

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич

ТЕПЛОФИЗИКА

Том 1

**ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

**Под редакцией
члена-корреспондента НАН Беларуси
О. Г. Пенязькова**

Минск 2013

УДК 536:533.7

Байков В. И. Теплофизика. В 2 т. Т. 1. Термодинамика, статистическая физика, физическая кинетика / В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – 400 с. – ISBN 978-985-6456-85-8.

В первом томе предлагаемого издания изложены равновесные законы термодинамики и статистической физики, а также основы молекулярно-кинетической теории процессов тепло- и массопереноса.

Книга предназначена для научных работников, инженеров, магистрантов, аспирантов и студентов, специализирующихся в области теплофизики.

Табл. 1. Ил. 65. Библиогр. 39 назв.

Рецензенты:

доктор физико-математических наук С. П. Фисенко
доктор технических наук, профессор В. М. Капцевич

ISBN 978-985-6456-85-8

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
Глава 1. Термодинамика.....	8
1.1. Физическая термодинамика. Исходные понятия и положения....	8
1.2. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота.....	14
1.3. Первое начало термодинамики.....	19
1.4. Основные термодинамические процессы и их уравнения.....	25
1.5. Второе начало термодинамики.....	28
1.6. Энтропия и термодинамическая температура.....	32
1.7. Термодинамические потенциалы.....	46
1.8. Термодинамические потенциалы сложных систем и систем с переменным числом частиц.....	54
1.9. Равновесие системы во внешнем поле.....	59
1.10. Условие устойчивости физически однородной системы (тер- модинамические неравенства).....	61
1.11. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы и компоненты.....	65
1.12. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	74
1.13. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.....	77
1.14. Критическая точка.....	81
1.15. Закон соответственных состояний.....	87
1.16. Образование новой фазы.....	89
1.17. Химическая термодинамика. Исходные понятия.....	96
1.18. Третье начало термодинамики.....	102
1.19. Условие химического равновесия.....	107
1.20. Закон действующих масс.....	108
1.21. Диссоциация. Термическая ионизация.....	114
1.22. Техническая термодинамика.....	119
<i>Литература.....</i>	<i>144</i>

Глава 2. Статистическая физика.....	145
2.1. Основные положения статистической физики.....	145
2.2. Средние значения и флуктуации.....	153
2.3. Статистический ансамбль. Теорема Лиувилля.....	157
2.4. Микроканонический ансамбль.....	162
2.5. Энтропия.....	165
2.6. Статистическая теория идеального газа на основе микроканонического ансамбля.....	172
2.7. Каноническое распределение Гиббса.....	179
2.8. Свойства распределения Гиббса.....	184
2.9. Описание квантовых систем. Оператор плотности. Уравнение Неймана.....	187
2.10. Квантовое микроканоническое и каноническое распределения.....	193
2.11. Классический предел квантовой статистики.....	197
2.12. Вычисление термодинамических потенциалов из распределения Гиббса.....	200
2.13. Классический одноатомный газ.....	203
2.14. Распределение Максвелла – Больцмана.....	205
2.15. Статистическая теория неидеального газа.....	209
2.16. Статистическая теория слабых растворов.....	218
2.17. Большое каноническое распределение Гиббса.....	229
2.18. Квантовое большое каноническое распределение.....	236
2.19. Квантовый идеальный газ.....	241
2.20. Вырожденные квантовые идеальные газы.....	245
2.21. Невырожденный квантовый идеальный газ Больцмана.....	251
2.22. Ферми- и бозе-газы электронных (бесструктурных) частиц.....	255
2.23. Сильно вырожденный электронный газ.....	261
2.24. Вырожденный бозе-газ при низких температурах.....	271
2.25. Статистическая теория равновесного излучения.....	274
2.26. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии.....	278
2.27. Осциллятор и ротатор в термостате.....	282
2.28. Теория теплоемкости двухатомных газов.....	288
2.29. Отрицательные температуры.....	293
2.30. Теорема Нернста, или третье начало термодинамики.....	299
2.31. Статистическая теория кристалла в гармоническом приближении.....	300
2.32. Флуктуации.....	310
2.33. Квазiterмодинамическая (полуфеноменологическая) теория флуктуаций.....	315
2.34. Броуновское движение. Уравнение Ланжевена.....	323
<i>Литература.....</i>	<i>326</i>

Глава 3. Основы физической кинетики.....	327
3.1. Уравнение Фоккера – Планка.....	328
3.2. Элементарная кинетическая теория газов.....	334
3.3. Уравнение Больцмана.....	341
3.4. Методы решения кинетического уравнения с помощью разложения по малому параметру.....	345
3.5. Метод Чепмена – Энскога и уравнения газодинамики.....	347
3.6. О релаксационных уравнениях в газах с внутренними степенями свободы.....	353
3.7. H-теорема Больцмана и энтропия.....	358
3.8. Процессы переноса в сильно разреженных газах.....	361
3.9. Кинетика испарения в пористых средах.....	369
<i>Литература.....</i>	<i>375</i>
Задачи.....	377
<i>Литература.....</i>	<i>399</i>

ПРЕДИСЛОВИЕ

Теплофизика является одним из разделов фундаментальной физики. Современный уровень развития техники и технологий предъявляет все более высокие требования к точности описания процессов тепло- и массопереноса, что является важным стимулом дальнейшего развития теоретических основ теплофизики. В то же время в последние десятилетия активно развивались отдельные области теплофизики, например физика неравновесных процессов, где были получены новые результаты фундаментального характера. Эти обстоятельства, а также большой опыт, накопленный авторами при решении широкого класса прикладных и фундаментальных теплофизических задач, послужили мотивом для написания данной книги.

Предлагаемое читателю двухтомное научное издание под общим названием «Теплофизика» базируется на курсах лекций, прочитанных в разные годы студентам на кафедре энергофизики физического факультета Белорусского государственного университета, а также на результатах исследовательских работ авторов. Первый том состоит из трех глав: термодинамика, статистическая физика, основы физической кинетики. Во второй том вошли такие главы, как термодинамика необратимых процессов; теория переноса, включая основы конвективного теплообмена; перенос излучения; диффузия и фазовые превращения в твердых телах. В конце каждого тома приведены задачи и их решения, которые должны способствовать более глубокому пониманию содержания предмета.

Основная задача, которую поставили перед собой авторы, состояла в том, чтобы отобрать и представить в удобной для изучения форме тот обширный материал, который составляет, на взгляд авторов, содержание теплофизики. В издании рассмотрены как равновесные законы термодинамики и статистической физики, так и неравновесные процессы тепло- и массопереноса, включая основы молекулярно-кинетической теории переноса, раскрывающие физическую сущность тепловых процессов. Материал подобран таким образом, чтобы подготовить читателей для работы в различных областях теплофизики.

Темы, охваченные данным расширенным изданием, содержат объем знаний, необходимый научным сотрудникам теплофизического профиля, а также студентам, магистрантам и аспирантам, посвятившим себя изучению процессов переноса энергии и вещества. Мы надеемся, что книга будет полезна инженерам-физикам, которые смогут получить необходимые знания для более глубокого понимания всех разделов теории теплообмена.

Авторы выражают искреннюю благодарность Н. В. Гринчук за подготовку рукописи к изданию.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика – это феноменологическая теория макроскопических тел. Физическая термодинамика изучает закономерности тепловой формы движения материи, т. е. хаотического движения атомов и молекул макроскопических тел.

Приложения термодинамики к тепловым процессам, холодильным установкам и другим вопросам теплотехники, а также к химическим явлениям выделились в самостоятельные разделы, называемые технической термодинамикой и химической термодинамикой.

Термодинамика подразделяется на термодинамику обратимых процессов (изучает закономерности теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие) и термодинамику необратимых процессов (обобщает эти закономерности на неравновесные системы).

1.1. Физическая термодинамика. Исходные понятия и положения

Термодинамические системы и параметры. Термодинамическая система представляет собой совокупность материальных тел, состоящих из большого числа частиц и взаимодействующих как между собой, так и с окружающей средой. Все другие тела за пределами рассматриваемой системы называются окружающей или внешней средой.

Состоянием термодинамической системы называют совокупность независимых параметров (параметров состояния данной системы), которыми являются любые наблюдаемые физические величины. Параметром состояния системы считают такую ее физическую величину, изменение которой обязательно связано с изменениями состояния системы.

Термодинамика оперирует макроскопическими объектами. Это означает, что состояние системы полностью определяется значением всего лишь нескольких параметров состояния. Большинство этих параметров фактически заимствовано из других областей макроскопической физики. К ним относятся

такие величины, как объем, давление, намагниченность, напряженность магнитного или электрического поля и др. Характерное отличие термодинамики состоит в том, что в ней для полного макроскопического описания состояния системы вводятся дополнительные параметры, а именно температура T и энтропия S .

Опыт показывает, что объем V , давление p и температура T для любых физически однородных и изотропных тел находятся в функциональной зависимости

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1.1.1)$$

Система физически однородна и изотропна, если ее состав (на молекулярном уровне) и физические свойства одинаковы для всех макроскопических частей системы, равных по объему.

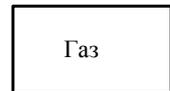
Вид функции $f(p, V, T)$ различен для разных тел. Соотношение (1.1.1) является уравнением состояния системы. Его нельзя вывести из общих принципов термодинамики, оно определяется из опыта.

Пример 1. Идеальный газ. Его уравнение состояния $pV = n_{\mu}RT$ называют уравнением Клапейрона – Менделеева. Отсюда видно, что независимых параметров состояния, определяющих состояние системы, только два. Это (p, V) , (p, T) или (V, T) .

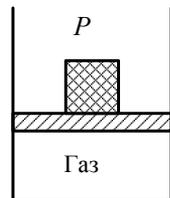
Параметры состояния разделяются на внутренние b_j и внешние a_i . Внутренние параметры $b_1, \dots, b_j, \dots, b_m$ определяют внутреннее состояние системы. Внешними параметрами $a_1, \dots, a_i, \dots, a_n$ характеризуются внешние тела и силовые поля, взаимодействующие на систему.

В электрическом поле газ поляризуется, а в магнитном намагничивается, возникают электрические и магнитные моменты газа. Это внутренние параметры. Напряженности внешних электрического и магнитного полей, в которые помещен газ, являются внешними параметрами. В зависимости от условий один и тот же параметр может быть в одном случае внутренним, а в другом – внешним.

Пример 2. Газ заключен в сосуд с твердыми стенками. Объем сосуда определяется положением внешних тел – стенок. Это внешний параметр. Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, зависит от скорости теплового движения его молекул и является внутренним параметром.



Пример 3. Газ заключен в цилиндре под поршнем. Пусть на поршне лежит груз весом P . При площади поршня Σ груз оказывает давление $p = P/\Sigma$. Давление будет внешним параметром, так как определяется весом внешнего тела, объем газа – положением поршня. Однако теперь объем – внутренний параметр. Положение поршня зависит от внутреннего давления, оказываемого газом на поршень.



Так как условия, в которых находится термодинамическая система, зависят от внешних тел, то на внутренние параметры будут оказывать влияние значения внешних параметров:

$$b_j = f(a_1, \dots, a_n), \quad j = 1, 2, \dots, m.$$

Внутренние параметры состояния системы, в свою очередь, делятся на интенсивные и экстенсивные. Интенсивные параметры (давление p , температура T) не зависят от количества вещества в системе. Экстенсивные или аддитивные параметры (объем V , энергия E , энтропия S) пропорциональны количеству вещества в системе. Удельные, т. е. отнесенные к единице количества вещества, экстенсивные параметры приобретают смысл интенсивных параметров.

Введем понятие термодинамического равновесия. В механике равновесным называется такое состояние системы, в котором она может находиться бесконечно долго при сохранении внешних условий. Термодинамически равновесным состоянием системы считают такое состояние, в котором все внутренние b_j и внешние a_i параметры, определяющие ее состояние, постоянны во времени и отсутствуют любые стационарные потоки за счет действия каких-либо внешних источников. Термодинамическое равновесие существенно отличается от механического тем, что хотя макроскопические параметры, характеризующие систему, остаются постоянными, частицы, из которых состоит система (атомы, молекулы), не прекращают своих сложных движений. В то же время это не мешает системе оставаться в неизменном состоянии, так как обусловлено большим числом этих частиц. Если некоторые параметры системы меняются со временем, то считают, что в системе протекает процесс.

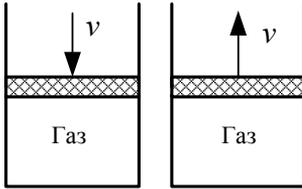
Пример 4. При изменении объема происходит процесс расширения системы. При изменении внешнего поля – процесс намагничивания (или поляризации) системы.

Первый постулат термодинамики. Назовем изолированной или замкнутой систему, которая не обменивается ни энергией, ни веществом с окружающими телами. Как показывает опыт, каково бы ни было начальное состояние изолированной системы, с течением времени она всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно из него не выходит – *первый постулат термодинамики*. Этот постулат называют общим началом термодинамики, так как он является основой всей термодинамики и определяет рамки ее применимости.

Система, выведенная из состояния равновесия и предоставленная самой себе, согласно общему началу термодинамики, через некоторое время снова придет в равновесное состояние. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное – релаксация. Промежуток времени, в течение

которого система возвращается в состояние равновесия, называется временем релаксации.

Пример 1. Пусть газ в сосуде с поршнем находится в равновесии. Проведем расширение или сжатие газа с помощью поршня. Если скорость перемещения поршня сравнима со скоростью звука в газе, то давление в разных частях цилиндра не успевает выравниваться. Под действием разности давлений возникает течение газа, в частности вихревое. Через некоторое время (время релаксации) давление газа в цилиндре выравнивается и газ снова будет в равновесии.



Можно выделить класс термодинамических равновесных процессов. Процесс называется равновесным или квазистатическим, если все параметры системы меняются бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесном состоянии.

Физически бесконечно медленным или квазистатическим изменением какого-либо параметра a называют такое его изменение со временем t , когда скорость da/dt значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации:

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}. \quad (1.1.2)$$

Так, если параметр a изменяется на величину Δa при времени релаксации τ , то в случае равновесных процессов выполняется соотношение (1.1.2). Если изменение какого-либо параметра a происходит за время t , меньшее или равное времени релаксации τ ($t \leq \tau$), так что

$$\frac{da}{dt} \geq \frac{\Delta a}{\tau},$$

то такой процесс считается неравновесным или нестатическим. Следовательно, сам процесс релаксации является неравновесным.

Пример 2. Расширение или сжатие газа поршнем будет равновесным или квазистатическим, если скорость перемещения поршня мала по сравнению со скоростью звука в газе ($v \ll c$). При таком условии давление успевает выравниваться по всему объему газа. Поскольку при равновесных процессах при каждом новом значении параметров состояния успевает установиться равновесное состояние, такой процесс можно изобразить графически, откладывая по осям параметры состояния. При этом точки графика определяются по уравнению состояния $f(p, V, T) = 0$.

Второй постулат термодинамики. Понятие температуры вводится для характеристики различной степени нагретости тел. Опыт показывает, что

если две равновесные системы (А и В) привести в тепловой контакт^{*}, то, независимо от различия или равенства их внешних параметров a_i , системы остаются по-прежнему в состоянии термодинамического равновесия или равновесие в них нарушается и спустя некоторое время в процессе теплообмена (обмена энергией) обе системы приходят в другое равновесное состояние. Более того, опыт показывает, что если имеются три равновесные системы (А, В, С) и если системы А и В порознь находятся в равновесии с системой С, то и системы А и В находятся в термодинамическом равновесии между собой (свойство транзитивности термодинамического равновесия).

Исходя из опытных фактов, можно утверждать, что состояние термодинамического равновесия системы определяется не только внешними параметрами a_i , но и еще одной величиной T , характеризующей ее внутреннее состояние. Значения этой величины при тепловом контакте различных равновесных систем в результате обмена энергией становятся для них одинаковыми как при продолжающемся тепловом контакте, так и после его устранения. Эту внутреннюю величину в термодинамике назвали температурой. Итак, температура – это внутренний параметр, характеризующий состояние термодинамического равновесия системы.

Таким образом, по определению две системы находятся в термодинамическом равновесии или имеют одинаковые температуры, если в случае приведения их в тепловой контакт равновесие не нарушается. Если термодинамического равновесия при тепловом контакте нет и для его достижения требуется время, то полагают, что температуры систем до контакта были различными.

Положение о существовании температуры называют *нулевым началом термодинамики*.

Свойство транзитивности состояний термодинамического равновесия позволяет сравнивать значения температур разных систем, не приводя их в непосредственный тепловой контакт, а пользуясь каким-либо другим телом. Хотя понятие температуры строго применимо только для систем, находящихся в термодинамическом равновесии, им постоянно пользуются также в тех случаях, когда полного термодинамического равновесия еще нет. Такая возможность существует, так как время релаксации уменьшается с уменьшением размеров системы. Поэтому если мысленно разбить неравновесную систему на достаточно малые, но макроскопические части, то, ввиду малости времени релаксации таких частей, каждая из них быстро придет в состояние термодинамического равновесия. Следовательно, речь идет о температурах таких малых частей.

^{*}Тела находятся в тепловом контакте, если для них обеспечена возможность теплообмена (теплопроводностью или излучением), причем вещество, входящее в состав одного тела, не может проникнуть внутрь другого.

Положение о существовании температуры может быть сформулировано иначе. Действительно, равновесное состояние термодинамической системы характеризуется внешними a_i и внутренними b_j параметрами, причем внутренние параметры являются функциями внешних параметров:

$$b_j = f(a_1, \dots, a_i, \dots, a_n).$$

Положение о существовании температуры устанавливает, что состояние термодинамического равновесия определяется совокупностью внешних параметров состояния a_i и температуры T .

Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия все внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров состояния и температуры – *второй постулат термодинамики*:

$$b_j = f(a_1, \dots, a_i, \dots, a_n, T). \quad (1.1.3)$$

Это утверждение является результатом обобщения опытных фактов. Примером может служить уравнение состояния для физически однородных и изотропных сред

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

Здесь давление p – внутренний параметр, однозначно определяющийся температурой T системы и внешним параметром V – объемом сосуда, где находится система.

Положение (1.1.3) является одним из важнейших постулатов термодинамики и позволяет определить изменение температуры тела по изменению какого-либо его внутреннего параметра. На этом основано устройство различных термометров. То обстоятельство, что в термометрах температура определяется по объему V , который является внешним параметром, объясняется существованием уравнения состояния.

При практическом определении температуры приходится пользоваться какой-либо определенной шкалой, связанной с тем или иным термометрическим веществом (ртутью, спиртом). В качестве термометрического параметра обычно используют объем этого вещества, а шкалу выбирают по Цельсию, т. е. разность объемов тела при тепловом равновесии его с кипящей водой при атмосферном давлении и тающим льдом при том же давлении делят на 100. Каждое деление соответствует одному градусу. Температура тающего льда принимается за 0°C . Эмпирической температурой тела t называют установленную опытным путем меру отклонения термодинамического состояния тела от состояния равновесия с тающим льдом, находящимся под нормальным атмосферным давлением.

Показания двух термометров с различными термометрическими веществами, вообще говоря, никогда не совпадают, кроме как при 0 и 100 °С. Поэтому определение температуры является произвольным. Эта произвольность отчасти устраняется, если в качестве термометрического тела взять достаточно разреженные газы (идеальные). Для них при $p = \text{const}$ справедлив закон Гей-Люссака $V = V_0(1 + \alpha t)$, причем коэффициент теплового расширения не зависит ни от температуры, ни от природы газа. Шкала газового термометра градуируется так же, как и шкала Цельсия, только за нуль температуры принимается $-1/\alpha = -273.15$ °С. Это шкала Кельвина. Обозначим температуру, измеренную по шкале Кельвина, буквой T . Очевидно, что

$$T = \frac{1}{\alpha} + t,$$

где t – температура по шкале Цельсия. Показания всех других термометров приводятся к газовому термометру. Далее будет показано, что второе начало термодинамики полностью устраняет произвольность в определении температуры, позволяя строго установить абсолютную шкалу температур.

1.2. Внутренняя энергия системы. Работа и теплота

Термодинамическая система состоит из огромного числа частиц. Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется энергией системы. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Внешняя энергия – это энергия движения системы как целого плюс потенциальная энергия системы в поле внешних сил. Остальная часть энергии – внутренняя энергия.

В термодинамике не рассматривается движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком движении, поэтому энергией системы в термодинамике является ее внутренняя энергия. Заметим, что энергия положения системы в поле внешних сил входит в состав ее внешней энергии при условии, что термодинамическое состояние системы при перемещении в поле сил не меняется. Если термодинамическое состояние системы при перемещении в поле сил изменяется, то некоторая часть потенциальной энергии будет входить в состав внутренней энергии.

Внутренняя энергия системы с позиций статистической физики равна сумме:

- 1) кинетической энергии хаотического движения микрочастиц системы (атомов, молекул, ионов, свободных электронов и др.);
- 2) потенциальной энергии взаимодействия этих частиц;
- 3) энергии взаимодействия атомов или ионов в молекулах;

- 4) энергии электронных оболочек атомов и ионов;
- 5) внутриядерной энергии;
- 6) энергии электромагнитного излучения.

Внутренняя энергия является внутренним параметром и поэтому при равновесии зависит от внешних параметров и температуры: $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа ее передачи от системы к внешней среде:

- 1) с изменением внешних параметров системы (рис. 1.1, а);
- 2) без изменения внешних параметров системы (рис. 1.1, б).

В итоге получаем $dE = dE' + dE''$ (рис. 1.1, в).

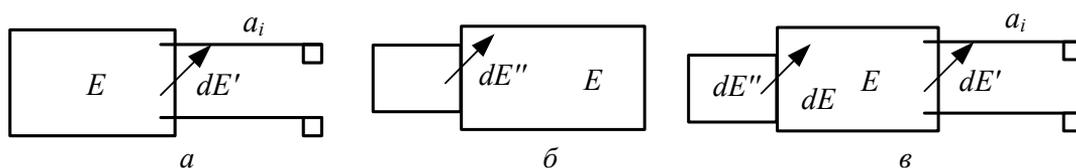


Рис. 1.1. Передача энергии от системы к внешней среде

Энергия передается системой с изменением ее внешних параметров (работа):

$$dE' = \delta A$$

и без изменения ее внешних параметров (количество теплоты или просто теплота):

$$dE'' = \delta Q .$$

Сам процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел без изменения внешних параметров называется теплообменом. Изменение внутренней энергии системы во время теплообмена также обусловлено работой каких-то внешних сил. Однако это не макроскопическая работа, связанная с изменением внешних параметров. Она является микроскопической работой, т. е. складывается из работ, производимых молекулярными силами, с которыми на молекулы и атомы тела действуют молекулы и атомы окружающей среды. Так, в случае приведения тела в контакт с горячим газом передача энергии от газа к телу осуществляется посредством столкновений молекул газа с молекулами тела.

Как видно из определения теплоты и работы, эти два рассматриваемых способа передачи энергии неравноценные. Действительно, в то время как затрачиваемая работа A может непосредственно расходоваться на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной

энергии системы в поле и т. д.), количество теплоты Q непосредственно, т. е. без предварительного преобразования в работу, может быть затрачено только на увеличение внутренней энергии системы. Это приводит к тому, что при преобразовании работы в теплоту можно ограничиться только двумя телами, из которых одно (при изменении его внешних параметров) передает при тепловом контакте энергию другому (без изменения его внешних параметров).

Пример 1. Нагревание посредством трения. При превращении теплоты в работу необходимо, по меньшей мере, три тела: первое отдает энергию в форме теплоты (нагреватель или теплоисточник), второе получает энергию в виде теплоты и отдает энергию в форме работы (рабочее тело), третье получает энергию в виде работы от рабочего тела.

Дадим некоторые определения. Если система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом, то она называется изолированной или замкнутой. Система, имеющая такой обмен, считается открытой. Система, не обменивающаяся с окружающей средой веществом, но обменивающаяся энергией, называется закрытой. Система, не обменивающаяся энергией с окружающей средой только в виде теплоты, называется адиабатно изолированной или адиабатной.

Рассмотрим понятия работы и теплоты. Работа A и количество теплоты Q представляют собой два различных способа передачи энергии, рассматриваемые в термодинамике. Они характеризуют процесс перехода энергии между термодинамической системой и окружающей средой. Это означает, что если задано термодинамическое состояние системы, но не указан процесс, как это состояние достигнуто, то нельзя судить о количестве теплоты или работы, запасенном или содержащемся в системе. Однако всегда можно говорить о количестве внутренней энергии.

Пример 2. Передача энергии в форме теплоты всегда возникает при наличии разности температур между системами. Если системы имеют одинаковую температуру, то передачи энергии не происходит и бессмысленно рассуждать о количестве теплоты в системах. Теплота появится только тогда, когда начнется переход внутренней энергии от одной системы к другой, т. е. после появления разности температур.

Принято считать работу положительной ($\delta A > 0$), если она производится системой над внешними телами, а количество теплоты полагается положительным ($\delta Q > 0$), если энергия передается системе без изменения ее внешних параметров. Термодинамическая система может совершать различные виды работ. Это может быть работа расширения против сил внешнего давления, работа перемещения тела в поле силы тяжести, работа поляризации диэлектрика в электрическом поле и т. д.

Однако, несмотря на различия физической сущности всех этих видов работы, общим для них является то, что соотношения для подсчета работы во всех случаях будут структурно одинаковы:

$$\delta A = Y da . \quad (1.2.1)$$

Здесь Y – обобщенная сила, сопряженная внешнему параметру a . Эта запись – обобщение определения работы, введенное в механике. Формула (1.2.1) справедлива как для равновесных, так и для неравновесных процессов. Отличие заключается в том, что при равновесных процессах обобщенная сила – функция внешних параметров и температуры:

$$Y = Y(a, T) .$$

При неравновесных процессах температуру T нельзя ввести и обобщенная сила будет функцией внешних a и внутренних b параметров и их производных по времени:

$$Y = Y(a, b, \dot{a}, \dot{b}) .$$

Если на систему одновременно воздействует несколько сил, то работа системы равна сумме работ, производимых системой под действием каждой из сил:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i da_i . \quad (1.2.2)$$

Здесь Y_i – обобщенная сила, a_i – внешний параметр, сопряженный с i -й силой, n – число обобщенных сил.

Так как обобщенная сила есть внутренний параметр, то при равновесии она описывается функцией внешних параметров и температуры:

$$Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T), \quad i = 1, 2, \dots, n .$$

Если система совершает работу с увеличением объема V против сил внешнего давления p (работа расширения), то

$$\delta A = p dV . \quad (1.2.3)$$

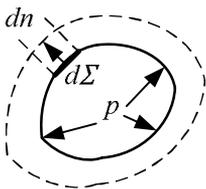


Рис. 1.2 [2]

Действительно, пусть газ заключен в оболочку (рис. 1.2). Работа, совершенная газом при перемещении элемента площади $d\Sigma$ оболочки на расстояние dn вдоль нормали, равна

$$\delta A = p d\Sigma dn = p dV .$$

Как следует из определения работы (1.2.1) и из (1.2.2), (1.2.3), в выражение элементарной работы не входит дифференциал температуры, т. е. коэффициент при dT равен нулю:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i da_i + 0dT .$$

Это приводит к тому, что дифференциальные выражения (1.2.1)–(1.2.3) не являются полным дифференциалом какой-либо функции параметров состояния системы. По этой причине элементарную работу обозначают δA , а не dA .

Пример 3. Покажем, что величина работы при изменении состояния системы от начального состояния 1 до конечного состояния 2 зависит от того, по какому пути идет процесс 1–2. Анализ проведем на примере работы расширения. Чтобы от элементарной работы (1.2.3) перейти к работе для конечного процесса, необходимо вычислить интеграл

$$A = \int_1^2 \delta A = \int_{1-2} p dV = \int_{1-2} p(V, T) dV = P(T) .$$

Поскольку равновесное состояние физически однородной и изотропной среды определяется заданием двух независимых параметров (например, V , T), то давление p может быть найдено по ним из уравнения состояния $p = p(V, T)$.

Так как подынтегральная функция зависит от двух переменных, а интегрирование идет по одной переменной V , то, меняя в ходе процесса 1–2 различным образом T системы, можно привести систему из начального состояния в конечное бесчисленным множеством способов. Каждому из этих

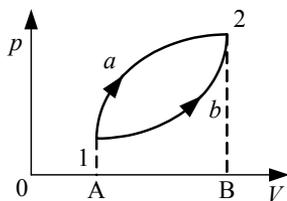


Рис. 1.3

способов будет отвечать свое значение работы (рис. 1.3). Действительно, работа при переходе системы из состояния 1 в 2 по пути a изображается площадью, ограниченной контуром $A1a2BA$, а работа при переходе по пути b – $A1b2BA$. Отсюда видно, что при замкнутом процессе или цикле $1a2b$ система совершит работу, не равную нулю. На этом основана работа всех тепловых двигателей.

Можно отметить, что величины, на значение которых влияет способ или путь перехода из начального состояния 1 в конечное 2, не являются функциями состояния. Напротив, величины, которые при изменении состояния системы в термодинамическом процессе от начального состояния 1 до конечного состояния 2 не зависят от того, по какому пути идет процесс 1–2, а определяются только разностью этой величины в конечном и начальном состояниях, называются функциями состояния. Итак, если F – функция состояния, то ее элементарное изменение является полным дифференциалом

$$\int_{1-2} dF = \int_1^2 dF = F_1 - F_2 .$$

1.3. Первое начало термодинамики

Термодинамика – дедуктивная наука. Основные ее успехи обусловлены возможностью получить множество различных соотношений между величинами, определяющими состояние тел, опираясь на несколько предельно простых эмпирических законов – начал термодинамики. Начала термодинамики, выраженные количественно в виде уравнений, представляют собой основные уравнения термодинамики.

Первое начало термодинамики является частным случаем общего закона сохранения и превращения энергии: энергия не возникает и не исчезает, она лишь переходит из одного вида в другой в различных процессах. Первое начало термодинамики гласит: внутренняя энергия E системы является однозначной функцией ее состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

В термодинамике рассматриваются два типа внешних воздействий:

1) связанные с изменением внешних параметров системы, т. е. система совершает работу A ;

2) не связанные с изменением внешних параметров и обусловленные изменениями внутренних параметров или температуры, т. е. системе сообщается некоторое количество теплоты Q .

Для элементарного процесса уравнение первого начала термодинамики принимает вид

$$dE = \delta Q - \delta A. \quad (1.3.1)$$

Знак «минус» означает, что над системой производится работа.

По первому началу изменение внутренней энергии dE при элементарном процессе перехода системы из одного состояния в бесконечно близкое есть полный дифференциал. Следовательно, конечное ее изменение ($E_2 - E_1$) будет одним и тем же, независимо от пути перехода (a или b) системы из состояния 1 в состояние 2. Однако количество теплоты Q и работа A будут при этом разными. Это означает, что A и Q в отличие от внутренней энергии E не являются функциями состояния системы, а характеризуют процесс, испытываемый системой.

Действительно, нам известно, что состояние системы определяется внешними параметрами a_1, \dots, a_n и температурой T . В выражение элементарной работы дифференциал температуры не входит, т. е. коэффициент при dT равен нулю:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i(a_1, \dots, a_n, T) da_i + 0dT. \quad (1.3.2)$$

Если бы δA было полным дифференциалом, то

$$\delta A = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial a_i} \right)_T da_i + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{a_i} dT .$$

У полного дифференциала вторые производные равны:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial a_i \partial T} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial a_i} .$$

Тогда из уравнения (1.3.2) получаем

$$\frac{\partial Y_i}{\partial T} = \frac{\partial 0}{\partial a_i} = 0 .$$

Данное равенство означает независимость обобщенных сил Y_i от температуры T , а это противоречит нулевому началу термодинамики, согласно которому

$$Y_j = Y_i(a_1, \dots, a_n, T) .$$

Следовательно, элементарная работа δA – не полный дифференциал.

Не является полным дифференциалом и δQ , определяющая количество переданной теплоты. Это непосредственно видно из уравнения первого начала термодинамики, которое запишем в интегральном виде

$$E_2 - E_1 = Q - A .$$

Разность $E_2 - E_1$ зависит только от начального и конечного состояний системы, тогда как на работу A оказывает влияние еще и путь перехода. Поэтому количество теплоты

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

также зависит от пути перехода, т. е. способа, каким система приведена в рассматриваемое состояние. Это означает, что Q не есть функция состояния системы.

Из первого начала термодинамики следует

$$A = E_2 - E_1 + Q ,$$

т. е. работа может совершаться за счет или изменения внутренней энергии, или сообщения системе количества теплоты. Если процесс круговой, т. е. начальное и конечное состояния совпадают (круговой процесс еще называют циклическим), то

$$E_2 - E_1 = 0, \quad A = Q.$$

Следовательно, работа при круговом процессе может совершаться только за счет получения системой теплоты от внешних тел. По этой причине первое начало термодинамики часто формулируют так: невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. такое периодически (циклически) действующее устройство, которое совершало бы работу, не получая энергию извне.

Подчеркнем, что уравнение первого начала термодинамики справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов. Учитывая выражение для работы

$$\delta A = \sum_{i=1}^n Y_i da_i,$$

первое начало для элементарного процесса принимает вид

$$\delta Q = dE + \sum_{i=1}^n Y_i da_i.$$

Поскольку при равновесии состояние системы определяется внешними параметрами a_i и температурой T , то

$$dE(a_1, \dots, a_n, T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{T, a_k, k \neq i} da_i, \quad Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T).$$

Тогда получаем уравнение первого начала термодинамики для равновесных процессов:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{T, a_k, k \neq i} + Y_i(a_1, \dots, a_n, T) \right] da_i.$$

Обратим внимание: внутренняя энергия E по первому началу термодинамики является функцией состояния системы и как внутренний параметр зависит от внешних параметров и температуры $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$. Выражая температуру через E и a_1, \dots, a_n , получаем, что температура есть функция состояния системы $T = T(a_1, \dots, a_n, E)$.

Рассмотрим некоторые следствия первого начала термодинамики.

Термические и калорическое уравнения состояния. Изучаемые в термодинамике свойства систем могут быть разделены на два класса: термические и калорические. Уравнение $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$ называется уравнением энергии или калорическим уравнением состояния, так как с его помощью

можно находить теплоемкости, которые ранее измерялись в калориях. Уравнения $Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T)$, где $i = 1, 2, \dots, n$, – термические уравнения состояния. Это название обусловлено тем, что с помощью таких уравнений вычисляется температура. Если уравнения состояния – калорическое и термические – известны, то с помощью начал термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы. Вывести сами уравнения состояния с помощью начал термодинамики нельзя. Они берутся из опыта или находятся методами статистической физики.

При изучении свойств равновесных систем в термодинамике рассматриваются прежде всего свойства физически однородных и изотропных систем, которые определяются двумя независимыми параметрами. Термическое уравнение такой системы $f(p, V, T) = 0$, калорическое $E = E(V, T)$.

Для такой системы, как идеальный газ, термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = n_\mu RT = NkT, \quad R = N_A k. \quad (1.3.3)$$

Здесь $n_\mu = M/\mu$ – число молей газа, где M – масса газа, μ – молекулярный вес; N_A – число Авогадро; N – число молекул газа; $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Для реальных газов эмпирически установлено достаточно много термических уравнений состояния. Наиболее простым и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является уравнение Ван-дер-Ваальса

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

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона – Менделеева двумя поправками: на объем b самих молекул и на их внутреннее давление a/V^2 , определяемое взаимным притяжением молекул газа. Константы a и b не зависят от T и p , но отличаются для разных газов.

Теплоемкость. Обратимся к калорическим свойствам. К ним прежде всего относится теплоемкость. Теплоемкость системы определяется количеством теплоты, которое надо сообщить системе для изменения температуры на 1 К:

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}.$$

Так как количество теплоты δQ зависит от характера протекания процесса, то теплоемкость C зависит от условий, при которых определяется $\delta Q/dT$. Это означает, что теплоемкость не является функцией состояния сис-

темы. Придадим этим рассуждениям количественную основу. Запишем уравнение первого начала термодинамики

$$\delta Q = dE + \delta A.$$

Рассмотрим физически однородную и изотропную систему. Тогда $E = E(V, T)$ и $\delta A = pdV$. Найдем дифференциал

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV.$$

В результате первое начало термодинамики принимает вид

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + pdV.$$

Отсюда

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}.$$

Объем определяется температурой и давлением: $V = V(p, T)$. В зависимости от изменения давления p отношение dV/dT может принять любое значение. Поэтому теплоемкость C может принимать любое значение от $-\infty$ до $+\infty$.

В частности, для изотермического процесса ($T = \text{const}$) получаем $C = \pm\infty$, так как в этом случае $dT = 0$. Для адиабатного процесса $\delta Q = 0$ и $C = 0$. Для изохорного процесса $V = \text{const}$, $dV = 0$, тогда

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

Для изобарного процесса $p = \text{const}$, в итоге

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p.$$

Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости C_V и C_p . Для их разности получаем

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \quad (1.3.5)$$

Идеальный газ. Рассмотрим приложения первого начала термодинамики к идеальным газам. Для идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева

$$PV = n_{\mu}RT .$$

Калорическое уравнение состояния идеального газа можно установить исходя из опытов Гей-Люссака и Джоуля – Томсона. Согласно этим экспериментам, при расширении разреженного газа в пустоту без притока тепла ($\delta Q = 0$) его температура не изменяется ($dT = 0$). Отсюда следует закон Джоуля: энергия идеального газа, находящегося при постоянной температуре, не зависит от занимаемого объема. Действительно, поскольку при адиабатном расширении $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, так как газ, расширяясь в пустоту, не испытывает никакого сопротивления, то с учетом первого начала термодинамики $dE = 0$. Кроме того, согласно опытам Гей-Люссака, имеем $dT = 0$.

Из калорического уравнения состояния $E = E(V, T)$ находим

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV ,$$

поэтому $(\partial E / \partial V)_T = 0$. Это и есть закон Джоуля. В результате для идеального газа справедливы формулы

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT, \quad E = \int C_V dT.$$

Опыты показывают, что теплоемкость C_V одноатомных газов не зависит от температуры. Считая C_V для одноатомных идеальных газов постоянной, получаем калорическое уравнение состояния

$$E = C_V T + E_0 ,$$

где E_0 – постоянная интегрирования. Отсюда, а также из первого начала термодинамики $E_2 - E_1 = Q - A$ следует, что внутреннюю энергию можно определить только с точностью до аддитивной постоянной. Для термодинамики этого вполне достаточно, так как в устанавливаемые ею соотношения входит лишь изменение энергии.

На основании уравнения Клапейрона – Менделеева (1.3.3) находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n_{\mu} R}{p} .$$

Тогда, следуя закону Джоуля $(\partial E/\partial V)_T = 0$, из формулы (1.3.5) получаем для идеального газа

$$C_p - C_V = p \frac{n_\mu R}{p} = n_\nu R.$$

Отсюда для молярных теплоемкостей $n_\mu = 1$

$$C_p - C_V = R.$$

Эти уравнения для разности теплоемкостей носят название формул Майера.

1.4. Основные термодинамические процессы и их уравнения

Во всякой термодинамической системе (простой или сложной) возможны три процесса: изотермный ($T = \text{const}$), адиабатный ($\delta Q = 0$) и политропный ($C = \text{const}$). Число и характер других процессов зависят от природы систем.

Простая система – это физически однородная изотропная система, характеризующаяся одним внешним параметром a . Сложная система характеризуется несколькими внешними параметрами.

В простой системе с внешним параметром a и сопряженным ему силовым параметром Y можно наблюдать кроме названных трех процессов также процессы при $a = \text{const}$ и $Y = \text{const}$. В сложной системе возможно большее число различных процессов. Если внешним параметром a является объем V системы ($a = V$) и, следовательно, $Y = p$, то процесс при $V = \text{const}$ называется изохорным, а при $p = \text{const}$ – изобарным. Эти пять процессов (изотермный, адиабатный, политропный, изохорный и изобарный) считаются основными в термодинамике, причем адиабатный процесс ($\delta Q = 0$) является частным случаем политропного ($C = \delta Q/dT = 0$).

