

$$P = \int_a^b f(x) dx$$

Ясно, что вероятность того, что величина x может принять хотя бы какое-нибудь значение (достоверное событие), равна единице. Это называют *условием нормировки*:

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

где интегрирование производится по всему интервалу возможных значений величины x . Из этого условия следует, что вся площадь под кривой $f(x)$ равна единице.

Средние значения. Среднее значение величины x можно найти, зная ее нормированную на единицу функцию распределения $f(x)$. Обратимся к формуле вычисления среднего значения дискретной величины. Она справедлива и для случая, когда интервал изменения величины x будет разбит на небольшие участки. Уменьшая участки, мы должны, в конце концов, заменить P_i на dP и Σ - на интеграл \int . Тогда

$$\langle x \rangle = \int x dP = \int x f(x) dx$$

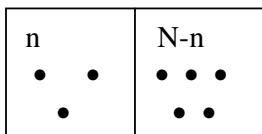
где интегрирование проводится по интересующему нас интервалу значений x . Аналогичные формулы справедливы для любой функции $\phi(x)$, например,

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx$$

2.13 Понятия микросостояний и макросостояний.

Рассмотрим систему, состоящую из N частиц, находящуюся в объеме V . Чтобы полно описать состояние этой системы, необходимо указать координаты и скорости всех N частиц. Такое описание системы называется микроописанием, а описываемое состояние – микросостоянием. Микросостояние системы, таким образом, характеризуется заданием $3N$ координат и $3N$ скоростей частиц системы.

Можно, однако, характеризовать систему другими величинами: числом частиц N , энергией системы E , связанной с ней температурой T , объемом V и давлением p и изучать зависимость от времени этих величин. Такое описание системы называется макроописанием, а состояние – макросостоянием.



Найдем связь между микро- и макро- описаниями системы. Эта связь может быть получена на языке вероятности. Выведем формулу, связывающую вероятности микро- и макро- состояний системы, на простом примере: N частиц размещаются по двум половинам сосуда. В задачу входит нахождение вероятностей того или иного распределения частиц. Вероятность одной частице попасть в любую половину равна $p_0 = 1/2$, а вероятность не попасть в выбранную половину равна $(1 - p_0) = 1/2$ тоже. Попадание частиц в сосуд являются независимыми событиями, поэтому вероятность того, что в левой половине сосуда окажется n частиц (на рисунке слева их 3), а в правой окажется $N-n$ частиц (на рисунке справа их 5) будет равна

$$P_{\text{МИКРО}} = p_0^n \cdot (1 - p_0)^{N-n} = \frac{1}{2^N}.$$

Эта величина и есть вероятность микросостояния для данного случая. Поскольку каждую частицу можно пронумеровать, то перестановка частиц внутри одной половинки дает новое микросостояние, но макросостояние при этом остается тем же. Это значит, что одно макросостояние может быть реализовано различными способами (различными микросостояниями). Число таких микросостояний называется **статистическим весом** и обозначается буквой Ω . Для вычисления статистического веса данного микросостояния *комбинаторика* дает (величина $N! = N \cdot (N - 1) \cdot \dots \cdot 1$ называется в математике факториалом):

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

Теперь можно записать формулу для вероятности макросостояния системы из N частиц:

$$P_{\text{МАКРО}} = \Omega(n, N) \cdot P_{\text{МИКРО}} = \frac{N!}{n!(N - n)!} p_0^n \cdot (1 - p_0)^{N-n}.$$

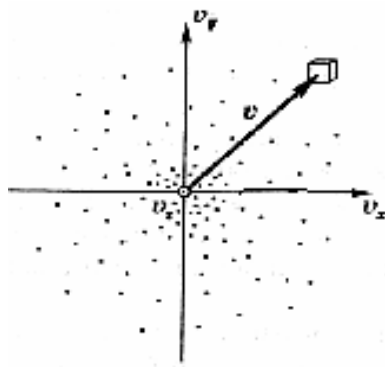
Вернемся к системе, состоящей из N частиц, находящейся в объеме V . Найдем вероятность того, что в выделенном объеме V_0 окажется n частиц, а в оставшейся части – $N - n$ частиц. Вероятности попадания частиц в различные части (одинаковые) объема равны. Поэтому для искомой вероятности получаем

$$P_{\text{МАКРО}} = \Omega(n, N) \cdot P_{\text{МИКРО}} = \frac{N!}{n!(N - n)!} p_0^n \cdot (1 - p_0)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N - n)!} \left(\frac{V_0}{V}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{V_0}{V}\right)^{N-n}.$$

Это распределение называется биномиальным.

2.14 Распределение Максвелла (проекция скорости).

Первая из функций распределения, которая будет рассмотрена, - функция распределения молекул газа по скоростям. Закон распределения молекул по скоростям для равновесного состояния газа был получен Максвеллом. Представим себе *пространство скоростей* с декартовой системой координат, по осям которой отложены значения проекций скоростей молекул v_x , v_y , v_z . Тогда в этом пространстве значению скорости отдельной молекулы будет



соответствовать точка, в которую будет упираться конец вектора \mathbf{v} . Такая точка называется изображающей точкой. Частица, движущаяся с постоянной скоростью, будет иметь неподвижную изображающую точку в пространстве скоростей. Из-за столкновений молекул положение точек будет меняться, но их распределение в целом будет оставаться неизменным (термодинамическое равновесие). Вследствие равноправности всех направлений движения расположение точек относительно начала координат будет сферически симметричным. Поэтому плотность точек может зависеть только от модуля скорости v .

Итак, пусть макросистема (газ) содержит N молекул. Выделим в некоторой точке - конце вектора \mathbf{v} - малый объем d^3v (на рисунке ось v_z направлена на нас). Относительное число точек (молекул) в этом объеме, или другими словами, вероятность dP того, что скорость молекулы, т.е. конец вектора \mathbf{v} , попадет в этот объем, можно записать так:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v) \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z,$$

где $f(v)$ имеет смысл *объемной плотности вероятности*.

Вероятность же того, что молекула (точка) будет иметь проекции скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, есть

$$dP(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N} = \varphi(v_x) \cdot dv_x,$$

где $\varphi(v_x)$ - функция распределения по v_x . Последнее выражение - это по существу интеграл от предыдущего по dv_y и dv_z , т.е. относительное число молекул (точек) в тонком плоском слое от v_x до $v_x + dv_x$

Вероятности того, что молекула имеет проекции скорости в интервалах (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , и (v_z, v_z+dv_z) , являются независимыми, поэтому в соответствии с теоремой об умножения вероятностей независимых событий можно записать

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z.$$

Из соображения равноправия осей v_x , v_y и v_z ясно, что функции φ должны одинаковым образом зависеть от соответствующих проекций скоростей. Анализируя предыдущие формулы, находим $f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z)$. Положительные и отрицательные направления координатных осей в газе эквивалентны. Поэтому должно быть $\varphi(v_x) = \varphi(-v_x)$. Значит, функция φ может зависеть только от модуля или, что то же самое, от квадрата скорости v_x . Точно так же ввиду изотропии газа, функция f может зависеть только от квадрата полной скорости v , но не от ее направления. Вместо квадратов скоростей удобнее взять в качестве аргументов соответствующие кинетические энергии: $E_x = m v_x^2/2$, $E_y = m v_y^2/2$, $E_z = m v_z^2/2$, $E = m v^2/2 = E_x + E_y + E_z$. При переходе к новым аргументам сами функции условимся обозначать прежними буквами φ и f , хотя это - аналитически совсем другие функции. Необходимое нам уравнение запишется в виде

$$\varphi(E_x)\varphi(E_y)\varphi(E_z) = f(E_x + E_y + E_z),$$

причем оно справедливо, каковы бы ни были (положительные) значения аргументов E_x , E_y , E_z . Этим уравнением и определится вид функции φ , а с ней и функции f . Действительно, рассмотрим такие изменения аргументов E_x , E_y , E_z , которые удовлетворяют двум условиям:

1) $E_z = \text{const}$, 2) $E_x + E_y = \text{const}$. При таких условиях исходное уравнение все еще остается верным. Из него следует, что

$$\varphi(E_x)\varphi(E_y) = \text{const при условии } E_x + E_y = \text{const}.$$

Логарифмируя, а затем, дифференцируя первое соотношение, получим

$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} dE_x + \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)} dE_y = 0$$

при условии $dE_x + dE_y = 0$. Отсюда

$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} = -\frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)}.$$

При выводе предполагалось, что изменения аргументов E_x и E_y связаны условием $E_x + E_y = C = \text{const}$. Однако значения постоянной C , а с ней и аргументов E_x и E_y могут быть какими угодно. Поэтому условие $E_x + E_y = \text{const}$ фактически не накладывает никаких ограничений на значения, которые могут принимать аргументы E_x и E_y . Значит, в предыдущем соотношении E_x и E_y могут независимо принимать любые значения. Но слева стоит функция только E_x , а справа - только E_y . Равенство между ними возможно тогда и только тогда, когда отношения $\varphi'(E_x)/\varphi(E_x)$ и $\varphi'(E_y)/\varphi(E_y)$ равны одной и той же постоянной. Обозначив эту постоянную через α , получим

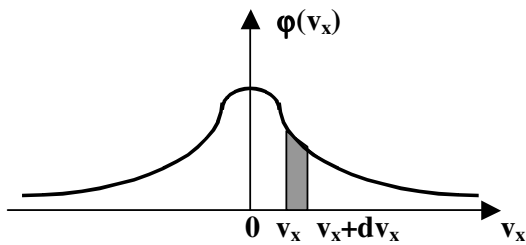
$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} = \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)} = -\alpha, \text{ или } \frac{d\varphi(E_x)}{\varphi(E_x)} = -\alpha dE_x.$$

Интегрирование дает

$$\varphi(E_x) = A_1 e^{-\alpha E_x}, \varphi(E_y) = A_1 e^{-\alpha E_y}, \varphi(E_z) = A_1 e^{-\alpha E_z},$$

где величина A_1 - это новая постоянная, значение которой будет определено ниже. Что касается постоянной α , то она должна быть положительной, так как в противном случае $\varphi(E_x)$ неограниченно возрастала бы при неограниченном возрастании кинетической энергии E_x , что физически невозможно.

Для функции распределения $f(E) = f(E_x + E_y + E_z)$, из предыдущих формул получаем $f(E) = A e^{-\alpha E}$, причем $A = A_1^3$. Эта формула, отличающаяся исключительной простотой, и выражает максвелловский закон распределения скоростей. Для того чтобы придать ему окончательный вид, необходимо еще определить постоянные A и α . Для этого проще начать не с функции f , а с функции φ . Последняя функция в зависимости от скорости v_x представлена на рисунке. Площадь элементарной полоски, заштрихованной на рисунке, дает вероятность того, что x -составляющая скорости молекулы лежит внутри интервала $(v_x, v_x + dv_x)$, а умноженная на N , она дает вероятное число молекул со скоростями в том же интервале. Функция $\varphi(E_x)$ должна быть нормирована условием



$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = A_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha m v_x^2}{2}\right) dv_x = 1.$$

Переходя к новой переменной $\zeta = \sqrt{\frac{\alpha m v_x^2}{2}}$ и используя табличное значение интеграла Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\zeta^2) d\zeta = \sqrt{\pi}$, получаем значение постоянной

$A_1 = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}}$. Для нахождения постоянной α необходимо использовать теорему о равнораспределении энергии по степеням свободы: $\langle E_x \rangle = kT/2$. Тогда, используя формулу интегрирования по частям, получим уравнение

$$\langle E_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E_x \varphi(E_x) dv_x = \frac{kT}{2} = A_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m v_x^2}{2} \exp\left(-\frac{\alpha m v_x^2}{2}\right) dv_x = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^2 \exp(-\zeta^2) d\zeta = \frac{1}{2\alpha}.$$

Для α получаем значение $\alpha = 1/(kT)$.

Таким образом, мы получили окончательный вид функции распределения молекул газа по проекции скорости на выбранную ось:

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right),$$

$$\varphi(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m v_y^2}{2kT}\right),$$

$$\varphi(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2kT}\right).$$

И тогда $f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right)$.

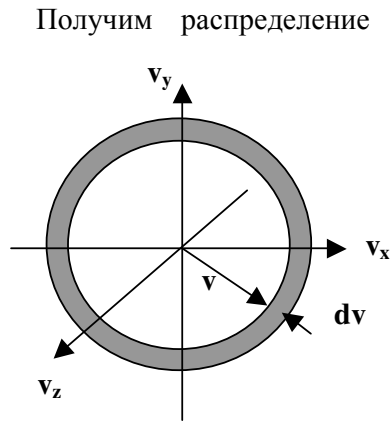
График функции $\varphi(v_x)$ изображен на рисунке. Площадь тонированной полоски на рисунке - это вероятность того, что проекция скорости молекулы лежит в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$. Данная функция нормирована на единицу, т.е. площадь под кривой $\varphi(v_x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1.$$

Интегрирование, проводимое в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, не означает, что в газе есть молекулы с такими большими скоростями. Это следует рассматривать только как вычислительный прием.

Молекул с весьма большими скоростями очень мало, и они практически не вносят никакого вклада в нормировочный интеграл. Это и позволяет записывать такие пределы.

2.15. Распределение Максвелла (модуль скорости).

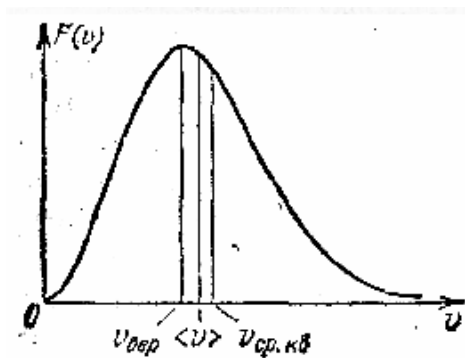


Получим распределение молекул по модулю скорости. Найдем вероятность или относительное число молекул, модуль скорости которых заключен в интервале $(v, v + dv)$. Таким молекулам соответствуют все точки, попадающие в шаровой слой с радиусами v и $v + dv$ (на рисунке изображены в виде кольца). Объем этого слоя равен произведению поверхности слоя на его толщину, т.е. $4\pi v^2 dv$, объемная же плотность вероятности $f(v)$ во всех точках слоя одинакова. Следовательно, согласно теореме сложения вероятностей, вероятность попадания в этот слой

$$dP = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Величина dP/dv - мы ее обозначим $F(v)$ - характеризует искомую вероятность, т.е. $F(v) = 4\pi v^2 \cdot f(v)$. Используя результаты, полученные ранее, запишем:

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



Эта формула представляет собой закон *распределения Максвелла по модулю скорости*. Вид функции $F(v)$ показан на рисунке. Эта функция тоже нормирована на единицу:

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

Следует отметить, что полученные Максвеллом распределения по скоростям не зависят ни от структуры молекул, ни от того, как они взаимодействуют друг с другом. Поэтому они применимы не только к газам, но и к другим агрегатным состояниям вещества.

2.16 Характерные скорости распределения молекул по скоростям.

К ним относятся три скорости: наиболее вероятная $v_{\text{вер}}$, средняя $\langle v \rangle$ и среднеквадратичная $v_{\text{кв}}$. *Наиболее вероятной скорости* соответствует максимум функции распределения $F(v)$. Эта скорость определяется из условия $dF/dv = 0$, откуда следует

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

Средняя скорость по определению

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Среднеквадратичная скорость $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$; она находится из условия

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3kT}{m},$$

откуда

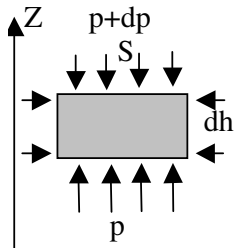
$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Этот результат можно получить и без интегрирования, а как следствие формул

$$\langle E \rangle = \frac{3kT}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}.$$

2.17. Барометрическая формула.