Функциональная связь, возникающая в случае простой системы между двумя из трех величин T, V, p при том или ином процессе, называется уравнением этого процесса. Уравнения изотермного ($T = \text{const}$), изохорного ($V = \text{const}$) и изобарного ($p = \text{const}$) процессов получаются непосредственно из термического уравнения состояния $f(T, V, p) = 0$. Уравнения адиабатного ($\delta Q = 0$) и политропного ($C = \text{const}$) процессов нельзя найти, пользуясь лишь термическим уравнением состояния, поскольку ни δQ , ни C не входят в это уравнение состояния. Для их нахождения необходимо применять первое начало термодинамики, а также калорическое уравнение состояния $E = E(V, T)$.

Найдем уравнение политропы и его частный случай – уравнение адиабаты для простой системы ($a = V, Y = p$) и идеального газа. При политропном процессе $C = \delta Q/dT = \text{const}$, т. е. $\delta Q = CdT$. Тогда для адиабатного процесса ($\delta Q = 0$) имеем $C = 0$. По первому началу термодинамики

$$\delta Q = dE + pV ,$$

поэтому для политропы справедливо

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + p dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV .$$

Используем формулу (1.3.5)

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p , \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V .$$

Тогда

$$(C - C_V) dT = \frac{C_p - C_V}{(dV/dT)_p} dV .$$

Если $C \neq C_V$, то

$$dT + \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad (1.4.1)$$

– дифференциальное уравнение политропы в переменных T, V . Найдем дифференциальное уравнение политропы в переменных p, V . Воспользуемся термическим уравнением состояния $T = T(p, V)$. Тогда

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV .$$

Подставим это соотношение в формулу (1.4.1):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p - C}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 . \quad (1.4.2)$$

Отсюда дифференциальное уравнение адиабаты ($C = 0$) примет вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0 , \quad (1.4.3)$$

где $\gamma = C_p/C_V$.

Рассмотрим идеальный газ. В этом случае C_p, C_V на основании закона Джоуля $(\partial E/\partial V)_T = 0$ зависят только от температуры T . Из опытных данных для

одноатомных газов $\gamma = 5/3$ и не зависит от температуры. Для двухатомных газов γ с увеличением T уменьшается и при комнатной температуре равна 1,4.

Из уравнения Клапейрона – Менделеева $pV = n_{\mu}RT$ для идеального газа находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{n_{\mu}R}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{n_{\mu}R},$$

тогда из (1.4.2) получаем $Vdp + \frac{C_p - C}{C_V - C}pdV = 0$ или $\frac{dp}{p} + \frac{C_p - C}{C_V - C}\frac{dV}{V} = 0$, т. е.

$$d \ln p + \frac{C_p - C}{C_V - C}d \ln V = 0.$$

В случае одноатомного идеального газа C_p и C_V постоянны. Поэтому после интегрирования находим уравнение политропы

$$pV^n = \text{const}, \quad (1.4.4)$$

где $n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$ – показатель политропы.

Уравнение адиабаты ($C = 0$) этого газа

$$pV^{\gamma} = \text{const}$$

называется уравнением Пуассона. В переменных T , V с учетом уравнения Клапейрона – Менделеева получаем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

а в случае одноатомного идеального газа ($\gamma = 5/3$) находим

$$TV^{2/3} = \text{const}.$$

Поскольку для одноатомного идеального газа теплоемкости C_p и C_V не зависят от температуры и являются постоянными, то для него (и только для него) изохорный ($V = \text{const}$) и изобарный ($p = \text{const}$) процессы являются политропными.

Через каждую точку на плоскости (V, p) (рис. 1.4) можно провести изотерму и адиабату ($\delta Q = 0$). Наклон этих кривых определяется соответственно производными $(\partial p/\partial V)_T$ и $(\partial p/\partial V)_{\text{ад}}$, которые вычисляются из термического уравнения состояния и уравнения адиабаты данного вещества.

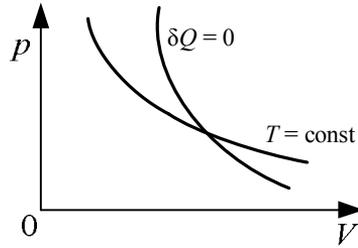


Рис. 1.4. Изотерма и адиабата [1]

В случае идеального газа для его изотермы имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{n_\mu RT}{V^2} = -\frac{p}{V},$$

а для адиабаты

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = -\gamma \frac{\text{const}}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{p}{V}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ад}} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Поскольку $\gamma = C_p/C_V > 1$, на плоскости V, p адиабата идеального газа наклонена к оси абсцисс всегда круче изотермы.

1.5. Второе начало термодинамики

Согласно первому началу термодинамики, внутренняя энергия E любой системы является однозначной функцией состояния и не изменяется в отсутствие внешних воздействий при любых (равновесных или неравновесных) процессах внутри системы. Из второго начала термодинамики следует существование у всякой равновесной системы другой однозначной функции – энтропии S . В отличие от E она не изменяется у изолированной системы только при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных процессах. Аналогично поведение S и в адиабатных системах.

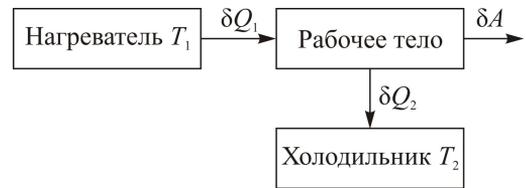
Таким образом, если первое начало термодинамики есть закон сохранения и превращения энергии (его количественная сторона) в применении к термодинамическим системам, то ее второе начало представляет собой закон об энтропии.

Открытие второго начала термодинамики связано с анализом работы тепловых машин, чем определяется его исходная формулировка. Как и первое

начало термодинамики, второе ее начало является обобщением данных опыта и связано с особенностями превращения теплоты в работу и работы в теплоту.

Из определения понятий теплоты и работы следует, что две рассматриваемые в термодинамике формы передачи энергии не являются равноценными. Если работа A может непосредственно пойти па увеличение любого вида энергии, то теплота Q непосредственно, без предварительного превращения в работу, приводит только к увеличению внутренней энергии системы. Эта неравноценность теплоты и работы не имела бы значения, если бы можно было без каких-либо трудностей превратить теплоту в работу. Однако, как показывает опыт, при превращении работы в теплоту явление может ограничиться изменением термодинамического состояния лишь одного получающего тепло тела (например, при нагреве посредством трения). При преобразовании теплоты в работу наряду с охлаждением теплоотдающего тела происходит изменение термодинамического состояния других тел, участвующих в этом процессе.

При изменении термодинамического состояния других тел в замкнутом круговом процессе, когда этим телам рабочее тело непрерывно отдает часть полученной им от нагревателя теплоты, в качестве «других тел»



в тепловых машинах обычно служат холодильники. Изменение состояния рабочего тела, если процесс незамкнутый, или отдача части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу называется компенсацией. Результаты опытов показывают, что без компенсации ни один джоуль теплоты в работу превратить нельзя. В то же время работа превращается в теплоту без всякой компенсации.

Назовем устройство, которое без компенсации полностью превращало бы периодически в работу теплоту какого-либо тела, вечным двигателем второго рода. Опытные данные свидетельствуют о невозможности построения вечного двигателя второго рода. Поэтому последнее утверждение было возведено в постулат, который называется постулатом второго начала термодинамики и является обобщением опытных фактов.

Итак, если теплота превращается в работу и за весь круговой процесс у какого-либо тела было взято положительное количество теплоты

$$Q = \oint \delta Q, \quad \delta Q > 0,$$

а совершенная положительная работа равна $A > 0$, то $Q > A$.

Если работа A ($A > 0$) превращается в теплоту Q , то всегда $A = Q$.

Из приведенных формул видно, что второе начало термодинамики представляет собой совокупность двух независимых положений:

$$Q \geq A \quad \text{и} \quad A = Q$$

(стрелки указывают направление процесса). Первое положение $Q \geq A$, как будет показано, приводит в случае равновесных систем к установлению существования термодинамической температуры T и новой однозначной функции состояния энтропии S . Совместно первое и второе положения второго начала термодинамики устанавливают односторонний характер изменения энтропии при естественных процессах в замкнутых системах.

Существует еще ряд формулировок постулата второго начала термодинамики:

1. Невозможен процесс производства работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара без изменений в окружающей среде (без компенсации). Эта формулировка принадлежит В. Томсону, получившему за научные заслуги титул лорда Кельвина, и М. Планку.

2. Клаузиус дал существенно иную формулировку постулата второго начала термодинамики: невозможен переход теплоты от тела менее нагретого к телу более нагретому без изменений в окружающей среде, т. е. без компенсации. Под теплотой здесь надо понимать внутреннюю энергию тела.

Докажем, что постулаты Клаузиуса и Томсона – Планка эквивалентны.

1. Покажем, что из невозможности процесса Томсона – Планка следует невозможность процесса Клаузиуса. Предположим, что процесс Клаузиуса возможен. Тогда от низкотемпературного резервуара R_2 (рис. 1.5) можно взять количество теплоты $Q_1 > 0$ и передать его более нагретому резервуару R_1 . Подключим рабочее тело C и проведем круговой процесс, в результате которого рабочее тело отнимет от высокотемпературного резервуара количество теплоты $Q_1 + Q_2$ (при условии $Q_2 > 0$), передаст холодильнику R_1 количество теплоты Q_1 и совершит работу A , эквивалентную количеству теплоты Q_2 . В итоге кругового процесса производится работа A за счет количества теплоты Q_2 , отнятого у нагревателя R_2 без изменений в окружающей среде. Однако это есть процесс Томсона – Планка, а он, как полагают,

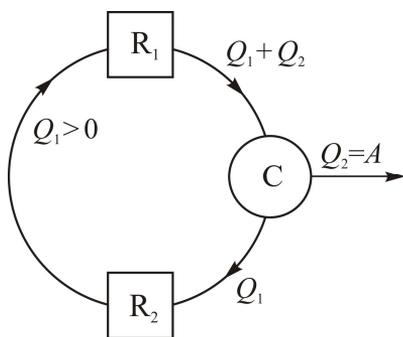


Рис. 1.5

невозможен, т. е. нарушение формулировки Клаузиуса приводит к нарушению формулировки Томсона – Планка, а он, как полагают,

невозможен, т. е. нарушение формулировки Клаузиуса приводит к нарушению формулировки Томсона – Планка.

2. Из невозможности процесса Клаузиуса вытекает невозможность и процесса Томсона – Планка. Предположим, что процесс Томсона – Планка возможен. Тогда от высокотемпературного резервуара R_1 (рис. 1.6) можно взять количество теплоты Q_2 и с помощью рабочего тела C_1 превратить в работу A без компенсации. Возьмем рабочее тело C и совершим круговой процесс, при котором от холодильника R_2 тело C берет количество теплоты

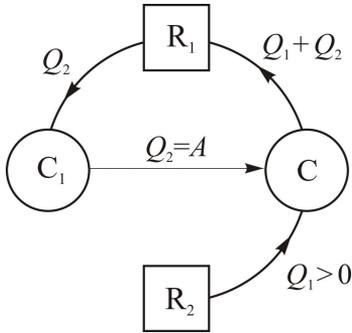


Рис. 1.6

$Q_1 > 0$ и передает нагревателю R_1 количество теплоты $Q_1 + Q_2$. В результате от менее нагретого тела R_2 передали более нагретому R_1 количество теплоты Q_1 без компенсации. Однако это есть процесс Клаузиуса, а он невозможен, т. е. нарушение формулировки Томсона – Планка приводит к нарушению формулировки Клаузиуса. Отметим, что при доказательстве использовался не только постулат Клаузиуса, но и утверждение, что работа целиком превращается в теплоту $A \equiv Q_2$.

Итак, постулаты Клаузиуса и Томсона – Планка эквивалентны.

Для получения аналитического выражения второго начала термодинамики рассмотрим отдельно равновесные и неравновесные процессы.

Обратимые и необратимые процессы. Согласно второму началу термодинамики, в природе возможны процессы, в которых превращение теплоты в работу связано с компенсацией $Q \geq A$, и невозможны процессы, в которых такое превращение не сопровождается компенсацией. Это приводит к делению всех процессов в замкнутой системе на обратимые и необратимые.

Процесс перехода системы из состояния 1 в 2 называется обратимым, если возвращение этой системы в исходное состояние (из 2 в 1) можно осуществить без каких бы то ни было изменений в окружающих внешних телах. Процесс перехода системы из состояния 1 в 2 называется необратимым, если обратный переход системы (из 2 в 1) нельзя осуществить без изменений в окружающих внешних телах.

Примеры необратимых процессов.

1. Процесс теплопередачи от более нагретого тела к менее нагретому необратим, так как обратный переход связан с отбором количества теплоты у холодного тела и передачей его более нагретому, что по постулату Клаузиуса без компенсации невозможно.

2. В случае процессов с трением работа может быть без компенсации превращена в теплоту ($A \equiv Q$). Обратный переход системы из конечного состояния в начальное связан с переходом теплоты в работу ($Q \geq A$), а это невозможно осуществить без изменения в окружающих телах.

Отметим, что всякий равновесный процесс является обратимым. Действительно, при равновесном процессе состояние системы полностью определяется внешними параметрами и температурой, поэтому при равновесных изменениях этих параметров в обратном порядке система также в обратном порядке пройдет все состояния и придет в начальное состояние, не вызвав никакого изменения в окружающих телах. Поскольку всякий равновесный процесс обратим, то, следовательно, всякий необратимый процесс является неравновесным.

Деление процессов на обратимые и необратимые относится лишь к процессам, испытываемым системой, изолированной в целом. Разделение процессов на равновесные и неравновесные с этим условием не связано.

1.6. Энтропия и термодинамическая температура

Принцип адиабатной недостижимости Каратеодори. Применим второе начало термодинамики в его первой части о невозможности вечного двигателя второго рода ($Q \geq A$) к равновесным процессам.

Пусть система из состояния 1 равновесно перешла в состояние 2 (рис. 1.7), получая из какого-либо тела положительное количество теплоты ($Q_{12} > 0$) и совершая положительную работу ($A_{12} > 0$). Тогда из первого начала термодинамики $Q_{12} = E_2 - E_1 + A_{12}$. Предположим, что из состояния 2 система адиабатно ($Q_{21} = 0$) может перейти в состояние 1, совершив работу $A_{21} > 0$. Тогда по первому началу термодинамики запишем $0 = E_1 - E_2 + A_{21}$. Сложим эти уравнения: $Q_{12} = A_{12} + A_{21} > 0$. Получаем, что за весь круговой процесс совершена работа за счет некомпенсированного превращения теплоты. Так как по второму началу термодинамики ($Q \geq A$) такой процесс невозможен, то, следовательно, состояние 1 адиабатно недостижимо из состояния 2.

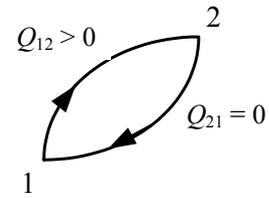


Рис. 1.7

Отсюда следует *принцип Каратеодори*: около каждого состояния равновесной системы существуют такие состояния, которые недостижимы из него адиабатным равновесным путем.

Физический смысл принципа адиабатной недостижимости состоит в утверждении, что у всякой равновесной системы существует некоторая новая функция состояния $\sigma = \sigma(a_1, \dots, a_n, t)$, которая при равновесных адиабатных процессах не изменяется. Математически это выглядит так: $\sigma = \sigma(a_1, \dots, a_n, t) = \text{const}$ или $d\sigma = 0$ при адиабатных процессах ($\delta Q = 0$). В этом можно убедиться исходя из следующих соображений.

Заметим, что положение о существовании температуры как функции состояния $t = t(a_1, \dots, a_n, E)$ у всякой равновесной системы можно сформулировать

вать в виде принципа изотермической недостижимости: около каждого состояния равновесной системы существуют такие состояния, которые недостижимы изотермически (в условиях, когда система все время находится в тепловом контакте с термостатом). Действительно, из состояния системы с температурой $t = t_1$ нельзя изотермически перевести систему в состояние с температурой $t = t_2 \neq t_1$, причем при изотермически равновесных процессах ($t = \text{const}$) имеем $dt = 0$.

Аналогично этому невозможность адиабатно (в условиях, когда система теплоизолирована) перевести равновесную систему из состояния 1 в некоторое состояние 2 означает, что в состоянии 1 система имеет значение некоторой функции состояния $\sigma = \sigma_1$, а в состоянии 2 – $\sigma = \sigma_2 \neq \sigma_1$, причем эта функция при адиабатных равновесных процессах не изменяется ($\sigma = \text{const}_1$), т. е. $d\sigma = 0$ при $\delta Q = 0$.

Так как $\sigma = \sigma(a_1, \dots, a_n, t)$ является функцией состояния системы, то она имеет полный дифференциал

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_{a_1, \dots, a_n} dt + \sum_i \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right)_{t, a_k, k \neq i} da_i.$$

Покажем, что элементарное количество теплоты δQ , которое не является полным дифференциалом, всегда имеет интегрирующий множитель, т. е. при умножении на него становится полным дифференциалом. Запишем первое начало термодинамики для равновесных процессов

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{a_1, \dots, a_n} dt + \sum_i \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right)_{t, a_k, k \neq i} + Y_i \right] da_i.$$

Сравним эти два выражения. Во-первых, они являются линейными дифференциальными формами в полных дифференциалах одних и тех же независимых переменных a_1, \dots, a_n, t ; во-вторых, одновременно обращаются в нуль:

$$d\sigma = 0 \quad \text{при} \quad \delta Q = 0,$$

следовательно, они пропорциональны:

$$\delta Q = \lambda d\sigma.$$

Здесь λ в общем случае зависит от всех параметров состояния системы $\lambda = \lambda(a_1, \dots, a_n, t)$ и поэтому является интегрирующим делителем, превращающим δQ в полный дифференциал функции состояния σ .

$$\frac{\delta Q}{\lambda} = d\sigma.$$

Далее покажем, что среди интегрирующих делителей λ есть такой, который зависит только от температуры:

$$\lambda = \varphi(t).$$

При этом на вид функции $\varphi(t)$ влияет выбор эмпирической температуры t в данном состоянии, а на числовое значение – нет. Поэтому в каждом состоянии системы функция $\varphi(t)$ имеет некоторую абсолютную (не зависящую от выбора эмпирической температуры) величину. Принимая значение функции $\varphi(t)$ за меру температуры и $\varphi(t) = T$, получаем

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \quad (1.6.1)$$

Функция S , определяемая уравнением (1.6.1), называется энтропией, а не зависящая от выбора термометрического вещества температура T – термодинамической температурой.

Второе начало для равновесных процессов. Покажем, что энтропия S является однозначной функцией состояния. Математически это означает, что

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = 0$$

для любого кругового равновесного процесса. Если бы S была неоднозначной функцией состояния, то это бы означало, что две разные адиабаты (S_1 и S_2) могут пересекаться. Тогда возможен круговой процесс (рис. 1.8). Если на участке изотермного процесса 1–2 такого цикла у термостата отбирается теплота $\delta Q > 0$, то по первому началу термодинамики за счет этой теплоты совершается положительная работа:

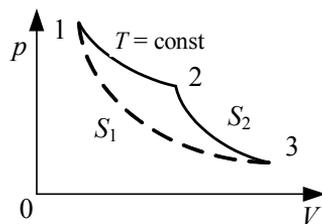


Рис. 1.8. [1]

$$\oint dE = 0, \quad Q = \oint \delta Q = A > 0.$$

В итоге получаем вечный двигатель второго рода, так как нарушается требование $Q \geq A$. Невозможность вечного двигателя второго рода приводит к невозможности пересечения адиабат, т. е. к однозначности энтропии. Математически это выражается уравнением

$$\oint dS = 0 \quad (1.6.2)$$

при любом равновесном круговом процессе.

Если рабочее тело, совершающее круговой процесс, все время находится в контакте с термостатом ($T = \text{const}$), то за такой цикл из первого начала термодинамики и формул (1.6.1), (1.6.2) следует

$$\oint dE = 0, \quad A = Q = \oint \delta Q = T \oint dS = 0,$$

т. е. работа при изотермическом круговом процессе равна нулю.

Положение о существовании у всякой термодинамической системы новой однозначной функции состояния – энтропии S , которая при адиабатных процессах не изменяется, составляет суть второго начала термодинамики для равновесных процессов.

Математически второе начало термодинамики для равновесных процессов записывается в виде

$$\frac{\oint Q}{T} = dS \quad \text{или} \quad \delta Q = TdS.$$

Это выражение для элементарного количества теплоты имеет тот же вид, что и для элементарной работы $\delta A = Yda$. При этом температура T является термической обобщенной силой, а энтропия S – обобщенной координатой.

Интегральными уравнениями второго начала термодинамики для равновесных круговых процессов является равенство Клаузиуса

$$\frac{\delta Q}{T} = 0,$$

которое непосредственно следует из формулы (1.6.2).

Обоснование существования энтропии. Из принципа адиабатной недостижимости, как известно, следует существование у элемента теплоты δQ интегрирующего делителя λ (или множителя $1/\lambda$). Покажем, что среди интегрирующих делителей λ есть такой, который зависит только от температуры ($\lambda = \lambda(t)$) и определяет энтропию $\delta Q/\lambda(t) = dS$ системы.

Пусть имеются две подсистемы, находящиеся в тепловом равновесии. Состояние системы 1 определяется параметрами a_1, \dots, a_n, t , а системы 2 – параметрами q_1, \dots, q_m, t , состояние всей системы 1–2 – параметрами $a_1, \dots, a_n, q_1, \dots, q_m, t$.

Пусть при некотором равновесном процессе всей системе 1–2 в целом сообщается количество теплоты δQ , которое распределяется по подсистемам в количестве δQ_1 и δQ_2 , так что

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2. \quad (1.6.3)$$

Как доказано, все эти элементы теплоты имеют интегрирующие делители

$$\delta Q_1 = \lambda_1 d\sigma_1, \quad \delta Q_2 = \lambda_2 d\sigma_2, \quad \delta Q = \lambda d\sigma, \quad (1.6.4)$$

где $\lambda_1 = \lambda_1(a_1, \dots, a_n, t)$, $\lambda_2 = \lambda_2(q_1, \dots, q_m, t)$, $\lambda = \lambda(a_1, \dots, a_n, q_1, \dots, q_m, t)$.

Функции состояния первой и второй подсистем можно взять в качестве независимых переменных каждой из этих систем, например вместо параметра a_1 и параметра q_1 :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_1(\sigma_1, a_2, \dots, a_n, t), & \lambda_2 &= \lambda_2(\sigma_2, q_2, \dots, q_m, t), \\ \lambda &= \lambda(\sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, q_2, \dots, q_m, t), & \sigma &= \sigma(\sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, q_2, \dots, q_m, t). \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

Возьмем от функции состояния полный дифференциал

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 + \sum_{i=2}^n \frac{\partial \sigma}{\partial a_i} da_i + \sum_{k=2}^m \frac{\partial \sigma}{\partial q_k} dq_k + \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt.$$

Подставим выражение (1.6.4) в (1.6.3):

$$d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda} d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} d\sigma_2.$$

Сравнивая две последние формулы, находим, что

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda}, \quad (1.6.6)$$

а коэффициенты при дифференциалах $da_2, \dots, da_n, dq_2, \dots, dq_m, dt$ равны нулю:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial q_k} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0. \quad (1.6.7)$$

В (1.6.6), (1.6.7) возьмем смешанные производные и приравняем их:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial a_i \partial \sigma_1} = \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0, \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial a_i \partial \sigma_2} = \frac{\partial}{\partial a_i} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0, \quad i = 2, \dots, n; \quad (1.6.8)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial q_k \partial \sigma_1} = \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0, \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial q_k \partial \sigma_2} = \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0, \quad k = 2, \dots, m; \quad (1.6.9)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t \partial \sigma_1} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0, \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t \partial \sigma_2} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0. \quad (1.6.10)$$

Из формулы (1.6.10) следует, что если в выражения (1.6.5) входит параметр t , то только в виде одной и той же функции $\varphi(t)$, так что

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \varphi(t) f_1(\sigma_1, a_2, \dots, a_n), & \lambda_2 &= \varphi(t) f_2(\sigma_2, q_2, \dots, q_m), \\ \lambda &= \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, q_2, \dots, q_m). \end{aligned} \quad (1.6.11)$$

Поскольку λ_1 не зависит от всех q_k , а λ_2 – от всех a_i , то из формул (1.6.8)–(1.6.9) следует, что λ не зависит от a_i и q_k . Из тех же формул следует, что λ_1 также не зависит от a_i , а λ_2 – от q_k . Таким образом, из (1.6.11) получаем

$$\lambda_1 = \varphi(t) f_1(\sigma_1), \quad \lambda_2 = \varphi(t) f_2(\sigma_2), \quad \lambda = \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2).$$

Функции f_1, f_2, f являются произвольными. Как известно из математики, если имеется хотя бы один интегрирующий делитель λ_1 , такой, что

$$\frac{\delta Q_1}{\lambda_1} = d\sigma_1,$$

то произведение $\overline{\lambda_1} = \lambda_1 \psi_1(\sigma_1)$, где $\psi_1(\sigma_1)$ – произвольная функция, также будет интегрирующим делителем. Действительно,

$$\frac{\delta Q_1}{\lambda_1 \psi_1(\sigma_1)} = \frac{d\sigma_1}{\psi_1(\sigma_1)} = \overline{d\sigma_1},$$

где $\overline{d\sigma_1} = \int \frac{d\sigma_1}{\psi_1(\sigma_1)}$.

Очевидно, что среди бесконечного множества интегральных делителей $\overline{\lambda_1} = \lambda_1 \psi_1(\sigma_1) = \varphi(t) f_1(\sigma_1) \psi_1(\sigma_1)$, $\overline{\lambda_2} = \lambda_2 \psi_2(\sigma_2) = \varphi(t) f_2(\sigma_2) \psi_2(\sigma_2)$ есть такие, у которых $\psi_1(\sigma_1) = 1/f_1(\sigma_1)$, $\psi_2(\sigma_2) = 1/f_2(\sigma_2)$. Это означает, что имеются делители, зависящие только от температуры: $\overline{\lambda_1} = \overline{\lambda_2} = \varphi(t)$. Покажем, что и $\overline{\lambda} = \varphi(t)$.

Рассмотрим три подсистемы, находящиеся в тепловом равновесии. Согласно доказанному, для каждой пары систем имеем

$$(1, 2): \quad \overline{\lambda_1} = \overline{\lambda_2} = \varphi(t),$$

$$(2, 3): \quad \overline{\lambda_2} = \overline{\lambda_3} = \varphi(t),$$

$$(3, 1): \quad \overline{\lambda}_3 = \overline{\lambda}_1 = \varphi(t).$$

Возьмем подсистемы 1 и 2 в качестве одной подсистемы 1+2. Тогда для пары подсистем (1+2, 3) имеем

$$(1+2, 3): \quad \overline{\lambda} = \overline{\lambda}_3 = \varphi(t).$$

Следовательно,

$$\overline{\lambda}_1 = \overline{\lambda}_2 = \overline{\lambda} = \varphi(t).$$

Таким образом, существует интегрирующий делитель, зависящий только от температуры и одинаковый для произвольных систем, находящихся в тепловом равновесии.

Функция S_1 , определяемая уравнением $\delta Q_1 / \varphi(t) = dS_1$, называется энтропией первой системы, а функция S_2 , определяемая уравнением $\delta Q_2 / \varphi(t) = dS_2$, – энтропией второй системы. Для системы в целом из уравнения (1.6.3) и последних соотношений имеем

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \varphi(t)dS_1 + \varphi(t)dS_2 = \varphi(t)(dS_1 + dS_2).$$

Отсюда

$$\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2) = dS,$$

где $S = S_1 + S_2$ – энтропия всей системы, равная сумме энтропии отдельных подсистем. Энтропия, как видно из ее определения, является аддитивной величиной, пропорциональной числу частиц системы.

Термодинамическая температура. Употребляемая нами до сих пор эмпирическая температура t определялась по изменению какого-либо параметра, например по расширению того или иного термометрического вещества (ртути, спирта и т. д.). Как отмечалось, термометры с термометрическими телами, кроме основных точек 0 и 100 °С, показывают во всех других случаях, вообще говоря, различную температуру. Это указывает на произвольность и неудовлетворительность такого определения температуры как объективной меры интенсивности теплового движения.

Второе начало термодинамики устраняет этот недостаток и позволяет установить термодинамическую шкалу, согласно которой температура не зависит от термометрического вещества и поэтому называется абсолютной. Поскольку интегрирующий делитель $\varphi(t)$ для элемента теплоты δQ определяется только температурой t , он может служить мерой температуры. Температура $T = \varphi(t)$ и является термодинамической (или абсолютной) температурой, поскольку, как будет показано, числовое значение функции $\varphi(t)$ не зависит от выбора эмпирической температуры t , хотя вид функции $\varphi(t)$ – зависит.

Найдем связь между термодинамической T и эмпирической t температурами. Пусть эмпирическая температура системы, измеряемая по величине какого-либо параметра некоторого термометрического вещества, равна t , а ее термодинамическая температура $T = \varphi(t)$. Состояние термометрического вещества определяется внешним параметром a и эмпирической температурой t или значением термодинамической температуры $T = \varphi(t)$. Тогда для этого вещества по первому началу термодинамики $\delta Q = dE + Yda$, по второму началу термодинамики $\delta Q/T = dS$, т. е.

$$dS = \frac{1}{T}(dE + Yda).$$

По нулевому началу термодинамики $E = E(a, T)$, $S = S(a, T)$. Тогда

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T da + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_a dT, \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T da + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a dT,$$

следовательно,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T da + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a dT = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + Y \right] da \right\}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + Y \right], \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_a.$$

Так как $\frac{\partial^2 S}{\partial a \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial a}$, то

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + Y \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial a} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_a \right].$$

Продифференцируем

$$-\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + Y \right] + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial a}\right) + \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_a \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial a \partial T}.$$

Отсюда

$$T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + Y. \quad (1.6.12)$$

Поскольку $T = \varphi(t)$, то из (1.6.12) следует

$$T \left(\frac{\partial Y}{\partial t} \right)_a \frac{dt}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_T + Y,$$

откуда

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial Y / \partial t)_a dt}{(\partial E / \partial a)_t + Y}.$$

После интегрирования последнего выражения получаем

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{(\partial Y / \partial t)_a dt}{(\partial E / \partial a)_t + Y} \equiv I \quad \text{или} \quad \frac{T}{T_0} = \exp I.$$

Тогда

$$T = T_0 \exp I, \quad (1.6.13)$$

где T и T_0 – температуры по термодинамической шкале, соответствующие эмпирическим температурам t и t_0 .

Из выражения (1.6.13) можно заключить, что при равновесном переходе системы из одного состояния в другое температура T не может изменить знака: она всегда или положительна, или отрицательна. Какой знак следует взять – положительный или отрицательный – это вопрос соглашения. Условились температуру T считать положительной, тогда приходим к выводу, что обычные системы не могут иметь отрицательных термодинамических температур.

Покажем теперь, что термодинамическая температура T в данном состоянии не зависит от выбора термометрического тела. Пусть состояние некоторой системы характеризуется помимо эмпирической температуры t еще другой эмпирической температурой τ , причем $\tau = \tau(t)$. Термодинамическая температура θ , определяемая с помощью эмпирической температуры τ , равна

$$\theta = \theta_0 \exp I_\tau,$$

где

$$I_\tau = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{(\partial Y / \partial \tau)_a d\tau}{(\partial E / \partial a)_\tau + Y} = \int_{t_0}^t \frac{(\partial Y / \partial t)_a \frac{dt}{d\tau} d\tau}{(\partial E / \partial a)_t + Y} = I.$$

Следовательно, $\theta = T$, т. е. температура по термодинамической шкале не зависит от выбора термометрического тела.

Однако сами термодинамические температуры T , как показывает формула (1.6.13), будут иметь разные значения при выборе параметра T_0 . При различных значениях T_0 можно получить бесконечное множество темпера-

турных шкал, отличающихся друг от друга масштабами единицы температуры. Однозначно определить термодинамическую температуру T можно двумя способами.

Способ 1. Возьмем какие-либо две постоянные температурные точки, например нормальную точку плавления льда и нормальную точку кипения воды. Обозначим термодинамические температуры этих точек T_0 и T_1 . Фиксируем далее значение разности $T_1 - T_0$, в частности примем, что она равна 100 градусам. Тогда температурный интервал между нормальными точками плавления льда и кипения воды разделится на 100 равных частей, каждая из которых ранее называлась градусом Кельвина, а теперь – просто Кельвином.

Найдем формулу, которая определяет термодинамическую температуру T при данном подходе.

Для термодинамической температуры T_1 имеем $T_1 = T_0 \exp I_1$, где

$$I_1 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial Y / \partial t)_a dt}{(\partial E / \partial a)_t + Y}. \text{ Отсюда}$$

$$T_1 - T_0 = T_0 (\exp I_1 - 1). \quad (1.6.14)$$

Разделим выражение (1.6.13) на (1.6.14): $\frac{T}{T_1 - T_0} = \frac{T_0 \exp I}{T_0 (\exp I_1 - 1)}$ или

$$T = (T_1 - T_0) \frac{\exp I}{\exp I_1 - 1}.$$

Выберем температурную шкалу такой, чтобы разности температур между основными точками соответствовали друг другу, т. е. $t_1 - t_0 = 100^\circ\text{C}$, $T_1 - T_0 = 100\text{ K}$. Тогда

$$T = 100 \frac{\exp I}{\exp I_1 - 1}. \quad (1.6.15)$$

Температура по термодинамической шкале не зависит от выбора термометрического тела. Поэтому для вычисления термодинамической температуры по формуле (1.6.15) в качестве термометрического тела можно взять идеальный газ, находящийся под давлением. Тогда $Y = p$, $a = V$. Для идеального газа при $V = \text{const}$ справедливо уравнение состояния $p = p_0(1 + \alpha t)$, где коэффициент α для всех идеальных газов один и тот же ($\alpha = 1/273.15\text{ K} \approx 0.003661\text{ K}^{-1}$, t – температура по шкале Цельсия).

Для идеального газа справедлив закон Джоуля $(\partial E / \partial V)_t = 0$. В этом случае интегралы I и I_1 равны:

$$I = \int_{t_0}^t \frac{(\partial p / \partial t)_V dt}{(\partial E / \partial V)_t + p} = \int_{t_0}^t \frac{(\partial p / \partial t)_V dt}{p} = \int_{t_0}^t \frac{p_0 \alpha dt}{p_0 (1 + \alpha t)} = \int_{t_0}^t \frac{\alpha dt}{1 + \alpha t} = \int_{t_0}^t \frac{d(1 + \alpha t)}{1 + \alpha t} = \ln \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}.$$

Подставим интегралы I и I_1 ($I_1 = I(t_1)$) в формулу (1.6.15):

$$T = 100 \frac{1 + \alpha t}{\alpha(t - t_0)} = \frac{1 + \alpha t}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} + t.$$

Так как $\alpha = 1/273.15 \text{ K}^{-1}$, то $T = (273.15 + t) \text{ K}$. Отсюда абсолютный нуль температуры ($T = 0$) по шкале Цельсия равен $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$. Второе начало термодинамики не может ответить на вопрос, достигим или недостижим абсолютный нуль температур. Оно лишь утверждает, что охладить тело ниже абсолютного нуля невозможно. Абсолютный нуль – это такая температура, при которой в теле прекращается тепловое движение и остается только движение частиц, связанное с нулевой энергией.

Способ 2. Можно условно приписать T_0 определенное значение, а затем по формуле (1.6.13) вычислять температуру любого другого тела. За T_0 можно принять, например, точку плавления льда при нормальном давлении и условиться, что для этой точки $T_0 = 273.15 \text{ K}$. Тогда придем к термодинамической шкале температур, совпадающей со шкалой, построенной первым способом. Температура тройной точки воды, как показали измерения, в этой шкале равна приблизительно $273,16 \text{ K}$.

Итак, в способе 1 при построении термодинамической шкалы температур могут быть использованы две постоянные реперные точки, а в способе 2 – одна. Теоретически оба способа эквивалентны. Однако учитывая, что тройная точка воды может быть воспроизведена с высокой точностью, в настоящее время используют способ 2, а именно тройной точке воды соответствует точная температура 273.16 K .

Второе начало термодинамики для неравновесных процессов. Существование у равновесной системы новой однозначной функции состояния энтропии S выражает второе начало термодинамики для равновесных процессов: $\delta Q/T = dS$.

Сформулируем второе начало термодинамики в применении к неравновесным необратимым процессам. Рассмотрим два близких состояния равновесия (1 и 2) некоторой системы. Пусть при неравновесном переходе из одного состояния в другое системе сообщается от какого-либо тела количество теплоты $\delta Q_n > 0$, и она совершает работу $\delta A_n > 0$. По первому началу термодинамики, которое справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов, получаем

$$\delta Q_n = dE + \delta A_n.$$

Если система переходит из состояния 1 в 2 равновесно и количество теплоты, получаемое системой от этого же тела, равно $\delta Q > 0$, а совершенная работа $\delta A > 0$, то

$$\delta Q = dE + \delta A.$$

Первый переход необратим, поэтому возвращение системы в начальное состояние без компенсации невозможно. Второй процесс обратим, и систему можно вернуть в исходное состояние без всяких изменений в окружающих телах. Вычитая из первого уравнения второе, получим для кругового процесса

$$\delta Q_n - \delta Q = \delta A_n - \delta A.$$

Эта разность не может быть равной нулю, так как это означало бы, что необратимый процесс перехода системы из одного состояния в другое можно обратить равновесно без изменения в окружающих телах (отдать теплоисточнику количество теплоты $\delta Q = \delta Q_n$ и выполнить работу $\delta A = \delta A_n$). Следовательно, поскольку каждый равновесный процесс обратим, то всякий необратимый процесс является неравновесным.

Разность не может быть положительной, так как это означало бы, что за круговой процесс системой была произведена работа $(\delta A_n - \delta A) > 0$ только за счет теплоты теплоисточника без всякой компенсации (вечный двигатель второго рода). Разность должна быть отрицательной. Это соответствует тому, что при возвращении системы после необратимого процесса в начальное состояние равновесным путем часть теплоты $\delta Q - \delta Q_n > 0$ передается теплоисточнику за счет внешней работы $\delta A - \delta A_n$, что по второму началу термодинамики возможно:

$$\delta Q_n - \delta Q = \delta A_n - \delta A < 0.$$

Отсюда следует, что

$$\delta Q > \delta Q_n, \tag{1.6.16}$$

$$\delta A_n < \delta A. \tag{1.6.17}$$

Работа, совершаемая системой при неравновесном переходе ее из состояния 1 в 2 всегда меньше работы, производимой этой системой при переходе из состояния 1 в 2 равновесным путем ($\delta A_n > \delta A$). Таким образом, при равновесных процессах система совершает максимальную работу.

Пример 1. Рассмотрим расширение или сжатие газа в цилиндре с поршнем. При равновесном расширении $\delta A = pdV$. При неравновесном расширении внешнее давление p' меньше исходного равновесного давления газа ($p' < p$), поэтому $\delta A_n = p'dV < pdV$. При равновесном сжатии газа $\delta A = -pdV$ (работа

производится над системой). При неравновесном сжатии внешнее давление p'' больше равновесного давления p ($p'' > p$), поэтому $\delta A_n = -p''dV < -pdV$.

Из формулы (1.6.17) видно, что если система равновесно перешла из состояния 1 в 2 без совершения работы ($\delta A = 0$), то осуществить переход системы из 1 в 2 неравновесно без совершения работы ($\delta A_n = 0$) невозможно. Поэтому при процессах перехода системы равновесно и неравновесно из одного состояния в другое без совершения работы нельзя сравнивать затрачиваемые при этом соответствующие количества теплоты δQ и δQ_n , так как конечные состояния при таких переходах будут разные.

Поскольку для равновесного перехода $\delta Q = TdS$, из (1.6.16) получаем $TdS > \delta Q_n$. Принимая $T > 0$ К, имеем

$$dS > \frac{\delta Q_n}{T}, \quad (1.6.18)$$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_n}{T}. \quad (1.6.19)$$

Из выражений (1.6.18) и (1.6.19) следуют два вывода:

1. Переход системы из одного состояния в другое, совершаемый адиабатно равновесно ($\delta Q = TdS = 0$), т. е. $dS = 0$, нельзя осуществить адиабатно неравновесно ($\delta Q_n = 0$, $dS > 0$) и, наоборот, переход, осуществляемый адиабатно неравновесно ($Q_n = 0$, $dS > 0$), нельзя совершить адиабатно равновесно ($\delta Q = 0$, $dS = 0$).