Рассмотрим земную атмосферу и зададимся целью: определить, как давление воздуха в ней зависит от высоты над поверхностью Земли. При этом ограничимся случаем, когда температура атмосферы не зависит от высоты. Для решения данной задачи выделим в атмосфере физически бесконечно малый объем $dV = h dS$ воздуха и изобразим его на рисунке. На выделенный объем действуют силы со стороны окружающего воздуха, но при этом воздух в этом объеме находится в равновесии. Это означает, что сумма всех сил, действующих на этот воздух, равна нулю. В проекции на вертикальную ось условие равновесия выглядит так:



$$pS - (p + dp)S - dm \cdot g = 0.$$

Используя простую формулу $dm = \rho \cdot dV = \rho \cdot S \cdot dh$, получаем $dp = -\rho \cdot g \cdot dh$. Отметим, что если $dh > 0$, то $dp < 0$. Плотность атмосферного воздуха можно выразить через атмосферное давление в данной точке через уравнение состояния идеального газа:

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Полученное дифференциальное уравнение

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mgdh}{kT}$$

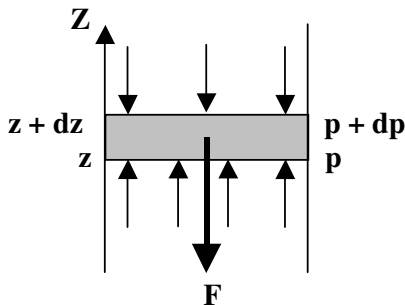
необходимо решить с начальными условиями на поверхности Земли: $h = 0$ и $p = p_0$. В результате получаем *барометрическую формулу*:

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{Mgh}{kT}}.$$

2.18. Распределение Больцмана. Распределение Максвелла-Больцмана.

В отсутствие внешних сил средняя концентрация n молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной.

Рассмотрим, например, поведение молекул газа, находящегося под действием силы тяжести. Если бы не было теплового движения, то все молекулы «упали» бы на поверхность Земли. Наличие же теплового движения мешает этому. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается некоторое равновесие, и концентрация молекул становится зависящей



от высоты.

Найдем зависимость концентрации молекул от высоты их, отсчитанной от поверхности Земли. Пусть газ находится во внешнем поле потенциальных (консервативных) сил, действующих для простоты в одном направлении и зависящих только от координаты z (однородное поле). При тепловом равновесии температура T должна быть одинакова по всей толщине газа, иначе бы возникли потоки тепла, и состояние газа не было бы равновесным. Для определенности будем считать, что силы внешнего поля направлены вниз, а ось z -

вверх (смотри на рисунок). Выделим мысленно бесконечно узкий слой газа толщиной dz с площадью основания столба, равной S . Запишем условие равновесия этого слоя, используя гидростатический подход. На слой dz действует направленная вверх сила, обусловленная разностью давлений dp ($dp < 0$), и сила, действующая вниз со стороны внешнего поля. При равновесии должно соблюдаться равенство

$$dpS = nSdz \cdot F_z,$$

где F_z - проекция внешней силы, действующей на каждую молекулу. Заметим, что левая и правая части этого равенства являются отрицательными. Из механики известно, что $F_z = -dU/dz$, где U - потенциальная энергия молекулы во внешнем поле. Поэтому предыдущую формулу можно переписать так:

$$dp = -n dU.$$

Считая газ идеальным, т.е. подчиняющимся формуле $p = nkT$, представим левую часть этого равенства в виде $dp = dn \cdot kT$. Тогда эта формула примет вид $dn \cdot kT = -n dU$, или

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dU}{kT}.$$

Проинтегрировав последнее уравнение, получим

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{U - U_0}{kT}.$$

Будем считать, что $U_0 = 0$, где $n = n_0$, тогда

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Этот закон и выражает *распределение Больцмана*.

С помощью распределения Больцмана можно найти число молекул в интересующем нас элементарном объеме dV :

$$dN = ndV.$$

При этом следует иметь в виду, что объем dV может иметь, вообще говоря, не любую форму. Обязательным является выполнение условия: во всех точках объема dV концентрация n должна быть одинаковой.

Распределения Максвелла и Больцмана являются составными частями единого распределения, называемого распределением Гиббса (этот вопрос подробно рассматривается в спецкурсах по статистической физике, и мы ограничимся только упоминанием этого факта).

Оба разобранных нами распределения можно объединить в один *закон распределения Максвелла-Больцмана*, согласно которому число dN молекул, проекции скорости которых и их координаты лежат в интервалах

$$(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z),$$

$$(x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz),$$

определяется выражением

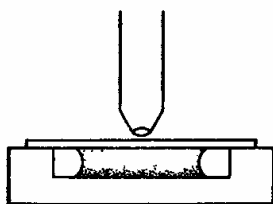
$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2/2 + U}{kT} \right) dv_x dv_y dv_z dx dy dz.$$

В этой формуле $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, а $U = U(x, y, z)$ - потенциальная энергия молекулы изучаемой системы во внешнем поле.

2.19. Определение Перреном числа Авогадро.

Распределение Больцмана, то есть распределение частиц во внешнем потенциальном поле, может быть использовано для определения констант, используемых в молекулярной физике. Один из самых важных и знаменитых экспериментов в этой области – это работы Перрена по определению числа Авогадро. Так как молекулы газов не видны даже в микроскоп, то на эксперименте использовались гораздо большие по размеру броуновские частицы. Эти частицы помещались в раствор, в котором на них действовала выталкивающая сила. При этом уменьшалась сила тяжести, действующая на броуновские частицы, и тем самым распределение частиц по высоте как бы растягивалось. Это давало возможность наблюдать это распределение в микроскоп.

Одна из трудностей состояла в получении взвешенных частиц совершенно одинакового размера и формы. Перрен пользовался частицами гуммигута и мастики. Растирая гуммигут в воде. Перрен получал эмульсию ярко-желтого цвета, в которой при наблюдении в микроскоп можно было различить множество зернышек сферической формы. Вместо механического растирания Перрен обрабатывал также гуммигут или мастику спиртом, растворяющим эти вещества. При разбавлении такого раствора большим количеством воды получалась эмульсия из таких же сферических зернышек, что и при механическом растирании гуммигута. Для отбора зернышек совершенно одинакового размера Перрен подвергал взвешенные в воде частицы многократному центрифугированию и таким путем получал весьма однородную эмульсию, состоящую из шарообразных частиц с радиусом порядка микрометра. Обработав 1 кг гуммигута, Перрен получил через несколько месяцев фракцию, содержащую несколько дециграммов зерен желаемого размера. С этой фракцией и были выполнены описываемые здесь опыты.



При изучении эмульсии надо было производить измерения при ничтожных разностях высот - всего в несколько сотых миллиметра. Поэтому распределение концентрации частиц по высоте исследовалось с помощью микроскопа. К предметному стеклу микроскопа (изображено на рисунке) приклеивалось очень тонкое стекло с просверленным в нем широким отверстием. Таким путем получалась плоская ванночка (кювета Цейсса (1816—1886)), высота которой была около 100 мкм (0,1 мм). В центре ванночки

помещалась капля эмульсии, которая тотчас сплющивалась покровным стеклом. Чтобы избежать испарения, края покровного стекла покрывались парафином или лаком. Тогда препарат можно было наблюдать в течение нескольких дней или даже недель. Препарат помещался на столике микроскопа, тщательно установленного в горизонтальном положении. Объектив был очень сильного увеличения с малой глубиной фокуса, так что одновременно можно было видеть только частицы, находящиеся внутри очень тонкого горизонтального слоя с толщиной порядка микрометра. Частицы совершали интенсивное броуновское движение. Фокусируя микроскоп на определенный горизонтальный слой эмульсии, можно было сосчитать число частиц в этом слое. Затем микроскоп фокусировался на другой слой, и снова считалось число видимых броуновских частиц. Таким путем можно было определить отношение концентраций броуновских частиц на разных высотах. Разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа.