Из этого вывода следует, что хотя при адиабатных процессах работа системы как при равновесном, так и при неравновесном процессах, согласно первому началу термодинамики $\delta Q = dE + \delta A$, $\delta Q_n = dE + \delta A_n$, равна убыли внутренней энергии $\delta A = -dE$, $\delta A_n = -dE$, однако даже при одном и том же уменьшении внутренней энергии при таких процессах работу δA нельзя сравнивать с работой δA_n , так как конечные состояния при этих адиабатных процессах будут разные, поскольку в одном случае функция состояния S не меняется ($dS = 0$), а в другом – меняется ($dS > 0$).

2. При адиабатном неравновесном процессе ($\delta Q_n = 0$) имеем

$$dS > 0 \quad \text{и} \quad S_2 - S_1 > 0, \quad (1.6.20)$$

т. е. система переходит в состояние с большей энтропией. Итак, при адиабатных неравновесных процессах энтропия системы возрастает.

Это положение о возрастании энтропии в адиабатно замкнутой системе при неравновесных процессах (закон возрастания энтропии) выражает второе начало термодинамики для неравновесных процессов. Очевидно, что это положение полностью справедливо и для изолированной (или замкнутой) сис-

темы, в которой идут неравновесные процессы. Поэтому оно позволяет охарактеризовать энтропию как меру необратимости процессов в замкнутой системе. В этом состоит физический смысл энтропии, если подходить к ней с учетом особенностей неравновесных процессов.

Поскольку все естественные процессы проходят с конечной скоростью, т. е. неравновесны, то, следовательно, в замкнутых системах энтропия всегда возрастает. Таким образом, второе начало термодинамики для неравновесных процессов указывает направление естественных процессов: естественные процессы в изолированных (или только адиабатно изолированных) системах проходят в направлении роста энтропии. Для неравновесного кругового процесса из формулы (1.6.19) получаем неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{н}}}{T} < 0. \quad (1.6.21)$$

Из неравенств (1.6.19) и (1.6.20) не следует, что при неравновесном переходе системы из состояния 1 в 2 изменение энтропии больше, чем при равновесном переходе из состояния 1 в 2. Энтропия есть однозначная функция состояния, и в каждом состоянии система имеет одну определенную энтропию. Следовательно, разность значений энтропии $S_2 - S_1$ не зависит от того, равновесным или неравновесным путем система перешла из состояния 1 в состояние 2. Знак неравенства в формуле (1.6.19) указывает на то, что интеграл в правой части формулы, взятый по неравновесному пути, не определяет разности энтропии конечного и начального состояний, а меньше ее. Аналогично неравенство (1.6.20) выражает возможность адиабатной системы неравновесно переходить в такие состояния, в которых ее энтропия больше. В этом и состоит смысл закона возрастания энтропии в адиабатных системах при неравновесных процессах в ней. Таким образом, для определения изменения энтропии $S_2 - S_1$ при неравновесном переходе системы из состояния 1 в 2 необходимо перевести систему из состояния 1 в 2 равновесно и по формулам первого начала термодинамики $\delta Q = dE + \delta A$ и второго начала термодинамики $dS = \delta Q/T$ вычислить $S_2 - S_1$.

Пример 2. Пусть 1 моль идеального газа заключен в цилиндр с твердыми адиабатными стенками. Цилиндр разделен твердой перегородкой АВ. Газ занимает часть цилиндра объемом V_1 . Во второй части – вакуум. Затем перегородка убирается. Газ начинает перетекать во вторую часть цилиндра, пока не выравняются давления и температуры в обеих частях. Вычислим изменение энтропии. Воспользуемся первым началом термодинамики $Q_{\text{н}} = E_2 - E_1 + A_{\text{н}}$. Имеем $\delta Q_{\text{н}} = 0$ (процесс адиабатный), $A_{\text{н}} = 0$ (расширение в пустоту), следовательно, $E_2 - E_1 = 0$. Из опытов Гей-Люссака можно заключить, что при расширении газа в пустоту его температура не меняется.

Обозначим через T температуру в начале и в конце процесса, V_1 и V_2 – начальный и конечный объемы газа. Чтобы вычислить изменение энтропии S газа, необходимо перевести его из начального состояния в конечное равновесно. Это можно сделать, приведя газ в тепловой контакт с нагревателем, имеющим температуру T . Бесконечно медленно уменьшая давление газа, можно его изотермически перевести в конечное состояние с объемом V_2 . При этом газ будет заимствовать теплоту у нагревателя и превращать ее в работу. В этом процессе по закону Джоуля $dE = 0$, тогда по первому началу термодинамики

$$\delta Q = \delta A = p dV = RT \frac{dV}{V}.$$

По второму началу термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = R \frac{dV}{V}.$$

Отсюда

$$S_2 - S_1 = R \int_1^2 \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Энтропия S возросла, поэтому адиабатное расширение газа в пустоту – необратимый процесс.

Неравенство (1.6.18), а значит, и неравенство Клаузиуса (1.6.21) следуют из (1.6.16) при подстановке в него $\delta Q = TdS$. Само неравенство $\delta Q > \delta Q_n$ получено из условия, что система при равновесном и неравновесном переходах в определенное конечное состояние получает теплоту от одного и того же теплоотдатчика. Следовательно, температура T в неравенстве $dS > \delta Q_n/T$ и неравенстве Клаузиуса есть температура теплоотдатчика, а не системы.

1.7. Термодинамические потенциалы

Основное уравнение термодинамики для равновесных процессов. По второму началу термодинамики для равновесных процессов $\delta Q = TdS$. Объединим это выражение с уравнением первого начала термодинамики для равновесных процессов $\delta Q = dE + \sum_i Y_i da_i$, где $Y_i = Y_i(a_1, \dots, a_n, T)$, тогда получим

$$TdS = dE + \sum_i Y_i da_i \quad (1.7.1)$$

– основное уравнение термодинамики для равновесных процессов. Это уравнение является исходным при анализе всех равновесных процессов в термодинамических системах с постоянным числом частиц.

Для физически однородных и изотропных сред, описываемых одним внешним параметром a , уравнение (1.7.1) имеет вид $TdS = dE + Yda$. Если $Y = p$, а $a = V$, то

$$TdS = dE + pdV. \quad (1.7.2)$$

Это уравнение связывает пять переменных: T, S, E, p, V . Само состояние физически однородной и изотропной системы определяется двумя независимыми параметрами. Поэтому, выбирая из пяти названных величин две, получаем, что основное уравнение содержит еще три неизвестные величины. Для их определения необходимо к выражению (1.7.2) добавить два уравнения. Если в качестве независимых параметров выбрать V и T , то этими уравнениями могут быть термическое ($p = p(V, T)$) и калорическое ($E = E(V, T)$) уравнения состояния. Однако при некоторых других независимых переменных основное уравнение термодинамики (1.7.2) позволяет найти все три неизвестные функции, если к нему добавить не два, а лишь одно уравнение.

В самом деле, если независимыми переменными являются S и V (входят в уравнение (1.7.2) под знаком дифференциала), то уравнение для энергии E как функции этих переменных

$$E = E(S, V). \quad (1.7.3)$$

Зная выражение (1.7.3), можно с помощью уравнения (1.7.2) простым дифференцированием определить обе другие переменные:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (1.7.4)$$

Если взять вторые производные от $E = E(S, V)$, то

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V},$$

откуда

$$C_V = \frac{T}{\left(\partial^2 E / \partial S^2 \right)_V} = \frac{(\partial E / \partial S)_V}{\left(\partial^2 E / \partial S^2 \right)_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V_0} K_S, \quad K_S = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S.$$

Здесь $K_S = -V_0 (\partial p / \partial V)_S$ – адиабатный модуль упругости.

Определение. Модуль упругости системы определяет изменение давления (упругости), отнесенное к относительному изменению объема

$$K = - \frac{\partial p}{\partial V / V_0} = -V_0 \frac{\partial p}{\partial V}.$$

Учитывая, что полный дифференциал

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV,$$

можно, даже не зная явного вида функции $E = E(S, V)$, путем приравнивания смешанных производных $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$ получить из соотношений (1.7.4) уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (1.7.5)$$

называемое соотношением Максвелла. Оно связывает два свойства системы – изменение температуры при ее адиабатном расширении и изменение давления при изохорной передаче теплоты системе.

Таким образом, внутренняя энергия E в переменных S, V является характеристической функцией, поскольку другие переменные (T и p) определяются ее первыми производными по S и V . Внутренняя энергия E в переменных S, V называется также термодинамическим потенциалом, поскольку давление $p = -(\partial E / \partial V)_S$ выражается через нее так же, как сила через потенциальную энергию U в механике ($F_x = \partial U / \partial x$).

Как следует из (1.7.2), при адиабатных процессах ($S = \text{const}$) работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии $pV = -(dE)_S$ или в общем виде $\delta A = -(dE)_S$.

Основное неравенство термодинамики. По второму началу термодинамики для неравновесных процессов $\delta Q_h < TdS$. Объединим это выражение с уравнением первого начала термодинамики $\delta Q_h = dE + \sum_i Y_i da_i$, тогда получим основное неравенство термодинамики

$$TdS > dE + \sum_i Y_i da_i, \quad (1.7.6)$$

где обобщенные силы Y_i не являются функциями внешних параметров a_i, \dots, a_n и температуры T .

Теперь основное уравнение (1.7.1) и основное неравенство (1.7.6) термодинамики, выражающие первое и второе начала термодинамики, можно записать в виде

$$TdS \geq dE + \sum_i Y_i da_i, \quad (1.7.7)$$

где знак равенства относится к равновесным, а неравенства – к неравновесным процессам. Все дальнейшие применения термодинамики базируются на основном равенстве и основном неравенстве (1.7.7).

Для физически однородной и изотропной системы соотношение (1.7.6) имеет вид

$$TdS > dE + pdV . \quad (1.7.8)$$

В случае изолированной системы ($E = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$) получаем $dS > 0$, т. е. энтропия изолированной системы при неравновесных процессах в ней возрастает. Когда эти процессы прекратятся и наступит равновесие, то энтропия системы будет максимальной ($S = \text{max}$). Общее начало термодинамики гласит: каково бы ни было начальное состояние изолированной системы, с течением времени она всегда приходит в состояние равновесия и никогда самопроизвольно из него не выходит. Следовательно, общим условием устойчивого равновесия изолированной системы является максимальность ее энтропии.

Запишем неравенство (1.7.8) в виде $dE < TdS - pdV$. Отсюда в системе с постоянной энтропией ($S = \text{const}$) и объемом ($V = \text{const}$) внутренняя энергия E при неравновесных процессах убывает ($dE < 0$). Когда эти процессы прекратятся и наступит равновесие, внутренняя энергия будет минимальна ($E = \text{min}$).

Энергия Гельмгольца (свободная энергия). Функция $E = E(S, V)$ в качестве термодинамического потенциала неудобна с практической точки зрения, так как одна из независимых переменных (энтропия S) непосредственно не может быть измерена в отличие от величин V, p, T . Если независимыми переменными являются не S и V , а какие-либо другие величины системы, то энергия E от этих других переменных уже не является термодинамическим потенциалом. Однако и при некоторых других независимых переменных можно ввести одну функцию вместо двух ($p = p(V, T)$ и $E = E(V, T)$), причем в переменных V, T она будет термодинамическим потенциалом, подобно E в переменных S, V ($E = E(S, V)$).

Действительно, возьмем в качестве независимых переменных физически однородной и изотропной системы величины T и V . Преобразуем основное равенство термодинамики (1.7.2) $dE = TdS - pdV$ так, чтобы в него входили дифференциалы dT и dV . Для этого воспользуемся преобразованием Лежандра, которое переставляет дифференциалы независимых x и зависимых y переменных:

$$ydx = d(yx) - xdy .$$

В нашем случае $TdS = d(TS) - SdT$. Подставляя в (1.7.2) выражение $d(E - TS) = -SdT - pdV$ и обозначая $E - TS = F$, находим

$$dF = -SdT - pdV, \quad \text{т. е. } F = F(T, V). \quad (1.7.9)$$

Отсюда

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (1.7.10)$$

Второе из уравнений (1.7.10) представляет собой термическое уравнение состояния, так как, зная $F = F(T, V)$, можно из (1.7.10) найти $p = p(V, T)$.

Вторые производные от функции F дают

$$-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{K_T}{V_0},$$

где $K_T = -V_0(\partial p/\partial V)_T$ – изотермный модуль упругости, и позволяют определить калорические величины – теплоемкость C_V и коэффициент сжимаемости $\beta_T = 1/K_T$:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial F^2}{\partial T^2}\right)_V, \quad \beta_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V_0 (\partial^2 F / \partial V^2)_T}.$$

Возьмем в (1.7.10) смешанные производные $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$ и найдем очередное соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (1.7.11)$$

которое устанавливает связь между двумя свойствами среды – изменением энтропии при ее изотермном расширении и изменением давления при изохорном нагревании. Это уравнение можно получить, даже не зная явного вида функции $F = F(T, V)$.

Таким образом, функция $F = F(T, V)$ является термодинамическим потенциалом. Функция $F = E - TS$ называется энергией Гельмгольца (свободной энергией). Выясним физический смысл изменения энергии Гельмгольца. Как следует из (1.7.9), при изотермных процессах ($T = \text{const}$) работа совершается не за счет убыли внутренней энергии E (как при адиабатных процессах), а за счет убыли энергии Гельмгольца $pdV = -(dF)_T$ или в общем виде $\partial A = -(dF)_T$.

При изотермных процессах ($T = \text{const}$) энергия Гельмгольца $F = E - TS$ играет такую же роль, как и внутренняя энергия E в адиабатных процессах. Величина TS называется связанной энергией. Заметим, что если в механике

энергия системы состоит из кинетической и потенциальной, то в термодинамике внутренняя энергия E делится на свободную (энергию Гельмгольца) F и связанную TS .

Основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов (1.7.8) $TdS > dE + pdV$, приведенное к независимым переменным V, T с помощью преобразования Лежандра $TdS = d(TS) - SdT$, принимает вид

$$dF < -SdT - pdV.$$

Отсюда для системы, находящейся в термостате ($T = T_0 = \text{const}$) при постоянном объеме ($V = \text{const}$), получаем $dF = d(E - T_0dS) < 0$. Таким образом, в изотермной системе с постоянным объемом энергия Гельмгольца убывает при неравновесных процессах и имеет минимум ($F = \text{min}$) при достижении устойчивого равновесия.

Энергия Гиббса. Если в качестве независимых переменных выбрать T и p , то термодинамическим потенциалом будет функция $\Phi(T, p) \equiv E - TS + pV$. Действительно, в уравнении (1.7.9) перейдем с помощью преобразования Лежандра $pdV = d(pV) - Vdp$ к переменным T, p , тогда $d(F + pV) = -SdT + Vdp$, или

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (1.7.12)$$

где $\Phi = F + pV = E - TS + pV$, т. е. $\Phi = \Phi(T, p)$.

Из уравнения (1.7.12) получаем

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p, \quad V = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T.$$

Второе из этих соотношений позволяет найти термическое уравнение состояния $V = V(p, T)$, если известно $\Phi = \Phi(T, p)$. Таким образом, функция $\Phi = E - TS + pV$ является термодинамическим потенциалом в переменных T, p и называется энергией Гиббса (термодинамический потенциал Гиббса).

Вторые производные от $\Phi(T, p)$ дают теплоемкость и коэффициент сжимаемости

$$-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{p}, \quad -\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V_0}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V_0\beta_T,$$

где $\beta_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Из условия $\frac{\partial^2\Phi}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial p \partial T}$ имеем очередное соотношение

Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (1.7.13)$$

которое можно получить, даже не зная явного вида функции $\Phi(T, p)$.

Если на систему кроме механических сил действуют и немеханические силы (электрические, магнитные и т. п.), то физический смысл изменения энергии Гиббса состоит в следующем. При воздействии немеханических сил основное равенство термодинамики приобретает вид

$$TdS = dE + pdV + \delta A_{\text{нм}}.$$

С помощью преобразования Лежандра перейдем от дифференциалов dS, dV к дифференциалам независимых переменных T, p : $TdS - pdV = d(TS - pV) - SdT + Vdp$. Тогда $-SdT + pdV = d(E - TS + pV) + \delta A_{\text{нм}}$. Отсюда $d\Phi = -SdT + Vdp - \delta A_{\text{нм}}$, т. е. при изотермно-изобарных ($T = \text{const}, p = \text{const}$) процессах в системах убыль энергии Гиббса равна работе системы против действующих на нее немеханических сил $\delta A_{\text{нм}} = -(d\Phi)_{p,T}$. Важное значение энергии Гиббса $\Phi(T, p)$ для термодинамики следует из того, что в состоянии равновесия сложной системы независимые переменные p и T одинаковы во всех частях системы и поэтому являются наиболее удобными.

Рассмотрим неравновесные процессы, протекающие в системе, помещенной в термостат ($T = T_0 = \text{const}$) и находящейся под постоянным внешним давлением ($p = p_0 = \text{const}$). Запишем основное неравенство термодинамики (1.7.8) $TdS > dE + pdV$, или $dE + pdV - TdS < 0$. Тогда $d(E + p_0V - T_0S) = d\Phi < 0$. Следовательно, в такой системе при неравновесных процессах энергия Гиббса убывает и имеет минимум ($\Phi = \text{min}$) при достижении устойчивого равновесия.

Энтальпия. Если независимыми переменными физически однородной и изотропной системы являются S и p , то термодинамическим потенциалом будет

$$I(S, p) = E + pV. \quad (1.7.14)$$

Действительно, если в основном равенстве термодинамики (1.7.2) $TdS = E + pdV$ перейти от дифференциалов dS и dV к дифференциалам переменных S и p с помощью преобразования Лежандра $pdV = d(pV) - Vdp$, то $TdS = d(E + pV) - Vdp$, или $dI = TdS + Vdp$.

Функция (1.7.14) называется энтальпией и является термодинамическим потенциалом при независимых переменных S и p , поскольку производные $I(S, p)$ по переменным S и p дают

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S, \quad -\left(\frac{\partial^2 I}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p},$$

$$\left(\frac{\partial^2 I}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V_0}{V_0(\partial p/\partial V)_S} = -\frac{V_0}{K_S}.$$

Из равенства $\frac{\partial^2 I}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 I}{\partial p \partial S}$, даже не зная явного вида функции $I(S, p)$, находим соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p, \quad (1.7.15)$$

которое связывает два свойства системы.

Физический смысл энтальпии состоит в том, что при изобарных процессах ($p = \text{const}$) изменение энтальпии равно поглощенному количеству теплоты

$$(dI)_p = (TdS)_p = (\delta Q)_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT} dT = C_p dT, \quad C_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p.$$

По этой причине энтальпию I часто называют тепловой функцией или тепло-содержанием.

Если на систему кроме механической силы давления действуют другие немеханические силы, то $TdS = dE + pdV + \delta A_{\text{нм}}$. Отсюда с помощью преобразования Лежандра $TdS = d(E + pV) - Vdp + \delta A_{\text{нм}}$ или с учетом соотношения (1.7.14) получим $dI = TdS + Vdp - \delta A_{\text{нм}}$. Следовательно, при адиабатно-изобарных процессах ($S = \text{const}$, $p = \text{const}$) убыль энтальпии I равна работе системы против немеханических сил ($\delta A_{\text{нм}} = -(dI)_{p,S}$).

Основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов (1.7.8) $TdS > dE + pdV$, записанное с помощью преобразования Лежандра $pdV = d(pV) - Vdp$ в переменных S, p ($TdS > dI - Vdp$ или $dI < TdS + Vdp$), показывает, что при $S = \text{const}$ и $p = \text{const}$ имеем $dI < 0$, т. е. устойчивое равновесие в системе наступает при минимуме ее энтальпии ($I = \text{min}$).

На основе изложенного можно сделать следующие выводы:

1. По определению все термодинамические потенциалы (E , $F = E - TS$, $\Phi = E - TS + pV = F + pV$, $I = E + pV$) являются аддитивными и однозначными функциями состояния.

2. Убыль термодинамических потенциалов при соответствующих условиях определяет работу системы против действующих на нее сил.

3. Термодинамические потенциалы позволяют с помощью основного неравенства термодинамики для неравновесных процессов установить общие условия *устойчивого* термодинамического *равновесия*.

4. Зная хотя бы один из термодинамических потенциалов, можно определить как термические, так и калорические свойства системы, т. е. получить

полную информацию о ее термодинамических свойствах. Каждый термодинамический потенциал, следовательно, содержит в себе все характеристики системы.

5. Установление существования термодинамических потенциалов является крупным успехом термодинамики. Однако начала термодинамики сами по себе не позволяют найти выражения для термодинамических потенциалов в виде явных функций соответствующих независимых переменных. В термодинамике метод потенциалов состоит в использовании соотношений Максвелла, которые устанавливают связи одних свойств системы с другими ее свойствами.

Уравнения Гиббса – Гельмгольца. Различные термодинамические потенциалы связаны между собой так, что если известны одни из них, то можно найти другие. Действительно, из $F = E - TS$ и выражения $S = -(\partial F / \partial T)_V$ получаем уравнение Гиббса – Гельмгольца $E = F - T(\partial F / \partial T)_V$ для энергии Гельмгольца, а из $\Phi = I - TS$ и выражения $S = -(\partial \Phi / \partial T)_p$ находим уравнение Гиббса – Гельмгольца $I = \Phi - T(\partial \Phi / \partial T)_p$ для энергии Гиббса.

1.8. Термодинамические потенциалы сложных систем и систем с переменным числом частиц

Установим термодинамические потенциалы сложной системы, подверженной действию нескольких внешних сил. Будем исходить из основного уравнения термодинамики для равновесных процессов

$$TdS = dE + \sum_i Y_i da_i, \quad Y_i = (a_1, \dots, a_n, T), \quad i = 1, \dots, n.$$

Непосредственно из уравнения получаем, что если состояние системы определяется энтропией S и внешними параметрами a_i , то ее термодинамическим потенциалом является внутренняя энергия $E = E(S, a_1, \dots, a_n)$, дифференциал которой

$$dE = TdS - \sum_i Y_i da_i. \quad (1.8.1)$$

Если состояние системы определяется температурой T и внешними параметрами a_i , то термодинамическим потенциалом будет энергия Гельмгольца $F = E - TS$, дифференциал которой

$$dF = SdT - \sum_i Y_i da_i. \quad (1.8.2)$$

Если состояние системы определяется температурой T и обобщенными силами Y_i , сопряженными внешними параметрами a_i , то термодинамическим потенциалом системы является обобщенная энергия Гиббса $\Phi = I - TS - \sum_i a_i dY_i$ (преобразование Лежандра $\sum_i Y_i a_i = \sum_i d(Y_i a_i) - \sum_i a_i dY_i$ для соотношения (1.8.2)), дифференциал которой

$$d\Phi = -SdT + \sum_i a_i dY_i .$$

Если независимыми параметрами системы являются энтропия S и обобщенные силы Y_i , то термодинамическим потенциалом является обобщенная энтальпия $I = E + \sum_i Y_i da_i$ (преобразование Лежандра $\sum_i Y_i a_i = \sum_i d(Y_i a_i) - \sum_i a_i dY_i$ для (1.8.1)), дифференциал которой

$$dI = TdS + \sum_i a_i dY_i .$$

Таким образом, в случае сложной системы выражения обобщенной энергии Гиббса и обобщенной энтальпии имеют по сравнению с соответствующими выражениями этих потенциалов для физически однородной и изотропной системы дополнительные аддитивные члены вида $Y_i a_i$. Выражение для энергии Гельмгольца $F = E - TS$ при переходе к сложной системе не изменяется. Однако если состояние сложной системы определяется переменными T, p и внешними параметрами a_i (кроме объема V), то термодинамическим потенциалом, как и в случае физически однородной и изотропной среды, будет энергия Гиббса $\Phi = E - TS + pV$, дифференциал которой

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \sum_i Y_i da_i .$$

Аналогично, если p, S и внешние параметры a_i (кроме объема V) – независимые параметры сложной системы, то термодинамическим потенциалом является энтальпия $I = E + pdV$, ее дифференциал $dI = TdS + Vdp - \sum_i Y_i da_i$.

До сих пор рассматривались системы, которые при взаимодействии с другими телами обмениваются только энергией (закрытые системы, или системы с постоянным числом частиц). Однако существуют системы, где число частиц при равновесных процессах изменяется (системы с переменным числом частиц, или открытые системы). Например, в случае равновесной системы, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара, при изменении объема всей системы частицы из жидкости переходят в газ (или, наоборот, из газа в

жидкость). При этом полное число частиц в обеих фазах остается постоянным, но в каждой фазе оно разное. Изменение числа частиц происходит также в системах, в которых при изменении температуры T или других параметров протекают химические реакции.

Состояние системы с переменным числом частиц характеризуется внешними параметрами a_1, \dots, a_n , температурой T и числом частиц данного сорта $N_1, \dots, N_k, \dots, N_m$ или соответствующими концентрациями $C_k = \frac{N_k}{\sum_k N_k}$.

Поскольку $\sum_{k=1}^m C_k = 1$, число независимых концентраций C_k равно $m - 1$.

Внутренняя энергия системы с переменным числом частиц изменяется не только за счет сообщения теплоты и совершения работы системой, но и за счет изменения числа частиц в системе. Поэтому по первому началу термодинамики

$$dE = \delta Q - dA + \sum_k \mu_k dN_k,$$

где dN_k – изменение числа частиц сорта k ; μ_k – энергия, приносимая или уносимая одной частицей сорта k .

При равновесных процессах $\delta Q = TdS$. Работа по определению равна $\delta A = \sum_i Y_i da_i$. Поэтому основное уравнение термодинамики для систем с переменным числом частиц принимает вид

$$TdS = dE + \sum_i Y_i da_i - \sum_k \mu_k dN_k. \quad (1.8.3)$$

При неравновесных процессах $TdS > \delta Q_n$ и тогда

$$TdS > dE + \sum_i Y_i da_i - \sum_k \mu_k dN_k. \quad (1.8.4)$$

Величина $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N_k}\right)_{S, a_i, N_{j \neq k}}$ – химический потенциал k -го сорта частиц.

С помощью основного уравнения (1.8.3) легко получить дифференциалы для всех термодинамических потенциалов систем с переменным числом частиц. Рассмотрим для простоты физически однородные и изотропные среды, подверженные действию только всестороннего давления p .

Тогда получаем для внутренней энергии

$$dE = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k,$$

энергии Гельмгольца

$$F = E - TS, \quad dF = dE - TdS - SdT = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dN_k,$$

энергии Гиббса

$$\Phi = E - TS + pV = F + pV, \quad d\Phi = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k,$$

энтальпии

$$I = E + pV, \quad dI = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dN_k.$$

Химический потенциал из этих выражений равен

$$\mu_k = \left(\frac{\partial E}{\partial N_k} \right)_{V,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial I}{\partial N_k} \right)_{p,S}.$$

Итак, μ_k можно получить дифференцированием любого из термодинамических потенциалов по числу частиц. Однако при этом он будет в каждом случае выражен через различные независимые переменные.

Как уже отмечалось, все термодинамические потенциалы являются аддитивными функциями. В случае системы из одинаковых частиц N это означает, что при изменении массы вещества или числа частиц N в некоторое число раз α , величины V, S, E, F, Φ, I изменяются во столько же раз α . Найдем общий вид некоторых термодинамических потенциалов от числа частиц в системе. Начнем с внутренней энергии $E = E(S, V, N)$. Увеличим число частиц N в α раз, тогда в такое же число раз возрастут E, S, V , т. е. $\alpha E = E(\alpha S, \alpha V, \alpha N)$. Выберем теперь α так, чтобы $\alpha N = 1$, т. е. $\alpha = 1/N$. Тогда $E = NE(S/N, V/N, 1)$. Аналогично для энергии Гельмгольца $F = F(T, V, N)$ имеем $F = NF(T, V/N, 1)$, для энергии Гиббса $\Phi = \Phi(T, p, N)$ получим $\Phi = N\Phi(T, p, 1)$, для энтальпии $I = I(S, p, N)$ имеем $I = NI(S/N, p, 1)$.

Из определения химического потенциала получаем $\mu = (\partial\Phi/\partial N)_{p,T} = \Phi(T, p, 1)$, т. е. $\Phi = N\mu(T, p)$ ($\mu(T, p) = \Phi/N$). Химический потенциал μ может быть, таким образом, истолкован как энергия Гиббса, отнесенная к одной частице. Найдем дифференциал $d\mu$. По определению $d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN = \mu dN + Nd\mu$. Отсюда

$$Nd\mu = -SdT + Vdp \quad \text{или} \quad d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp = -sdT + vdp,$$

где $s = S/N$ и $v = V/N$ – энтропия и объем, приходящиеся на одну частицу. В общем случае $\Phi = \Phi(T, p, N_1, \dots, N_m)$. Увеличим число частиц в α раз: $\alpha\Phi = \Phi(T, p, \alpha N_1, \dots, \alpha N_m)$. Продифференцируем это равенство по α и положим $\alpha = 1$. Тогда

$$\Phi = \Phi(T, p, N_1, \dots, N_m) = \sum_{k, k \neq i} N_k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k} \right)_{p, T, N_i} = \sum_{k=1}^m N_k \mu_k .$$

Определим термодинамический потенциал, дифференцирование которого позволяет найти число частиц N_k каждого сорта. Для этого в формуле для энергии Гельмгольца $dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dN_k$ с помощью преобразования Лежандра $\mu_k dN_k = d(\mu_k N_k) - N_k d\mu_k$ перейдем к переменным T, V, μ_k , тогда

$$d \left(F - \sum_k \mu_k N_k \right) = d\Omega = -SdT - pdV - \sum_k N_k d\mu_k . \quad (1.8.5)$$

Функция

$$\Omega(T, V, \mu_k) = F - \sum_k \mu_k N_k = E - TS - \sum_k \mu_k N_k = F - \Phi = E - TS - E + TS - pV = -pV$$

называется большим термодинамическим потенциалом. Из формулы (1.8.5) получим

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu_k}, \quad p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu_k}, \quad N_k = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k} \right)_{T, V} .$$

Выясним физический смысл изменения большого термодинамического потенциала. Из (1.8.5) следует, что при $T = \text{const}$ и $\mu_k = \text{const}$ работа совершается системой за счет убыли Ω : $pdV = -(\partial \Omega)_{T, \mu_k}$.

Для неравновесных процессов при независимых переменных T, V, μ_k справедливо неравенство

$$d\Omega < -SdT - pV - \sum_k N_k d\mu_k .$$

Как видно, при неравновесных процессах в системе с переменным числом частиц, находящейся в термостате ($T = \text{const}$) при $V = \text{const}$ и $\mu_k = \text{const}$, большой термодинамический потенциал убывает ($d\Omega < 0$) и при равновесии имеет минимум ($\Omega = \text{min}$).

Из формулы (1.8.5) $d\Omega = -SdT - pV - \sum_k N_k d\mu_k$ и соотношения $\Omega = -pV$, т. е. $d\Omega = -pV - Vdp$, находим важное в термодинамике уравнение Гиббса – Дюгема

$$SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0 .$$

1.9. Равновесие системы во внешнем поле

Рассмотрим систему в постоянном (во времени) внешнем поле. Различные части системы находятся в разных условиях при наличии поля, поэтому система является физически неоднородной. По определению термодинамического равновесия температура во всех частях такого тела будет одной и той же ($T = \text{const}$). Определим второе условие равновесия для тела, находящегося в поле.

Для вывода второго условия равновесия выделим в системе два соприкасающихся объема ($V_1 = \text{const}$ и $V_2 = \text{const}$, т. е. $V_1 + V_2 = \text{const}$). Рассмотрим нашу систему как закрытую, т. е. общее число частиц в ней постоянно ($N_1 + N_2 = N = \text{const}$). Запишем основное равенство термодинамики для системы с переменным числом частиц при отсутствии внешнего поля:

$$TdS = dE - pdV + \mu dN. \quad (1.9.1)$$

Энтропия системы $S = S(E, V, N)$ в состоянии равновесия имеет максимум ($S = S_1 + S_2 = \text{const}$, т. е. $dS = dS_1 + dS_2 = 0$). Тогда

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \frac{dN_2}{dN_1} dN_1 = 0.$$

Так как $N_1 + N_2 = N = \text{const}$, то $dN_1 = -dN_2$ или $dN_1/dN_2 = -1$. Тогда условие равновесия $dS = 0$ принимает вид

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}$$

или, исходя из (1.9.1), находим

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}. \quad (1.9.2)$$

По условию термодинамического равновесия $T_1 = T_2 = T$, тогда из (1.9.2) получаем

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (1.9.3)$$

Следовательно, при равновесии кроме постоянства температуры должны быть равны химические потенциалы всех частей тела.

Если внешнее поле отсутствует, то химический потенциал системы есть функция температуры T и давления p : $\mu_0 = \mu_0(p, T)$. Поэтому при отсутствии

внешнего поля из постоянства температуры ($T = \text{const}$) и химического потенциала ($\mu_0 = \text{const}$) автоматически следует и постоянство давления ($p = \text{const}$) в физически однородной системе. При наличии поля химический потенциал системы, согласно нулевому положению термодинамики, является функцией температуры, давления и параметра ξ , определяющего внешнее поле, $\mu = \mu(p, T, \xi)$.

В случае поля тяготения потенциальная энергия на одну частицу равна u и является функцией координат центра инерции частицы: $u = u(x, y, z)$. Тогда изменение внутренней энергии малой части системы определяется не только (как при отсутствии поля) величиной $dE = TdS - pdV + \mu_0 dN$, но и изменением потенциальной энергии частиц, входящих в рассматриваемую часть системы. Поэтому

$$dE = TdS - pdV + \mu_0 dN + u dN,$$

откуда

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} (\mu_0 + u) dN .$$

Отсюда $\mu = \mu_0 + u$, где $\mu_0 = \mu_0(p, T)$ – химический потенциал в отсутствие поля.

Таким образом, условие равновесия в поле тяготения можно записать в виде

$$\mu = \mu_0(p, T) + u(x, y, z) = \text{const} . \quad (1.9.4)$$

В частности, в однородном поле тяжести $u = mgz$ (m – масса частицы, g – ускорение силы тяжести, z – вертикальная координата). Дифференцируя равенство (1.9.4) по z при $T = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dz} dz + mgz = 0 .$$

Учитывая, что $d\mu_0 = -s dT + v dp$ (s и v относятся к одной частице), имеем $(\partial \mu_0 / \partial p)_T = v$, т. е. $v dp = -mgz$. При небольших изменениях давления p удельный объем v можно считать постоянным ($v = \text{const}$). Вводя плотность среды $\rho = m/v$ и интегрируя, получим

$$p = \text{const} - \rho g z .$$

Это известное выражение для определения зависимости гидростатического давления в несжимаемой ($\rho = \text{const}$) среде (газе или жидкости) по высоте.

1.10. Условие устойчивости физически однородной системы (термодинамические неравенства)

Состояние равновесия термодинамической системы определяется температурой T и внешними параметрами $a_1, \dots, a_i, \dots, a_n$.

Согласно нулевому положению термодинамики, при равновесии все внутренние параметры ($b_1, \dots, b_j, \dots, b_m$) являются функциями внешних параметров и температуры: $b_j = b_j(a_1, \dots, a_n, T)$. Поэтому, когда a_i и T заданы, они не нужны для определения состояния равновесной системы.

Если система отклонена от состояния равновесия, то внутренние параметры b_j уже не являются функциями только внешних параметров a_i и температуры T . Поэтому равновесное состояние необходимо охарактеризовать дополнительными независимыми параметрами. Это позволяет рассматривать неравновесную систему как равновесную, но с большим числом параметров и соответствующих им обобщенных сил, «удерживающих» систему в равновесии. При этом термодинамические функции системы в неравновесном состоянии будем считать равными значениям этих функций равновесной системы с дополнительными «удерживающими» силами. Роль таких сил играют внешние поля и адиабатные перегородки, отделяющие одну часть системы от другой, если температуры этих частей различны.

На основе данного представления можно рассматривать выход системы из состояния равновесия как результат виртуальных отклонений внутренних параметров от их равновесных значений. Тогда, пользуясь основным неравенством термодинамики для неравновесных процессов $TdS > dE + pdV - \mu_0 dN$, можно получить общие (для любых систем) условия термодинамического равновесия и устойчивости.

Действительно, при получении условий равновесия термодинамической системы использовалось общее условие устойчивого равновесия замкнутой системы – максимальность ее энтропии ($S = \max$) – и рассматривался лишь первый дифференциал ($dS = 0$). В результате в качестве условий равновесия физически неоднородной системы получили условия равенства температур ($T = \text{const}$) и химических потенциалов ($\mu = \text{const}$) всех частей системы, а в качестве условия равновесия физически однородной системы – равенство температур ($T = \text{const}$) и давлений ($p = \text{const}$) (см. п. 1.9). Однако равенство нулю первого дифференциала ($dS = 0$) является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энтропия имела именно максимум.

Выяснение достаточных условий максимума требует, как известно, исследования второго дифференциала функции. Это исследование удобнее произвести исходя не непосредственно из условия максимальности энтропии замкнутой системы, а из другого, эквивалентного ему условия.

Рассмотрим закрытую систему ($N = N_0 = \text{const}$, обмен энергией, но не частицами), находящуюся в термостате ($T = T_0 = \text{const}$) под постоянным

внешним давлением ($p = p_0 = \text{const}$). Как показано в п. 1.7, при таких условиях общим условием устойчивого равновесия системы является минимум энергии Гиббса ($\Phi = E - T_0S + p_0V = \min$, где E, S, V – внутренняя энергия, энтропия и объем закрытой системы, T_0 и p_0 – температура и давление окружающей среды). В то же время T_0 и p_0 являются, очевидно, температурой и давлением закрытой системы в состоянии равновесия. Так как энергия Гиббса в положении устойчивого равновесия имеет минимум ($\Phi = \min$), то при изменении E, S, V энергия Гиббса возрастает:

$$\Delta\Phi = \Delta E - T_0\Delta S + p_0\Delta V > 0. \quad (1.10.1)$$

Здесь $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi$, $\Delta E = E_1 - E$, $\Delta S = S_1 - S$, $\Delta V = V_1 - V$ – изменение относительно равновесных значений, причем Δ означает конечное, не обязательно малое отклонение.

Если рассмотреть конечные, но малые отклонения от равновесных значений, то условие $\Delta\Phi > 0$ означает выполнение двух требований:

$$\delta\Phi = 0 \quad \text{и} \quad \delta^2\Phi > 0. \quad (1.10.2)$$

Равенство нулю первой вариации ($\delta\Phi = 0$) является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энергия Гиббса имела именно минимум. Достаточное условие минимума энергии Гиббса – положительное значение ее второй вариации ($\delta^2\Phi > 0$), которое и обеспечивает устойчивость равновесия. Таким образом, равенство $\delta\Phi = 0$ определяет общее условие равновесия, а неравенство $\delta^2\Phi > 0$ – общее условие устойчивости равновесия.

Найдем вторую вариацию $\delta^2\Phi > 0$ энергии Гиббса. Для этого рассмотрим общее условие равновесия и устойчивости (1.10.1) с учетом $\Delta E = E_1 - E$. Внутренняя энергия E в переменных S, V является термодинамическим потенциалом: $E = E(S, V)$. Поэтому если система находится в равновесии с окружающей средой $\Delta\Phi = 0$ ($\Delta E = 0$), то внутренние переменные $T_0 = (\partial E / \partial S)_V$, $p_0 = (\partial E / \partial V)_S$ не нужны для определения состояния равновесной системы. Однако если система не находится в равновесии с окружающей средой ($\Delta\Phi > 0$ и $E_1 = E_1(S_1, V_1)$), то внутренние переменные $T_1 = (\partial E_1 / \partial S_1)_{V_1}$, $p_1 = (\partial E_1 / \partial V_1)_{S_1}$ не равны T_0, p_0 внешней среды ($T_0 \neq T_1, p_0 \neq p_1$) и тогда неравновесное состояние необходимо охарактеризовать дополнительными независимыми параметрами – T_1, p_1 .

С учетом изложенного найдем изменение ΔE при малых изменениях $\Delta S = \delta S$, $\Delta V = \delta V$ независимых переменных S, V . С точностью до членов второго порядка малости относительно $\delta S, \delta V$ имеем

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \delta V + \\
&+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \right] = \\
&= \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p \right\} = \\
&= T \delta S - p \delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \right].
\end{aligned}$$

В этом случае условие равновесия и устойчивости (1.10.1) принимает вид

$$\Delta \Phi = (T - T_0) \delta S - (p - p_0) \delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 \right] > 0.$$

Из условия равновесия $\delta \Phi = 0$ находим $T = T_0$, $p = p_0$, т. е. при равновесии температура и давление системы будут равны температуре и давлению термостата. Из условия устойчивости $\delta^2 \Phi > 0$ находим

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \delta V^2 > 0.$$

Как известно из теории квадратичных функций, для того чтобы такое неравенство имело место при любых (положительных и отрицательных) δS , δV , необходимо соблюдение двух условий:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0, \tag{1.10.3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} > 0. \tag{1.10.4}$$

Рассмотрим условие (1.10.3):

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \text{ так как } \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T.$$

Отсюда, поскольку $T > 0$, имеем

$$C_V > 0, \quad (1.10.5)$$

т. е. теплоемкость при постоянном объеме всегда положительна.

Условие (1.10.4) удобнее написать в виде якобиана. Якобианом $J = J(u, v)$ называют определитель

$$J(u, v) = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y,$$

обладающий следующими свойствами:

$$\frac{\partial(u, -v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x}_{=1} - \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y}_{=0} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.$$

Тогда условие (1.10.4) примет вид

$$\frac{\partial \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \right]}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} > 0.$$

Перейдем от переменных S, V к переменным T, V :

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Поскольку, согласно (1.10.5), $C_V > 0$, это равносильно условию

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad (1.10.6)$$

т. е. увеличение объема ($\partial V > 0$) при постоянной температуре T всегда сопровождается уменьшением давления ($\partial p < 0$).

Условия (1.10.5) и (1.10.6) называются термодинамическими неравенствами. Состояния, в которых эти условия не выполнены, неустойчивы и в природе существовать не могут. Действительно, пусть условие $C_V > 0$ не выпол-

няется и вместо него имеет место $(\partial Q/\partial T)_V = C_V < 0$. Тогда при флуктуациях, вызывающих отдачу системой теплоты ($\partial Q < 0$) окружающей среде, температура этой системы повысилась бы ($\partial T > 0$), что, в свою очередь, привело бы к дальнейшей отдаче теплоты и система при $C_V < 0$ не могла бы быть в устойчивом равновесии.

Аналогично, если вместо условия (1.10.6) $(\partial p/\partial V)_T < 0$ будет $(\partial p/\partial V)_T > 0$, то это означает, что даже при небольшом флуктуационном уменьшении объема ($\partial V < 0$) давление в системе уменьшится ($\partial p < 0$). Это вызвало бы дальнейшее сжатие объема и т. д. Следовательно, система находится в равновесии не может.

Неравенства (1.10.5) и (1.10.6) являются условиями равновесия. Однако их выполнение еще не достаточно для того, чтобы равновесие было полностью устойчивым. Действительно, термодинамические потенциалы могут иметь несколько экстремумов (например, энергия Гиббса имеет несколько минимумов) (рис. 1.9). Состояния равновесия, соответствующие наименьшему значению энергии Гиббса, называются стабильными или абсолютно устойчивыми состояниями равновесия, другие – метастабильными или полустойчивыми состояниями равновесия. Если система находится в метастабильном состоянии, то при малом отклонении от него система вернется в исходное состояние, однако при достаточно больших отклонениях система перейдет из метастабильного состояния в стабильное.

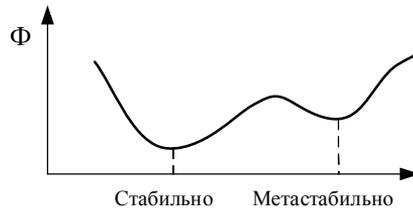


Рис. 1.9. Стабильное и метастабильное состояния равновесия

1.11. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы и компоненты

Все множество термодинамических систем разделяют на два класса – гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные – это системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе из одной точки в другую. Частным случаем гомогенных систем являются физически однородные системы, имеющие одинаковые физические свойства в любых произвольно выбранных частях, равных по объему. Примеры таких систем – смеси различных газов и растворы, как жидкие, так и твердые. В этих системах могут происходить реакции между

составными частями смеси, диссоциация газа или растворенного вещества, полимеризация (образование из простых молекул более сложных) и сольватация (ориентация молекул растворителя вокруг иона или другой частицы растворенного вещества). При равновесии в таких системах реакции макроскопически прекращаются. Закономерности при равновесии устанавливаются с помощью законов термодинамики.

Гетерогенными называются такие системы, которые состоят из нескольких физически однородных (или гомогенных) тел, так что внутри системы имеются разрывы непрерывности в изменении их свойств. Эти системы представляют собой совокупности или различных агрегатных состояний одного и того же вещества (лед – вода, вода – пар и т. д.), или различных кристаллических модификаций (графит – алмаз, серое и белое олово и др.), или продуктов химического взаимодействия различных веществ (жидкий сплав и твердое химическое соединение двух металлов).

Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства (и соответствующие им параметры), называется фазой. Если система состоит из жидкости и пара, то жидкость представляет собой одну фазу, пар – другую. Нельзя отождествлять агрегатные состояния с фазами. В то время как агрегатных состояний всего четыре – твердое, жидкое, газообразное и плазменное, фаз – неограниченное число. Например, у одного и того же химически чистого вещества в твердом агрегатном состоянии может быть несколько фаз (графит и алмаз, ромбическая и моноклинная сера, серое и белое олово и др.) В жидком состоянии в равновесии может находиться несколько фаз: например вода и масло, керосин и вода и др. В системе может быть несколько твердых или жидких фаз, однако она не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой.

Кроме фазы важное значение при исследованиях равновесия термодинамических систем (как гетерогенных, так и гомогенных) имеет понятие компонент. Это такая часть системы, содержание которой не зависит от содержания других частей. Например, смесь газов является однофазной, но многокомпонентной: компонентов в смеси химически не реагирующих газов столько, сколько в ней различных газов. Вода, лед также являются однофазными системами, но однокомпонентными, так как водород H_2 и кислород O_2 входят в них в определенном отношении: количество одного зависит от количества другого. И вообще, если в фазе имеется N различных химических элементов, между которыми существует n химических реакций, то число компонентов (независимых веществ) в такой фазе $N - n$.

Система с двумя компонентами называется бинарной или двойной (смесь двух газов, жидкостей или твердых тел), с тремя компонентами – тернарной или тройной и т. д.

Условия равновесия фаз химически однородной (однокомпонентной) системы. Рассмотрим изолированную двухфазную систему одного и того же вещества (например, жидкости и ее пара).

Если S_1 и S_2 – энтропии соответственно первой и второй фаз, то энтропия всей системы $S = S_1 + S_2$. Общим условием устойчивого равновесия является максимальность энтропии ($S = \max$) замкнутой системы. Это условие можно записать в виде $\Delta S < 0$ или $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$, где равенство $\delta S = 0$ определяет общее условие равновесия изолированных систем.

В нашем случае оно принимает форму

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0. \quad (1.11.1)$$

Каждая из фаз представляет собой однокомпонентную систему с переменным числом частиц. Поэтому основными уравнениями термодинамики для них будут

$$T_1 \delta S_1 = \delta E_1 + p_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta N_1,$$

$$T_2 \delta S_2 = \delta E_2 + p_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta N_2.$$

Определяя отсюда δS_1 и δS_2 и подставляя в соотношение (1.11.1), получаем общее условие равновесия в виде

$$\frac{1}{T_1} (\delta E_1 + p_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta N_1) + \frac{1}{T_2} (\delta E_2 + p_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta N_2) = 0. \quad (1.11.2)$$

Поскольку система замкнута,

$$E_1 + E_2 = E = \text{const}, \quad V_1 + V_2 = V = \text{const}, \quad N_1 + N_2 = N = \text{const}, \quad (1.11.3)$$

где E – внутренняя энергия системы, V – объем всей системы, N – общее число частиц.

В качестве независимых параметров системы выберем E_1, V_1, N_1 , а в качестве зависимых – E_2, V_2, N_2 . Согласно выражениям (1.11.3), малые виртуальные изменения параметров системы связаны уравнениями $\delta E_1 = -\delta E_2$, $\delta V_1 = -\delta V_2$, $\delta N_1 = -\delta N_2$. Подставляя их в условие равновесия (1.11.2), находим

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0.$$

Отсюда вследствие независимости вариаций $\delta E_1, \delta V_1, \delta N_1$ окончательно получаем следующие частные условия фазового равновесия химически однородной (однокомпонентной) системы:

$T_1 = T_2 = T$ – равенство температур фаз (условие термического равновесия),

$p_1 = p_2 = p$ – равенство давлений в фазах (условие механического равновесия),

$\mu_1 = \mu_2$ – равенство химических потенциалов в фазах (условие химического равновесия).

Если учесть, что химический потенциал $\mu = \mu(p, T)$ является функцией давления и температуры, эти три условия можно записать в виде одного:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (1.11.4)$$

Условие фазового равновесия (1.11.4) показывает, что при равновесии двух фаз одного и того же вещества давление является функцией температуры $p = p(T)$, т. е. параметры T и p перестают быть независимыми, задание одной из этих величин вполне определяет другую.

Фазовые переходы. При внешних воздействиях на равновесную гетерогенную систему вещество из одной фазы может переходить в другую: например из жидкости в пар, из одной кристаллической модификации в другую, из нормального проводника в сверхпроводник, из ферромагнетика в парамагнетик и т. д. Такие превращения вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий называются фазовыми переходами.

Примерами фазовых переходов могут служить изменения агрегатного состояния вещества. Испарением, или парообразованием, в широком смысле слова называют переход вещества из конденсированного состояния в газообразное. Твердое и жидкое агрегатные состояния вещества называются конденсированными, обратный переход – конденсацией. Испарение есть переход вещества из жидкого состояния в газообразное. Переход из твердого состояния непосредственно в газообразное называется сублимацией или возгонкой, переход из твердого состояния в жидкое – плавлением, а обратный переход из жидкого состояния в твердое – затвердеванием или кристаллизацией. Хорошо известным примером сублимации является превращение льда в пар – мокрое белье высыхает на морозе.

Твердое состояние вещества может реализоваться в различных кристаллических модификациях. Это явление получило название полиморфизм. Например, твердый углерод может существовать в виде графита или алмаза, которые отличаются друг от друга кристаллической структурой. Некоторые жидкости также могут существовать в виде различных модификаций (жидкие He I и He II).

Рассмотрим простейший пример фазовых переходов – испарение и конденсацию. На этом примере лучше всего уяснить смысл равновесия между фазами. Допустим, что в закрытый сосуд заключена некоторая масса жидкости, над которой находится ее пар. Объем сосуда остается неизменным

($V = \text{const}$), температура поддерживается постоянной ($T = \text{const}$). Молекулы вещества совершают движение и все время пересекают границу раздела между жидкостью и паром. Происходит непрерывный обмен молекулами между этими двумя фазами. Если из жидкости в пар переходит больше молекул, чем из пара в жидкость, то количество жидкости уменьшается, т. е. идет процесс испарения. Если наоборот, число молекул, переходящих из пара в жидкость превышает число молекул, переходящих в обратном направлении, то пар конденсируется в жидкость. Наконец, когда число молекул, переходящих из жидкости в пар, равно числу молекул, переходящих за то же время из пара в жидкость, наступает состояние динамического или статистического равновесия, в котором количество вещества в каждой фазе в среднем остается неизменным. Это и есть состояние фазового равновесия.

Наибольший практический и теоретический интерес представляют фазовые превращения в однокомпонентных и бинарных смесях. Изучим фазовые превращения лишь в однокомпонентных системах.

Перейдем к рассмотрению следствий уравнения равновесия фаз химически однородной системы (1.11.4)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad \text{или} \quad p = p(T). \quad (1.11.5)$$

Для определенности будем иметь в виду процессы испарения и конденсации. Однако основные результаты, которые будут получены, без всяких изменений применимы и к другим фазовым превращениям. Состояние вещества в соответствии с формулой (1.11.5) будем изображать точкой на плоскости T, p (рис. 1.10). Тогда точки, соответствующие равновесию фаз, будут лежать на некоторой кривой DK ($p = p(T)$) – кривой равновесия фаз. В данном случае кривая DK называется кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара или кривой испарения. Каждая точка линии DK изображает либо жидкость, либо ее пар, либо смесь этих фаз в любых пропорциях. Точка K называется критической точкой. Точки, лежащие по сторонам от кривой испарения DK , соответствуют однородному (однофазному) состоянию вещества – либо жидкости, либо ее пару.

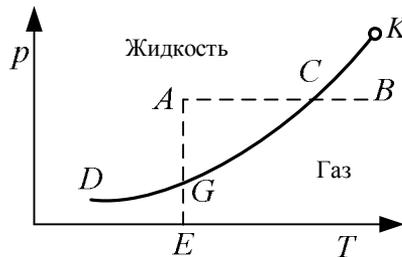


Рис. 1.10. Кривая равновесия фаз

Пересечем кривую испарения DK изобарой AB . В точке A вещество находится в жидком состоянии. Действительно, здесь давление $p = EA$ выше давления насыщенного пара $p = EG$ при той же температуре T . Под таким давлением пар существовать не может и сконденсируется в жидкость. При нагревании жидкости под постоянным давлением ($p = \text{const}$) изображающая точка будет перемещаться вправо. В точке C пересечения изобары AB с кривой испарения DK начнется испарение жидкости. Во время испарения температура T жидкости и ее насыщенного пара будет оставаться неизменной. Когда вся жидкость испарится, изображающая точка при дальнейшем нагревании будет перемещаться по изобаре вдоль отрезка CB – этому соответствует нагревание пара при постоянном давлении. Следовательно, точки, лежащие левее кривой испарения DK , изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее этой кривой, – газообразное состояние.

Если изображать кривую испарения с помощью диаграммы, на осях которой откладывается температура T и удельный объем v , отнесенный к определенному количеству вещества, то состояния с наличием одновременно двух фаз будут заполнять целую область плоскости, а не только одну кривую (рис. 1.11). Это отличие от диаграммы p, T связано с тем, что объем v в противоположность давлению p неодинаков у жидкости и пара. Точки по обе стороны заштрихованной области соответствуют однофазным (однородным состояниям). Заштрихованная область включает в себя состояния, в которых жидкость и ее насыщенный пар находятся в равновесии.



Рис. 1.11. Кривая испарения в координатах T, v [4]

Теперь рассмотрим равновесие трех фаз одного и того же вещества (химически однородная система). Примером может служить система, состоящая из твердой фазы, жидкости и ее пара. Аналогично условиям равновесия двух фаз равновесие трех фаз одного и того же вещества определяется равенствами $T_1 = T_2 = T_3 = T, p_1 = p_2 = p_3 = p, \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.

Если учесть, что химический потенциал μ есть функция температуры и давления ($\mu = \mu(p, T)$), то получим $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T)$. Эти условия представляют собой два уравнения $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \mu_1(p, T) = \mu_3(p, T)$ с двумя неизвестными p, T и дают вполне определенные значения p и T при равновесии.

весии трех фаз одного и того же вещества. Состояние, определяемое этими значениями p и T , называется тройной точкой. На диаграмме T, p тройная точка получается в результате пересечения кривых равновесия каждой двух фаз из трех (рис. 1.12):

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T), \quad \mu_1(p, T) = \mu_3(p, T).$$

Здесь первое уравнение – условие равновесия между жидкостью и ее паром – и на плоскости T, p изображается кривой испарения. Второе уравнение представлено кривой равновесия твердой и жидкой фаз и называется кривой плавления. Кривая плавления пересекается с кривой испарения в тройной точке, через которую проходит и кривая возгонки, т. е. кривая равновесия между твердой и газообразной фазами.

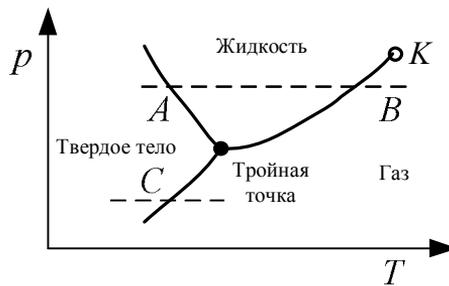


Рис. 1.12. Диаграмма равновесия трех фаз [2]

Для воды тройная точка имеет следующие значения: $t = 0,0100$ °С, $p = 509$ Па = 4,58 мм рт. ст. Тройная точка воды является основной реперной точкой при построении абсолютной термодинамической шкалы температур Кельвина.

Кривые испарения, плавления и возгонки делят плоскость T, p на три области: газообразного, жидкого и твердого состояний вещества. Плоскость T, p с указанными тремя кривыми равновесия называется диаграммой состояния. По диаграмме состояния можно заключить, какие будут происходить фазовые превращения при том или ином процессе. Допустим, например, что производится нагревание при постоянном давлении ($p = \text{const}$). На диаграмме состояния такой процесс представляется горизонтальной прямой. Если эта прямая проходит выше тройной точки, но ниже критической, то в точке A она пересечет кривую плавления, а в точке B – кривую испарения. Значит, при нагревании твердое тело сначала расплавится (точка A), а затем жидкость испарится (точка B). Если указанная прямая проходит ниже тройной точки, то она пересечет только кривую возгонки в некоторой точке C , в которой и произойдет непосредственное превращение твердого тела в газообразное состояние.

$r(n - 1) + 2$ неизвестных, входящих в уравнение (1.11.6). Число самих уравнений равно $(r - 1)n$, где $(r - 1)$ – число уравнений в строке (1.11.6). Для того чтобы эти уравнения имели решения, необходимо, чтобы их число было не больше числа переменных, т. е. $(r - 1)n \leq r(n - 1) + 2$. Отсюда

$$r \leq n + 2. \quad (1.11.7)$$

По (1.11.7) установлено, что в системе из n компонентов одновременно может находиться в равновесии не более чем $n + 2$ фазы – *правило фаз Гиббса*.

Соотношение (1.11.7) можно рассмотреть с другой стороны. Общее число параметров, определяющих состояние системы, как видно, равно $r(n - 1) + 2$. Если r фаз, из которых состоит система, находятся в равновесии, то эти параметры не являются независимыми, а являются связанными $(r - 1)n$ уравнениями. Следовательно, число независимых параметров, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия системы, равно

$$f = r(n - 1) + 2 - n(r - 1), \quad \text{т. е.} \quad f = n + 2 - r. \quad (1.11.8)$$

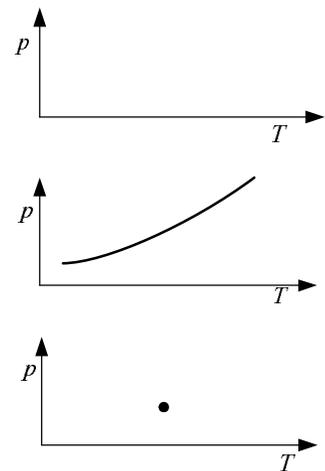
Величина f называется числом термодинамических степеней свободы. Так как соотношение (1.11.8) эквивалентно (1.11.7), то оно также называется правилом фаз Гиббса. Правило фаз в виде (1.11.7) получено для гетерогенной системы, на которую действует только одна сила давления p . Если на систему действует q обобщенных сил, то вместо числа 2, соответствующего переменным p и T , в правило фаз будет входить число $q + 1$ и для такой системы это правило будет записываться в виде

$$r \leq n + q + 1 \quad \text{или} \quad f \leq n + q + 1 - r.$$

Рассмотрим соотношение (1.11.8). Для однофазной ($r = 1$) однокомпонентной ($n = 1$) системы физическое состояние системы определяется двумя степенями свободы ($f = 2$). На геометрическом языке это означает, что точки, изображающие равновесие системы, заполняют плоскость p, T .

Для двухфазной ($r = 2$) однокомпонентной ($n = 1$) системы имеем одну степень свободы ($f = 1$), т. е. точки, изображающие равновесие, лежат на кривой.

Для трехфазной ($r = 3$) однокомпонентной ($n = 1$) системы получаем $f = 0$ – равновесие системы возможно только в одной точке – тройной.



Рассмотрим теперь равновесие между различными фазами с двумя компонентами ($n = 2$). В этом случае состояние системы характеризуется p, T, C , так как $C_1 + C_2 = 1$. Согласно правилу фаз Гиббса, для $n = 2, f = 0$ получаем $r = 4$, т. е. наибольшее число фаз, находящихся в равновесии, для бинарных систем равно четырем. Эти четыре фазы сосуществуют только в четверной точке, для которой все параметры системы p, T, C полностью определены.

В случае сосуществования трех фаз ($n = 2, r = 3$) система имеет одну степень свободы ($f = 1$), т. е. один из параметров p, T, C может быть выбран произвольно. Обычно таким параметром является давление p .

В случае сосуществования двух фаз бинарной системы ($n = 2, r = 2$) имеем $f = 2$. Тогда произвольно могут выбираться уже два параметра: можно задать, например, температуру T и состав C одной из фаз (концентрацию), и равновесие будет возможно только при определенном давлении p . Кроме того, можно произвольно выбрать давление p и состав одной из фаз C , тогда равновесие будет только при определенной температуре T .

Наконец, для бинарной ($n = 2$) однофазной ($r = 1$) системы имеем $f = 3$, т. е. все параметры (p, T, C) могут выбираться произвольно.

1.12. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Как и при фазовом равновесии, при переходе вещества из одной фазы в другую температура T , давление p и химический потенциал μ в фазах одинаковы:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (1.12.1)$$

т. е. химический потенциал остается непрерывным, однако его производные могут испытывать разрыв непрерывности в силу разной конструкции функций $\mu(p, T)$ в фазах.

Фазовые переходы, при которых первые производные функции $\mu(p, T)$ меняются скачкообразно, называются фазовыми переходами первого рода. Фазовые переходы, при которых первые производные функции $\mu(p, T)$ остаются непрерывными, а вторые производные меняются скачкообразно, называются фазовыми переходами второго рода.

Рассмотрим фазовые переходы первого рода. Из формулы (1.12.1) следует уравнение кривой равновесия

$$p = p(T). \quad (1.12.2)$$

Так как конкретный вид функции $\mu(p, T)$ неизвестен, то уравнение кривой равновесия (1.12.2) также невозможно записать в явном виде. Однако дифференциальное уравнение кривой равновесия (1.12.2) имеет гораздо более про-

стой вид и связывает между собой легко измеряемые величины. Действительно, дифференцируя (1.12.2), получаем $d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T)$ или

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p dT.$$

Отсюда следует

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T}.$$

Учтем, что полный дифференциал химического потенциала $\mu(p, T)$ имеет вид $d\mu = s dT + v dp$, где s и v – энтропия и объем на одну частицу. Тогда

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p = -s_2, & \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p = -s_1, \\ \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T = v_1, & \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T = v_2 \end{cases}$$

и в результате получаем дифференциальное уравнение кривой равновесия

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}, \quad (1.12.3)$$

называемое уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Это уравнение чаще записывают в другом виде. Поскольку при фазовом переходе обе фазы находятся в равновесии, такой переход совершается обратимо, т. е. $\delta q = T d\bar{s}$. Отсюда

$q = \int_1^2 T d\bar{s} \{T = \text{const}\} = T(s_2 - s_1)$ и уравнение (1.12.3) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{T(\bar{s}_2 - \bar{s}_1)}{T(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)} = \frac{q}{T(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)}. \quad (1.12.4)$$

Здесь q – теплота фазового перехода единицы массы вещества, \bar{s} , \bar{v} – энтропия и объем единицы массы вещества $q = T(\bar{s}_2 - \bar{s}_1) = NT(s_2 - s_1)$, $(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) = N(v_2 - v_1)$.

Все фазовые переходы, которые нами рассматривались до сих пор: плавление, испарение, возгонка, кристаллизация, сопровождаются выделением или поглощением теплоты q , а поэтому относятся к фазовым переходам первого рода. Главное применение уравнения (1.12.4) состоит в вычислении удельных теплот испарения, возгонки, плавления и изменения модификации.

Если на систему действует не давление p , а какая-либо другая обобщенная сила Y , то получаем общее дифференциальное уравнение двух фаз однокомпонентной системы

$$\frac{dY}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta a},$$

где $\Delta s = s_1 - s_2$ – изменение (скачок) энтропии при переходе вещества из одной фазы в другую; $\Delta a = a_1 - a_2$ – скачок внешнего параметра, сопряженного обобщенной силе Y .

Пользуясь уравнением Клапейрона – Клаузиуса (1.12.4), найдем наклон кривых равновесия на диаграмме равновесия (рис. 1.12).

Рассмотрим кривую испарения. Поскольку при переходе жидкости в пар теплота сообщается ($q > 0$) и объем всегда увеличивается ($\bar{v}_2 > \bar{v}_1$), следовательно, $dp/dT > 0$, т. е. температура кипения T при увеличении давления ($dp > 0$) всегда повышается ($dT > 0$). Аналогично ведет себя и кривая сублимации.

Рассмотрим кривую плавления. Поскольку при плавлении $q > 0$ и для большинства тел при плавлении $\bar{v}_2 > \bar{v}_1$, для таких тел, как и в случае кипения или сублимации, $dp/dT > 0$, т. е. температура плавления при росте давления повышается. Однако у воды, чугуна, висмута, германия и таллия объем при плавлении твердой фазы уменьшается ($\bar{v}_2 < \bar{v}_1$, жидкая фаза в таких случаях тяжелее твердой). Поэтому для них $dp/dT < 0$, т. е. температура плавления с увеличением давления понижается. Например, если на брусок льда, лежащий концами на опорах, накинуть проволочную петлю и к ней подвесить тяжелый груз, то лед под проволокой начнет плавиться. Вода выдавливается из-под проволоки и замерзает на ней. Проволока проходит через брусок, однако он остается неразрезанным.

Рассмотрим частный случай формулы (1.12.4), когда речь идет о равновесии конденсированного тела (твердого или жидкого) с его паром. Формула (1.12.4) определяет тогда изменение давления насыщенного пара с изменением температуры.

Объем газа обычно значительно больше объема конденсированного тела, содержащего столько же частиц ($\bar{v}_2 \gg \bar{v}_1$). Тогда в уравнении (1.12.4) можно положить $\bar{v}_2 - \bar{v}_1 \approx \bar{v}_2 \equiv \bar{v}$, т. е. $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T\bar{v}}$. Будем считать газ идеальным,

т. е. подчиняющимся уравнению состояния Клапейрона – Менделеева $pV = n_{\mu}RT$, где $n_{\mu} = M/\mu$ – число молей газа; M – масса газа; μ – молярная масса. Тогда $p\bar{v} = RT/\mu$. В итоге уравнение Клапейрона – Клаузиуса (1.12.4) принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mu q}{RT^2} p \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

В самом грубом приближении можно полагать, что теплота фазового перехода q не зависит от температуры, тогда после интегрирования получим $\ln p = -\frac{\mu q}{RT} + \text{const}$. Постоянную интегрирования можно найти, если известно давление насыщенного пара p_0 при некоторой температуре T_0 . При этой температуре $\ln p_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + \text{const}$. Исключая const , находим

$$p = p_0 \exp \left[\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

т. е. давление насыщенного пара меняется с изменением температуры по экспоненциальному закону.

1.13. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста

Фазовые переходы первого рода характеризуются скачкообразным изменением первых производных химического потенциала $\mu(p, T)$

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T.$$

Следовательно, при этих переходах скачком изменяется удельный объем v ($v_2 - v_1 \neq 0$) и поглощается (или выделяется) теплота $q = T(s_2 - s_1)$.

Рассмотрим фазовые переходы второго рода. При таких переходах первые производные химического потенциала $\mu(p, T)$ остаются непрерывными, т. е. величины v и s не изменяются. Это означает, что фазовые переходы второго рода не сопровождаются выделением или поглощением теплоты, а также изменением удельного объема вещества. При фазовых переходах второго рода происходит разрыв всех или некоторых вторых производных химического потенциала $\mu(p, T)$. Для каждой фазы эти производные непрерывны и могут быть представлены в виде

$$-\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad -\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Они претерпевают скачок лишь при фазовых переходах. Из этих формул видно, что фазовые переходы второго рода сопровождаются скачкообразным изменением одной или нескольких величин: 1) удельной теплоемкости C_p ;

2) коэффициента теплового расширения вещества $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$; 3) изотерм-

ного коэффициента сжимаемости вещества $\beta_T = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$.

Термин «фазовые переходы второго рода» впервые (1933 г.) ввел П. Эренфест. К фазовым переходам второго рода относится превращение железа, никеля, кобальта или какого-либо магнитного сплава из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Оно происходит при нагревании материала до определенной температуры, называемой точкой Кюри. Фазовые превращения второго рода также испытывают многие металлы и сплавы при переходе в сверхпроводящее состояние. Этот процесс наблюдается при низких температурах и характеризуется скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля. Данное явление называется сверхпроводимостью.

Примером фазового превращения второго рода служит превращение жидкого He I в другую жидкую модификацию – He II. Диаграмма состояний гелия представлена на рис. 1.13. Гелий может существовать в газообразной, твердой и двух жидких модификациях – He I, He II. Характерная особенность диаграммы состояний гелия – отсутствие на ней кривой возгонки. Если охладить He I, то при определенной температуре, зависящей от внешнего давления и называемой λ -точкой, он испытывает фазовое превращение второго рода и переходит в жидкий He II. Эта модификация продолжает оставаться жидкой вплоть до температуры абсолютного нуля. Таким свойством обладает только гелий. Все прочие вещества при абсолютном нуле температур могут находиться только в твердом состоянии.

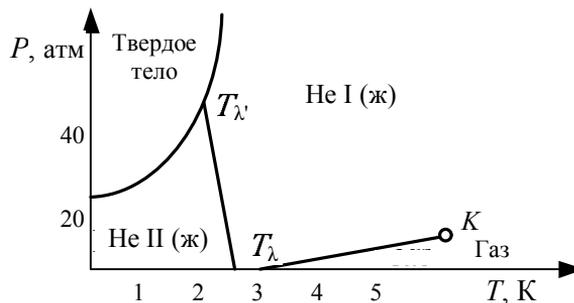


Рис. 1.13. Диаграмма состояния гелия [2]

Приведем значения параметров основных точек на диаграмме состояния гелия: $p_k = 1718$ мм рт. ст., $T_k = 5.20$ К, $T_{\lambda} = 1.778$ К, $p_{\lambda} = 29.96$ атм, $T_{\lambda} = 2.186$ К, $p_{\lambda} = 38.3$ мм рт. ст.

Жидкий He II обладает свойством сверхтекучести. Это свойство, открытое П. Л. Капицей, состоит в том, что такой гелий не обладает вязкостью.

Уравнения Эренфеста. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)}$$

в случае фазовых переходов второго рода теряет смысл. Для таких переходов числитель и знаменатель правой части обращаются в нуль ($q = 0$, $\bar{v}_2 - \bar{v}_1 = 0$) и уравнение принимает вид неопределенности 0/0. При фазовых превращениях второго рода уравнение Клапейрона – Клаузиуса надо заменить соотношениями Эренфеста.

Соотношения Эренфеста являются следствиями непрерывности удельной энтропии \bar{s} и удельного объема \bar{v} при фазовых переходах второго рода.

Будем рассматривать удельную энтропию \bar{s} какой-либо фазы как функцию температуры T и давления p : $\bar{s} = \bar{s}(p, T)$. Тогда для ее дифференциала имеем

$$d\bar{s} = \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial p} \right)_T dp.$$

Учтем, что $(\partial \bar{s} / \partial T)_p = C_p / T$, и воспользуемся соотношением Максвелла

$$\left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда получим $d\bar{s} = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p dp$.

Напишем это соотношение для каждой фазы:

$$d\bar{s}_1 = \frac{C_{1p}}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial T} \right)_p dp, \quad d\bar{s}_2 = \frac{C_{2p}}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial T} \right)_p dp.$$

Из равенства энтропии $\bar{s}_1 = \bar{s}_2$ при фазовом переходе второго рода, т. е. $d\bar{s}_1 = d\bar{s}_2$, находим

$$(C_{1p} - C_{2p}) \frac{dT}{T} = \left[\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

или сокращенно

$$\Delta C_p = T \Delta \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dT}$$

– первое соотношение Эренфеста. Здесь ΔC_p и $\Delta(\partial\bar{v}/\partial T)_p$ означают скачки, испытываемые величинами C_p и $(\partial\bar{v}/\partial T)_p$ при фазовых превращениях.

Второе соотношение Эренфеста получается таким же путем. Надо только удельную энтропию \bar{s} рассматривать как функцию температуры T и удельного объема \bar{v} : $\bar{s} = \bar{s}(T, \bar{v})$. Тогда второе соотношение Эренфеста

$$\Delta C_{\bar{v}} = -T \Delta \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{v}} \frac{\partial \bar{v}}{\partial p}.$$

Третье соотношение Эренфеста получается также из условия непрерывности удельной энтропии \bar{s} , рассматриваемой как функция \bar{v} и p : $\bar{s} = \bar{s}(p, \bar{v})$. Таким путем находим

$$\Delta \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p = \Delta \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\bar{v}} \frac{\partial \bar{v}}{\partial p}.$$

Наконец, четвертое соотношение Эренфеста получается из условия непрерывности удельного объема \bar{v} , если его рассматривать как функцию T и p . Оно имеет вид

$$\Delta \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}.$$

Разумеется, производные $\frac{d\bar{v}}{dT}$, $\frac{d\bar{v}}{dp}$, $\frac{dp}{dT}$ в соотношениях Эренфеста берутся вдоль соответствующих кривых равновесия.

Следует, однако, отметить, что приведенная выше классификация Эренфеста фазовых переходов и основанная на ней термодинамическая теория имеют ограниченную область применимости. Классификация предполагает, что вторые производные химического потенциала $\mu(p, T)$ в точках фазовых превращений остаются конечными. А это, как показали экспериментальные и теоретические исследования, не всегда имеет место. Так, при переходах He I \leftrightarrow He II теплоемкость C_p логарифмически стремится к бесконечности, когда температура T стремится к соответствующей температуре перехода T_λ . Тогда соотношения Эренфеста неприменимы. В литературе и сейчас сверхтекучий переход называют фазовым переходом второго рода.

Фазовые переходы второго рода обычно связаны с изменениями симметрии системы, поэтому можно ввести параметр η , характеризующий эту симметрию: он равен нулю в более симметричной фазе и отличен от нуля

в менее симметричной фазе. Такой подход в теории фазовых переходов второго рода был применен в работах Л. Д. Ландау.

Из равенства химических потенциалов фаз $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ при переходе веществ из одной фазы в другую следует, что при любом фазовом переходе давление является функцией температуры $p = p(T)$. Поэтому на плоскости T, p существует кривая фазового превращения. Однако в отличие от кривой равновесия для фазового перехода первого рода кривая для фазового перехода второго рода не является кривой равновесия (существования) двух фаз. При этом переходе новая фаза образуется во всем объеме вслед за первой фазой и вместе они никогда не существуют.

1.14. Критическая точка

При равновесии двух фаз химически однородного (однокомпонентного) вещества выполняется условие равенства химических потенциалов $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$, которое связывает температуру и давление в фазах. Одну из этих переменных можно считать независимой, тогда получим уравнение для зависимости давления от температуры при равновесии (1.12.2).

Если откладывать на осях координат температуру T и давление p , то точки, соответствующие равновесию фаз, будут лежать на кривой, называемой кривой равновесия фаз. При этом точки, лежащие по разным сторонам этой кривой, представляют собой различные физически однородные состояния тела. При изменении состояния вдоль линии, пересекающей кривую равновесия (рис. 1.14, пунктир), в точке пересечения наступает расслоение фаз и дальше система переходит в другую фазу. Кривая равновесия двух фаз является, следовательно, границей устойчивости какой-либо физически однородной фазы. Кривая фазового равновесия может в некоторой точке K закончиться. В ней обе равновесно существующие фазы становятся тождественными. Такая точка называется критической, а соответствующие ей температура и давление – критической температурой $T_{кр}$ и критическим давлением $p_{кр}$. При температурах выше $T_{кр}$ и давлениях, больших $p_{кр}$, не существует различных фаз и тело всегда физически однородно. Понятие о критической точке впервые введено Д. И. Менделеевым.

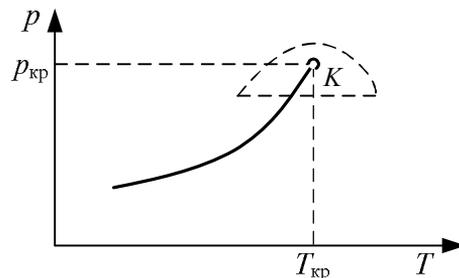


Рис. 1.14. Критическая точка [4]

В координатах T, \bar{v} диаграмма равновесия при наличии критической точки показана на рис. 1.15. По мере приближения температуры к ее критическому значению $T_{кр}$ удельные объемы \bar{v} находящихся друг с другом в равновесии фаз сближаются и в критической точке совпадают. Аналогичный вид имеет диаграмма равновесия в переменных p, \bar{v} .

При наличии критической точки K между всякими двумя физически однородными состояниями вещества может быть произведен непрерывный переход, при котором ни в какой момент не происходит расслоения на две фазы. Для этого надо менять состояние вдоль какой-либо кривой, огибающей критическую точку и нигде не пересекающей кривую равновесия. В этом смысле при наличии критической точки становится условным само понятие о различных фазах, и невозможно во всех случаях указать, какие состояния являются одной фазой, а какие другой. Строго говоря, можно говорить о двух фазах лишь тогда, когда они существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом, т. е. в точках, лежащих на кривой равновесия.

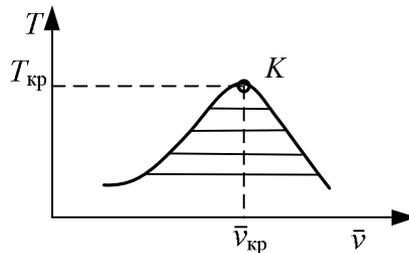


Рис. 1.15. Диаграмма равновесия в координатах T, \bar{v} [4]

Ясно, что критическая точка может существовать для таких фаз, различие между которыми имеет лишь чисто количественный характер. Например, газ и жидкость, отличающиеся друг от друга только большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Однако оба состояния изотропны и характеризуются одинаковой симметрией внутреннего строения.

Такие же фазы, как жидкость и твердое тело (кристалл) или различные кристаллические модификации вещества, качественно различны между собой, поскольку отличаются симметрией внутреннего строения. Всякое свойство (элемент) симметрии может появиться или исчезнуть лишь сразу, скачком, а не постепенно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, и поэтому всегда можно указать, к которой из двух фаз оно относится. Критическая точка для таких фаз существовать не может, и кривая равновесия либо должна уходить на бесконечность, либо заканчиваться, пересекаясь с кривыми равновесия других фаз.

В качестве примера на рис. 1.16 представлена в упрощенном виде диаграмма состояния серы. Сера может существовать в двух кристаллических модификациях – моноклинной и ромбической. В соответствии с этим на диа-

грамме состояния имеются три тройные точки – S , L , M . Область моноклинной модификации ограничена треугольником SLM . Область ромбической модификации лежит выше кривой $GSLF$, уходящей на бесконечность.

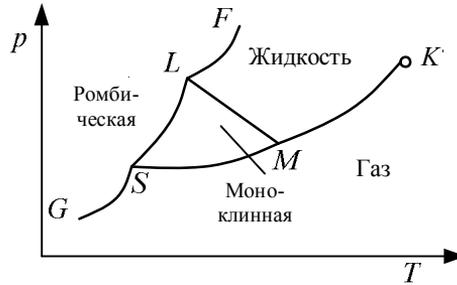


Рис. 1.16. Диаграмма состояния серы [2]

Рассмотрим в координатах p, \bar{v} диаграмму равновесия жидкости и ее пара (рис. 1.17, кривая AKB).