Теперь перейдем к конкретным расчетам. Так как броуновские частицы находятся в поле сил тяжести и Архимеда, то потенциальная энергия такой частицы

$$U = (\rho - \rho')Vgh.$$

В этой формуле ρ - плотность гуммигута, ρ' - плотность жидкости, V - объем частицы гуммигута. Начало отсчета потенциальной энергии выбрано на дне кюветы, то есть при $h = 0$. Распределение Больцмана для такого поля запишем в виде

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{U-U_0}{kT}} = n_0 e^{-\frac{(\rho-\rho')Vgh}{kT}}.$$

Напомним, что n - число частиц в единице объема на высоте h , а n_0 - число частиц в единице объема на высоте $h = 0$.

Число шариков ΔN , видимых в микроскоп на высоте h , равно $n(h)S\Delta h$, где S – площадь видимой части эмульсии, а Δh – глубина резкости микроскопа (в опыте Перрена эта величина составляла 1 мкм). Тогда отношение чисел частиц на двух высотах h_1 и h_2 запишем так:

$$\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \exp\left(\frac{(\rho - \rho')Vg(h_2 - h_1)}{kT}\right).$$

Вычислив логарифм от обеих частей равенства и произведя несложные вычисления, получаем значение постоянной Больцмана, а, затем и числа Авогадро:

$$N_A = \frac{R}{k} = \frac{RT \ln\left(\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}\right)}{(\rho - \rho')Vg(h_2 - h_1)}.$$

При работе в различных условиях и с различными эмульсиями Перрен получил значения постоянной Авогадро в диапазоне от $6.5 \cdot 10^{23}$ до $7.2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Это было одним из прямых доказательств молекулярно – кинетической теории, в справедливость которой в то время верили далеко не все ученые.

2.20 Энтропия.

Бывают состояния системы равновесные и неравновесные. Как их отличать? Ведь такие параметры системы, как E , T , V или N могут быть одинаковыми у двух таких состояний. Поэтому для описания равновесности состояния вводится понятие энтропии. Энтропия непосредственно связана с вероятностью. Ранее мы выяснили, что вероятность макросостояния (в дальнейшем мы будем называть его просто состоянием) пропорциональна его статистическому весу Ω . Поэтому в качестве величины, определяющей вероятность состояния, можно было бы взять сам статистический вес. Однако это неудобно по следующим причинам. Во-первых, статистический вес выражается огромными числами, работать с которыми было бы чрезвычайно затруднительно. Во-вторых, что важнее, статистический вес не обладает свойством аддитивности. Чтобы убедиться в этом, разобьем данную систему на две практически не взаимодействующие подсистемы. Предположим, что эти подсистемы находятся в состояниях со статистическими весами Ω_1 и Ω_2 . Каждое из Ω_1 микросостояний первой подсистемы может реализоваться совместно с каждым из Ω_2 микросостояний второй подсистемы. Всего возможно $\Omega_1\Omega_2$ различных комбинаций микросостояний подсистем, каждая из которых является микросостоянием системы. Следовательно, статистический вес состояния системы $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$. Отсюда следует, что статистический вес не является аддитивной величиной: Ω не равен сумме Ω_1 и Ω_2 . Взяв логарифм от обеих частей предыдущего равенства, получим соотношение

$$\ln\Omega = \ln\Omega_1 + \ln\Omega_2,$$

из которого следует, что логарифм статистического веса - аддитивная величина. Иметь дело с аддитивными величинами много проще и удобнее. В связи с этим в качестве характеристики вероятности состояния системы принимается величина

$$\sigma = \ln\Omega,$$

называемая энтропией системы. Определенная так энтропия используется в теоретической физике, где обычно не приходится иметь дело с числовыми значениями величин. Ниже мы дадим немного отличное определение энтропии, применяемое в экспериментальных работах.

Энтропия является функцией состояния термодинамической системы. Следовательно, она может быть представлена в виде функции параметров состояния, таких как p , V , T и др. Методами статистической физики можно доказать, что из предыдущего определения вытекает следующее соотношение:

$$d\sigma = \frac{\delta Q}{kT} \text{ (обратимый процесс).}$$

Здесь $d\sigma$ - приращение энтропии, обусловленное получением системой в ходе обратимого процесса количества теплоты δQ (напомним, что δQ —алгебраическая величина), k - постоянная

Больцмана, T - термодинамическая температура системы. Подчеркнем, что формула справедлива только для обратимых процессов.

Чтобы избавиться в последней формуле от постоянной Больцмана k , а заодно сделать числовые значения энтропии более удобными, в экспериментальной (а иногда и в теоретической) физике от величины σ переходят к величине

$$S = k \cdot \ln \Omega,$$

которая также называется энтропией. Определенная таким образом энтропия измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К). В дальнейшем мы будем пользоваться энтропией S . Термодинамическое определение энтропии S имеет вид

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ (обратимый процесс).}$$

Это соотношение лежит в основе термодинамических применений энтропии.

Из определения S как величины, характеризующей вероятность состояния термодинамической системы, вытекают следующие свойства энтропии:

1. В ходе необратимого процесса энтропия изолированной системы возрастает. Действительно, изолированная (т. е. предоставленная самой себе) система переходит из менее вероятных в более вероятные состояния, что сопровождается увеличением статистического веса, а, следовательно, и функции S .

2. Энтропия изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Утверждение о том, что энтропия изолированной термодинамической системы может только возрасть либо по достижении максимального значения оставаться постоянной (иными словами, не может убывать), носит название закона возрастания энтропии или *второго начала термодинамики*.

В случае изолированной системы $\delta Q = 0$. Из термодинамического определения энтропии, справедливой только для обратимых процессов, вытекает, что в этом случае $dS = 0$, а, следовательно $S = \text{const}$. Таким образом, в ходе обратимого процесса, протекающего в изолированной системе, энтропия остается постоянной.

Протекание в изолированной системе (т. е. при $\delta Q = 0$) необратимого процесса сопровождается ростом энтропии. Поэтому

$$dS > 0.$$

Если системе сообщается количество теплоты δQ в ходе необратимого процесса, то энтропия получает, кроме приращения $\delta Q/T$ (знак которого совпадает со знаком δQ), положительное приращение, обусловленное необратимостью процесса. В итоге

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ (необратимый процесс).}$$

Под T в этой формуле подразумевается температура теплового резервуара, от которого данная система получает количество теплоты δQ . Температура системы при необратимом процессе может не иметь определенного значения, потому что состояния системы не являются равновесными. При $\delta Q = 0$ предыдущая формула переходит в неравенство $dS > 0$.

Отсюда следует, что при протекании необратимого процесса в системе, отдающей теплоту внешней среде (при $\delta Q < 0$), энтропия может не только возрасть, но и убывать. Это будет иметь место в том случае, когда $\left| \frac{\delta Q}{T} \right|$ больше той доли приращения энтропии, которая обусловлена необратимостью процесса. Формулы можно объединить в одну формулу:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

в которой знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства - к необратимым процессам. Отметим, что при протекании обратимого процесса в неизолированной системе энтропия может как возрасть (если $\delta Q > 0$), так и убывать (если $\delta Q < 0$).

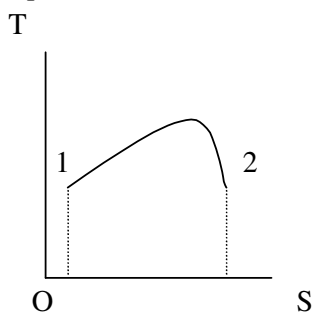
Состояние, осуществляемое небольшим числом способов, называется упорядоченным или неслучайным. Состояние, осуществляемое многими способами, называется беспорядочным или случайным. Следовательно, энтропия является мерой степени беспорядка в системе. Это обстоятельство поясняет смысл полученных соотношений. Сообщение системе теплоты приводит к усилению хаотического движения молекул и, следовательно, увеличивает степень беспорядка в системе. Чем выше температура, т. е. чем больше внутренняя энергия системы, тем меньшим оказывается относительное возрастание беспорядка, обусловленное сообщением системе данного количества теплоты δQ (тем меньше dS , соответствующее данному δQ). При абсолютном нуле температуры всякое тело, как правило, находится в состоянии, статистический вес которого равен единице. Согласно формуле $S = k \cdot \ln \Omega$ энтропия в этом случае равна нулю. Отсюда следует, что *энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Это утверждение называют теоремой Нернста или *третьим началом термодинамики*.