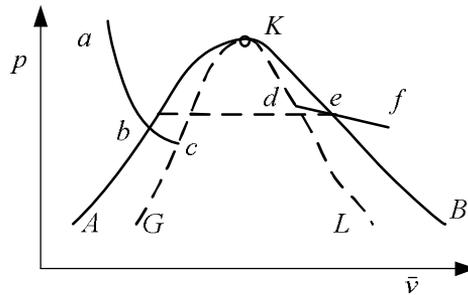


Рис. 1.17. Диаграмма равновесия жидкости и пара [4]

Изобразим в плоскости p, \bar{v} какую-либо изотерму жидкости и газа, т. е. кривую зависимости p от \bar{v} при изотермном ($T = \text{const}$) расширении физически однородного тела (либо жидкости abc , либо ее пара def). Согласно термодинамическому неравенству $(\partial p / \partial \bar{v})_T < 0$ устойчивости физически однородного вещества, давление p при изотермном расширении есть убывающая функция \bar{v} . Иными словами, при возрастании \bar{v} все изотермы должны монотонно опускаться. В силу непрерывности функции $(\partial p / \partial \bar{v})_T < 0$ такое поведение должно сохраниться и на некотором протяжении за точками их пересечения с кривой равновесия AKB жидкости и газа (точки b и e). Участки bc и ed изотерм, на которых по-прежнему выполняется термодинамическое неравенство физически однородного вещества $(\partial p / \partial T)_{\bar{v}} < 0$, соответствуют метастабильным состояниям перегретой жидкости и переохлажденному пару. Полностью равновесному изотермному изменению состояния между точками b и e отвечает, конечно, горизонтальный отрезок be , на котором происходит

расслоение на две фазы – $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$. Если учесть, что состояния $c(\partial p/\partial \bar{v})_T > 0$ крайне неустойчивы и в природе существовать не могут, то обе части изотермы (*abc* и *def*) не могут перейти друг в друга непрерывно и между ними должен быть разрыв. Изотермы заканчиваются в точках *c* и *d*, в которых нарушается термодинамическое неравенство, т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T = 0. \quad (1.14.1)$$

Построив по (1.14.1) геометрическое место точек окончания изотерм жидкости и газа, получим кривую *GKL*. На этой кривой для физически однородного тела нарушается термодинамическое неравенство. Она ограничивает область, в которой тело ни при каких условиях не может существовать как физически однородное. Области между кривой *GKL* и кривой равновесия *AKB* отвечают перегретой жидкости и переохлажденному пару. Очевидно, что в критической точке обе кривые должны касаться друг друга. Из точек, лежащих на кривой равновесия фаз *AKB*, реально существующим состоянием физически однородного тела отвечает лишь критическая точка *K* – единственная, в которой эта кривая соприкасается с областью устойчивых физических однородных состояний.

Условие (1.14.1) в точке *K* может быть получено из следующих простых соображений. Вблизи критической точки удельные объемы жидкости и пара близки друг к другу. Обозначая их через \bar{v} и $\bar{v} + \delta\bar{v}$, напомним условие равновесия давления обеих фаз в виде

$$p(\bar{v}, T) = p(\bar{v} + \delta\bar{v}, T). \quad (1.14.2)$$

Разложим правую сторону равенства по степеням $\delta\bar{v}$:

$$p(\bar{v} + \delta\bar{v}, T) = p(\bar{v}, T) + \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T \delta\bar{v} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T \delta\bar{v}^2 + \dots$$

Тогда (1.14.2) примет вид

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T \delta\bar{v} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T \delta\bar{v}^2 = 0.$$

Разделим на малую, но конечную величину $\delta\bar{v}$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T \delta\bar{v} = 0.$$

Отсюда видно, что при $\delta\bar{v} \rightarrow 0$, т. е. в критической точке, должно выполняться условие $(\partial p/\partial\bar{v})_T = 0$. В противоположность обычным точкам фазового равновесия критическая точка является в математическом отношении особой точкой для термодинамических функций (свойств) вещества. То же относится и ко всей кривой GKL , ограничивающей область существования физически однородных состояний тела. Рассмотрим характер этой особенности и поведение вещества вблизи критической точки.

Условия устойчивости критического состояния. Выясним условия устойчивости вещества при выполнении $(\partial p/\partial V)_T = 0$. При выводе условий устойчивости физически однородной системы (п. 1.10) нами использовано неравенство $\Delta\Phi = \Delta E - T_0\Delta S + p_0\Delta V > 0$ и эквивалентные ему требования $\delta\Phi = 0$ и $\delta^2\Phi > 0$. С точностью до членов второго порядка малости из $\Delta\Phi > 0$ ($\delta\Phi = 0, \delta^2\Phi > 0$) было получено неравенство

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 > 0, \quad (1.14.3)$$

которое выполняется, если

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0 \quad \text{или} \quad C_V > 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V} > 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (1.14.4)$$

Условие (1.14.1) означает, что неравенство (1.14.4) принимает вид равенства

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V} = 0. \quad (1.14.5)$$

Тогда квадратичная форма (1.14.3) может быть в зависимости от знака значений δS и δV как положительной, так и равной нулю. Следовательно, при анализе неравенства $\Delta\Phi > 0$ нельзя ограничиться членами второго порядка малости относительно δS и δV .

Итак, исследуем случай, когда в (1.14.3) стоит знак равенства:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 = 0. \quad (1.14.6)$$

Исходя из (1.14.5) $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V$, замечаем, что равенство (1.14.6) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \right]^2 &= \left\{ \delta \left[\frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \right]_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \right\} = \\ &= \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V} \left[\delta \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \right]^2 = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} (\delta T)^2 = \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 = 0, \end{aligned}$$

так как $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T$, $T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$.

Поскольку $C_V > 0$, $T > 0$, равенство (1.14.6) означает, что отклонения системы от положения равновесия должны рассматриваться при постоянной температуре ($\delta T = 0$ или $T_1 = T_0 = \text{const}$). Тогда исходное неравенство $\Delta \Phi = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V > 0$ с учетом определения энергии Гельмгольца $F = E - TS = E - T_0 S$, т. е. $\Delta F = \Delta E - T_0 \Delta S$, примет вид

$$\Delta \Phi = \Delta F + p_0 \Delta V > 0. \quad (1.14.7)$$

Энергия Гельмгольца является термодинамическим потенциалом в переменных T, V : $F = F(T, V)$, $dF = -SdT - pdV$. Поскольку $T_1 = T_0 = \text{const}$, то ΔF можно разложить в ряд по степеням независимой переменной δV :

$$\Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta V + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \delta V^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\right)_T \delta V^4 + \dots$$

Учтем, что $(\partial F / \partial V)_T = -p$, тогда неравенство (1.14.7) примет вид

$$\Delta \Phi = -p \delta V + p_0 \delta V - \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 - \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 > 0.$$

Из условия равновесия $\delta \Phi = 0$ получаем $p = p_0$, и из условия устойчивого равновесия $\delta^2 \Phi > 0$ находим

$$-\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 - \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 > 0.$$

Согласно равенству (1.14.1), в критической точке $(\partial p/\partial V)_T = 0$, следовательно,

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T \delta V^4 < 0.$$

Для выполнения этого неравенства при любом δV (как положительном, так и отрицательном) необходимо, чтобы коэффициент при δV^3 обратился в нуль $\left((\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0 \right)$, а коэффициент при δV^4 был отрицательным $\left((\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0 \right)$.

Таким образом, условия устойчивости критического состояния характеризуются соотношениями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T < 0.$$

1.15. Закон соответственных состояний

Интерполяционное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad \text{или} \quad p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.15.1)$$

где $v = V/N$ находится в качественном соответствии с описанными в п. 1.14 свойствами перехода между жидкостью и ее паром.

Изотермы $T = \text{const}$, определяемые уравнением (1.15.1), представлены на рис. 1.18. Изотермы, проходящие над критической точкой K ($T > T_{\text{кр}}$), являются монотонно убывающими функциями $p = p(V)$ или $p = p(v)$. Изотерма, проходящая через критическую точку ($T = T_{\text{кр}}$) имеет в ней перегиб, т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{\text{кр}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{\text{кр}}} = 0. \quad (1.15.2)$$

При температурах $T < T_{\text{кр}}$ изотерма имеет минимум и максимум, между которыми лежит участок BC с $(\partial p/\partial V)_T > 0$, который не соответствует каким бы то ни было реально существующим в природе физически однородным состояниям вещества.

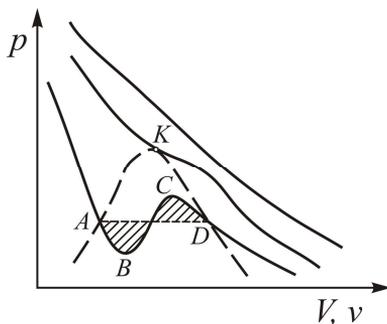


Рис. 1.18. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса [4]

Равновесному переходу жидкости в газ соответствует горизонтальный отрезок AD . Уровень, на котором должен быть проведен этот отрезок, определяется условием фазового равновесия $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$:

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_1^2 d\mu = 0, \quad (1.15.3)$$

где интеграл берется по пути перехода из состояния одной фазы в состояние другой фазы. Учитывая, что дифференциал химического потенциала имеет вид $d\mu = -sdT + vdp$, получаем вдоль изотермы $d\mu = vdp$. Тогда из (1.15.3) для изотерм Ван-дер-Ваальса находим

$$\int_1^2 d\mu = \int_1^2 vdp = \frac{1}{N} \int_1^2 Vdp = 0.$$

Условие $\int_1^2 Vdp = 0$ представляет собой правило Максвелла. Геометрически оно означает равенство площадей, заштрихованных на рис. 1.18 для одной из изотерм Ван-дер-Ваальса.

Критические температура $T_{кр}$, давление $p_{кр}$ и объем $V_{кр}$ могут быть выражены через параметры a , b , входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса. Для этого воспользуемся уравнениями (1.15.2), определяющими точку перегиба. Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{кр}} = 0 = -\frac{NkT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}, \rightarrow \frac{NkT}{(V - Nb)^2} = \frac{2N^2a}{V^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{кр}} = 0 = \frac{2NkT}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4}, \rightarrow \frac{2NkT}{(V - Nb)^3} = \frac{6N^2a}{V^4}.$$

Из этих двух соотношений имеем

$$V_{\text{кр}} = 3Nb, \quad T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{kb}, \quad (1.15.4)$$

и, подставляя их в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем $p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}$.

Примем в качестве единиц объема, давления и температуры критические значения величин ($V_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$) и введем приведенные объем, давление и температуру согласно определениям $V' = V / V_{\text{кр}}$, $p' = p / p_{\text{кр}}$, $T' = T / T_{\text{кр}}$.

Выраженное через эти величины уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2} \right) (3V' - 1) = 8T' \quad (1.15.5)$$

и называется приведенным уравнением состояния Ван-дер-Ваальса. В уравнение (1.15.5) входят только V' , p' , T' . Постоянные, характеризующие данное вещество, отсутствуют. Поэтому уравнение (1.15.5) одинаково для всех веществ, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, и выражает закон соответственных состояний: если две из приведенных переменных V' , p' , T' для разных веществ совпадают, то третья переменная также совпадает и состояния этих веществ будут соответственными.

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний и удовлетворяющие одному и тому же приведенному уравнению состояния, называются термодинамически подобными веществами. Термодинамическое подобие позволяет делать выводы о свойствах одного вещества, если известны свойства другого (принцип термодинамического подобия).

Приведенные уравнения состояния можно получить для всякого уравнения состояния, в котором содержится не более трех постоянных, зависящих от природы вещества. Следовательно, при определении критических параметров $V_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$ из уравнений $p = p(V, T)$, $(\partial p / \partial V)_{T_{\text{кр}}} = 0$, $(\partial^2 p / \partial V^2)_{T_{\text{кр}}} = 0$ получаем для них значения, выраженные через входящие в уравнение состояния постоянные. Если постоянных, зависящих от природы вещества, больше трех, то выразить их только через $V_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$, очевидно, нельзя.

1.16. Образование новой фазы

Рассматривая равновесие соприкасающихся фаз гетерогенной системы, следует отметить, что нами не учитывались особые свойства поверхности раздела и их влияние на равновесие. Как полагалось, аддитивные термодинамические потенциалы системы, состоящей из двух или нескольких фаз, равны

сумме термодинамических потенциалов отдельных фаз. Каждая из фаз принималась физически однородной вплоть до самой поверхности раздела, и поэтому аддитивные термодинамические потенциалы каждой фазы считались пропорциональными ее массе.

Однако в поверхностном слое фазы толщиной порядка радиуса молекулярного взаимодействия (10^{-9} м = 1 нм) молекулы взаимодействуют не только с молекулами своей фазы, но и с близлежащим слоем чужой фазы, в результате физические свойства слоя отличаются от свойств внутри (в объеме) фазы.

Поверхность тела Σ растет пропорционально квадрату линейных размеров этого тела ($\Sigma \sim R^2$), а объем V – пропорционально кубу этих размеров ($V \sim R^3$). Поэтому для больших тел ($\Sigma/V \sim 1/R$) поверхностными эффектами можно пренебречь по сравнению с объемными. Однако если вещество находится в мелкоиздробленном состоянии, то такая система обладает развитой поверхностью. Пренебрежение поверхностными эффектами может в этом случае привести к существенным погрешностям.

Поверхностное натяжение. Термодинамика поверхностных явлений была разработана Гиббсом. Он считал поверхностный слой новой «поверхностной фазой», которая отличается от объемных фаз чрезвычайно малой толщиной по сравнению с протяженностью в двух других измерениях, что позволяет поверхностный слой рассматривать как геометрическую разделяющую поверхность и применить к ней общие термодинамические уравнения. При таком подходе площадь поверхности Σ фазы является новым параметром, характеризующим наряду с объемом V состояние системы. Увеличение поверхности Σ системы при постоянных температуре ($T = \text{const}$) и объеме ($V = \text{const}$) сопровождается затратой работы, так как для образования новой поверхности некоторые частицы из объема должны перейти на поверхность, что связано с работой против сил молекулярного взаимодействия.

Обозначим через σ обобщенную силу, соответствующую параметру Σ . Тогда элементарная работа по увеличению поверхности на $d\Sigma > 0$ равна

$$\delta A_{\Sigma} = Y da = -\sigma d\Sigma. \quad (1.16.1)$$

Здесь стоит знак «минус», поскольку работа совершается над системой. В этом случае основное уравнение термодинамики, записанное с использованием энергии Гельмгольца $F = E - TS$, примет вид ($dF = -SdT - \sum_i Y_i da_i$)

$$dF = -SdT - pdV + \sigma d\Sigma. \quad (1.16.2)$$

Знак «плюс» означает, что при совершении работы системой ее поверхность уменьшается ($d\Sigma < 0$). Величина σ , характеризующая равновесие между двумя соприкасающимися фазами, называется поверхностным натяжением, или

коэффициентом поверхностного натяжения. Исходя из (1.16.1), ее можно трактовать как силу, приходящуюся на единицу длины поверхности Σ , а следуя (1.16.2), можно определить как работу, которую надо затратить, чтобы изотермически и равновесно увеличить поверхность Σ фазы на единицу при сохранении объема ($V = \text{const}$) или как изменение энергии Гельмгольца F_Σ на единицу увеличения поверхности $dF_\Sigma = \sigma d\Sigma$, т. е. $\sigma = (\partial F / \partial \Sigma)_{T, V} = \partial F_\Sigma / \partial \Sigma$, откуда $F_\Sigma = \sigma \Sigma$.

В силу аддитивности термодинамических потенциалов $E = E_1 + E_2 + E_\Sigma$, $F = F_1 + F_2 + F_\Sigma$, $S = S_1 + S_2 + S_\Sigma$ получаем $F_\Sigma = E_\Sigma - TS_\Sigma$, $dF_\Sigma = -S_\Sigma dT + \sigma d\Sigma$. Отсюда $S_\Sigma = -(\partial F_\Sigma / \partial T)_{V, \Sigma}$ и для поверхностной энергии E_Σ имеем

$$E_\Sigma = F_\Sigma - T \left(\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} \right)_{V, \Sigma} = \sigma \Sigma - T \Sigma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V, \Sigma} = \Sigma \left(\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V, \Sigma} \right).$$

Условия равновесия. Найдем условия равновесия в системе, состоящей из двух фаз, разделенных поверхностью раздела.

Рассмотрим закрытую (обменивается энергией, но не числом частиц) систему, находящуюся в термостате ($T = \text{const}$) под постоянным внешним давлением ($p_0 = \text{const}$). Пусть равновесная система представляет собой две соприкасающиеся фазы одного и того же чистого (однокомпонентного) вещества, например жидкости и ее пара (рис. 1.19). Общим условием равновесия фаз, имеющих поверхность раздела, является равенство их температур ($T_1 = T_2 = T_0$).

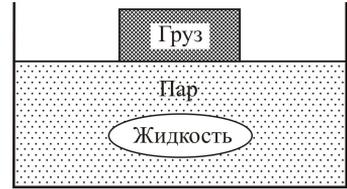


Рис. 1.19

Установим остальные условия равновесия. Запишем энергию Гельмгольца для системы, состоящей из капли жидкости, пара и поверхности раздела между ними, когда температуры в фазах постоянны,

$$F(T, V, \Sigma) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2) + F_\Sigma(T, V_2) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2) + \sigma \Sigma. \quad (1.16.3)$$

В этой системе V_1, N_1 – объем и число частиц пара; V_2, N_2 – объем и число частиц жидкости. Поскольку система находится в термостате под постоянным внешним давлением p_0 , причем $N_1 + N_2 = N = \text{const}$, $V_1 + V_2 = V$, общим условием устойчивого равновесия является минимум энергии Гиббса

$$\Phi = E - TS_0 + p_0 V = F + p_0 V = \min. \quad (1.16.4)$$

Подставим (1.16.3) в (1.16.4):

$$\Phi = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2) + \sigma\Sigma + p_0(V_1 + V_2) = N_1[f_1(T, v_1) + p_0v_1] + N_2[f_2(T, v_2) + p_0v_2] + \sigma\Sigma = \Phi_1 + \Phi_2 + \sigma\Sigma = (N - N_2)[f_1(T, v_1) + p_0v_1] + N_2[f_2(T, v_2) + p_0v_2] + \sigma\Sigma = \min.$$

Используем в качестве независимых переменных N_2, v_1, v_2 , тогда условие равновесия ($\Phi = \min$) принимает вид $\delta\Phi = 0$, т. е.

$$\delta\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\right)_{v_1, v_2} \delta N_2 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial v_1}\right)_{N_2, v_2} \delta v_1 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial v_2}\right)_{N_2, v_1} \delta v_2 = 0.$$

Отсюда вследствие независимости вариаций $\delta N_2, \delta v_1, \delta v_2$ получаем

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v_1}\right)_{N_2, v_2} = (N - N_2) \left[\left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1}\right)_T + p_0 \right] = 0, \quad (1.16.5)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial v_2}\right)_{N_2, v_1} = N_2 \left[\left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2}\right)_T + p_0 \right] + \sigma \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial v_2}\right)_{T, N_2} = 0, \quad (1.16.6)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\right)_{v_1, v_2} = -f_1 - p_0v_1 + f_2 + p_0v_2 + \sigma \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial N_2}\right)_{T, v_2} = 0. \quad (1.16.7)$$

Рассмотрим условие (1.16.5). Поскольку $N - N_2 \neq 0$ (система двухфазная), то $(\partial f_1 / \partial v_1)_T + p_0 = 0$. Так как $(\partial f_1 / \partial v_1)_T = (\partial F_1 / \partial V_1)_T = -p_1$ (см. (1.16.2)), то $p_1 = p_0$, т. е. внешнее давление p_0 уравнивается давлением пара p_1 нашей закрытой системы пар – жидкость.

Рассмотрим уравнение (1.16.6). Заметим, что условие равновесия $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \sigma\Sigma = \min$ имеет место, если каждое из независимых слагаемых минимально. Требованию $\sigma\Sigma = \min$ при заданном объеме можно удовлетворить, если $\Sigma = \min$. Из геометрии известно, что минимальную поверхность при заданном объеме имеет шар. Таким образом, под действием поверхностного натяжения капля жидкости принимает шарообразную форму. Пусть R – радиус капли жидкости, тогда $V_2 = N_2 v_2 = 4\pi R^3 / 3$, $\Sigma = 4\pi R^2$ и производная равна

$$\left(\frac{\partial\Sigma}{\partial v_2}\right)_{T, N_2} = N_2 \frac{d(4\pi R^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)} = N_2 \frac{2}{R}.$$

В случае произвольной поверхности капли справедливо равенство

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial V_2} = \frac{1}{N_2} \frac{\partial \Sigma}{\partial v_2} = \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''},$$

где R' , R'' – главные радиусы кривизны поверхности. Теперь в уравнении (1.16.6) вычислим производную $(\partial f_2 / \partial v_2)_T = (\partial F_2 / \partial V_2)_T = -p_2$.

Таким образом, из уравнения (1.16.6) следует, что при равновесии капля жидкости с ее паром должно выполняться условие $p_2 = p_1 + \sigma (\partial \Sigma / \partial v_2)_T$, которое в случае произвольной поверхности означает, что давление в капле p_2 и давление пара связаны условием

$$p_2 = p_1 + \sigma \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right) \quad (1.16.8)$$

или $p_2 = p_1 + 2\sigma / R$ – для сферических капель. Отсюда видно, что на поверхности раздела двух фаз (капля – пар) существует скачок давления $p_2 - p_1 = \sigma \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right)$ или $\frac{2\sigma}{R}$, который называется давлением Лапласа. В случае плоской поверхности ($R \rightarrow \infty$) раздела жидкости и пара давление Лапласа равно нулю и условие механического равновесия при этом совпадает с аналогичным условием без учета поверхностных явлений $p_1 = p_2 = p_\infty$.

Рассмотрим условие (1.16.7). Для простоты, но без потери общности проведем анализ для сферической капли:

$$\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial N_2} \right)_{T, v_2} = \frac{d\Sigma}{dR} \frac{dR}{dN_2} = \frac{d(4\pi R^2)}{dR} \frac{dR}{dN_2} = 4\pi \cdot 2R \frac{v_2}{4\pi R^2} = \frac{2v_2}{R},$$

так как $v_2 dN_2 = 4\pi R^2 dR$. Тогда (1.16.7) принимает вид

$$f_1 + p_0 v_1 = f_2 + v_2 \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R} \right).$$

Так как $p_1 = p_0$, то с учетом соотношения (1.16.8) находим $f_1 + p_1 v_1 = f_2 + p_2 v_2$. Из определения энергии Гиббса

$$\Phi_1 = N_1 (f_1 + p_1 v_1) = \mu_1 N_1, \quad \Phi_2 = N_2 (f_2 + p_2 v_2) = \mu_2 N_2$$

окончательно находим, что равновесие двух фаз одного и того же вещества с учетом поверхностных явлений возможно, если химические потенциалы равны ($\mu_1 = \mu_2$).

Критический радиус зародыша. В устойчивом равновесии всякая система в зависимости от внешних условий имеет минимум один из своих термодинамических потенциалов. При изменении внешних условий система переходит из одного устойчивого состояния в другое. Например, когда температура воды достигает $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, она закипает и частично переходит в пар. Однако известно также, что путем очистки жидкости можно добиться ее перегрева и фазовый переход не наступит при температуре, заметно превышающей температуру кипения при атмосферном давлении. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае других фазовых переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением теплоты. Например, в чистом паре затягивается конденсация (переохлажденный пар), в чистой жидкости или растворе затягивается переход в кристаллическое состояние (пересыщение).

Однородная система (фаза) в заданном объеме может существовать в некотором интервале температур, имея термодинамический потенциал, больший термодинамического потенциала неоднородной (двухфазной) системы из тех же частиц. Такое состояние фазы является метастабильным. С течением времени система перейдет в состояние с минимальным значением термодинамического потенциала, т. е. станет неоднородной (двухфазной). Этот переход совершается следующим образом. В однородной фазе образуются благодаря флуктуациям небольшие скопления другой фазы. Например, в паре образуются капельки жидкости. Если пар является устойчивой фазой, то капельки всегда неустойчивы и с течением времени исчезают. В случае, когда пар переохлажден, то при достаточно больших размерах появившиеся в нем капельки оказываются устойчивыми и с течением времени продолжают расти и становятся как бы центрами конденсации пара. Достаточно большие размеры капелек необходимы для того, чтобы скомпенсировать поверхностные явления.

Таким образом, существует определенный минимальный критический размер, которым должен обладать возникающий в метастабильной фазе зародыш новой фазы для того, чтобы стать центром образования новой фазы.

Вычислим критический радиус капли для начала конденсации пара. Предположим, что в результате произошедшей флуктуации в старой фазе при температуре T и давлении p образовался очаг новой фазы, например, в паре – капелька жидкости радиусом R . Энергия Гиббса пара до образования капли равна $\Phi_0 = N\mu_1(p, T)$, где $\mu_1(p, T)$ – химический потенциал, отнесенный к одной частице пара, N – число частиц пара.

После образования капельки энергия Гиббса системы с учетом поверхностной энергии Гельмгольца $F_{\Sigma} = \sigma\Sigma$ равна

$$\begin{aligned} \Phi &= F + pV = N_1 f_1(T, v_1) + N_2 f_2(T, v_2) + p(N_1 v_1 + N_2 v_2) + \sigma\Sigma = \\ &= N_1 [f_1(T, v_1) + p v_1] + N_2 [f_2(T, v_2) + p v_2] + \sigma\Sigma = N_1 \mu_1(p, T) + N_2 \mu'_2(p, T) + \sigma\Sigma. \end{aligned}$$

Здесь N_1 – число частиц пара, N_2 – число частиц в капле, $N = N_1 + N_2$, v_1 и v_2 – объемы, f_1 и f_2 – энергии Гельмгольца на одну частицу пара и капли, $\mu'_2(p, T)$ – химический потенциал в капле без учета поверхностных эффектов (для плоской поверхности), σ – поверхностное натяжение, Σ – площадь поверхности новой фазы (капли).

Изменение энергии Гиббса при образовании в старой фазе – паре новой фазы – жидкости равно

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = N_1\mu_1 + N_2\mu'_2 + \sigma\Sigma - (N_1 + N_2)\mu_1 = N_2(\mu'_2 - \mu_1) + \sigma\Sigma.$$

Величины N_2 и Σ вычисляются через радиус капли R : $\Sigma = 4\pi R^2$, $N_2 v_2 = \frac{4}{3}\pi R^3$.

Таким образом,

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi R^3}{3v_2}(\mu'_2 - \mu_1) + 4\pi R^2\sigma. \quad (1.16.9)$$

Из этой формулы видно, что $\Delta\Phi$ по-разному зависит от R в двух возможных случаях: 1) $\mu'_2 > \mu_1$, 2) $\mu'_2 < \mu_1$.

В первом случае оба слагаемых больше нуля, т. е. $\Delta\Phi > 0$. Это означает, что появление капельки жидкости в паре при всех ее размерах R ведет к росту $\Delta\Phi$, поэтому образование новой фазы всегда термодинамически невыгодно. Если в результате флуктуации и образуется капля в таком паре, то какие бы размеры она не имела, обязательно быстро исчезнет.

Во втором случае с увеличением размера возникшей флуктуации второй фазы $\Delta\Phi$ вначале, пока $R < R_{кр}$, растет, так что маленькие флуктуации новой фазы являются неустойчивыми (рис. 1.20). Эта неустойчивость объясняется тем, что при малых R второе слагаемое в (1.16.9) $\sim R^2$ растет с увеличением R быстрее, чем уменьшается первое $\sim R^3$. Однако при больших размерах второй фазы, когда $R > R_{кр}$, вторая фаза становится более устойчивой.

Размер зародыша найдем из условия максимума изменения энергии Гиббса $\Delta\Phi$, которое выражает условие неустойчивого равновесия:

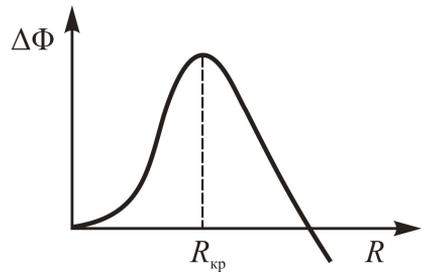


Рис. 1.20. Критический радиус зародыша

$$\left. \frac{\partial\Delta\Phi}{\partial R} \right|_{R=R_{кр}} = 0 = \frac{4\pi R_{кр}^2}{v_2}(\mu'_2 - \mu_1) + 8\pi\sigma R_{кр}$$

или

$$R_{\text{кр}} = \frac{2\sigma v_2}{\mu_1 - \mu'_2}.$$

Отсюда видно, что критический радиус зародыша пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения σ . При кипении жидкости этими зародышами являются пузырьки пара, при кристаллизации расплава – кристаллики.

Следует иметь в виду, что описанный механизм образования новой фазы может осуществляться лишь в достаточно чистом веществе. На практике центрами образования новой фазы обычно являются всякого рода загрязнения – пылинки, ионы, растворенный воздух и т. д.

1.17. Химическая термодинамика. Исходные понятия

Основу химической термодинамики составляют применения первого, второго и третьего начал термодинамики к процессам, в ходе которых идут химические реакции. Термохимическими процессами называют реакции, протекающие в смеси реагирующих веществ с выделением или поглощением определенного количества теплоты и совершением работы. Под термином «химическая реакция» в гомогенной системе понимают процессы реагирования между составляющими ее веществами, а также родственные им процессы диссоциации, ионизации, полимеризации и т. д., также связанные с изменением числа частиц в закрытой системе.

Химическая реакция представляется в элементарном виде следующим образом. Для корректности предположим, что в ходе реакции происходит соединение молекул А и В с образованием АВ. Молекула АВ, в свою очередь, распадается на отдельные молекулы А и В. Оба процесса соединения и распада происходят с некоторой скоростью, под которой понимают количество вещества, прореагировавшего в единице объема в единицу времени. Скорости прямого процесса $A + B \rightarrow AB$ и обратного процесса $AB \rightarrow A + B$ не равны друг другу. Поэтому химическая реакция идет преимущественно в одну сторону. Однако по прошествии некоторого времени, когда произойдет накопление реагентов, возникающих в ходе более быстрой реакции, и при уменьшении количества реагентов, исчезающих в ходе реакции, скорость быстрой реакции снизится, а медленной – увеличится. В результате в системе установится некоторое равновесное состояние. Число возникающих и распадающихся молекул АВ будет одинаковым. В этом случае говорят о равновесной реакции $A + B \leftrightarrow AB$.

Предметом термодинамики в применении к химическим реакциям является изучение лишь химического равновесия, но не самого хода реакции, приводящего к этому равновесию.

Правило Гесса. Запишем уравнение первого начала термодинамики для термохимических процессов

$$\delta Q = dE + pdV + \delta A_{\text{нм}}, \quad \delta A_{\text{нм}} = \sum_i Y_i da_i. \quad (1.17.1)$$

В термохимии δQ называется теплотой реакции, $pdV + \delta A_{\text{нм}}$ – работой реакции, которая состоит из механической и немеханической работ. Реакция называется экзотермической, если сопровождается выделением теплоты, и эндотермической, если идет с поглощением теплоты. Когда в (1.17.1) $\delta A_{\text{нм}} = 0$, т. е. внешние параметры $a_i = \text{const}$, то δQ называют тепловым эффектом реакции. Тепловой эффект реакции зависит от условий, в которых она происходит. Поэтому различают тепловые эффекты реакции, происходящей при постоянном объеме ($V = \text{const}$) или при постоянном давлении ($p = \text{const}$).

Первое начало термодинамики позволяет получить правило Гесса, открытое им в 1840 г. еще до установления первого начала: тепловой эффект химической реакции, протекающей при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$, не зависит от промежуточных стадий реакции, а определяется лишь начальным и конечным состояниями реагирующих веществ.

Это правило является следствием первого начала термодинамики. Действительно, из уравнения $\delta Q = dE + pdV$ при $V = \text{const}$ получаем

$$\delta Q_V = dE \quad \text{или} \quad Q_V = E_2 - E_1, \quad (1.17.2)$$

т. е. тепловой эффект реакции Q_V при изохорном процессе ($V = \text{const}$) не зависит от пути перехода из первого состояния во второе и определяется изменением внутренней энергии E системы.

Если реакция происходит при $p = \text{const}$, то

$$\delta Q = dE + pdV = d(E + pV) = dI \quad \text{или} \quad Q_p = I_2 - I_1, \quad (1.17.3)$$

т. е. тепловой эффект реакции Q_p при изобарном процессе ($p = \text{const}$) также не зависит от пути перехода из первого состояния во второе и определяется изменением энтальпии I системы.

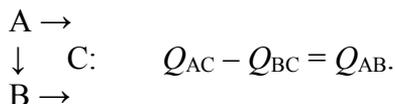
Из правила Гесса вытекает ряд следствий, которые имеют практическое значение:

1. Тепловой эффект разложения химического соединения в точности равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования. Действительно, при таком круговом процессе $Q_V = \Delta E = 0$, $Q_p = \Delta I = 0$.

2. Если химическая система может быть переведена из начального состояния А в состояние В различными путями через промежуточные состояния, то сумма тепловых эффектов по первому пути равна сумме тепловых эффектов по второму пути:



3. Если возможны две реакции, приводящие из различных начальных состояний А и В к одинаковому конечному состоянию С, то разность между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из начального состояния А в другое начальное состояние В:



Это следствие позволяет вычислять тепловые эффекты таких реакций, которые не происходят или когда они непосредственно не могут быть измерены. С помощью термохимических уравнений определяется тепловой эффект искомой реакции.

Термохимические уравнения представляют собой уравнения химической реакции, в которых вместо символов реагирующих веществ записывают внутренние энергии этих веществ (энтальпии) и тепловые эффекты реакций. Так как вещество в различных агрегатных состояниях, т. е. с различной внутренней энергией (энтальпией), изображается одним и тем же символом, принято обозначать внутреннюю энергию твердых веществ в квадратных скобках, жидкостей – в круглых скобках и газообразных веществ – в фигурных скобках. Так, символы $[H_2O]$, (H_2O) , $\{H_2O\}$ означают соответственно внутреннюю энергию (энтальпию) льда, воды и водяного пара.

Приведем пример решения термохимических уравнений для вычисления теплового эффекта реакций неполного сгорания твердого углерода $[C]$ и окиси углерода $\{CO\}$. Это количество теплоты не может быть непосредственно измерено, так как при окислении $[C]$ образуется смесь окислов $\{CO\}$ и $\{CO_2\}$. Известно, что при полном сгорании $[C]$ выделяется 394 кДж ($[C] + \{O_2\} = \{CO_2\} + 394 \text{ Дж}$), а при сгорании окиси углерода $\{CO\}$ выделяется 283 кДж ($\{CO\} + 1/2\{O_2\} = \{CO_2\} + 283 \text{ Дж}$). Вычитая из первого уравнения второе, получаем $[C] + 1/2\{O_2\} = \{CO\} + 111 \text{ Дж}$, т. е. при неполном сгорании $[C]$ выделяется 111 кДж на моль $\{CO\}$.

Уравнения Кирхгофа. Рассмотрим вопрос о зависимости тепловых эффектов реакции (1.17.2) $Q_V = E_2 - E_1$ и (1.17.3) $Q_p = I_2 - I_1$ от параметров, характеризующих систему. Известно, что внутренняя энергия E и энтальпия I зависят от температуры T системы. Найдем зависимость тепловых эффектов реакции Q_V и Q_p от температуры начала и температуры конца реакции. Для этого продифференцируем соотношения (1.17.2), (1.17.3) по температуре T :

$$\frac{\delta Q_V}{\delta T} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E_1}{\partial T} \right)_V, \quad \frac{\delta Q_p}{\delta T} = \left(\frac{\partial I_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial I_1}{\partial T} \right)_p. \quad (1.17.4)$$

По определению теплоемкости системы имеем

$$C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда из соотношений (1.17.4) получаем уравнения Кирхгофа

$$\frac{\delta Q_V}{\delta T} = C_{V_2} - C_{V_1}, \quad \frac{\delta Q_p}{\delta T} = C_{p_2} - C_{p_1}$$

для температурной зависимости теплового эффекта при изохорных ($V = \text{const}$) и изобарных ($p = \text{const}$) процессах. Индексы 1 и 2 означают соответствующие теплоемкости системы перед реакцией и после нее.

Химическое сродство. Под химическим сродством понимают способность веществ реагировать друг с другом. Оно устанавливает совокупность всех условий, обеспечивающих проведение данной реакции. Решение проблемы химического сродства состоит в нахождении количественной меры этого сродства. Начальное решение этой проблемы было предложено Томсеном и Бертло. Поскольку при химических реакциях во многих случаях выделяется теплота, то они сформулировали следующий принцип: чем больше выделяется теплоты при реакции некоторых веществ, тем больше сродство между ними.

Несмотря на кажущуюся правдоподобность, данной принцип, однако, не может быть принят как решение проблемы химического сродства. Необходимо отметить, что наряду с экзотермическими реакциями существуют и реакции эндотермические, при которых теплота не выделяется, а поглощается. По принципу Томсена и Бертло это соответствовало бы отрицательному химическому сродству, что бессмысленно.

Правильное толкование химического сродства было дано Вант-Гоффом. Он указал, что при установлении равновесия во всякой системе, находящейся в термостате ($T = \text{const}$), энергия Гельмгольца F системы, если $V = \text{const}$, или энергия Гиббса Φ , если внешнее давление $p = \text{const}$, убывают до достижения минимума. Следовательно, возможны лишь те реакции, которые приводят к убыванию энергии Гельмгольца F или энергии Гиббса Φ . Поэтому мерой химического сродства является убыль энергии Гельмгольца $F_1 - F_2 > 0$ при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ или убыль энергии Гиббса $\Phi_1 - \Phi_2 > 0$ при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$. Возникает вопрос, как экспериментально определить эти разности? Чтобы ответить на него, воспользуемся основными уравнениями термодинамики в применении к химическим процессам (1.17.1).

Изотермно-изохорный процесс. Энергия Гельмгольца F по определению равна $F = E - TS$, т. е. $dF = dE - TdS - SdT$. Подставляя ее в (1.17.1), находим $dF = -SdT - pdV - \delta A_{\text{нм}}$, $\delta A_{\text{нм}} = \sum_i Y_i da_i$.

При $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ получаем $\delta A_{\text{нм}} = -(dF)_{T,V}$. Отсюда видно, что убыль энергии Гельмгольца при равновесном изотермно-изохорном переходе системы из состояния 1 в состояние 2 определяется работой химических сил реакции $A_{\text{нм}} = -(F_2 - F_1) = F_1 - F_2$. Поскольку $S = -(\partial F / \partial T)_{V, a_i}$, $p = -(\partial F / \partial V)_{T, a_i}$, для энергии Гельмгольца $F = E - TS$ получаем уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, a_i} . \quad (1.17.5)$$

Воспользуемся этим уравнением, но представим его в другом виде, удобном для практического применения. Пусть система изотермно ($T = \text{const}$) переходит из состояния 1, характеризуемого параметрами T, V_1, a_i , в состояние 2 с параметрами T, V_1, a_i . Тогда

$$F_1 = E_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_{V, a_i} , \quad F_2 = E_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_{V, a_i} .$$

Отсюда

$$F_1 - F_2 = E_1 - E_2 + T \left(\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_{V, a_i} .$$

Учтем, что $F_1 - F_2 = A_{\text{нм}}$, в результате $A_{\text{нм}} = E_1 - E_2 + T \left(\frac{\partial A_{\text{нм}}}{\partial T} \right)_{V, a_i}$.

Неизвестную убыль внутренней энергии $E_1 - E_2$ можно определить из другого опыта, в котором система переходит из состояния с энергией E_1 в состояние с энергией E_2 без совершения работы $A_{\text{нм}} = 0$, т. е. при постоянных объеме ($V = \text{const}$) и других внешних параметрах ($a_i = \text{const}$). В этом случае изменение внутренней энергии равно тепловому эффекту реакции $E_2 - E_1 = Q_V$. Таким образом, уравнение для работы системы против химических сил реакции при изотермно-изохорном процессе принимает вид

$$A_{\text{нм}} = -Q_V + T \left(\frac{\partial A_{\text{нм}}}{\partial T} \right)_{V, a_i} . \quad (1.17.6)$$

Уравнение (1.17.6) является следствием (1.17.5) и поэтому называется уравнением Гиббса – Гельмгольца.

Изотермно-изобарный процесс. Аналогичное уравнение получается и для изотермно-изобарного процесса. Энергия Гиббса системы равна $\Phi = E - TS + pV = I - TS$. Отсюда из основного уравнения термодинамики (1.17.1) получаем $d\Phi = -SdT + Vdp - \delta A_{\text{нм}}, \delta A_{\text{нм}} = \sum_i Y_i da_i$.

При $T = \text{const}, p = \text{const}$ имеем $\delta A_{\text{нм}} = -(d\Phi)_{T,p}$. Отсюда для равновесного изотермно-изобарного перехода системы из состояния 1 в состояние 2 убыль энергии Гиббса определяется работой химических сил реакции $A_{\text{нм}} = -(\Phi_2 - \Phi_1) = \Phi_1 - \Phi_2$. Поскольку $S = -(\partial\Phi/\partial T)_{p,a_i}, V = -(\partial\Phi/\partial p)_{T,a_i}$, из $\Phi = I - TS$ для энергии Гиббса получаем уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$\Phi = I + T \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T} \right)_{p,a_i}. \quad (1.17.7)$$

Представим его в виде, удобном для практического применения. Пусть система изотермно переходит из состояния 1 с параметрами T, p_1, a_i в состояние 2 с параметрами T, p_2, a_i :

$$\Phi_1 = I_1 + T \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial T} \right)_{p,a_i}, \quad \Phi_2 = I_2 + T \left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial T} \right)_{p,a_i}.$$

Тогда убыль энергии Гиббса равна

$$\Phi_1 - \Phi_2 = I_1 - I_2 + T \left(\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T} \right)_{p,a_i}.$$

Поскольку $\Phi_1 - \Phi_2 = A_{\text{нм}}$, то $A_{\text{нм}} = I_1 - I_2 + T \left(\frac{\partial A_{\text{нм}}}{\partial T} \right)_{p,a_i}$.

Разность энтальпий $I_1 - I_2$ может быть определена из другого опыта, когда система изобарно ($p = \text{const}$) переходит из состояния с энтальпией I_1 в состояние с энтальпией I_2 без работы немеханических сил $A_{\text{нм}} = 0$, т. е. внешние параметры a_i постоянны. Разность энтальпий в этом случае равна тепловому эффекту реакции при изобарном процессе $I_1 - I_2 = Q_p$. Поэтому уравнение Гиббса – Гельмгольца (1.17.7) для определения работы системы против химических сил реакции при изотермно-изобарном процессе принимает вид

$$A_{\text{нм}} = -Q_p + T \left(\frac{\partial A_{\text{нм}}}{\partial T} \right)_{p,a_i}. \quad (1.17.8)$$

Уравнение (1.17.8) является следствием (1.17.7) и поэтому называется уравнением Гиббса – Гельмгольца.

Таким образом, можно утверждать, что решение проблемы химического сродства сводится к интегрированию уравнения Гиббса – Гельмгольца (1.17.8) или (1.17.6). В результате интегрирования (1.17.8) имеем

$$Q_p = -A_{\text{HM}} + T \left(\frac{\partial A_{\text{HM}}}{\partial T} \right)_{p, a_i} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_{\text{HM}}}{T} \right)_{p, a_i},$$

$$\frac{A_{\text{HM}}}{T} = \int \frac{Q_p}{T^2} dT + L(p, a_i) \quad \text{или} \quad A_{\text{HM}} = T \int \frac{Q_p}{T^2} dT + L(p, a_i)T, \quad (1.17.9)$$

где $L(p, a_i)$ – «термодинамически неопределенная постоянная», зависящая от давления p и внешних параметров a_i .

Если бы интегрировали уравнение (1.17.6), то получили

$$A_{\text{HM}} = T \int \frac{Q_V}{T^2} dT + L(V, a_i)T. \quad (1.17.10)$$

«Термодинамически неопределенную постоянную» $L(p, a_i)$ или $L(V, a_i)$ нельзя определить с помощью первого и второго начал термодинамики, чем и обусловлено ее название. Поэтому невозможно найти, согласно формулам (1.17.9) и (1.17.10), абсолютное значение химического сродства.

Преодоление возникшего затруднения стимулировало появление экспериментальных работ, в результате которых было установлено третье начало термодинамики.

1.18. Третье начало термодинамики

На основе экспериментальных данных, полученных Нернстом при исследовании свойств тел при весьма низких температурах, сформулировано третье начало термодинамики: *по мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ($T \rightarrow 0 \text{ К}$) принимает одну и ту же для всех систем постоянную величину, которую можно принять равной нулю.*

Общность этого утверждения, как и всякого физического закона, состоит в том, что, во-первых, относится к любой равновесной системе, и, во-вторых, что при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ не зависит от любого параметра системы. Эти два утверждения приводят к математической записи третьего начала термодинамики

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0, \quad (1.18.1)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0, \quad (1.18.2)$$

где x – любой термодинамический параметр (внешний a_i или сопряженная ему сила Y_i).

Поскольку предельное значение энтропии одно и то же для всех систем, оно не имеет смысла и поэтому полагается равным нулю. Постоянство энтропии при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ означает, согласно (1.18.1), что изотермный процесс при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ является одновременно и изэнтропным, а следовательно, и адиабатным.

Существует ряд веществ (некоторые сплавы, глицерин, CO, NO и др.), для которых при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ величина ΔS оказывается отличной от нуля. Как показал тщательный анализ, это кажущееся противоречие с третьим началом связано с «замораживанием» некоторых веществ в метастабильных или неравновесных состояниях, в которых при низкой температуре эти вещества могут находиться длительное время. Когда измерения были проведены при больших временах, то оказалось, что разность энтропии ΔS во всех случаях исчезает при $T \rightarrow 0 \text{ К}$.

В настоящее время справедливость третьего начала обоснована для всех термодинамически равновесных систем. Третье начало позволяет сделать заключение о поведении термодинамических величин при $T \rightarrow 0 \text{ К}$.

Недостижимость абсолютного нуля. Из третьего начала непосредственно следует недостижимость температуры 0 К. Действительно, пусть система ($TdS = dE + pdV$) охлаждается повторением следующих друг за другом процессов адиабатного расширения ($dS = 0, dV > 0$), при котором понижается температура, так как система производит работу за счет убыли внутренней энергии ($dE < 0$) и изотермного сжатия ($dV < 0, T = \text{const}$), при котором

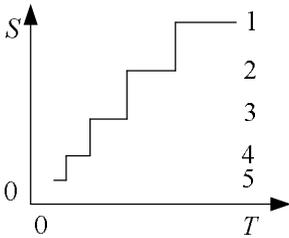


Рис. 1.21

уменьшается энтропия ($dS < 0$) (рис. 1.21). По третьему началу термодинамики при изотермных процессах, когда температура близка к 0 К, энтропия S перестает изменяться при сжатии ($dV < 0$). Поэтому состояние $S = 0$ за конечное число указанных циклов недостижимо, а следовательно, недостижим и 0 К, так как, согласно тому же началу, состояние с $T = 0 \text{ К}$ совпадает с состоянием $S = 0$. К температуре 0 К можно лишь асимптотически приближаться.

Поведение термодинамических коэффициентов при $T \rightarrow 0 \text{ К}$. Термический коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, термический коэффициент

давления $\gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, как и термодинамические величины $\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_Y$ и $\left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_a$, должны по третьему началу приближаться к нулю при $T \rightarrow 0$ К. Докажем это.

Вычтем из обеих частей основного уравнения термодинамики $dE = TdS - \sum_i Y_i da_i$ дифференциал $d(TS) = 0$. Тогда

$$d(E - TS) = dF = -SdT - \sum_i Y_i da_i. \quad (1.18.3)$$

Так как $dF(T, a_i)$ – полный дифференциал, т. е. $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial a_i} = \frac{\partial^2 F}{\partial a_i \partial T}$, то $(\partial S / \partial a_i)_T = (\partial Y_i / \partial T)_{a_i}$. Поскольку по третьему началу (1.18.2) при $T \rightarrow 0$ К энтропия перестает зависеть от параметров состояния, т. е. $\lim_{T \rightarrow 0\text{К}} \left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_T = 0$,

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{К}} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T} \right)_{a_i} = 0. \quad (1.18.4)$$

Если к обеим частям уравнения (1.18.3) прибавить дифференциал $d \sum_i Y_i da_i$, то получим

$$d \left(E - TS + \sum_i Y_i da_i \right) = d\Phi = -SdT + \sum_i a_i dY_i.$$

Так как $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial Y_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Y_i \partial T}$, то $-\left(\frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_T = \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{Y_i}$, и тогда, согласно третьему началу термодинамики (1.18.2),

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{К}} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{Y_i} = 0. \quad (1.18.5)$$

В частном случае при $a = V$ и $Y = p$ из формул (1.18.4) и (1.18.5) получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{К}} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0\text{К}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Следовательно, термические коэффициенты расширения α и давления γ обращаются в нуль при $T \rightarrow 0$ К.

Вычисление энтропии и поведение теплоемкостей при $T \rightarrow 0$ К.

Третье начало термодинамики чрезвычайно упростило вычисления всех термодинамических функций. До его установления для вычисления, например, энтропии необходимо было знать как калорическое $E = E(V, T)$, так и термическое $p = p(V, T)$ уравнения состояния. Действительно, из основного уравнения термодинамики $TdS = dE + pdV$ находим $dS = (dE + pdV)/T$, т. е.

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T}.$$

Согласно третьему началу термодинамики, энтропию можно находить, зная лишь зависимость теплоемкости от температуры и не располагая термическим уравнением состояния, которое для конденсированных тел неизвестно. Из выражений для теплоемкостей

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

интегрированием получаем

$$S(V, T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad S(p, T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.18.6)$$

Таким образом, задача вычисления энтропии сводится к определению лишь температурной зависимости теплоемкости. Этим объясняется факт, что «проблема теплоемкости», решением которой занимались Эйнштейн, Дебай, Борн, Крамер и др., заняла важное место в физике начала XX века.

По третьему началу термодинамики энтропия при $T = 0$ К, как и при любой другой температуре, конечна. Поэтому интегралы в формулах (1.18.6) должны быть сходящимися. Это выполняется, если подынтегральные функции C_V/T и C_p/T на нижнем пределе $T \rightarrow 0$ К возрастают медленнее, чем $1/T$, т. е. $C_V/T = C/T^\alpha$, где $C = \text{const}$, $\alpha < 1$. Следовательно, $C_V = CT^{1-\alpha} = T^n$ и тогда $C_V \rightarrow 0$, $C_p \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ К.

Вычисление химического сродства. Найдем «термодинамически неопределенную постоянную» в формуле для химического сродства $L(p, a_i)$

$$A_{\text{нм}} = T \int \frac{Q_V}{T^2} dT + L(V, a_i)T.$$

Воспользуемся третьим началом термодинамики $\lim_{T \rightarrow 0\text{К}} (S_2 - S_1) = 0$. Учтем, что $S = -(\partial \Phi / \partial T)_{p, a_i}$, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta S = - \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta \Phi)_{p, a_i} = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial A_{\text{HM}}}{\partial T} \right)_{p, a_i} = 0,$$

так как $\Delta \Phi = A_{\text{HM}}$.

Таким образом, получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial A_{\text{HM}}}{\partial T} \right)_{p, a_i} = 0. \quad (1.18.7)$$

Запишем уравнение Гиббса – Гельмгольца для определения работы против химических сил реакции при изотермно-изобарном процессе (формула (1.17.8))

$$A_{\text{HM}} = -Q_p + \left(\frac{\partial A_{\text{HM}}}{\partial T} \right)_{p, a_i}.$$

Отсюда при $T \rightarrow 0\text{K}$ с учетом (1.18.7) находим $A_{\text{HM}} = -Q_{p_0}$, где Q_{p_0} – тепловой эффект реакции при $T \rightarrow 0\text{K}$.

Для уравнения Кирхгофа

$$\frac{\delta Q_p}{\delta T} = C_{p_2} - C_{p_1},$$

поскольку по третьему началу термодинамики $C_p \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0\text{K}$, получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \frac{\delta Q_p}{\delta T} = 0. \quad (1.18.8)$$

Выражения (1.18.7) и (1.18.8) позволяют найти «термодинамически неопределенную постоянную» $L(p, a_i)$. Для этого разложим тепловой эффект реакции Q_p при низких температурах в степенной ряд $Q_p = Q_{p_0} + \alpha T + \beta T^2 + \chi T^3 + \dots$, а затем продифференцируем: $\partial Q_p / \partial T = \alpha + 2\beta T + 3\chi T^2 + \dots$. Используя предел (1.18.8), находим $\alpha = 0$. Следовательно, $Q_p = Q_{p_0} + \beta T^2 + \chi T^3 + \dots$. Подставив это выражение в формулу для A_{HM} , определяем

$$A_{\text{HM}} = -Q_{p_0} + \beta T^2 + \frac{1}{2} \chi T^3 + \dots + L(p, a_i) T.$$

Отсюда

$$\frac{\partial A_{\text{HM}}}{\partial T} = 2\beta T + \frac{3}{2} \chi T^2 + \dots + L(p, a_i).$$

Тогда, согласно формуле (1.18.7), получаем $L(p, a_i) = 0$.

Таким образом, окончательно имеем выражение для химического сродства

$$A_{\text{нм}} = T \int \frac{Q_p}{T^2} dT.$$

Для низких температур, когда справедливо разложение $Q_p = Q_{p_0} + \beta T^2 + \chi T^3 + \dots$, находим

$$A_{\text{нм}} = -Q_{p_0} + \beta T^2 + \frac{1}{2} \chi T^3 + \dots$$

1.19. Условие химического равновесия

Всякая химическая реакция протекает как в прямом, так и в обратном направлении. До наступления равновесия реакция в прямом направлении преобладает над реакцией в обратном направлении. При равновесии обе противоположные реакции идут с одинаковыми скоростями, так что масса веществ каждого сорта с течением времени не изменяется. Найдем условие химического равновесия.

Химическая реакция записывается в виде

$$\sum_k \nu_k A_k = 0, \quad (1.19.1)$$

где A_k – химические символы реагирующих веществ, ν_k – числа молекул этих веществ в реакции (стехиометрические коэффициенты). Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O} = 0$ символы A_k и ν_k имеют следующие значения: $A_1 = \text{H}_2$, $\nu_1 = 2$, $A_2 = \text{O}_2$, $\nu_2 = 1$, $A_3 = \text{H}_2\text{O}$, $\nu_3 = -2$.

Если система находится при постоянных температуре $T = \text{const}$ и давлении $p = \text{const}$, то при химическом равновесии энергия Гиббса Φ системы имеет минимум, определяемый условием $\delta\Phi(p, T, N_k) = 0$ или

$$\delta\Phi = -S\delta T + V\delta p + \sum_k \mu_k \delta N_k = 0,$$

где δN_k – возможные изменения чисел молекул реагирующих веществ в процессе реакции. При $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ получаем $\delta\Phi = \sum_k \mu_k \delta N_k = 0$. Замечая, что изменение числа частиц данного сорта можно представить в виде $\delta N_k = \nu_k \delta N$, где $N = \sum_k N_k$ – полное число частиц всех сортов, имеющих в

системе, получаем условие химического равновесия

$$\sum_k \nu_k \mu_k = 0. \quad (1.19.2)$$

Сравнивая формулы (1.19.1) и (1.19.2), отмечаем, что для получения условия химического равновесия необходимо в уравнении химической реакции заменить символы A_k соответствующими химическими потенциалами μ_k . Если в системе происходит несколько химических реакций, то равновесие определяется совокупностью уравнений (1.19.2). Из формулы (1.19.2) видим, что химические равновесия определяются равенством химических потенциалов μ_k , поэтому они и получили такое название.

1.20. Закон действующих масс

Для применения условия $\sum_k \nu_k \mu_k = 0$ к конкретным химическим равновесиям необходимо знать явный вид химических потенциалов μ_k . Последний известен главным образом для идеальных газов. В п. 1.8 для смеси веществ получили

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k} \right)_{p,T}, \quad \Phi = \sum_k N_k \mu_k.$$

Таким образом, задача сводится к вычислению энергии Гиббса системы

$$\Phi(p, T, N_k) = E - TS + pV.$$

Для ее решения воспользуемся тем, что в смеси идеальных газов каждый газ ведет себя независимо от других, имея парциальное давление p_k . Тогда

$$\mu_k = \frac{\Phi_k}{N_k}, \quad \Phi_k(T, p_k) = E_k - TS_k + p_k V.$$

Следовательно, для вычисления $\Phi(T, p)$ необходимо знать calorическое $E = E(T, p)$ и термическое $V = V(T, p)$ уравнения состояния, а также энтропию системы $S(T, p)$. Однако оказывается, что между термическим и calorическим уравнениями состояния существует связь.

Связь между термическим и calorическим уравнениями состояния. Запишем основное уравнение термодинамики

$$dS = \frac{1}{T}(dE + pdV) = \frac{1}{T}(dI - Vdp).$$

Рассмотрим $I = I(T, p)$, т. е. $dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T dp$. В результате

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] dp. \quad (1.20.1)$$

Левую часть (1.20.1) запишем в виде $S = S(T, p)$, т. е. $dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp$. Тогда находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right].$$

Учтем, что $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}$. Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] \right\}$$

или

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Отсюда получаем дифференциальное уравнение, связывающее термическое и калорическое уравнения состояния,

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V - \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T. \quad (1.20.2)$$

Применим уравнение (1.20.2) для определения химического потенциала μ идеального газа.

Химический потенциал идеального газа. Согласно уравнениям (1.20.1) и (1.20.2), изменение энтропии при равновесном переходе системы из состояния 1 в состояние 2 равно

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \right\} = \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT - \int_1^2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (1.20.3)$$

Как видно, для нахождения изменения энтропии $S_2 - S_1$ нужно знать только термическое уравнение состояния $V = V(T, p)$ и зависимость теплоемкости лишь от температуры $C_p = C_p(T)$. В случае идеального газа термическим уравнением состояния является уравнение Клапейрона – Менделеева $pV = n_\mu RT$,

которое для 1 моля имеет вид $pV = RT$. Из этого уравнения $(\partial V/\partial T)_p = R/p$. Подстановка его в (1.20.3), считая, что C_p не зависит от температуры, дает

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Поэтому для энтропии 1 моля идеального газа получим

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_0,$$

где $S_0 = S_1(T_1, p_1) - C_p \ln T_1 + R \ln p_1$. Отсюда следует, что S_0 не зависит от числа частиц N .

Так как калорическое уравнение состояния идеального газа имеет вид $E = C_1 T + E_0$, а молярные теплоемкости связаны соотношением Майера $C_p - C_V = R$, то для энергии Гиббса имеем

$$\begin{aligned} \Phi(T, p) &= E - TS + pV = C_V T + E_0 - T(C_p \ln T - R \ln p + S_0) + pV = \\ &= C_V T + E_0 + RT - TC_p \ln T + RT \ln p - S_0 T = C_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - S_0 T + E_0. \end{aligned}$$

Теперь нетрудно получить химический потенциал идеального газа:

$$\mu = \frac{\Phi}{N} = \frac{C_p}{N_A} T(1 - \ln T) + \frac{R}{N_A} T \ln p - T \frac{S_0}{N_A} + \frac{E_0}{N_A}.$$

Таким образом,

$$\mu = c_p T(1 - \ln T) + kT \ln p - s_0 T + e_0 = kT \ln p + \chi(T),$$

где $\chi(T) = c_p T(1 - \ln T) - s_0 T + e_0$, $c_p = C_p/N_A$ – удельная теплоемкость, N_A – число Авогадро, $k = R/N_A$ – постоянная Больцмана, $s_0 = S_0/N_A$ и $e_0 = E_0/N_A$ – постоянные.

В случае смеси идеальных газов для k -го компонента имеем $\mu_k = kT \ln p_k + \chi_k(T)$, где p_k – парциальное давление этого компонента.

По закону Дальтона общее давление смеси $p = \sum_k p_k$. Введем концентрацию k -го газа: $C_k = N_k / \sum_k N_k = N_k / N$.

Смесь идеальных газов ведет себя так, как если бы других газов не было, а каждый из газов имел бы объем, равный объему всей смеси, и, следовательно, давление, равное парциальному давлению данного газа в смеси. Парциальное давление газа p_k выражается через давление p всей смеси следующим образом: $p_k = p N_k / N = p C_k$. Таким образом, получаем

$$\mu_k = kT \ln C_k p + \chi_k(T).$$

В результате условие химического равновесия для реакции в газовой смеси принимает вид

$$\sum_k \nu_k \mu_k = \sum_k \nu_k [kT \ln C_k p + \chi_k(T)] = 0.$$

Отсюда

$$kT \sum_k \nu_k \ln C_k + kT \sum_k \nu_k \ln p + \sum_k \nu_k \chi_k(T) = 0,$$

или

$$\sum_k C_k^{\nu_k} = - \sum_k \nu_k \ln p - \frac{1}{kT} \sum_k \nu_k \chi_k(T).$$

Потенцируя, находим

$$\prod_k \ln C_k^{\nu_k} = p^{-\sum_k \nu_k} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_k \nu_k \chi_k(T) \right] \equiv K_C(T, p). \quad (1.20.4)$$

Считая ν_i положительным для веществ, вступающих в реакцию, и ν_j отрицательным для веществ, получающихся в результате реакции, перепишем (1.20.4) в виде

$$\prod_i C_i^{\nu_i} / \prod_j C_j^{\nu_j} = K_C(T, p). \quad (1.20.5)$$

Уравнения (1.20.4) или (1.20.5) представляют собой закон действующих масс: отношение произведения степени концентраций веществ, вступающих в реакцию, к произведению степеней концентраций веществ, появляющихся в результате реакции, с показателями, равными соответствующим стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при постоянных температуре и давлении. Величина

$$K_C(T, p) = p^{-\sum_k \nu_k} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_k \nu_k \chi_k(T) \right] \quad (1.20.6)$$

называется константой химического равновесия. Зависимость ее от давления полностью определяется множителем $p^{-\sum_k \nu_k}$. Нахождение же температурной зависимости требует дальнейших предположений о свойствах газов (например, зависимости свойств газа от температуры). Если в химической реакции сумма стехиометрических коэффициентов $\sum_k \nu_k$ равна нулю, то константа химического равновесия $K_C(T, p)$ совсем не зависит от давления.

Закон действующих масс можно выразить не только через концентрации C_k , но и через парциальные давления p_k . Тогда

$$\prod_i p_i^{v_i} / \prod_j p_j^{v_j} = K_p(T) \equiv \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_k v_k \chi_k(T) \right]. \quad (1.20.7)$$

В этом случае $K_p(T)$ определяется только температурой T . Из формулы (1.20.6) следует

$$K_c(T, p) = p^{-\sum_k v_k} K_p(T).$$

Выражения (1.20.5), (1.20.6) имеют явный физический смысл. Исходные молекулы могут вступать в реакцию, если они одновременно оказываются в весьма малом объеме, размер которого порядка диаметра молекулы. Поскольку газы являются идеальными и движение молекул происходит независимо друг от друга, вероятность того, что в данном объеме одновременно окажутся молекулы исходных веществ, пропорциональна концентрации этих молекул в газе C_k . Последние, в свою очередь, пропорциональны парциальным давлениям p_k . Таким образом, вероятность прямой реакции w_1 пропорциональна $C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_i^{v_i}$, т. е. $w_1 = a C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots C_i^{v_i}$. Те же рассуждения можно применить и к обратной реакции. Вероятность обратной реакции w_2 равна $w_2 = b (C'_1)^{v_1} (C'_2)^{v_2} \dots (C'_j)^{v_j}$. В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны между собой. Для этого должны быть равны вероятности прямого и обратного процессов. Приравнивая w_1 к w_2 и обозначая отношение коэффициентов пропорциональности a/b через K , приходим к формуле (1.20.5).

Закон действующих масс представляет собой основной закон химических равновесий.

Уравнения Вант-Гоффа. Найдем зависимость константы химического равновесия $K_c(T, p)$ от температуры T . Как известно, работа химических сил реакции при изобарно-изотермных ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) процессах равна убыли энергии Гиббса $A_{\text{HM}} = -(\Phi_2 - \Phi_1) = -(\Delta\Phi)_{p,T}$ и определяется уравнением Гиббса – Гельмгольца (1.17.8)

$$A_{\text{HM}} = -Q_p + T \left(\frac{\partial A_{\text{HM}}}{\partial T} \right)_{p, a_i},$$

где Q_p – тепловой эффект реакции. Дифференциал энергии Гиббса $\Phi = E - TS + pV$ имеет вид

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \delta A_{\text{HM}} + \sum_k \mu_k dN_k, \quad \delta A_{\text{HM}} = \sum_i Y_i da_i. \quad (1.20.8)$$

Рассмотрим для упрощения системы, подверженные действию только всестороннего давления p , т. е. $a_i = 0$. Определим работу, которая может быть получена за счет химической реакции. Из (1.20.8) при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, $a_i = \text{const}$ находим $(d\Phi)_{p,T} = \sum_k \mu_k dN_k$. Назовем «единичной» реакцию, определяемую одним набором молекул согласно уравнению реакции $\sum_k \nu_k A_k = 0$. Вычислим изменение энергии Гиббса смеси реагирующих веществ при протекании некоторого малого числа δn единичных реакций. Изменение числа молекул k -го вещества при δn единичных реакциях равно $\delta N_k = -\nu_k \delta n$. Следовательно, $(d\Phi)_{p,T} = -\delta n \sum_k \mu_k \nu_k$ и для работы за счет химической реакции получаем

$$A_{\text{нм}} = -(\delta\Phi)_{p,T} = \delta n \sum_k \mu_k \nu_k = \delta n \sum_k \nu_k [kT \ln C_k + kT \ln p + \chi_k(T)],$$

так как $\mu_k = kT \ln C_k p + \chi_k(T)$. Из формулы (1.20.6) для константы химического равновесия имеем

$$kT \ln K_C(T, p) = -kT \sum_k \nu_k \ln p - \sum_k \nu_k \chi_k(T).$$

Поэтому

$$A_{\text{нм}} = -(\delta\Phi)_{p,T} = \delta n k T \left[-\ln K_C(T, p) + \sum_k \nu_k \ln C_k \right]. \quad (1.20.9)$$

Определяя отсюда производную

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A_{\text{нм}}}{\partial T} \right)_p &= \delta n k \left[-\ln K_C(T, p) + \sum_k \nu_k \ln C_k \right] - \delta n k T \left[\frac{\partial \ln K_C(T, p)}{\partial T} \right]_p = \\ &= \frac{A_{\text{нм}}}{T} - \delta n k T \left[\frac{\partial \ln K_C(T, p)}{\partial T} \right]_p \end{aligned}$$

и подставляя ее в уравнение Гиббса – Гельмгольца (1.17.8), находим уравнение Вант-Гоффа

$$\delta n \left[\frac{\partial \ln K_C(T, p)}{\partial T} \right]_p = -\frac{Q_p}{kT^2}.$$

Заметим, что Q_p пропорциональна δn и не зависит от значений концентраций в данный момент. Поэтому формула применима и для любого немало-

го δn . Если $Q_p > 0$, т. е. реакция эндотермична, то $[\partial \ln K_c / \partial T]_p < 0$ – константа равновесия уменьшается с ростом температуры ($dT > 0$). Напротив, для экзотермической реакции ($Q_p < 0$) константа равновесия растет вместе с температурой. С другой стороны, рост константы равновесия означает сдвиг химического равновесия (1.20.5) в сторону образования исходных веществ (реакция идет «справа налево») так, чтобы увеличилось частное $\prod_i C_i^{v_i} / \prod_j C_j^{v_j}$.

Наоборот, уменьшение константы равновесия означает сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции. Другими словами, можно сформулировать следующее правило: нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, а охлаждение – в сторону экзотермического процесса.

Найдем зависимость константы равновесия от давления. Для этого выражение (1.20.9) продифференцируем по p при $T = \text{const}$, тогда

$$\left(\frac{\partial(\delta\Phi)}{\partial p} \right)_T = \delta n k T \left[\frac{\partial \ln K_c(T, p)}{\partial T} \right]_T.$$

Учитывая, что $(\partial\Phi/\partial p)_V = V$ (см. (1.20.8)), окончательно получаем уравнение Вант-Гоффа

$$\delta n \left[\frac{\partial \ln K_c(T, p)}{\partial p} \right]_T = \frac{\delta V}{kT},$$

где δV – изменение объема смеси реагирующих веществ в результате реакции.

Таким образом, аналогично зависимости константы равновесия от температуры установили, что при увеличении давления протекают реакции с уменьшением объема (сдвиг в соответствующую сторону положения равновесия), а снижение давления приводит к реакциям с увеличением объема.

1.21. Диссоциация. Термическая ионизация

Диссоциация. При высоких температурах в результате столкновения молекул имеет место диссоциация химических соединений. Диссоциацией называется распад химических соединений на более простые вещества, которыми в частном случае могут быть химические элементы.

Одновременно с диссоциацией происходит обратный процесс ассоциации атомов и молекул, в ходе которого образуется исходное химическое соединение. При равновесии оба эти процесса идут с одинаковой скоростью, т. е. сколько молекул диссоциирует, столько же и ассоциирует. Явление дис-

социации можно рассматривать как частный случай химической реакции, а равновесие при диссоциации – как частный случай химического равновесия.

Количественно диссоциация характеризуется величиной $\alpha = n/N$, называемой степенью диссоциации. Здесь N – исходное число молекул, n – число продиссоциировавших молекул, $N - n = N - \alpha N$ – число недиссоциированных молекул. Вычислим степень диссоциации α . Для этого воспользуемся законом действующих масс

$$\prod_i C_i^{v_i} / \prod_j C_j^{v_j} = K_c(T, p) = p^{-\sum_k v_k} K_p(T).$$

Степень диссоциации зависит от типа реакции диссоциации. Рассмотрим некоторые типы диссоциации.

Диссоциация типа $X_2 \leftrightarrow X + X$ или $Y \leftrightarrow X + X$, например $N_2 \leftrightarrow 2N$, $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$. Для стехиометрических коэффициентов данной реакции получаем $\sum_k v_k = 1 - 2 = -1$. Пусть N – исходное число молекул в газе, αN – число диссоциированных молекул, $N - \alpha N$ – число недиссоциированных молекул, $2\alpha N$ – число продуктов данного типа диссоциации. Тогда общее число молекул в смеси $N - \alpha N + 2\alpha N = N + \alpha N$. Концентрация недиссоциированных молекул

$C = \frac{N - \alpha N}{N + \alpha N} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$, концентрация продуктов диссоциации

$C_1 = \frac{2\alpha N}{N + \alpha N} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$. По закону действующих масс при равновесии

$$\frac{C}{C_1^2} = \frac{(1 - \alpha)(1 + \alpha)}{(1 + \alpha)4\alpha^2} = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^2} = K_c(T, p) = pK_p(T).$$

При известном значении постоянной равновесия $K_p(T)$ для заданных T и p можно рассчитать конечную степень диссоциации $1 - \alpha^2 = 4\alpha^2 p K_p(T)$. Отсюда

$$\alpha = [1 + 4pK_p(T)]^{-1/2}.$$

Видим, что увеличение давления p при фиксированной температуре ($T = \text{const}$) приводит к уменьшению степени диссоциации α .

Диссоциация типа $2XY_2 \leftrightarrow 2XY + Y_2$ или $2X_2Y \leftrightarrow 2X_2 + Y_2$, например $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$, $2H_2O \leftrightarrow 2HO + O_2$, $2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2$.

Если проделать выкладки, аналогичные приведенным выше, то получим

$$(1 - \alpha)^2(1 + \alpha) \frac{1}{\alpha^3 p} = K_p(T).$$

В качестве примера на рис. 1.22 приведен график зависимости степени диссоциации водяного пара от температуры T и давления p . Видно, что диссоциация водяного пара становится значительной при очень высокой температуре. Так, при давлении 1 бар и $T = 2500$ К $\alpha = 4\%$, а при $T = 3000$ К $\alpha = 15\%$.

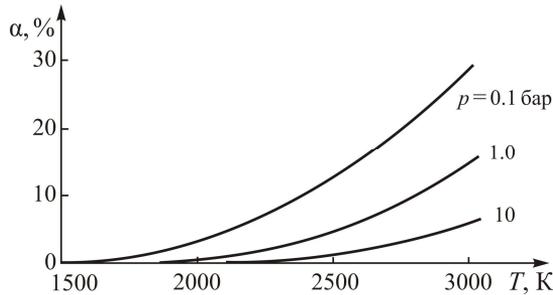


Рис. 1.22. Степень диссоциации водяного пара [3]

Термическая ионизация. При достаточно высоких температурах, когда химическое соединение уже полностью диссоциировано, столкновения атомов приводят к их ионизации: часть атомов распадается на положительный ион и электрон. Данное явление называется тепловой ионизацией. Рассмотрим тепловую ионизацию одноатомного газа. Этот случай представляет наибольший интерес, так как к моменту наступления тепловой ионизации химические соединения обычно уже полностью диссоциированы. Одновременно с термической ионизацией происходит обратный процесс рекомбинации, в ходе которого ион и электрон соединяются в нейтральный атом. При наступлении равновесия оба эти процесса идут с одинаковой скоростью. Термическую ионизацию можно рассматривать как частный случай химической реакции типа $XU \leftrightarrow X + U$.

Для однократной ионизации она имеет вид



где A – нейтральный атом, A^+ – положительный ион, e^- – электрон. Процесс отрыва второго электрона начинается при температурах, соответствующих окончанию однократной ионизации, т. е. когда ионизированы все атомы. Эта температура высока, например для аргона Ar однократная ионизация заканчивается при $T \sim 20\,000$ К.

Термическая ионизация характеризуется степенью ионизации $\alpha = n/N$ – отношением числа ионизированных атомов n к исходному числу атомов N . Найдем ее. При невысоких давлениях p ионизированный газ, который еще не представляет плазму, можно рассматривать как идеальный. Тогда к ионизационному равновесию применим закон действующих масс. Пусть αN – число ионизированных атомов, которые, согласно реакции ионизации (1.21.1),

распадаются на αN_+ ионов и αN_- электронов, $N - \alpha N$ – число нейтральных атомов. Общее число частиц в ионизированном газе

$$N - \alpha N + \alpha N_+ + \alpha N_- = N + \alpha N .$$

Тогда концентрации нейтральных атомов, ионов и электронов соответственно равны

$$C = \frac{N - \alpha N}{N + \alpha N} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad C_+ = \frac{\alpha N_+}{N + \alpha N} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad C_- = \frac{\alpha N_-}{N + \alpha N} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} .$$

Согласно реакции (1.21.1), для стехиометрических коэффициентов ν_k получаем

$$\sum_k \nu_k = 1 - 1 - 1 = -1 . \quad (1.21.2)$$

В результате из закона действующих масс находим

$$\frac{C}{C_+ C_-} = \frac{(1 - \alpha)(1 + \alpha)(1 + \alpha)}{(1 + \alpha)\alpha\alpha} = pK_p(T)$$

или $\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = pK_p(T)$, откуда

$$\alpha = \left[1 + pK_p(T) \right]^{-1/2} . \quad (1.21.3)$$

Рассмотрим постоянную равновесия $K_p(T)$. Воспользуемся формулой (1.20.7):

$$K_p(T) = \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_k \nu_k \chi_k(T) \right],$$

где $\chi(T) = c_p T(1 - \ln T) - Ts_0 + e_0$. Учитывая соотношение (1.21.2), получаем

$$\begin{aligned} \sum_k \nu_k \chi_k(T) &= \chi(T) - \chi^+(T) - \chi^-(T) = c_p T(1 - \ln T) - Ts_0 + e_0 - c_p^+ T(1 - \ln T) + \\ &+ Ts_0^+ - e_0^+ - c_p^- T(1 - \ln T) + Ts_0^- - e_0^- . \end{aligned}$$

В этой формуле $s_0 = s_0^+$, $c_p = c_p^+$, поскольку различием в массе атома и иона можно пренебречь. В случае одноатомных газов полагают $e_0 = 0$, т. е. энергию отсчитывают от нормального квантового уровня атома. Тогда энергия ионизированного атома

$$e_0^+ = I = eU ,$$

где U – ионизационный потенциал атома, e – заряд электрона. У электронно-го газа $e_0^- = 0$, так как электрон не имеет структуры и обладает только энергией поступательного движения, которая не квантуется и отсчитывается от нуля. Электронный газ можно рассматривать как одноатомный, тогда его теплоемкость $c_p^- = 5k/2$. В итоге

$$\begin{aligned} \sum_k v_k \chi_k(T) &= -I - \frac{5}{2}kT(1 - \ln T) + Ts_0^- = -I - \left(\frac{5}{2}k - s_0^-\right)T - kT \ln T^{-5/2} \equiv \\ &\equiv -I - kT \ln \frac{b}{(kT)^{5/2}}. \end{aligned}$$

Здесь $b = \frac{5k}{2} - s_0^-$ связан с энтропийной постоянной s_0^- и равен $b = \frac{1}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right)^{3/2}$

(m – масса электрона, h – постоянная Планка).

Таким образом, постоянная равновесия

$$K_p(T) \equiv \exp \left[\frac{I}{kT} + \ln \frac{b}{(kT)^{5/2}} \right] = \frac{b}{(kT)^{5/2}} \exp \left(\frac{I}{kT} \right).$$

Из уравнения (1.21.3) получаем формулу

$$\alpha = \left[1 + \frac{bp}{(kT)^{5/2}} \exp \left(\frac{I}{kT} \right) \right]^{-1/2}.$$

Это выражение для степени ионизации α в зависимости от давления p и температуры T было получено индийским физиком М. Н. Саха и называется формулой Саха. Из нее видно, что α быстро растет с температурой T . Так как высокие температуры трудноизмеримы, то знание степени ионизации может быть использовано для их определения. В формуле Саха множитель при экспоненте очень мал. Поэтому при температурах, когда $kT \sim I$, т. е. $\exp(I/kT) \sim 1$ и $\alpha \approx 1$, газ оказывается практически полностью ионизированным.

Известным приложением формулы Саха является применение ее к разъяснению весьма странной, на первый взгляд, особенности спектра солнечной атмосферы (хромосферы). Исследования спектров, исходящих из различных слоев хромосферы, показали, что в более глубоких слоях хромосферы, где температура выше, степень ионизации паров кальция Са ниже, чем в более холодных внешних слоях, а энергия I составляет 6 эВ. Степень ионизации α при 6000 К и давлении $p = 1$ атм составляет 8%, тогда как при той же температуре и давлении 10^{-2} атм она достигает 65%. Объяснение заключается в том, что благодаря влиянию предэкспоненциального множителя $bp/(kT)^{5/2}$,

содержащего давление p , увеличение степени ионизации α с уменьшением давления идет быстрее, чем ее уменьшение с понижением температуры T при переходе от более глубоких к верхним слоям хромосферы.

1.22. Техническая термодинамика

Техническая термодинамика изучает весьма широкий круг взаимных превращений тепловой, химической, электрической, магнитной и других видов энергии с точки зрения применения этих превращений в различных тепловых двигателях и теплоэнергетических установках.

Рассмотрим вопросы технической термодинамики с точки зрения иллюстрации основных положений физической термодинамики и химической термодинамики.

Термодинамика плазмы. В современном мире основную часть электроэнергии (80%) вырабатывают паротурбинные электростанции и около 20% – гидроэлектростанции. В турбинах внутренняя энергия топлива сначала преобразуется в механическую энергию вращения, а потом в генераторах в электрическую. Такое двухступенчатое преобразование теплоты в электроэнергию, связанное с использованием быстро движущихся частей, не позволяет увеличить температуру пара выше 600–650 °С. КПД паротурбинных электростанций не превосходит 40%, поэтому уже давно ведутся работы по прямому (безмашинному) преобразованию внутренней энергии в электроэнергию, в частности получил развитие магнитогидродинамический метод (МГД-метод) преобразования энергии. Идея этого метода основана на том, что при пересечении проводником линий индукции в нем возникает ЭДС. В МГД-генераторе таким проводником является электропроводящий газ (плазма).

Высокоионизированный газ, большинство частиц которого электрически заряжено противоположными зарядами так, что полный заряд равен нулю, называется плазмой. Плазма во многих отношениях резко отличается от обычного газа и обладает рядом специфических свойств, вследствие чего ее называют четвертым состоянием вещества.