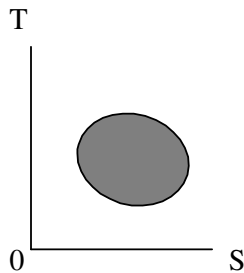
2.21 Энтропия идеального газа.

В соответствии с предыдущими формулами количество теплоты δQ , получаемое термодинамической системой в ходе обратимого процесса, может быть представлено в виде



$\delta Q = TdS$. Эта формула аналогична формуле $dA' = pdV$ для работы газа, которая также справедлива только для обратимого процесса (иначе параметр состояния p не имел бы определенного значения). Кривая на рисунке изображает обратимый процесс на диаграмме (T, S) . Подобно тому, как площадь под кривой на диаграмме (p, V) численно равна работе A_{12} , площадь под кривой на диаграмме (T, S) численно равна количеству теплоты Q_{12} , полученному телом в ходе процесса 1 - 2:

$$Q_{12} = \int_1^2 TdS.$$



В случае изотермического процесса эта формула упрощается следующим образом:

$$Q_{12} = T(S_2 - S_1)$$

В случае кругового процесса, изображенного на рисунке, количество полученной телом теплоты численно равно площади цикла. Представив в уравнении первого начала термодинамики δQ в виде TdS , а элементарную работу системы в виде pdV , придем к формуле $TdS = dU + pdV$, из которой следует, что

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}.$$

Напишем это соотношение для моля газа, учитывая, что в этом случае $U_m = C_V T$, а $p/T = R/V_m$:

$$dS_m = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}$$

(индекс «м» указывает, что соответствующие величины относятся к одному молю газа). Интегрирование этого уравнения дает, что

$$S_m = C_V \ln T + R \ln V_m + S_0,$$

где S_0 - постоянная интегрирования. Мы получили выражение для энтропии моля идеального газа в переменных T и V .

В соотношения, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, входят либо изменение (т. е. приращение или убыль) энтропии, либо производные энтропии по параметрам состояния. Постоянная S_0 в эти соотношения не входит.

2.22 Флуктуации.

В этом параграфе будет показано, что средние значения таких величин, как давление p , внутренняя энергия U , число частиц N и др., достаточно точно и полно описывают состояние термодинамической системы. Причем, чем больше число частиц в системе, тем точнее описание.

Пусть f – некоторая физическая величина (например, скорость молекулы). Флуктуацией f называется отклонение $\Delta f = f - \langle f \rangle$ мгновенного значения этой величины от среднего ее значения. Ясно, что среднее значения флуктуации f равно нулю:

$$\langle \Delta f \rangle = \int (f - \langle f \rangle) dP = \int f dP - \int \langle f \rangle dP = \langle f \rangle - \langle f \rangle = 0.$$

Поэтому в качестве характеристики отклонения величин от своих средних значений пользуются средним квадратом флуктуации $\langle (\Delta f)^2 \rangle$. Величина $\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}$ называется среднеквадратичной флуктуацией, а величина $\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle} / \langle f \rangle$ – относительной среднеквадратичной флуктуацией.

Получим формулу, связывающую величину относительной среднеквадратичной флуктуации и число частиц в системе N . Для этого сначала получим несколько вспомогательных формул.

Запишем среднеквадратичную флуктуацию $(\Delta f)^2 = f^2 - 2f\langle f \rangle + \langle f \rangle^2$ и вычислим ее среднее значение: $\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - 2\langle f \rangle \langle f \rangle + \langle f \rangle^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2$. Получим теперь среднее значение произведения двух флуктуирующих величин:

$$fg = (\langle f \rangle + \Delta f)(\langle g \rangle + \Delta g) = \langle f \rangle \cdot \langle g \rangle + \langle f \rangle \cdot \Delta g + \langle g \rangle \cdot \Delta f + \Delta f \cdot \Delta g.$$

$$\langle fg \rangle = \langle f \rangle \cdot \langle g \rangle + \langle f \rangle \cdot \langle \Delta g \rangle + \langle g \rangle \cdot \langle \Delta f \rangle + \langle \Delta f \cdot \Delta g \rangle = \langle f \rangle \cdot \langle g \rangle + \langle \Delta f \cdot \Delta g \rangle.$$

По определению две величины f и g называются статистически независимыми, если $\langle \Delta f \cdot \Delta g \rangle = 0$. Для них $\langle f \cdot g \rangle = \langle f \rangle \cdot \langle g \rangle$.

Теперь можно рассмотреть систему из N независимых частиц (молекул идеального газа). Пусть f_i – произвольная аддитивная величина (пусть это энергия), характеризующая i – тую частицу. Тогда $F = \sum f_i$ – это сумма всех значений этой величины (полная энергия системы). Ее среднее значение равно $\langle F \rangle = \langle \sum f_i \rangle = N \langle f \rangle$. Далее аналогичные вычисления проведем для F^2 :

$$F^2 = \left(\sum_i f_i \right)^2 = \sum_i f_i^2 + \sum_{i \neq j} f_i f_j ; \quad \langle F^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_i f_i \right)^2 \right\rangle = \sum_i \langle f_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle f_i f_j \rangle.$$

Так как все частицы независимы, то $\langle f_i f_j \rangle = \langle f_i \rangle \langle f_j \rangle = \langle f \rangle^2$ и

$$\langle F^2 \rangle = \sum_i \langle f_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle f_i \rangle \langle f_j \rangle = N \langle f^2 \rangle + N(N-1) \langle f \rangle^2.$$

В расчетах учтено, что всего N^2 слагаемых в полной сумме и из них N слагаемых с одинаковыми значениями f .

Для среднего значения квадрата среднеквадратичной флуктуации функции F

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 = N \langle f^2 \rangle + N^2 \langle f \rangle^2 - N \langle f \rangle^2 - N^2 \langle f \rangle^2 = N(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2).$$

Отсюда следует, что относительная среднеквадратичная флуктуация

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta F)^2 \rangle}}{\langle F \rangle} = \frac{\sqrt{N(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}}{N \langle f \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}}{\langle f \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

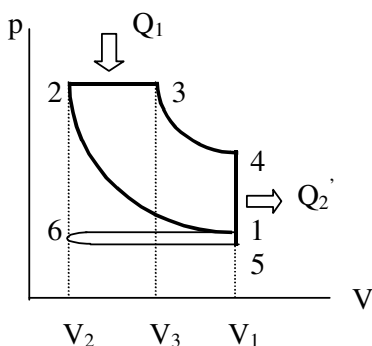
Итак, с увеличением числа частиц в системе флуктуации термодинамических величин убывают обратно пропорционально \sqrt{N} . При больших N (напомним, что в 1 см^3 воздуха находится 10^{19} молекул) относительные флуктуации ничтожны. Достоверность термодинамических результатов доказана. В качестве доказательства приведем пример давления в газе, находящемся в состоянии термодинамического равновесия. Как известно, давление создается в результате ударов молекул

о стенку сосуда с газом. Эти удары носят случайный характер, в результате чего давление испытывает флуктуации. Казалось бы, что эти флуктуации должны быть заметны, но полученная нами формула говорит об обратном. Эти флуктуации настолько незначительны, что при измерениях оказываются практически незаметны.

2.23 КПД тепловой машины.

Тепловой машиной называется периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла. В качестве примера рассмотрим тепловые машины, работающие по циклу Дизеля и по циклу четырехтактного двигателя внутреннего сгорания.