Эти особенности плазмы определяются в основном дальнедействующим характером электрических сил взаимодействия составляющих ее частиц. Действительно, в то время как в обычном газе потенциал U_m межмолекулярных сил быстро падает с расстоянием r (в случае ван-дер-ваальсовых сил притяжения $U_m \sim 1/r^6$) и движущиеся частицы заметно взаимодействуют только во время ударов, потенциал U_e взаимодействия между частицами плазмы изменяется по закону Кулона обратно пропорционально первой степени расстояния $U_e \sim 1/r$, что приводит к взаимодействию частиц и на больших расстояниях. Таким образом, каждая частица взаимодействует с целым комплексом соседних частиц и, следовательно, плазма представляет собой не

газ, а своеобразную систему, стянутую дальними силами. Благодаря дальнему действию кулоновских сил и большой подвижности легких электронов в плазме огромную роль играют коллективные процессы, т. е. колебания и волны различных типов.

Рассмотрим термодинамически равновесную плазму, состоящую из двух сортов противоположно заряженных частиц (e и $-e$). Как видно из формулы Саха

$$\alpha = \left[1 + \frac{pb}{(kT)^{5/2}} \exp\left(\frac{I}{kT}\right) \right]^{-1/2},$$

для того чтобы достичь высокой степени ионизации α , необходимо прежде всего понизить давление p , т. е. сделать плазму разреженной. Разреженность плазмы определяется условием: средняя энергия кулоновского взаимодействия двух частиц e^2 / \bar{r} , где \bar{r} – среднее расстояние между частицами, мала по сравнению с энергией kT теплового движения частиц:

$$\frac{e^2}{\bar{r}} \ll kT.$$

С другой стороны, для получения полностью ионизированной ($\alpha \approx 1$) плазмы необходимо нагреть газ до такой температуры T , чтобы энергия теплового движения атома была равна или больше энергии его ионизации, т. е. $kT \geq I$ – условие полной ионизации (это следствие того, как уже указывалось, что коэффициент при экспоненте весьма мал).

Чтобы определить термодинамические свойства плазмы, найдем в качестве термодинамического потенциала энергию Гельмгольца F . Внутренняя энергия плазмы E складывается из кинетической энергии хаотического движения ее частиц $E_{\text{ид}}$, т. е. внутренней энергии идеального газа, и средней энергии их электростатического взаимодействия E_e :

$$E = E_{\text{ид}} + E_e.$$

Значение $E_{\text{ид}}$ нам известно: $E_{\text{ид}} = C_V + E_0$. Вычислим E_e для случая разреженной плазмы, состоящей из двух сортов противоположно заряженных частиц e и $-e$ с числом частиц N каждого сорта. Из электростатики известно, что энергия

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} e_i U_i,$$

где U_i – потенциал поля, создаваемого в месте нахождения i -го заряда всеми остальными зарядами. Тогда для плазмы из двух сортов противоположно заряженных частиц имеем

$$E_e = \frac{1}{2} NeU^+ - \frac{1}{2} NeU^- = \frac{1}{2} Ne(U^+ - U^-),$$

где U^+ (или U^-) – потенциал поля, создаваемого всеми зарядами, кроме данного положительного (или отрицательного) заряда в месте нахождения этого заряда.

Найдем U^+ и U^- . В непосредственной близости от данного заряда e преобладают, очевидно, заряды противоположного знака. Если на некотором расстоянии r от этого заряда концентрация положительных зарядов равна n^+ , а отрицательных n^- , то плотность заряда в этом месте будет

$$\rho(r) = e(n^+ - n^-).$$

Потенциал поля, создаваемого всеми зарядами (в том числе и зарядом e), определяется уравнением Пуассона

$$\nabla^2 U(r) = -4\pi\rho(r).$$

Заряженные частицы находятся в создаваемом ими поле, называемом самосогласованным. Концентрация частиц n^+ и n^- в данном месте определяется формулой Больцмана

$$n^+(r) = n_0 \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right), \quad n^-(r) = n_0 \exp\frac{eU}{kT}.$$

Здесь T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, $n_0 = N/V$ – средняя концентрация частиц одного знака, V – объем разреженной плазмы.

Таким образом, для плотности заряда ρ находим

$$\rho(r) = en_0 \left[\exp\left(-\frac{eU}{kT}\right) - \exp\frac{eU}{kT} \right].$$

Тогда уравнение Пуассона

$$\nabla^2 U(r) = 4\pi en_0 \left[\exp\frac{eU}{kT} - \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right) \right].$$

Поскольку для разреженной плазмы средняя электрическая энергия заряда eU мала по сравнению с энергией его теплового движения $3kT/2$, то экспоненты можно разложить в ряд, т. е.

$$\nabla^2 U = 4\pi en_0 \left[1 + \frac{eU}{kT} - 1 + \frac{eU}{kT} \right] = \frac{8\pi e^2 n_0}{kT} U.$$

Обозначим $\chi^2 = \frac{8\pi e^2 n_0}{kT}$, тогда

$$\nabla^2 U = \chi^2 U .$$

Ввиду сферической симметрии поля уравнение Пуассона примет вид

$$\frac{d^2}{dr^2}(Ur) = \chi^2 rU .$$

Решением этого дифференциального уравнения будет

$$rU = C_1 \exp(-\chi r) + C_2 \exp(\chi r) .$$

Отсюда

$$U(r) = \frac{C_1}{r} \exp(-\chi r) + \frac{C_2}{r} \exp(\chi r) .$$

Постоянная $C_2 = 0$, так как в противном случае получили бы бесконечно большой потенциал вдали ($r \rightarrow \infty$) от данного заряда, что не имеет смысла. Таким образом,

$$U(r) = \frac{C_1}{r} \exp(-\chi r) .$$

Найдем постоянную C_1 . Потенциал поля, создаваемого всеми зарядами, кроме данного заряда e в точке на расстоянии r от него, очевидно, равен

$$U(r) = \frac{C_1}{r} \exp(-\chi r) - \frac{e}{r} .$$

В месте нахождения самого заряда ($r = 0$), если он положителен, разлагая экспоненту в ряд, получим

$$U^+ = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} (C_1 \exp(-\chi r) - e) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \left(C_1 - C_1 \chi r + \frac{C_1}{2} \chi^2 r^2 - \dots - e \right) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{C_1 - e}{r} - C_1 \chi .$$

Чтобы эта величина была конечной, необходимо положить $C_1 = e$, тогда

$$U^+ = -e\chi .$$

Аналогично для U^- находим

$$U^- = -e\chi .$$

Для потенциалов $U(r)$ и $U_1(r)$ имеем

$$U(r) = \frac{e}{r} \exp(-\chi r), \quad U_1(r) = \frac{e}{r} (\exp(-\chi r) - 1).$$

Заметим, что потенциал $U(r)$ создается зарядом e и всеми другими зарядами. Из полученной формулы для $U(r)$ видно, что потенциал поля около данного заряда e в плазме убывает по экспоненте. Этим плазма принципиально отличается от диэлектрически однородной среды, в которой поле от внешнего заряда на любом расстоянии от него уменьшается в ϵ раз по сравнению с полем в вакууме.

Как следует из формулы для $U(r)$, можно ввести величину

$$d = \frac{1}{\chi} = \left(\frac{kTV}{8\pi e^2 N} \right)^{1/2},$$

характеризующую быстроту уменьшения потенциала поля в плазме с увеличением расстояния от заряда e^2 (или глубину проникновения внешнего электрического поля в плазму). Эта величина называется *дебаевским радиусом*. Более быстрое, чем кулоновское, спадание потенциала поля заряда в плазме происходит из-за наличия вокруг этого заряда облака частиц противоположного знака, что приводит к ослаблению, т. е. экранированию поля данного заряда.

Таким образом, энергия электростатического взаимодействия

$$E_e = \frac{1}{2} Ne(U^+ - U^-) = -Ne^2 \chi = \frac{e^2}{d} N = -Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2}.$$

Отрицательная величина E_e обусловлена преобладанием сил притяжения в плазме, поскольку каждый заряд окружен облаком зарядов противоположного знака. Следовательно, внутренняя энергия плазмы

$$E = E_{\text{ид}} - Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2} = C_V T + E_0 - Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2}.$$

В то время как внутренняя энергия идеального газа $E_{\text{ид}}$ не зависит от объема, энергия E_e обратно пропорциональна \sqrt{V} и при весьма сильном разрежении плазмы ($V \rightarrow \infty$) $E_e \rightarrow 0$ вследствие стремления к нулю силы взаимодействия между частицами.

Выражение для E , однако, не является термодинамическим потенциалом, так как $E = E(T, V)$. При независимых переменных T, V термодинамиче-

ским потенциалом является энергия Гельмгольца $F(T, V)$. Чтобы ее найти, воспользуемся уравнением Гиббса – Гельмгольца, связывающим энергию Гельмгольца F и внутреннюю энергию E :

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V.$$

Отсюда

$$F = -T \int \frac{E}{e} dT = -T \int \frac{E_{\text{ид}} + E_e}{e} dT = F_{\text{ид}} + F_e$$

или

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2}{3} Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2}.$$

Здесь $F_{\text{ид}}$ – энергия Гельмгольца идеального газа. Зная термодинамический потенциал, находим:

термическое уравнение состояния плазмы

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V} - \frac{1}{3} Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2}, \quad (1.22.1)$$

энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = (C_V)_{\text{ид}} \ln T + R \ln V - \frac{1}{3} Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2},$$

теплоемкость

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = (C_V)_{\text{ид}} + \frac{1}{2} Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV} \right)^{1/2}. \quad (1.22.2)$$

Давление и энтропия плазмы меньше, чем давление и энтропия идеального газа, что объясняется преобладанием в ней сил притяжения. Теплоемкость плазмы больше теплоемкости идеального газа, что физически также ясно: при повышении температуры плазмы приходится затрачивать энергию не только на увеличение кинетической энергии хаотического движения ее частиц, но и на увеличение средней потенциальной энергии взаимодействия между частицами вследствие изменения около каждой частицы облака противоположно заряженных частиц.

Отметим теперь то специфическое свойство плазмы, которое резко отличает ее от обычного реального газа: созданное в некоторый момент изме-

нение плотности электронов в плазме не релаксирует, как плотность в обычном газе, а колеблется с определенной частотой, зависящей только от концентрации электронов n . Эти колебания вызываются тем, что изменение плотности электронов в каком-либо месте плазмы связано с появлением там объемного заряда, поле которого, действуя на движение смещенных электронов, приводит к появлению восстанавливающей силы, пропорциональной их смещению. Под действием этой силы электроны вибрируют с определенной частотой. Найдем ее, выделив условно в плазме с концентрацией электронов n прямоугольный параллелепипед длиной dx и сечением Σ , объем параллелепипеда $dV = \Sigma dx$ (рис. 1.23).

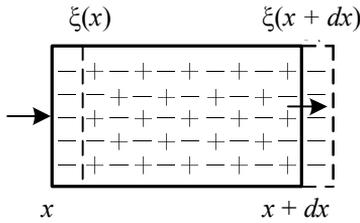


Рис. 1.23

Вследствие большой массы ионов их скорость движения много меньше, чем скорость электронов, поэтому ионы можно рассматривать как неподвижные. Пусть в некоторый момент времени электроны выделенного объема претерпевают по отношению к ионам смещение $\xi(x)$. Тогда возникающий в этом параллелепипеде объемный заряд равен

$$dq = en\Sigma\xi(x) - en\Sigma\xi(x + dx) = en\Sigma \frac{d\xi}{dx} dx = en \frac{d\xi}{dx} dV .$$

Следовательно, плотность заряда

$$\rho = \frac{dq}{dV} = -en \frac{d\xi}{dx} .$$

Уравнение движения электрона

$$m \frac{d^2\xi}{dt^2} = eE .$$

Здесь m – масса электрона, E – напряженность поля, которую найдем из уравнения $\text{div}\vec{E} = 4\pi\rho$.

Поскольку рассматривается одномерный случай,

$$\frac{dE}{dx} = -4\pi en \frac{d\xi}{dx} ,$$

отсюда $E = -4\pi en\xi$ и уравнение движения электрона примет вид

$$m \frac{d^2\xi}{dt^2} = -4\pi ne^2\xi \quad \text{или} \quad \frac{d^2\xi}{dt^2} - \frac{4\pi ne^2}{m}\xi = 0 .$$

Решением этого уравнения является функция $\xi(t) = A\cos\omega_0 t + B\sin\omega_0 t$, где $\omega_0 = (4\pi n e^2/m)^{1/2}$, т. е. в плазме возникают колебания с циклической частотой ω_0 . При концентрации плазмы $n = 10^{16}$ электронов собственная частота колебаний плазмы $\omega_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, что соответствует дециметровым волнам. Формулу для ω_0 в 1928 г. получили Ленгмюр и Тонкс, поэтому ω_0 называется *ленгмюровской частотой плазмы*.

В заключение рассмотрим вопрос о термодинамической устойчивости плазмы. Из формул (1.22.1) и (1.22.2) находим следующие условия устойчивости разреженной плазмы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} + \frac{1}{2} Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV^5}\right)^{1/2} < 0,$$

$$\frac{T}{C_V} = \frac{T}{(C_V)_{\text{ид}} + \frac{1}{2} Ne^2 \left(\frac{8\pi e^2 N}{kTV^3}\right)^{1/2}} > 0.$$

Из этих выражений для коэффициентов устойчивости видно, что при одинаковых условиях плазма менее устойчива, чем идеальный газ:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > -\frac{RT}{V^2} \equiv \left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right)_{\text{ид}}, \quad \frac{T}{C_V} < \frac{T}{(C_V)_{\text{ид}}}.$$

Термодинамика магнетиков. В связи с развитием магнетогидродинамических генераторов (МГД-генераторов), получением сверхнизких температур при адиабатном размагничивании парамагнитных солей (железоаммониевых квасцов) и применением других технических устройств, связанных с переменным магнитным полем, вопросы термодинамического анализа процессов в магнитном поле являются весьма актуальными. Остановимся на основных закономерностях таких процессов.

Рассмотрим рабочее тело как магнетик, взаимодействующий с внешним магнитным полем. Следует учитывать появление добавочной напряженности \vec{H}' магнитного поля, вызванной его намагничиванием. При этом суммарную намагниченность системы называют индукцией магнитного поля:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{H}'),$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума.

Величина \vec{H}' однозначно связана с намагниченностью \vec{j} зависимостью

$$\vec{H}' = \vec{j} = \chi \vec{H}.$$

Здесь χ – магнитная восприимчивость.

В результате получаем

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu \vec{H}.$$

Здесь $\mu = 1 + \chi$ – магнитная проницаемость среды, связанная этим соотношением с магнитной восприимчивостью. Величина χ (магнитная восприимчивость) может быть как положительной, так и отрицательной.

Будем рассматривать только изотропные магнетики, т. е. векторы \vec{j} и \vec{H} лежат на одной прямой. Тогда можно заключить:

1) если $\chi > 0$, то направление вектора намагниченности \vec{j} совпадает с направлением магнитного поля \vec{H} и $\vec{B} = \mu_0 (H + \chi H) > H$;

2) при $\chi < 0$ направления векторов \vec{j} и \vec{H} противоположны и $\vec{B} = \mu_0 (H + \chi H) < H$.

В зависимости от знака χ все магнетики делятся на диамагнетики ($\chi < 0$) и парамагнетики ($\chi > 0$).

Продукты сгорания топлив и инертные газы являются диамагнетиками и характеризуются тем, что χ не определяется величиной напряженности H магнитного поля и температуры газа T , т. е. для них

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial \chi}{\partial H} \right)_T = 0.$$

Для большинства парамагнетиков магнитная восприимчивость сильно изменяется с температурой, а у некоторых из них (ферромагнетиков) зависит от напряженности H внешнего магнитного поля. Для парамагнетиков магнитная восприимчивость, согласно закону Кюри, обратно пропорциональна температуре $\chi = A/T$, где $A > 0$ – постоянная Кюри.

При увеличении намагниченности тела от J до $J + dJ$ элементарная работа, совершаемая магнитным полем напряженностью \vec{H} , равна

$$\delta A_{H\mu} = -H dJ.$$

Здесь dJ определяют как проекцию приращения вектора \vec{J} на направление поля \vec{H} . Знак «минус» показывает, что при увеличении намагниченности работа производится над телом. Поэтому основное уравнение термодинамики для магнетика в магнитном поле будет иметь вид

$$TdS = dE + pdV + \delta A_{H,u} = dE + pdV - HdJ$$

или для энтальпии

$$TdS = dI^* - Vdp + JdH,$$

где I^* – энтальпия системы, находящейся в магнитном поле,

$$I^* = E + pV - HJ = I - HJ.$$

Охлаждение тела может быть получено не только при адиабатном расширении, но и при другой адиабатной работе системы. Так, по предложению Дебая (1926 г.) в одном из основных методов получения сверхнизких температур ($T < 1$ К) используется адиабатное размагничивание группы парамагнитных солей (железоаммониевых квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

Явление изменения температуры при адиабатном размагничивании называется магнитокалорическим эффектом. Дадим теорию этого явления для парамагнетика, подчиняющегося закону Кюри

$$J = \chi H = \frac{AH}{T}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{H,p} = -\frac{A}{T^2}H.$$

По определению $(\partial S/\partial T)_{H,p} = C_{H,p}$ – теплоемкость при постоянной напряженности магнитного поля и постоянном давлении. Тогда, разделив первую производную на вторую, находим

$$\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_{H,p} = -\frac{AH}{C_{H,p}T} = H\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,pV}.$$

Воспользуемся уравнением Максвелла, приравняв смешанные производные (п. 1.7), для системы в магнитном поле:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_{H,p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p}.$$

В результате находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = \frac{AH}{C_{H,p}T} > 0.$$

Отсюда видно, что при адиабатном размагничивании парамагнетика ($dH < 0$) температура понижается ($dT < 0$). Теплоемкость $C_{H,p}$ при низких температурах (вблизи абсолютного нуля), согласно закону Дебая,

$$C_{H,p} = bT^3,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} \sim \frac{1}{T^4}.$$

Следовательно, при низких температурах изменение температуры может быть велико: обратно пропорционально четвертой степени температуры. Однако в соответствии с третьим началом термодинамики при температурах, близких к абсолютному нулю, магнитная восприимчивость χ перестает зависеть от температуры и магнитокалорический эффект исчезает. В настоящее время получена предельно низкая температура для этого метода – 0,001 К. Вообще, чем более низкие температуры хотят получить, тем более слабые взаимодействия используют в рабочем веществе.

Эффект Джоуля – Томсона. Важной практической задачей является сжижение газов. Для ее решения необходимо уменьшить скорость движения молекул газа и сблизить их. Последнее достигается сжатием газа с помощью компрессоров, а для понижения температуры газ заставляют совершать работу при адиабатном расширении. Процесс расширения может происходить как необратимо, так и обратимо. Изменение температуры при необратимом адиабатном расширении происходит, как мы увидим, из-за отклонения реальных газов от идеальности и носит название эффекта Джоуля – Томсона (см. задачу 1.9).

Рассмотрим теорию этого эффекта. В адиабатно изолированном цилиндре газ (рис. 1.24) пропускается через пористую перегородку. Обозначим давление и объем газа до перегородки через p_1, V_1 , а после перегородки как p_2, V_2 . Благодаря трению в перегородке давление p_2 за перегородкой будет меньше давления p_1 перед перегородкой. Эффект падения давления газа в процессе протекания через перегородку в канале называется дросселированием.

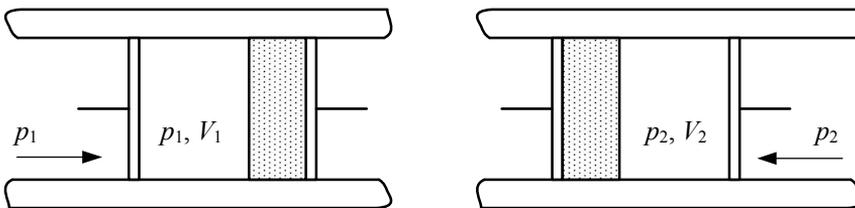


Рис. 1.24. К эффекту Джоуля – Томсона

При расширении газа ($V_2 > V_1$) с перепадом давления $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$ происходит изменение температуры. Это явление при небольшом перепаде давления ($\Delta p/p_1 \ll 1$) называется дифференциальным эффектом Джоуля – Томсона, а при большом перепаде давления – интегральным эффектом.

Вычислим величину дифференциального эффекта, определяемого коэффициентом Джоуля – Томсона: $v = \Delta T/\Delta p$. Поскольку процесс адиабатный, учитывая, что справа от перегородки газ совершает работу, а слева от нее работа производится над газом, то по первому началу термодинамики имеем

$$Q = E_2 - E_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 = 0.$$

Отсюда

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

или для энтальпии $I_1 = I_2$.

Таким образом, процесс Джоуля – Томсона является изоэнтальпийным: $\Delta I = I_1 - I_2$. Это дает возможность найти коэффициент Джоуля – Томсона $v = \Delta T/\Delta p$.

Действительно, поскольку $\Delta I = 0$, а Δp и ΔT малы при дифференциальном эффекте Джоуля – Томсона, с точностью до квадратичных членов имеем

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T \Delta p = 0,$$

откуда

$$v = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_I = - \frac{(\partial I / \partial p)_T}{(\partial I / \partial T)_p}.$$

Приступая к вычислению производных, сделаем одно существенное замечание. Дифференциальные уравнения термодинамики, в частности основное уравнение термодинамики, применимы только для обратимых процессов. Чтобы иметь возможность использовать эти уравнения для расчета изменения состояния газа в необратимом процессе адиабатного дросселирования от состояния 1 до состояния 2, необходимо предварительно подобрать схему обратимого процесса, переводящего рассматриваемый газ из того же исходного состояния 1 (перед дросселем), в то же конечное состояние 2 (за дросселем). Изменение энтропии или другого термодинамического потенциала будет подсчитано для данного обратимого процесса. Однако поскольку энтропия (или другой термодинамический потенциал) является функцией состояния, то разность энтропий (или других потенциалов) газа в состояниях 1 и 2 будет той же самой и для процесса дросселирования.

Таким условным обратимым процессом может служить обратимый процесс расширения газа с подводом (или отводом) тепла, в течение которого энтальпия газа остается постоянной ($\Delta I = 0$).

Итак, для энтальпии имеем $dI = TdS + Vdp$. При $I = \text{const}$ находим $(\partial S/\partial p)_I = -V/T$. Так как $V > 0$, $T > 0$, то $(\partial S/\partial p)_I < 0$. При дросселировании $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$, поэтому из $(\partial S/\partial p)_I < 0$ получаем $dS > 0$, т. е. процесс дросселирования является действительно необратимым.

Из выражения дифференциала для энтальпии dI получаем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + V, \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p.$$

Эти соотношения необходимы, чтобы вычислить ν . Для определения $(\partial S/\partial p)_T$ воспользуемся уравнением Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

В итоге для коэффициента Джоуля – Томсона ν получаем

$$\nu = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_I = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}. \quad (1.22.3)$$

Входящую сюда производную $(\partial V/\partial T)_p$ можно найти из термического уравнения состояния.

Рассмотрим случай идеального газа $V = RT/p$. Тогда $(\partial V/\partial T)_p = R/p$ и из формулы (1.22.3) получаем $\nu = 0$ ($\Delta T = 0$). Этот результат выражает известный закон Джоуля: энергия идеального газа, находящегося при постоянной температуре, не зависит от занимаемого им объема (газ расширяется).

Теперь проанализируем случай реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса

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

Дифференцируем это уравнение по T при постоянном p , тогда

$$-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}.$$

Проанализируем полученную формулу. Перепишем ее в виде

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V-b}{1 - \frac{2a}{RTV}\left(1 - 2\frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2}\right)}.$$

Будем считать газ не очень плотным, тогда можно отбросить величины второго порядка относительно a и b :

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V-b}{1 - \frac{2a}{RTV}}.$$

Разложим знаменатель в ряд, так как $2a/(RTV)$ мало. Опять отбросим величины второго порядка относительно a и b :

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx V + \frac{2a}{RT} - b.$$

Подставим это выражение в формулу (1.22.3) для коэффициента Джоуля – Томсона, тогда

$$v = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_I = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}.$$

Из выражения для v видно:

1. Изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при необратимом адиабатном расширении обусловлено его отклонением от идеального газа ($a \neq 0$, $b \neq 0$).

2. Величина коэффициента Джоуля – Томсона для не очень плотного газа зависит от соотношения величин a и b , которые оказывают противоположное влияние на знак эффекта.

3. Если силы взаимодействия между молекулами велики, так что преобладает поправка на давление, и $b \rightarrow 0$ можно положить равным нулю, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = \frac{2a}{RTC_p} > 0,$$

т. е. газ будет охлаждаться ($\Delta T < 0$, так как $\Delta p < 0$).

4. Если силы взаимодействия между молекулами малы ($a \rightarrow 0$) и преобладает поправка на объем, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I = -\frac{b}{C_p},$$

т. е. газ нагревается ($\Delta T > 0$, так как $\Delta p < 0$).

В случае 3), когда $b \rightarrow 0$, расширяющийся газ за весь процесс перехода из области перед дросселем в область после дросселя совершает работу $p_2V_2 - p_1V_1 > 0$ за счет убыли его внутренней энергии и газ охлаждается; в случае 4), когда $a \rightarrow 0$, полная работа над газом $p_1V_1 - p_2V_2 > 0$ идет на увеличение его внутренней энергии и газ нагревается.

5. При некоторой температуре реального газа коэффициент $\nu = 0$ и газ ведет себя в процессе Джоуля – Томсона как идеальный. Как видно из уравнения (1.24.1), это будет выполняться в общем случае при условии

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0, \quad (1.22.4)$$

а в случае не очень плотного газа Ван-дер-Ваальса, когда $\frac{2a}{RT} - b = 0$, т. е. при

температуре $T_i = \frac{2a}{Rb}$, которая называется температурой инверсии. При этой

температуре коэффициент Джоуля – Томсона меняет знак. Если температура ниже температуры инверсии ($T < T_i$), то эффект положителен ($\nu > 0$ и газ охлаждается). Если температура выше температуры инверсии ($T > T_i$), то эффект отрицателен ($\nu < 0$ и газ нагревается). Отметим, что температура инверсии всех газов лежит значительно выше критической $T_{кр} = 8a/(27Rb)$, т. е. $T_i = 27T_{кр}/4$. Определяемое уравнением (1.22.4) геометрическое место точек инверсии для данного вещества называется инверсионной кривой.

У водорода и инертных газов силы сцепления между частицами малы, поэтому при обычных температурах эти газы нагреваются. Температура инверсии водорода -57°C . Самая низкая температура инверсии гелия $-249,4^\circ\text{C}$ (при атмосферном давлении). Для того чтобы гелий охладить и превратить в жидкость по методу Джоуля – Томсона, необходимо предварительно довести его температуру до величины, меньшей $-249,4^\circ\text{C}$, что достигается с помощью кипящего водорода.

При больших перепадах давления интегральный эффект Джоуля – Томсона определяется формулой

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_I dp,$$

где конечное давление p_2 в технике обычно близко к атмосферному.

Точная теория в предположении малости поправок a/V^2 , b приводит к выводу о существовании при заданном давлении двух точек инверсии – верхней и нижней, которые для большинства газов находятся в области жидкого состояния.

Охлаждение газа при обратимом адиабатном расширении. Рассмотрим теперь охлаждение газа при обратимом адиабатном расширении с отдачей внешней работы. Устройство в холодильных машинах, где производится эта работа, называется детандером. Его главная часть (поршень) приводится в движение охлаждаемым газом.

Запишем основное уравнение термодинамики, так как процесс обратим, в виде

$$TdS = dE + pdV = dI - Vdp.$$

Пусть $I = I(T, p)$. Тогда

$$TdS = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] dp.$$

Поскольку процесс обратимый адиабатный, $\delta Q = TdS = 0$. В результате находим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - V \right] dp = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{V - (\partial I / \partial p)_T}{(\partial I / \partial T)_p}.$$

Учтем, что $(\partial I / \partial T)_p \equiv C_p$ и $(\partial I / \partial p)_T = T(\partial S / \partial p)_T + V = V - T(\partial V / \partial T)_p$, так как по уравнению Максвелла $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$.

Тогда окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T(\partial V / \partial T)_p}{C_p}.$$

Поскольку всегда $C_p > 0$ (термодинамическое неравенство или условие устойчивости), а для любого газа выполняется $(\partial V / \partial T)_p > 0$, то при адиабат-

ном обратимом расширении $(\partial T/\partial p)_S > 0$, т. е. газ всегда охлаждается ($dT < 0$, так как $dp < 0$), независимо от вида его уравнения состояния. В этом состоит принципиальное преимущество использования обратимого адиабатного расширения газов по сравнению с процессом Джоуля – Томсона (см. задачу 1.7).

Термодинамика процесса смешения. Парадокс Гиббса. Смесь, состоящая из нескольких газообразных или жидких веществ, в реальных условиях получается их смешением одним из трех способов:

- а) в заданном объеме;
- б) в потоке;
- в) наполнением объема, содержащего один газ, потоком другого газа.

Проанализируем только смешение в заданном объеме. Остальные способы смешения исследуются аналогично.

Процесс смешения существенно необратим, поэтому энтропия системы будет расти. Вычислим изменение энтропии. Для этого необходимо подобрать схему обратимого процесса, переводящего смешение газов из того же исходного состояния I, в то же конечное состояние II, что и в необратимом процессе. Если схема подобрана, то можно применить основное уравнение термодинамики $TdS = dE + pdV$. Изменение энтропии при равновесном переходе системы из состояния I в состояние II равно

$$S_{II} - S_I = \int_I^{II} \frac{1}{T} (dE + pdV) = \int_I^{II} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \int_I^{II} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Воспользуемся дифференциальным уравнением, связывающим термическое и калорическое уравнения состояния:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + p,$$

и учтем, что $C_V = (\partial E/\partial T)_V$. Тогда

$$S_{II} - S_I = \int_I^{II} \frac{C_V}{T} dT + \int_I^{II} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Так как для 1 моля идеального газа $pV = RT$ и отсюда $(\partial p/\partial T)_V = R/V$, то для газа, у которого $C_V = \text{const}$, находим

$$S_{II} - S_I = C_V \ln \frac{T_{II}}{T_I} + R \ln \frac{V_{II}}{V_I} = C_V \ln \frac{T_{II}}{T_I} + R \ln \frac{v_{II}}{v_I},$$

где $V_I/N_A = v_I$, $V_{II}/N_A = v_{II}$ – объемы на одну частицу в начальном и конечном состояниях газа соответственно. Поэтому для энтропии 1 моля газа получим

$$s = C_V \ln T + R \ln v + S_0.$$

Здесь $S_0 = S_1(T_1, V_1) - C_V \ln T_1 + R \ln v_1$.

Энтропия n_μ молей идеального газа ($n_\mu = N/N_A$, N_A – число Авогадро), занимающего при температуре T объем V , равна

$$S = n_\mu \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{N} + S_0 \right), \quad (1.22.5)$$

где S_0 , согласно уравнению, не зависит от числа частиц N . Выражение (1.22.5) определяет зависимость энтропии S от N , T , V .

Если имеется смесь различных идеальных газов, то можно воспользоваться *теоремой Гиббса*: энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объем, что и вся смесь.

Докажем эту теорему. Подберем схему обратимого процесса смешения. Обратимое смешение идеальных газов можно получить применяя полупроницаемые мембраны. При этом возможны двоякого рода устройства. В одних смешивающиеся газы имеют одинаковую температуру, но объемы меньше, чем объем смеси. Поэтому представляется возможность обратимо расширяться до объема смеси и совершать работу. В других устройствах газы не имеют такой возможности и смешение (разделение) осуществляется без совершения работы. Схема установки, соответствующей первому случаю, изображена на рис. 1.25. Газ 1 отделяется от газа 2 в цилиндре посредством двух избирательно-проницаемых мембран (поршней). Мембрана (поршень) А свободно

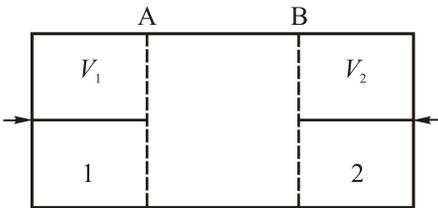


Рис. 1.25 [1]

проницаема для газа 1, но непроницаема для газа 2 и мембрана (поршень) В проницаема для газа 2, но непроницаема для газа 1. Мембрана А будет перемещаться под давлением газа 2, а мембрана В – под давлением газа 1. Если эти давления уравновешены внешними давлениями на мембраны и весь аппарат помещен в термостат с температурой T , то смешение

может быть проведено изотермически и обратимо. Действительно, путем давления на мембраны смесь газов может быть обратимо разделена на составные части.

Работа, совершаемая при расширении, т. е. смешении газов, очевидно, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_1+V_2} p_1 dV + \int_{V_2}^{V_1+V_2} p_2 dV = n_{1\mu} RT \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + n_{2\mu} RT \ln \frac{V_1+V_2}{V_2},$$

где $n_{1\mu}$ и $n_{2\mu}$ – число молей газов 1 и 2.

Отметим, что мембраны А и В в начале процесса смешения находились рядом. При $n_{1\mu} = n_{2\mu} = 1$ и $V_1 = V_2$ работа $A = 2RT \ln 2$. Из основного равенства термодинамики $TdS = dE + pdV$. Так как при $T = \text{const}$ $dE = 0$ по закону Джоуля для идеального газа, то $dS = pdV/T = \delta A/T$ или

$$S_{II} - S_I = \frac{\delta A}{T} = n_{1\mu} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_{2\mu} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (1.22.5)$$

(индекс I означает исходное состояние, т. е. перед смешением газов, индекс II – после смешения).

В установке, соответствующей второму случаю, т. е. смешению без совершения работы (рис. 1.26), смесь двух газов занимает объем V , создаваемый двумя входящими один в другой цилиндрами с полупроницаемыми мембранами. Вся система помещена в термостат, т. е. температура смешения постоянна. Левая стенка мембраны А правого сосуда проницаема только для газа 1, правая стенка мембраны В левого сосуда проницаема только для газа 2. Когда сосуды сдвинуты, в них находится смесь обоих газов. При раздвижении сосудов, т. е. разделении газов, в

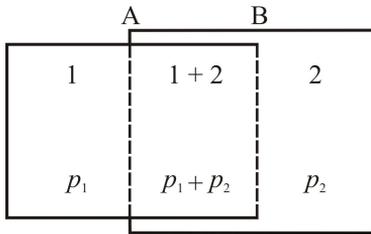


Рис. 1.26 [1]

части 1 давление p_1 , в части (1 + 2) давление $p_1 + p_2$ (закон Дальтона), в части 2 давление p_2 . На левую и правую стенки левого сосуда дей-

ствует давление p_1 . Следовательно, на весь левый сосуд действует сила, равная нулю. Поэтому работа при перемещении сосуда равна нулю ($\delta A = 0$).

Поскольку внутренняя энергия E идеального газа при постоянной температуре $T = \text{const}$ не зависит от занимаемого им объема (закон Джоуля), т. е. $dE = 0$, то по первому началу термодинамики $\delta Q = dE + \delta A$ и количество теплоты, получаемое от термостата, равно нулю ($\delta Q = 0$).

Смешение газов одинаковой температуры, проведенное подобным образом, будет обратимым ($\delta Q = TdS$, т. е. $S = \text{const}$), при этом объем смеси и объем каждого компонента смеси до смешения и после смешения должен быть один и тот же. Этот результат о возможности смешения идеальных газов, взятых при одинаковой температуре, обратимым путем без сообщения теплоты и совершения работы и, значит, без изменения энтропии приводит к тому, что если каждый газ до смешения занимал объем V и обладал энтропией соответственно S_1 и S_2 , то после такого обратимого смешения энтропия смеси, занимающей объем V , будет $S = S_1 + S_2$ в силу аддитивности энтропии. Таким образом, энтропия разделяемой на первоначальные части смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности имеет температуру и объем смеси. Это и есть теорема Гиббса.

Пользуясь теоремой Гиббса, вычислим увеличение энтропии при смешении двух различных газов, разделенных вначале перегородкой, занимающих объемы V_1 и V_2 и имеющих одинаковую температуру T .

Энтропия газов до смешения

$$S_I = n_{1\mu} \left(C_{V_1} \ln T + R \ln \frac{V_1}{N_1} + S_{01} \right) + n_{2\mu} \left(C_{V_2} \ln T + R \ln \frac{V_2}{N_2} + S_{02} \right).$$

Энтропия газов после смешения, когда они занимают весь объем $V_1 + V_2$,

$$S_{II} = n_{1\mu} \left(C_{V_1} \ln T + R \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + S_{01} \right) + n_{2\mu} \left(C_{V_2} \ln T + R \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2} + S_{02} \right).$$

Изменение энтропии после смешения

$$\Delta S = S_{II} - S_I = n_{1\mu} R \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1} + n_{2\mu} R \ln \frac{V_1 + V_2}{N_2}.$$

Сравним эту формулу с уже найденным выражением (1.22.6), но полученным другим способом. Они тождественны. Отсюда видно, что изменение энтропии при изотермном смешении идеальных газов определяется только конфигурационной, т. е. зависящей только от объема, частью энтропии:

$$S_{\text{кон}} = R \ln \frac{V}{N}.$$

Другие члены в формуле (1.22.5) роли не играют.

В частном случае равных количеств газов ($n_{1\mu} = n_{2\mu} = n_{\mu} = N/N_A$), находящихся до смешения в одинаковых объемах ($V_1 = V_2 = V$) для конфигурационной части энтропии системы получаем

$$S_I = 2n_{\mu} R \ln \frac{V}{N}, \quad S_{II} = 2n_{\mu} R \ln \frac{2V}{N}.$$

Тогда изменение энтропии после смешения

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2n_{\mu} R \left(\ln 2 + \ln \frac{V}{N} - \ln \frac{V}{N} \right) = 2n_{\mu} R \ln 2 = 2kN \ln 2.$$

Последнее соотношение показывает, что возрастание энтропии при смешении двух идеальных газов зависит только от количества молей газов и не определяется их природой. Однако в предельном случае смешения двух иден-

тичных газов увеличения энтропии не должно быть, так как после удаления разделяющей перегородки никакого термодинамического процесса (диффузии) в системе не происходит.

Таким образом, смешение двух идентичных газов нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов и, следовательно, при переходе от смеси сколь угодно близких по своим свойствам и разделяемых из этой смеси газов к смеси одинаковых газов величина ΔS испытывает скачок – *парадокс Гиббса*.

Для вычисления изменения энтропии при смешении двух порций одного и того же газа надо пользоваться непосредственно выражением (1.22.5) для энтропии химически однородного газа. Для примера рассмотрим смешение 2 молей одного и того же газа, имеющих температуру T и объем V . Тогда до смешения энтропия системы

$$S_I = 2 \left(C_V \ln T + R \ln \frac{V}{N} + S_0 \right).$$

После удаления перегородки и смешения энтропия системы

$$S_{II} = 2 \left(C_V \ln T + R \ln \frac{2V}{2N} + S_0 \right),$$

поэтому изменение энтропии при смешении двух порций одного и того же газа с одинаковыми T и p равно нулю ($\Delta S = S_I - S_{II} = 0$).

Решить парадокс Гиббса означает установить физическое основание скачка величины ΔS при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси одинаковых газов. Физическим основанием парадокса Гиббса является невозможность разделения на первоначальные порции смеси тождественных газов в отличие от допускаемого термодинамикой разделения смеси сколь угодно мало отличающихся друг от друга газов. В результате этой особенности смеси тождественных газов по сравнению со смесью различных газов имеет место скачок плотности смешиваемых газов при переходе от смешения сколь угодно близких газов к смешению тождественных газов, который и приводит к скачкообразному изменению ΔS .

Рассмотрим изменение плотности газа при его изотермическом смешении с различными газами. Пусть два одинаковых объема V разделены теплопроницаемой перегородкой и заполнены газами А и В из N частиц каждый. Плотность числа частиц газа А до смешения $n_1 = N/V$. После удаления перегородки и смешения плотность смешения частиц газа А станет $n_2 = N/(2V)$. Таким образом, в результате смешения плотность газа А уменьшилась на величину $\Delta n_1 = n_1 - n_2 = -N/(2V) = -n_1/2$.

Отметим, что это уменьшение плотности не зависит от природы и концентрации другого газа, если только газы А и В различны по какому-либо параметру и после смешения разделимы на первоначальные порции.