Цикл Дизеля. На рисунке приведен идеализированный цикл, по которому работает данная тепловая машина. Сначала газ, который называется рабочим телом, сжимается по адиабате 12,



затем изобарическое расширение 23 (воспламенение топлива без свечи), далее снова адиабата 34 с расширением (рабочий ход) и, наконец, изохорический процесс сброса давления 41. Нижняя петля, которая начинается в точке 5 и заканчивается в точке 1, соответствует открытию выпускного клапана и выбросу отработанного газа, а затем забору нового. Одно тело, которое называется нагревателем, сообщает теплоту машине, другое, называемое холодильником, часть тепла отбирает. Отбор тепла обусловлен тем, что машина должна работать по замкнутому циклу. Нагревателем в данном случае является топливо, а холодильником является окружающий воздух. По завершению цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние. Поэтому

изменение внутренней энергии рабочего тела за цикл всегда равно нулю. При расширении на участке 23 рабочему телу сообщается тепло Q_1 (сгорает топливо). На участке 41 внешняя среда отбирает тепло в количестве Q_2 . Остальное тепло тратится на совершение рабочим телом работы $A = Q_1 - Q_2$. Эффективность тепловой машины характеризуется коэффициентом полезного действия η . Для него существует формула:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1.$$

КПД цикла Дизеля. Конструктивные особенности такого двигателя задают две величины:

$\epsilon = \frac{V_1}{V_2}$ - степень предварительного сжатия ($\epsilon \cong 15 - 20$); $\delta = \frac{V_3}{V_2}$ - степень предварительного

расширения. Через них и выразим КПД. Сначала запишем уравнения адиабатического сжатия и расширения рабочего тела, а также уравнение изобарического предварительного расширения:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}; T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}; \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3}.$$

Теперь определим количество теплоты, передаваемое рабочему телу от нагревателя и холодильника:

$$Q_1 = C_p(T_3 - T_2);$$

$$Q_2 = C_v(T_4 - T_1).$$

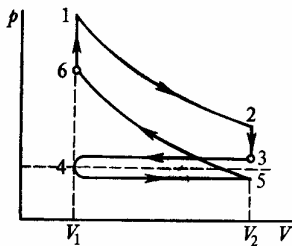
Подставим полученные результаты в формулу для определения КПД и после несложных вычислений получим окончательную формулу:

$$\eta = 1 - \frac{\delta^\gamma - 1}{\gamma \epsilon^{\gamma-1} (\delta - 1)}.$$

КПД цикла Дизеля обычно не превышает 40%.

Четырехтактный двигатель внутреннего сгорания. В состоянии 1 в камере объема V_1 имеется после сгорания сжатой смеси воздуха с бензином газ под большим давлением p_1 . Начинается рабочий цикл (расширение газа по адиабате 1→2), в процессе которого совершается

положительная работа. В состоянии 2 (нижняя мертвая точка) расширение достигает максимума и поршень находится в крайнем положении. Объем V_2 равен сумме объемов камеры сгорания и цилиндра. После открытия выпускного клапана давление в цилиндре падает до близкого к атмосферному. В идеальном цикле считаем эти процессы мгновенными. В реальном цикле выпускной клапан начинает открываться раньше достижения поршнем нижней мертвой точки 2, поэтому переход 2→3 не строго изохорный. На участке 3→4 происходит выталкивание оставшихся в цилиндре продуктов сгорания. В верхней мертвой точке 4 закрывается выпускной клапан и открывается впускной клапан. На участке 4→5 происходит засасывание топлива. В точке 5 закрывается



всасывающий клапан и на участке 5→6 происходит сжатие рабочей смеси. В точке 6 смесь воспламеняется, и давление в камере сжатия возрастает до p_1 . В идеальном цикле считаем, что точка 5 совпадает с 3, путь 3→4 совпадает с 4→5 и никакой работы на пути 3→4→5 не совершается. Работа одного моля газа в цикле вычисляется по формуле

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] - \frac{p_6 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{(p_1 - p_6) V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{R(T_1 - T_6)}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

где T_1 и T_6 - температуры в состояниях 1 и 6. Так как $\gamma - 1 = (C_p - C_v)/C_v = R/C_v$, то

$$A = C_v(T_1 - T_6) \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

Энергия, затрачиваемая на увеличение температуры моля газа от T_6 до T_1 , равна

$$Q_1 = C_v(T_1 - T_6).$$

поэтому КПД такого цикла определяется по формуле

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}.$$

Отношение V_2/V_1 называется степенью сжатия. Чем больше степень сжатия, тем больше КПД. В современных двигателях эта величина достигает значений 5 – 7. Дольше она быть не может из-за угрозы детонации. Вычисляемый по этой формуле КПД оказывается обычно завышенным примерно в два раза по сравнению с действительным КПД в реальных двигателях внутреннего сгорания. Источником расхождения являются значительные отклонения условий работы, принятые для идеального цикла, от условий функционирования реального цикла.

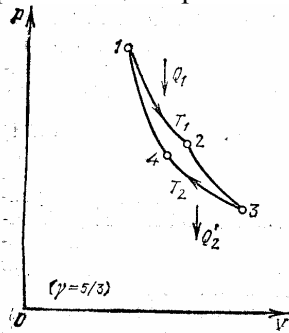
2.24 Цикл Карно.

Рабочий цикл обратимой тепловой машины содержит участки, в ходе которых рабочее тело машины обменивается теплотой с нагревателем и холодильником. Выясним, при каких условиях процесс теплообмена будет обратимым.

Предположим, что какое-то тело обменивается теплотой с другим телом, которое мы будем называть тепловым резервуаром. Пусть теплоемкость резервуара бесконечно велика. Это означает, что получение или отдача резервуаром конечного количества теплоты не изменяет его температуры. Процесс теплообмена тела с резервуаром может быть обратимым только при условии, что в ходе этого процесса температура тела будет равна температуре резервуара. Действительно, допустим, что тело получает теплоту от резервуара с температурой T , имея температуру, меньшую T . При протекании того же процесса в обратном направлении тело сможет вернуть резервуару полученную от него теплоту только в том случае, если его температура будет, во всяком случае, не ниже, чем T . Следовательно, при прямом и при обратном ходе процесса температура тела будет различной - тело проходит в обоих случаях через различные последовательности состояний, и процесс будет необратимым.

Таким образом, процесс теплообмена может быть обратимым лишь в том случае, если, получая теплоту и возвращая ее при обратном ходе резервуару, тело имеет одну и, ту же температуру, равную температуре резервуара.

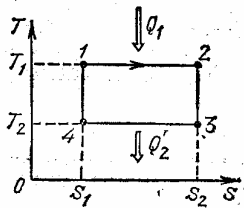
Итак, единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.



Для работы тепловой машины необходимо наличие двух тепловых резервуаров - нагревателя и холодильника. Допустим, что теплоемкость резервуаров бесконечно велика. Выясним, какой обратимый цикл может совершать рабочее тело машины в этих условиях. Этот цикл, очевидно, должен состоять как из процессов, в ходе которых тело обменивается теплотой с нагревателем и холодильником, так и из процессов, не сопровождающихся теплообменом с внешней средой, т. е. адиабатических процессов. Выше мы установили, что единственным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом с резервуаром, температура

которого остается неизменной, является изотермический процесс, протекающий при температуре резервуара.

Таким образом, мы приходим к выводу, что обратимый цикл, совершаемый в тепловой машине рабочим телом, вступающим в теплообмен с двумя резервуарами бесконечно большой теплоемкости (нагревателем и холодильником), может состоять только из двух изотерм (при температурах резервуаров) и двух адиабат. Такой цикл был впервые введен в рассмотрение С. Карно и носит название цикла Карно. На рисунке показано, как выглядит цикл Карно на диаграмме p, V в случае, когда рабочим телом является идеальный газ. Предельно просто выглядит



цикл Карно на диаграмме T, S (следующий рисунок). На участке 1 - 2 рабочее тело получает от нагревателя с температурой T₁ количество теплоты Q₁. Это количество теплоты можно представить в виде

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1).$$

На участке 3 - 4 тело отдает холодильнику с температурой T₂ количество теплоты Q₂, что эквивалентно получению телом количества теплоты -Q₂. Это количество теплоты можно представить в виде

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1).$$

Подставив найденные значения Q₁ и Q₂ в формулу для КПД тепловой машины, приходим к равенству

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

При выводе этой формулы мы не делали никаких предположений о свойствах рабочего тела и устройстве тепловой машины. Следовательно, можно утверждать, что коэффициент полезного действия всех обратимых машин, работающих в идентичных условиях (то есть при одной и той же температуре нагревателя и холодильника), одинаков и определяется только температурами нагревателя и холодильника. Это утверждение носит название *теоремы Карно*.

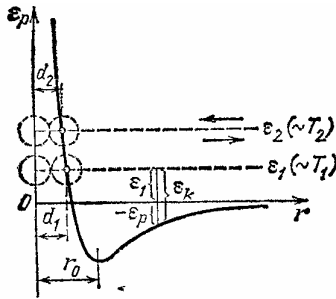
КПД любой необратимой машины всегда меньше, чем КПД обратимой машины, работающей в тех же условиях.

2.25 Длина свободного пробега молекул в газе.

Молекулы газа при своем движении сталкиваются друг с другом. Термин «столкновение» применительно к молекулам не следует понимать буквально и представлять себе этот процесс подобным соударению твердых шаров. Под столкновением молекул подразумевается процесс их взаимодействия, в результате которого изменяются направление движения и модуль скорости

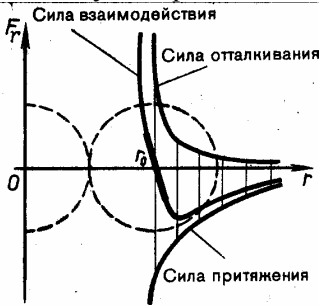
молекул.

Взаимодействие между молекулами характеризуется их взаимной потенциальной энергией E_p . На рисунке приведена кривая зависимости E_p от расстояния r между центрами молекул. Эту



кривую можно также трактовать как график зависимости потенциальной энергии второй молекулы в силовом поле неподвижной молекулы, помещающейся в начале координат. На участке от r_0 до бесконечности между молекулами действует сила притяжения, которая при $r < r_0$ сменяется быстро возрастающей силой отталкивания. Пусть вторая молекула начинает движение по направлению к первой из бесконечности, имея запас кинетической энергии E_1 (E_p на бесконечности равна нулю). По мере приближения к первой молекуле кинетическая энергия второй молекулы возрастает (одновременно уменьшается потенциальная энергия E_p ,

так что полная механическая энергия второй молекулы остается постоянной), достигает максимума при $r = r_0$, после чего начинает быстро убывать. Когда потенциальная энергия



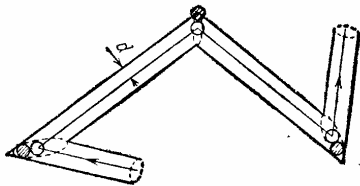
молекулы становится равной начальной энергии E_1 , молекула останавливается. Затем молекула проделывает тот же путь в обратном направлении. Расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры молекул, называется эффективным диаметром молекулы. На рисунке видно, что, чем больше начальная кинетическая энергия молекулы (то есть чем выше температура), тем меньше d . Следовательно, эффективный диаметр молекул уменьшается с повышением температуры. Величина

$$\sigma = \pi d^2$$

называется эффективным сечением молекулы. Диск такой площади окажется на пути точечных частиц, летящих параллельным пучком в направлении, перпендикулярном к диску.

Силы притяжения на участке от r_0 до бесконечности малы, а силы отталкивания при $r < r_0$, напротив, очень велики. Это дает основание рассматривать соударение молекул как столкновение не взаимодействующих на расстоянии твердых упругих шаров диаметра d . Такая модель процесса соударения молекул значительно упрощает рассмотрение ряда вопросов, а вносимые при этом погрешности оказываются не очень существенными. Воспользуемся моделью шаров для нахождения средней длины свободного пробега молекул, т. е. среднего расстояния λ , проходимого молекулой между двумя последовательными соударениями с другими молекулами.

Начнем с определения среднего числа ν столкновений, которые претерпевает в единицу времени данная молекула с другими молекулами. Вначале будем считать, что движется только



выделенная нами молекула, а все остальные застыли неподвижно на своих местах. Ударившись об одну из неподвижных молекул, выделенная молекула будет лететь прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не столкнется с другой неподвижной молекулой (на рисунке изображены несколько столкновений). Это произойдет в том случае, если центр неподвижной молекулы окажется от прямой, вдоль которой летит молекула, на расстоянии, меньшем эффективного диаметра молекул d . В результате соударения молекула изменит направление своего движения, после чего опять будет двигаться прямолинейно и равномерно, пока на ее пути не встретится снова молекула, центр которой находится внутри показанного на рисунке цилиндра радиуса d .

В единицу времени молекула проходит ломаный путь, равный в среднем $\langle v \rangle$. Число происходящих при этом столкновений с неподвижными молекулами равно количеству молекул, центры которых находятся внутри коленчатого цилиндра радиуса d и длины $\langle v \rangle$. В дальнейшем выяснится, что средняя длина свободного пробега λ много больше, чем эффективный диаметр молекул d . Поэтому при подсчете объема изломами цилиндра можно пренебречь и считать, что

объем равен $\sigma \langle v \rangle = \pi d^2 \langle v \rangle n$. Умножив объем на число n молекул в единице объема, найдем число ν столкновений в единицу времени движущейся молекулы с неподвижными:

$$\nu = \pi d^2 \langle v \rangle n.$$

На самом деле все молекулы движутся, вследствие чего число столкновений определяется не средней скоростью $\langle v \rangle$ движения молекул относительно стенок сосуда, а средней скоростью $\langle v_{\text{отн}} \rangle$ движения молекул друг относительно друга. Относительная скорость двух произвольно взятых молекул равна

$$v_{\text{отн}} = v_2 - v_1.$$

Возведя это равенство в квадрат, получим

$$(v_{\text{отн}})^2 = (v_{\text{отн}})^2 = (v_2 - v_1)^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2\cos\alpha.$$

где α - угол между векторами v_2 и v_1 . Среднее значение суммы равно сумме средних значений слагаемых. Следовательно,

$$\langle (v_{\text{отн}})^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle v_1v_2\cos\alpha \rangle.$$

Усреднение производится по всем возможным парам молекул. Угол α между скоростями принимает с равной вероятностью все значения от 0 до π . Поэтому третье слагаемое в формуле при усреднении обращается в нуль. Среднее значение квадрата скорости у всех молекул одинаково, так что $\langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$. С учетом этого можно написать, что $\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$,

откуда $v_{\text{отн.ср.кв.}} = \sqrt{2}v_{\text{ср.кв.}}$. Средние квадратичные скорости пропорциональны средним арифметическим. Отсюда следует, что

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Заменив в формуле для числа столкновений $\langle v \rangle$ на $\langle v_{\text{отн}} \rangle$, получим для среднего числа соударений в единицу времени выражение

$$\nu = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle n.$$

Наконец, разделив средний путь, проходимый молекулой за секунду, т. е. $\langle v \rangle$, на число столкновений ν , получим среднюю длину свободного пробега молекул:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}.$$

При постоянной температуре плотность молекул n пропорциональна давлению газа. Следовательно, длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению. Из-за уменьшения эффективного диаметра молекул длина свободного пробега при повышении температуры слабо растет.

Произведем оценку значений λ и ν при нормальных условиях. Концентрация молекул воздуха может быть оценена по формуле $p = nkT$, тогда $n = 2.5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Диаметр молекул составляет десятые доли нанометра. Примем эффективный диаметр молекул равным $0,2 \text{ нм} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тогда длина свободного пробега молекул будет приблизительно равна $\lambda = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Теперь мы можем убедиться в том, что $\lambda \gg d$ (такое предположение было сделано при выводе формул). Разделив среднюю скорость молекул на λ , получим число столкновений, претерпеваемых каждой молекулой в единицу времени:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu}.$$

Средняя скорость молекул азота при комнатной температуре равна 470 м/с . Положив λ равной $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, получим для ν значение, равное $2,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, при атмосферном давлении и комнатной температуре число столкновений каждой молекулы с другими молекулами составляет несколько миллиардов в секунду.

2.26 Явления переноса

Рассмотрим процессы, возникающие при нарушениях равновесия в системе. Если после нарушения равновесия предоставить систему самой себе, возникает процесс релаксации, в результате которого система возвращается в равновесное состояние. Предположим, что за счет воздействия извне неравновесное состояние системы сохраняется неизменным в течение неограниченного времени, вследствие чего возникшие в системе процессы будут стационарными (т. е. не зависящими от времени). Кроме того, будем считать, что нарушения равновесия невелики.

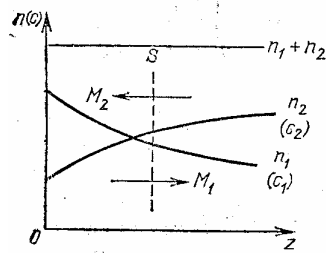
Нарушение равновесия приводит к переносу из одних мест среды в другие либо вещества, либо энергии, либо импульса, либо заряда. Интенсивность процесса переноса характеризуется потоком соответствующей величины.

Потоком какой-либо величины (например, частиц, массы, энергии, импульса, электрического заряда) называется количество этой величины, проходящее в единицу времени через некоторую воображаемую поверхность. Примерами могут служить поток воды через поперечное сечение трубы либо поток электрического заряда через поперечное сечение проводника (называемый силой тока). Поверхность, через которую рассматривается поток, может иметь любую форму.

Поток - скалярная алгебраическая величина, знак которой определяется выбором направления, вдоль которого поток считается положительным. Если поток данной величины (частиц, энергии, импульса) направлен вдоль оси z , мы будем считать его положительным, в противном случае - отрицательным.

Рассмотрим уравнения, описывающие диффузию (перенос частиц или массы), теплопроводность (перенос энергии) и внутреннее трение (перенос импульса).

Диффузия. Диффузией называется обусловленное тепловым движением выравнивание концентраций в смеси нескольких веществ. Этот процесс наблюдается в газообразных, жидких и твердых средах. Мы ограничимся рассмотрением только двухкомпонентных смесей. Пусть в единице объема смеси находится n_1 молекул одной компоненты и n_2 молекул другой компоненты. Число молекул в единице объема мы будем называть концентрацией данной компоненты. Предположим, что концентрации n_1 и n_2 изменяются вдоль оси z (от координат x и y концентрации не зависят). Быстрота этого изменения характеризуется производными dn_1/dz и dn_2/dz . Чтобы наблюдать процесс диффузии в чистом виде, будем считать давление в жидких и газообразных смесях не зависящим от z , так что динамические потоки не возникают, и в этом случае производные dn_1/dz и dn_2/dz имеют разные знаки (как изображено на рисунке).



Вследствие теплового движения возникает поток молекул каждой из компонент в направлении убывания ее концентрации. Экспериментально установлено, что поток молекул i -й компоненты через перпендикулярную к оси z поверхность S определяется уравнением:

$$N_i = -D \frac{dn_i}{dz} S,$$

где D - коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии. Таким образом, поток молекул пропорционален градиенту концентрации. Знак минус в этом уравнении обусловлен тем, что поток направлен в сторону убывания концентрации.

Умножив обе части формулы на массу молекулы i -й компоненты m_i , получим уравнение диффузии для потока массы i -й компоненты:

$$M_i = -D \frac{d\rho_i}{dz} S.$$

Здесь $\rho_i = n_i \cdot m_i$ - парциальная плотность i -й компоненты (ее называют также абсолютной концентрацией).

Уравнение диффузии называют законом Фика.

Теплопроводность. Если в некоторой среде создать вдоль оси z градиент температуры, то возникает тепловой поток, удовлетворяющий уравнению

$$q = -k \frac{dT}{dz} S.$$

Здесь q - тепловой поток через поверхность S , перпендикулярную к оси z , dT/dz - градиент температуры (скорость изменения температуры вдоль оси z), k - коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств среды и называемый теплопроводностью. Знак минус в уравнении отражает тот факт, что теплота течет в направлении убывания температуры, в связи с чем знаки q и dT/dz противоположны.

Уравнение представляет собой аналитическую формулировку закона, установленного Фурье и носящего его имя.

Внутреннее трение. Перенос импульса в направлении перпендикулярном движению жидкости за счет взаимодействия соседних слоев. Запишем формулу для силы взаимодействия:

$$F = \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S$$

В этой формуле η - коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью, S - площадь лежащей на границе между слоями поверхности, по которой действует сила F , du/dz - величина, показывающая, как быстро изменяется скорость течения жидкости или газа в направлении z , перпендикулярном к направлению движения слоев. Уравнение было установлено Ньютоном и называется законом Ньютона.

Согласно второму закону Ньютона сила равна производной импульса по времени. Поэтому предыдущее уравнение можно представить в виде

$$K = - \eta \left| \frac{du}{dz} \right| S ,$$

где K - импульс, передаваемый от слоя к слою, т. е. поток импульса через поверхность S . Знак минус в этой формуле обусловлен тем обстоятельством, что импульс «течет» в направлении убывания скорости u . Поэтому знаки потока импульса и производной du/dz противоположны.

В первой формуле для силы минус писать нельзя, потому что она определяет одинаковый модуль двух противоположно направленных сил, с которыми слои действуют друг на друга. Кроме того, нужно брать модуль производной du/dz , так как производная может иметь любой знак, а модуль силы - положительная величина.

2.30 Реальные газы.

Поведение таких газов как He, H₂, N₂, O₂ хорошо описывается уравнением Менделеева – Клапейрона ($pV_m = RT$) до тех пор, пока объем, занимаемый всеми молекулами, мал по сравнению с объемом самого сосуда с газом. Оценим применимость такого приближения. Пусть эффективный диаметр молекулы, полученный из эксперимента, будет равен $d \cong 10^{-10}$ м. Тогда объем молекулы будет равен $V_0 = \pi d^3/6 \cong 10^{-30}$ м³. При нормальных условиях в одном кубическом метре газа находится примерно 10^{26} молекул, поэтому занимаемый ими объем будет всего 10^{-4} м³. Это составляет одну сотую процента от занимаемого объема, поэтому уравнение состояния идеального газа работает превосходно. Теперь подсчитаем, какую часть объема будет составлять объем газа при давлении 5000 атм. Сжав 1 м³ этого газа до такого давления, получаем, что он занимает объем $2 \cdot 10^{-4}$ м³. Ясно, что в данной ситуации, когда половина объема занята молекулами, уравнение состояния идеального газа использовать нельзя.

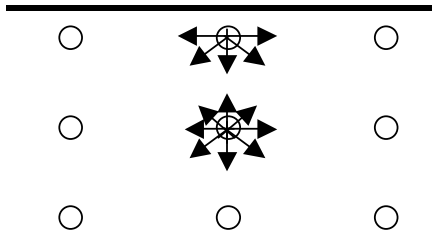
Существует множество уравнений для описания поведения реальных газов, но наиболее простым и точным из них является уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом:

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

где a и b – константы, различные для различных газов. Эти поправки и позволяют правильно объяснять поведение реальных газов. Поясним смысл поправок.

Поправка a характеризует добавку к давлению за счет взаимодействия между молекулами. На больших расстояниях между молекулами существуют силы притяжения. Поэтому к стенке молекулы подлетают медленнее, чем они сделали бы это в случае отсутствия взаимодействия:

$$p = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2}.$$



Давление становится меньше – газ как бы сжимает сам себя. Порядок величины поправки $a = 10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / (\text{моль})^2$. Вторая поправка b по смыслу более понятна. Она численно равна эффективному объему, занимаемому молекулами:

$$b \approx N_A \frac{4}{3} \pi d^3.$$

Порядок ее $b = 10^{-3} \text{ м}^3$.

Поправка b равна учетверенному объему всех молекул,

Во всех предыдущих формулах масса газа была равна одному молю. Для ν молей $V = \nu V_M$ и уравнение приобретает следующий вид:

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

Реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближенно. Воображаемый газ, строго подчиняющийся этому уравнению, называется ван-дер-ваальсовским.

Внутренняя энергия такого газа включает в себя кроме кинетической энергии теплового движения еще и потенциальную энергию взаимодействия между молекулами. В результате получается следующая формула:

$$U = \nu \left(C_V T - \frac{a}{V} \right).$$

Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа меньше, чем была бы у идеального газа.