С другой стороны, если оба объема V заполнены одним и тем же газом, плотность газа А после удаления перегородки сохранится ($n_2^0 = 2N / 2V = n_1$). Изменение плотности газа в результате смешения равно нулю: $\Delta n_2^0 = n_2^0 - n_1 = n_1 - n_1 = 0$. Отсюда видно, что смешение двух порций одного и того же газа нельзя рассматривать как предельный случай смешения двух различных газов.

Циклы тепловых машин. Цикл Карно. Второе начало термодинамики, как известно, было установлено из анализа работы тепловых машин. В 1824 г. француз Сади Карно рассмотрел цикл теплового двигателя, который впоследствии назвали его именем. Этот цикл имеет особое значение для термодинамики.

Цикл Карно осуществляется рабочим телом между двумя источниками тепла – горячим и холодным – следующим образом (рис. 1.27). К рабочему телу, имеющему в начальной точке 1 цикла температуру T_1 , объем V_1 и давление p_1 , от горячего источника подводится тепло Q_1 . (Чтобы цикл был обратимым, температура горячего источника должна отличаться от температуры рабочего тела на бесконечно малую величину.)

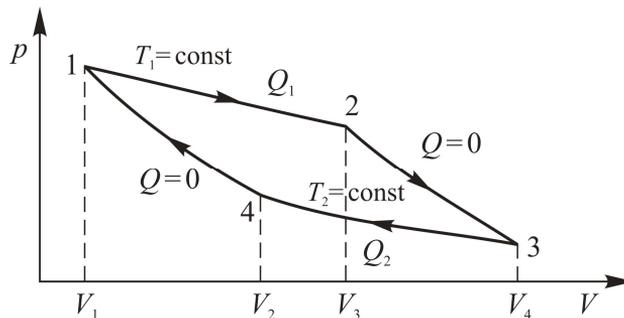


Рис. 1.27. Цикл Карно [3]

Рабочее тело (газ) расширяется, совершая работу (например, перемещая поршень в цилиндре). При этом процесс осуществляется так, что температура рабочего тела остается неизменной ($T_1 = \text{const}$), т. е. процесс изотермический. После того как газ расширится до состояния 2, подвод тепла к нему прекращается и дальнейшее расширение происходит по адиабате. В процессе адиабатного расширения температура газа уменьшается, поскольку притока энергии к газу нет и, следовательно, работа производится за счет внутренней энергии газа.

Действительно, для идеального газа, у которого $dE = C_V dT$, из уравнения первого начала термодинамики $\delta Q = dE + p dV$ при $\delta Q = 0$ следует, что

$dT = -pdV/C_V$, т. е. при адиабатном расширении газа ($dV > 0$) его температура падает, а при адиабатном сжатии ($dV < 0$) – возрастает. При рассмотрении политропных процессов (см. п. 1.4) видно, что в p, V -диаграмме адиабата всегда идет более круто, чем изотерма.

После того как газ достигнет некоторого состояния 3 (температуру газа в этом состоянии обозначим через T_2), процесс расширения с производством работы заканчивается и рабочее тело начинает возвращаться в исходное состояние. За счет работы, отбираемой от какого-либо внешнего источника, осуществляется сжатие газа, в процессе которого от газа отводится тепло Q_2 . Это тепло передается холодному источнику так, что температура газа в процессе сжатия поддерживается постоянной, т.е. идет по изотерме $T_2 = \text{const}$. (Опять для обратимости процесса температура холодного источника отличается от температуры рабочего тела T_2 на бесконечно малую величину.) Когда газ достигнет точки 4, лежащей на одной адиабате с исходной точкой цикла 1, отвод тепла прекращается. Дальнейшее сжатие продолжается по адиабате до тех пор, пока газ не возвратится в точку 1. Таким образом, цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат.

О коэффициенте полезного действия (КПД) тепловых машин, работающих по этому циклу, Карно сформулировал две теоремы, которые совместно эквивалентны второму началу термодинамики. Докажем эти теоремы, исходя из второго начала термодинамики.

Коэффициентом полезного действия η теплового двигателя называется отношение работы A , производимой машиной за цикл, к количеству теплоты Q_1 , получаемой машиной за этот цикл, $\eta = A/Q_1$. По первому началу термодинамики для рабочего тела $Q = \Delta E + A$ следует, что за цикл $\Delta E = 0$ и $A = \oint \delta Q = Q_1 - Q_2$, где Q_2 – абсолютное значение количества теплоты, отдаваемое рабочим телом за цикл. Поэтому для КПД, учитывая второе начало $\delta Q = TdS$, получаем

$$\eta = \frac{\oint TdS}{\left(\int TdS\right)_{dS>0}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Поясним условие $dS > 0$. Для графического изображения процессов воспользуемся диаграммой с осями координат S, T (рис. 1.28). На этой диаграмме величина $A = \oint \delta Q = \oint TdS$ равна площади цикла, а величина $Q_1 = \left(\int TdS\right)_{dS>0}$ – площади, ограниченной предельными адиабатами 1А и 3В, осью абсцисс и элементами цикла с $dS > 0$ (частью кривой 123).

Вычислим КПД цикла Карно, состоящего из двух изотермических и двух адиабатных процессов. В координатах S, T этот цикл изображен на рис. 1.29.

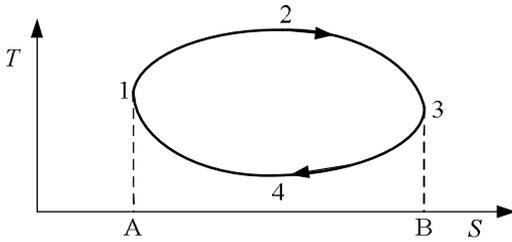


Рис. 1.28. Цикл тепловой машины в координатах S, T

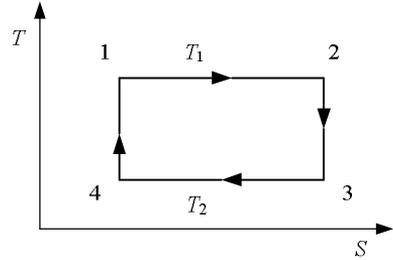


Рис. 1.29. Цикл Карно в координатах S, T

На изотерме 1–2 теплота Q_1 берется от нагревателя, на изотерме 3–4 теплота Q_2 отдается холодильнику. За цикл Q_1 и Q_2 соответственно равны

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1), \quad Q_2 = T_2(S_2 - S_1), \quad A = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1).$$

Следовательно, КПД цикла Карно

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

Отсюда видно, что η не зависит от природы рабочего вещества и предельных адиабат, а определяется только температурами нагревателя и холодильника. Это и есть первая теорема Карно.

Из формулы видно также, что влияние изменения температур T_1 и T_2 на значение КПД цикла Карно различно. Действительно,

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = \frac{T_1}{T_1^2}.$$

Поскольку $T_1 > T_2$,

$$\left| \frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right| < \left| \frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right|.$$

Таким образом, изменение температуры нагревателя в меньшей степени влияет на изменение КПД цикла Карно, чем изменение температуры холодильника: чем ниже температура холодильника T_2 при данной температуре нагревателя T_1 , тем выше КПД цикла Карно. Теорема Карно указывает путь повышения КПД тепловых машин. Хотя ни одна применяемая в технике тепловая машина не работает по циклу Карно, значение этого цикла состоит в том, что он имеет наибольший КПД по сравнению с циклами, работающими в тех же температурных пределах, и является мерой КПД всех других циклов.

Покажем, что КПД цикла Карно наибольший по сравнению со всеми другими циклами в тех же температурных пределах. Пусть на энтропийной диаграмме S, T некоторый цикл $abcd$ ограничен предельными изотермами T_1 и T_2 (рис. 1.30). Его КПД

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{\oint_{(abc)} TdS}{\int_{AabcBA} TdS} = \frac{\Sigma_{abcd}}{\Sigma_{AabcBA}} = \frac{\Sigma_{1234} - \Sigma_1 - \Sigma_2 - \Sigma_3 - \Sigma_4}{\Sigma_{A12BA} - \Sigma_1 - \Sigma_2}.$$

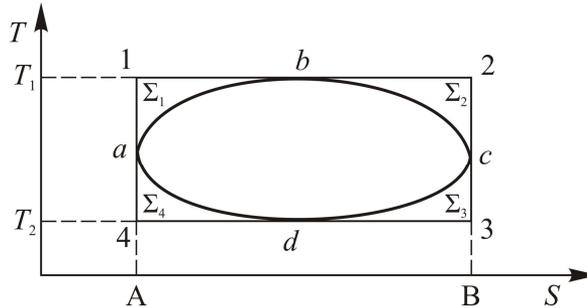


Рис. 1.30. Цикл $abcd$

Перепишем это соотношение в другом виде. Учитывая, что с прибавлением к числителю и знаменателю правильной дроби положительного числа дробь увеличивается, получаем

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \Sigma_1 - \Sigma_2 - \Sigma_3 - \Sigma_4}{T_1(S_2 - S_1) - \Sigma_1 - \Sigma_2} < \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \Sigma_3 - \Sigma_4}{T_1(S_2 - S_1)} < \\ &< \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}. \end{aligned}$$

Таким образом, цикл Карно обладает наибольшим КПД по сравнению со всеми другими циклами в тех же температурных пределах ($\eta_{\text{Карно}} > \eta$).

Если машина работает по некоторому циклу и получает при необратимом цикле то же количество теплоты Q_1 , что и при обратимом цикле, то работа необратимого цикла A_n меньше работы обратимого цикла $A_{об}$ ($A_n < A_{об}$). Этот результат был доказан в п. 1.16, когда рассматривалось второе начало термодинамики для необратимых процессов. Отсюда следует, что КПД необратимой машины $\eta_n = A_n/Q_1$ меньше КПД обратимой машины $\eta_{об} = A_{об}/Q_1$, т. е. $\eta_n < \eta_{об}$. Это вторая теорема Карно.

Типы тепловых машин. По своему назначению тепловые машины разделяются на три основных типа: тепловые двигатели, тепловые насосы (греющие машины) и холодильные машины. Тепловые двигатели превраща-

ют теплоту в работу. Тепловые насосы за счет затраченной работы и отнятой при этом теплоты у среды (меньшей температуры) нагревают тела до более высокой температуры. Холодильные машины при затрате работы отнимают теплоту от охлаждаемого тела и передают ее окружающей среде. При непрерывном действии указанных машин рабочее тело в них совершает круговой процесс: в тепловом двигателе – прямой круговой процесс, в тепловом насосе и холодильных машинах – обратный круговой процесс (задача 1.6).

По первому началу термодинамики за цикл ($\Delta E = 0$) $\oint \delta Q = A$ или $Q_1 = Q_2 + A$. Здесь Q_1 – количество теплоты, взятое (или сообщенное при обратном цикле) от тела с более высокой температурой; Q_2 – количество теплоты, переданное (или отнятое при обратном цикле) телу (или окружающей среде) от тела с более низкой температурой.

Из второго начала термодинамики следует, что для теплового двигателя (прямой цикл) всегда $Q_1 > A$. Для теплового насоса и холодильной машины (обратный цикл) $A \leq Q_1$. Равенство ($A \leq Q_1$) имеет место при $Q_2 = 0$, что в отличие от прямого цикла всегда возможно, так как в этом случае в теплоту превращается только затрачиваемая работа.

Целевое назначение теплового двигателя характеризуется КПД $\eta = A/Q_1$, который, согласно изложенному, всегда будет меньше единицы ($\eta < 1$).

Целевое назначение теплового насоса определяется коэффициентом преобразования $\varphi = Q_1/A$, всегда большим единицы ($\varphi > 1$). При $Q_2 = 0$ имеем $\varphi = 1$, однако в этом случае тело с высокой температурой получает тепло только за счет работы и машина не является тепловым насосом. В 1852 г. Кельвин предложил использовать тепловой насос для отопления помещений (см. задачу 1.6).

Целевое назначение холодильной машины характеризуется холодильным коэффициентом $\psi = Q_2/A$, т. е. отношением теплоты, отнятой у холодного тела, к затраченной работе. Холодильный коэффициент может быть $\psi > 1$, $\psi < 1$ и $\psi = 0$. Покажем это. Из формулы $A = Q_1 - Q_2$ получаем $Q_2/A = Q_1/A - 1$ или $\psi = \varphi - 1$. Поскольку $\varphi = Q_1/A > 1$, то $\psi = Q_2/A$ может быть как больше единицы ($\psi > 1$), если $\varphi > 2$, так и меньше единицы ($\psi < 1$), если $1 < \varphi < 2$. При $\varphi = 1$, когда $Q_2 = 0$, имеем $\psi = 0$.

Литература

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
2. Сивухин Д. В. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. Т. 2.
3. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1983.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995. Т. 5.
5. Кудинов В. А., Карташов Э. М. Техническая термодинамика. М.: Высшая школа, 2003.

Глава 2

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Предметом изучения статистической физики являются закономерности, характеризующие поведение и свойства тел, состоящих из очень большого числа нейтральных частиц (атомов, молекул) или заряженных частиц (электронов, ионов). Такие тела (системы) называют макроскопическими. Мерилом очень большого числа частиц может служить, например, постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Закономерности в макроскопических системах, возникающие в силу большого числа частиц в них, называют статистическими. Из определения следует, что эти закономерности теряют смысл при переходе к системам с малым числом частиц.

Особое значение статистической физики в ряду других разделов теоретической физики состоит в том, что все окружающие нас тела макроскопические. Поэтому в основе всех разделов теоретической физики, изучающих свойства макроскопических тел (теории газов и плазмы, теории жидкости и твердых тел), лежат законы статистической физики.

2.1. Основные положения статистической физики

Термодинамика и статистическая физика изучают один и тот же предмет – закономерности теплового движения материи, возникающего в системах из большого числа механически движущихся частиц. При этом термодинамика представляет собой макроскопическую теорию этих систем. Статистическая физика ставит своей задачей объяснение макроскопических свойств тел на основе наших знаний о структуре и силах взаимодействия между частицами.

Движение отдельной частицы системы описывается уравнениями классической или квантовой механики. В соответствии с этим и статистическую физику подразделяют на классическую и квантовую. Рассмотрим вначале классическую статистику. Представим макроскопическое тело в виде систе-

мы материальных точек, движущихся по законам классической механики. В этом случае частицы, составляющие макросистему, можно рассматривать как N одинаковых частиц, не имеющих внутренней структуры.

Фазовое пространство. В классической механике состояние движения каждой частицы в данный момент времени определяется заданием ее координат и импульса, а состояние N одинаковых частиц в данный момент времени – заданием значений координат и сопряженных им импульсов всех частиц системы и называется микросостоянием макроскопической системы. Чтобы описать временную эволюцию системы частиц, надо использовать уравнения движения, которые будем записывать в форме уравнений Гамильтона.

Пусть система состоит из N одинаковых частиц, содержащихся в макроскопическом объеме V . Тогда состояние одной частицы в любой момент времени характеризуется набором (\vec{q}, \vec{p}) из трех координат $\vec{q} = \{q_1, q_2, q_3\}$, где $q_1 = x(t)$, $q_2 = y(t)$, $q_3 = z(t)$, и трех импульсов $\vec{p} = \{p_1, p_2, p_3\}$, соответствующих координатам $p_1 = p_x(t)$, $p_2 = p_y(t)$, $p_3 = p_z(t)$, а изменение состояния определяется уравнениями Гамильтона

$$\dot{\vec{q}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}, \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}}$$

с начальными условиями $\vec{q}(0) = \vec{q}_0$, $\vec{p}(0) = \vec{p}_0$.

Здесь H – функция Гамильтона. Для частицы, находящейся в постоянном, не зависящем от времени, внешнем поле

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = H(q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3) = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m} + U(q_1, q_2, q_3),$$

где первый член – кинетическая энергия частицы, второй – потенциальная энергия, m – масса частицы.

Если рассматривать $q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3$ как координаты, получим 6-мерное пространство, которое называется фазовым пространством частицы и служит для изображения состояния частицы.

Фазовое пространство одной частицы называется μ -пространством. Задание шести величин (координат и импульсов) для одной частицы эквивалентно заданию точки в μ -пространстве. Эта точка называется изображающей или фазовой точкой. Изменение состояния точки, т. е. трех координат и трех импульсов, представляется как перемещение изображающей точки в μ -пространстве. Таким образом, каждое положение фазовой точки в μ -пространстве соответствует определенному динамическому состоянию частицы. Обобщим этот результат на случай N частиц, составляющих макроскопическую систему. Поскольку динамическое состояние одной частицы зада-

ется шестью величинами, то динамическое состояние системы из N частиц будет задано $6N$ величинами. Это будет $3N$ обобщенных координат $\vec{q} = \{q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N}\}$, где

$$q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = z_1, q_4 = x_2, q_5 = y_2, q_6 = z_2, \dots, q_i, \dots,$$

и обобщенных импульсов, где

$$P_1 = p_{x_1}, P_2 = p_{y_1}, P_3 = p_{z_1}, P_4 = p_{x_2}, P_5 = p_{y_2}, P_6 = p_{z_2}, \dots, P_i, \dots$$

Изменение состояния системы из N частиц определяется уравнениями Гамильтона

$$\dot{\vec{q}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \{\vec{q}, H\}, \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}} = \{\vec{p}, H\}$$

или в координатном виде

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, 3N$$

с начальными условиями $\vec{q}(0) = \vec{q}_0, \vec{p}(0) = \vec{p}_0$.

Для систем, находящихся в постоянном, не зависящем от времени, внешнем поле (консервативная система), функция Гамильтона равна

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_{3N}),$$

где первый член – кинетическая энергия системы, второй – потенциальная энергия, m – масса частицы. Скобки Пуассона для функций $A(\vec{q}, \vec{p})$ и $B(\vec{q}, \vec{p})$ имеют вид

$$\{A(\vec{q}, \vec{p}), B(\vec{q}, \vec{p})\} = \frac{\partial A}{\partial \vec{q}} \frac{\partial B}{\partial \vec{p}} - \frac{\partial A}{\partial \vec{p}} \frac{\partial B}{\partial \vec{q}} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right).$$

Рассматривая эти $6N$ переменных (q_i и p_i) как координаты, получим $6N$ -мерное фазовое пространство системы из N частиц. Это фазовое пространство частиц системы называется фазовым Γ -пространством.

Всякая точка фазового Γ -пространства, соответствуя определенным значениям координат системы q_i и ее импульсов p_i ($i = 1, \dots, 3N$), изображает определенное состояние, называемое микросостоянием этой системы. С течени-

ем времени микросостояние системы, согласно уравнениям Гамильтона, изменяется и соответственно точка, изображающая микросостояние системы, будет описывать в фазовом пространстве некоторую линию, называемую фазовой траекторией (рис. 2.1).

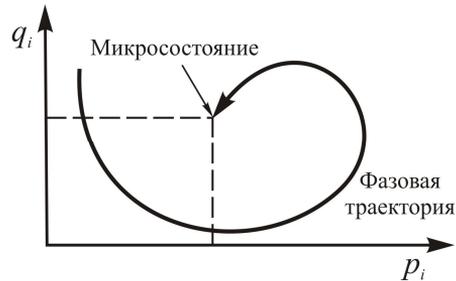


Рис. 2.1. Фазовая траектория в Γ -пространстве

Микроскопические и макроскопические состояния системы. Поскольку наблюдаемая физическая система состоит из очень большого числа частиц, то она обладает чрезвычайно большим числом динамических степеней свободы, равных $6N$. Обычно измеряется только несколько физических величин, например температура T , давление p , объем V , которые характеризуют состояние системы: для 1 моля идеального газа – это уравнение Клапейрона – Менделеева $pV = RT$. Состояние системы, заданное с помощью таких макроскопических параметров, называется макроскопическим состоянием.

С другой стороны, система характеризуется микроскопическим состоянием, которое будет определено, если задано микросостояние всех N частиц системы, т. е. если задана изображающая или фазовая точка системы.

Когда система находится в равновесии и ее макроскопические параметры остаются постоянными, с микроскопической точки зрения ее состояние не фиксировано, так как местонахождение фазовой точки зависит от времени. Поэтому нельзя точно сказать, в каком микроскопическом состоянии находится система. Итак, микросостояние системы многих частиц задается значениями их координат $q(t)$ и импульсов $p(t)$, а макросостояние этой же системы определяется значительно меньшим числом макроскопических параметров, например P, V, T . Следовательно, каждое макросостояние системы задается большим числом ее различных микросостояний.

Пусть в рассматриваемой системе наблюдается макроскопическая физическая величина $A_{\text{набл}}$. С микроскопической точки зрения это динамическая величина, т. е. функция микроскопических переменных $\vec{q}(t)$ и $\vec{p}(t)$: $A = A(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$, где набор (\vec{q}, \vec{p}) определяет фазовую точку. Естественно допустить, что наблюдаемое значение $A_{\text{набл}}$ в макроскопическом смысле должно быть некоторым средним от микроскопического значения A :

$$A_{\text{набл}} = \langle A(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) \rangle_t \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[\vec{q}(t), \vec{p}(t)] dt \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T A(t) dt .$$

Здесь T – время наблюдения. Чтобы найти $A_{\text{набл}}$, надо было, проследивая за изменением истинного значения динамической величины $A = A(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$, со временем построить функцию $A(t)$. Затем искомое значение наблюдаемой физической величины определилось бы интегрированием:

$$A_{\text{набл}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T A(t) dt .$$

Однако реализовать такую программу нахождения микроскопических параметров принципиально невозможно. Это связано с тем, что если бы появилась возможность решить $6N$ связанных дифференциальных уравнений движения частиц в форме Гамильтона, то найти начальные условия координат и импульсов всех частиц макроскопического тела нам бы не удалось. Более того, исходя из принципа неопределенностей Гейзенберга, их измерить одновременно невозможно.

Таким образом, методы механики не позволяют описать макроскопические свойства системы и к решению этой задачи необходимо подойти с другой стороны. Другой путь основан на статистическом описании макроскопической системы. Перейдем к его изложению.

Статистическое распределение. В дальнейшем нам понадобится выражение для элемента объема в фазовом пространстве. Обобщая обычное распределение элемента объема $dV = dx dy dz$ на случай многих измерений, можно написать для элемента фазового объема выражение

$$d\Gamma = d\vec{q}d\vec{p} = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = \prod_{1 \leq i \leq 3N} dq_i dp_i .$$

В дальнейшем будем всегда условно обозначать путем $d\vec{q}$ и $d\vec{p}$ произведения дифференциалов всех координат и всех импульсов, соответствующих этим координатам.

Внутреннее движение системы N частиц как процесс изменения всех обобщенных координат $q_i(t)$ и обобщенных импульсов $p_i(t)$ будет изображаться как перемещение в Γ -пространстве изображающей или фазовой точки. Задача статистической физики заключается в том, чтобы определить закономерности в распределении микросостояний системы по фазовому пространству и связать микросостояния и макросостояния.

Значения обобщенных координат $q_i(t)$ и обобщенных импульсов $p_i(t)$ для любой макроскопической системы обычно ограничены. Поэтому изображающая точка заключена в некотором ограниченном объеме $\Delta\Gamma$ фазового

пространства Γ . Объем фазового пространства $\Delta\Gamma$, доступный системе при заданных макроскопических условиях, получается интегрированием в выражении $d\Gamma$ по всем координатам и всем импульсам:

$$\Delta\Gamma = \int d\Gamma = \int dq_1 \dots \int dq_{3N} \int dp_1 \dots \int dp_{3N} .$$

Заметим, что элементы фазового объема можно рассматривать как произведение двух элементов объема – двух $3N$ -мерных пространств. Действительно, назовем пространство $3N$ измерений, в котором в качестве осей выбраны обобщенные координаты, пространством конфигураций. Тогда элементом объема пространства конфигураций служит $dV_{\text{конф}} = dq_1 \dots dq_{3N}$.

В пространстве импульсов координатными осями служат $3N$ компонент импульсов частиц $p_1 \dots p_{3N}$. Элемент объема пространства импульсов равен $dV_{\text{имп}} = dp_1 \dots dp_{3N}$, так что

$$d\Gamma = dV_{\text{конф}} dV_{\text{имп}} .$$

Рассмотрим теперь какую-нибудь макроскопическую систему. Будем следить за процессом перемещения изображающей точки во времени в фазовом пространстве Γ . Из-за огромного числа степеней свободы, равного $6N$, изображающая точка будет совершать движение по некоторой весьма сложной и запутанной фазовой траектории. Точное решение задачи о поведении системы возможно только путем составления и решения всех дифференциальных уравнений движения при данных начальных условиях, что, как уже отмечалось, представляет собой невыполнимую задачу. Однако именно этот чрезвычайно сложный ход изменения микросостояний системы, который делает неприменимыми методы механики, дает возможность подойти к решению задачи с другой стороны. В основе этого подхода лежит математический аппарат теории вероятности.

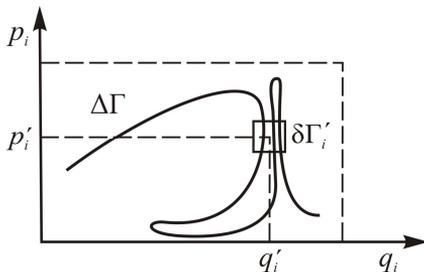


Рис. 2.2

Проследим за изображающей точкой нашей системы, блуждающей в доступном объеме $\Delta\Gamma$ фазового пространства Γ . Выделим малый элемент $\delta\Gamma'_i$ фазового объема $\Delta\Gamma$ (рис. 2.2), соответствующий значениям координат q'_i и импульсов p'_i , лежащим в некоторых малых интервалах $q'_i, q'_i + \delta q'_i$ и $p'_i, p'_i + \delta p'_i$:

$$\delta\Gamma'_i = \prod_{1 \leq i \leq 3N} \delta q'_i \delta p'_i .$$

Можно утверждать, что в течение достаточно большого промежутка времени T чрезвычайно запутанная фазовая траектория много раз пройдет через всякий такой участок фазового пространства.

Пусть t_i – та часть полного времени T , в течение которого фазовая точка «находилась» в данном участке фазового пространства $\delta\Gamma'_i$. При неограниченном увеличении полного времени T отношение t_i/T будет стремиться к некоторому пределу

$$W = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}. \quad (2.1.1)$$

Эта величина определяет вероятность нахождения фазовой точки системы в выделенном объеме $\delta\Gamma'_i$ фазового пространства.

Необходимо ясно представлять себе, что вероятность нахождения фазовой точки в выделенном объеме $\delta\Gamma'_i$ фазового пространства и вероятность того, что при наблюдении системы в некоторый произвольный момент времени t обнаружим ее в данном участке $\delta\Gamma'_i$ фазового пространства, являются идентичными понятиями. Поэтому вместо (2.1.1) можно записать

$$W_{\delta\Gamma'_i} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}.$$

Обратим внимание на два важных момента:

1. По зависимости (2.1.1) вероятность определяется как предел отношения, а не само отношение. Это означает, что использование вероятностных представлений предполагает, что время наблюдения T весьма велико ($T \rightarrow \infty$).

2. В определении (2.1.1) заключено предположение о том, что предел отношения $\lim_{T \rightarrow \infty} (t_i/T)$ существует. Существование этого предела будет обеспечено в том случае, когда в течение всего времени наблюдения система находится в неизменных внешних условиях.

Часто величины, характеризующие состояние системы, пробегают ряд непрерывных значений. В этом случае определение вероятности (2.1.1) теряет непосредственный смысл, поскольку в состоянии, в котором некая величина A имеет значение, точно равное A_i , система будет проводить бесконечно малое время, поэтому, когда приходится оперировать непрерывно изменяющимися величинами, необходимо говорить не о значении A_i , а о некотором интервале значений этой величины. В этом случае речь идет о вероятности того, что величина A имеет значение, лежащее в интервале между A_i и $A_i + dA_i$. Эту вероятность будем обозначать через dW . По определению

$$dW = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\delta t}{T}, \quad (2.1.2)$$

где δt – время, в течение которого система находится в состояниях, соответствующих значениям A , лежащим между A_i и $A_i + dA_i$. Очевидно, что время δt , а следовательно, и вероятность dW будут при прочих равных условиях пропорциональны величине интервала dA , т. е. $\delta t \sim dA_i$. Поэтому удобно представить dW в виде

$$dW = \rho(A_i)dA_i, \quad (2.1.3)$$

где $\rho(A_i)$ – вероятность того, что значение A_i лежит в некотором «единичном» интервале. Функция $\rho(A)$ называется плотностью вероятности. Она заменяет саму вероятность W , когда величина A изменяется непрерывно. Повторим, что определения (2.1.2) и (2.1.3) эквивалентны. После этого утверждения вернемся к фазовому объему системы. Переходим к бесконечно малому элементу фазового объема:

$$d\Gamma = d\vec{q}d\vec{p} = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = \prod_{1 \leq i \leq 3N} dq_i dp_i.$$

Можем ввести вероятность dW того, что система находится в выделенном объеме $\delta\Gamma_i$ фазового пространства Γ : $dW_{\Gamma_i} = \rho(\Gamma_i)d\Gamma_i$, где Γ_i – некоторая фазовая точка. В другой интерпретации координаты q_i и импульсы p_i имеют значения, лежащие в заданных бесконечно малых интервалах между q_i , p_i и $q_i + dq_i$, $p_i + dp_i$ ($i = 1, \dots, 3N$). Эту вероятность можно написать в виде

$$dW = \rho(\vec{q}, \vec{p})d\vec{q}d\vec{p} = \rho(\vec{q}, \vec{p})d\Gamma,$$

где $\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \rho(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})$ – функция всех координат и импульсов. Функцию ρ , играющую роль «плотности» распределения вероятности в фазовом пространстве $\Delta\Gamma$, называют функцией статистического распределения. Функция распределения должна удовлетворять условию нормировки

$$\int dW = \int \rho(\vec{q}, \vec{p})d\vec{q}d\vec{p} = 1,$$

где интеграл берется по всему фазовому пространству. Условие нормировки означает, что сумма вероятности всех возможных микросостояний системы должна быть равна единице.

Чрезвычайно существенным для статистики является следующее обстоятельство. Функция распределения ρ макроскопической системы не зависит от ее начального микросостояния. Это связано с тем, что макросистема с течением времени проходит через все возможные микросостояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального. Поэтому статистическое

распределение для макросистемы можно найти, не решая задачу механики для этой системы с учетом начальных условий.

Нахождение функции распределения является главной задачей статистической физики. Если указанная задача решена и функция распределения известна, то можно вычислить вероятность различных значений любых физических величин, зависящих от микросостояния системы, т. е. от значений ее координат q_i и импульсов p_i . Можно также вычислить среднее значение любой такой физической величины $A(\vec{q}, \vec{p})$. Для этого надо умножить ее возможные микроскопические значения на соответствующие вероятности и проинтегрировать по всем возможным микроскопическим состояниям. Тогда

$$A_{\text{набл}} = \langle A(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) \rangle_t = \int A(\vec{q}, \vec{p}) dW = \int A(\vec{q}, \vec{p}) \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}.$$

Усреднение с помощью функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p})$, или, как говорят, статистическое усреднение, освобождает от необходимости следить за изменением истинного (микроскопического) значения физической величины со временем с целью определения ее среднего значения. В то же время очевидно, что в силу самого определения понятия вероятности, согласно формулам (2.1.2) или (2.1.3), статистическое усреднение полностью эквивалентно усреднению по времени.

Практически, однако, в случае применения статистики к макроскопическим телам ее вероятностный характер обычно совершенно не проявляется. Дело в том, что если наблюдать любое макроскопическое тело (в стационарных, т. е. не зависящих от времени, внешних условиях) в течение достаточно большого промежутка времени, то окажется, что все характеризующие это тело физические величины являются практически постоянными (равными своим средним значениям) и лишь очень редко испытывают сколько-нибудь заметные отклонения. При этом, разумеется, речь идет о макроскопических величинах, характеризующих тело в целом или его отдельные, но тоже макроскопические части. Это основное для статистики обстоятельство следует из весьма общих соображений, которые рассмотрим далее.

2.2. Средние значения и флуктуации

При вычислении средних значений будем пользоваться следующей теоремой: *если имеются две величины – A и M , являющиеся функциями состояния, то среднее значение их суммы равно сумме средних $\overline{(A+M)} = \bar{A} + \bar{M}$.*

Для доказательства заметим, что по определению

$$\overline{(A+M)} = \sum (A_k + M_k) W_k = \sum A_k W_k + \sum M_k W_k = \bar{A} + \bar{M}$$

для физических величин A и M , принимающих дискретные значения A_k, M_k , и

$$\overline{(A+M)} = \int (A+M) dW = \int A dW + \int M dW = \bar{A} + \bar{M}$$

для физических величин A и M , меняющихся непрерывно.

Найдем, к примеру, среднее значение энергии системы E , если задано распределение вероятностей для различных значений энергии системы $W(E)$. При этом возникает естественный вопрос, в какой мере задание средней энергии \bar{E} может характеризовать фактическую энергию системы E .

Чтобы дать точный количественный ответ, введем величину, которая характеризовала бы отклонение истинных значений некоторой физической величины A от ее среднего значения \bar{A} . На первый взгляд может показаться, что в качестве такого критерия можно выбрать разность $\Delta A = A - \bar{A}$, называемую флуктуацией величины A . Однако это не совсем так. Флуктуации могут быть велики, но их роль незначительна, если они происходят достаточно редко. Если, например, заметные отклонения энергии от ее среднего значения происходят так редко, что время, протекающее между двумя последовательными отклонениями, очень велико по сравнению с временем наблюдения, то такие отклонения вообще не будут проявляться в течение времени наблюдения. Если же флуктуации не очень велики, но происходят часто, то в этом случае указание только среднего значения \bar{A} недостаточно характеризует истинное значение величины A . Тогда можно было бы попытаться в качестве критерия выбрать среднее значение флуктуации $\overline{\Delta A}$. Однако эта величина в точности равна нулю:

$$\overline{\Delta A} = \overline{A - \bar{A}} = \bar{A} - \bar{A} = 0.$$

Заметим, что вторичное усреднение величины \bar{A} проводить не нужно, поскольку среднее \bar{A} есть некоторая постоянная величина. Это означает, что отклонения A от \bar{A} в сторону больших и в сторону меньших значений происходят одинаково часто. Чтобы отклонения от \bar{A} в обе стороны не погасались, а складывались, необходимо выбрать в качестве критерия средний квадрат разности $\overline{(\Delta A)^2} = \overline{(A - \bar{A})^2}$. Данная величина носит название квадратичной флуктуации.

Квадратичная величина является существенно положительной. Она принимает наименьшее возможное значение – нуль, когда A все время точно равна своему среднему значению \bar{A} .

Из определения квадратичной флуктуации имеем

$$\overline{(\Delta A)^2} = \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{A^2 - 2A\bar{A} + (\bar{A})^2} = \overline{A^2} - 2\bar{A}\bar{A} + (\bar{A})^2 = \overline{A^2} - (\bar{A})^2.$$

Ясно, что для малости квадратичной флуктуации необходимо, чтобы большие отклонения A от \bar{A} были маловероятны, т. е. проходили достаточно редко. Таким образом, величина $\overline{(\Delta A)^2}$ может характеризовать отклонение A от своего среднего значения. Если $\overline{(\Delta A)^2}$ мала, то значения A все время близки к своему среднему значению \bar{A} .

Относительная погрешность при замене A ее средним значением \bar{A} оценивается величиной

$$\delta_A = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta A)^2}}}{\bar{A}},$$

которую называют относительной флуктуацией. Если $\delta_A \ll 1$, то величина A в среднем настолько близка к \bar{A} , что ее замена на \bar{A} не вносит сколько-нибудь значительной ошибки.

Докажем теорему, имеющую важное значение в статистической физике. Эта теорема гласит: *если имеется система, состоящая из N одинаковых независимых частей, то относительная флуктуация любой аддитивной функции состояния A обратно пропорциональна обратному корню из числа частей N :*

$$\delta_A \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Для доказательства этой теоремы вычислим величину δ_A . По определению аддитивной величины

$$A = \sum_{k=1}^N A_k,$$

где A_k – значение величины для k -й независимой части системы.

Суммирование ведется по всем независимым частям, входящим в систему. Из закона сложения вероятностей следует, что

$$\bar{A} = \sum_{k=1}^N \bar{A}_k \sim N\bar{A}_k,$$

так как все составные части тождественны.

Вычислим квадратичную флуктуацию величины A :

$$\overline{(\Delta A)^2} = \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^N A_k - \sum_{k=1}^N \bar{A}_k \right)^2} = \overline{\left[\sum_{k=1}^N (A_k - \bar{A}_k) \right]^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^N \Delta A_k \right)^2}.$$

Для простоты предположим сначала, что система состоит только из двух независимых частей. Тогда имеем

$$\overline{[\Delta(A_1 + A_2)]^2} = \overline{(\Delta A_1)^2} + 2\overline{(\Delta A_1)(\Delta A_2)} + \overline{(\Delta A_2)^2}.$$

Поскольку A_1 и A_2 – независимые величины, среднее от произведения $(\Delta A_1)(\Delta A_2)$ равно произведению средних

$$\overline{(\Delta A_1)(\Delta A_2)} = \overline{(\Delta A_1)}\overline{(\Delta A_2)},$$

но $\overline{(\Delta A_1)} = \overline{(\Delta A_2)} = 0$. Поэтому

$$\overline{[\Delta(A_1 + A_2)]^2} = \overline{(\Delta A_1)^2} + \overline{(\Delta A_2)^2},$$

т. е. квадратичная флуктуация аддитивной величины A системы, состоящей из двух независимых частей, равна сумме квадратичных флуктуаций этой величины в каждой из частей системы.

Обобщая результат на случай N независимых частей, составляющих систему, имеем

$$\overline{\left(\sum_{k=1}^N \Delta A_k\right)^2} = \sum_{k=1}^N \overline{(\Delta A_k)^2} \sim N\overline{(\Delta A_k)^2},$$

если считать части системы одинаковыми. Эту формулу можно получить сразу в общем виде, если учесть, что

$$\left(\sum_{k=1}^N \Delta A_k\right)^2 = \sum_{k=1}^N (\Delta A_k)^2 + \sum_{k \neq j} \Delta A_k \Delta A_j.$$

Вычислим теперь относительную флуктуацию аддитивной величины A всей системы:

$$\delta_A = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta A)^2}}}{\bar{A}} = \frac{\sqrt{\overline{\left(\sum_{k=1}^N \Delta A_k\right)^2}}}{\sum_{k=1}^N \bar{A}_k} \sim \frac{\sqrt{N\overline{(\Delta A_k)^2}}}{N\bar{A}_k} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\overline{(\Delta A_k)^2}}}{\bar{A}_k} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Из приведенной формулы следует, что относительные флуктуации всех аддитивных величин обратно пропорциональны корню квадратному из числа частей макроскопической системы (см. задачу 2.2).

Если условиться разделять однородную макроскопическую систему на участки определенной малой величины, но тоже макроскопические, то ясно, что число таких участков (частей) будет пропорционально полному числу частиц в макросистеме. Поэтому полученный результат можно сформулировать и так: относительная флуктуация всякой аддитивной величины A убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц макроскопического тела. Поскольку число частиц в макроскопической системе выражается обычно огромными числами (постоянная Авогадро $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), относительная флуктуация любой аддитивной величины практически оказывается равной нулю. Следовательно, все аддитивные величины имеют значения, практически постоянные во времени и равные своему среднему значению. Поэтому замена истинных величин их средними значениями может быть произведена с большой точностью.

Вывод о замене истинных значений средними качественно верен и для неаддитивных величин. С ним связана достоверность термодинамических результатов для макроскопических систем. Если замкнутая макроскопическая система находится в состоянии, в котором для любой ее малой части, но тоже макроскопической, аддитивные и неаддитивные макроскопические физические величины с большой относительной точностью равны своим средним значениям, то система находится в состоянии статистического равновесия (о нем говорят также как о термодинамическом или тепловом равновесии). Из изложенного выше видно, что если замкнутая макроскопическая система наблюдается в течение достаточно большого промежутка времени, то подавляющую часть этого промежутка она проводит в состоянии статистического равновесия, лишь изредка испытывая отклонения. Если в какой-нибудь начальный момент времени замкнутая макроскопическая система не находилась в состоянии статистического равновесия (например, была искусственно выведена из такого состояния внешними воздействиями, после чего вновь предоставлена самой себе, т. е. вновь стала замкнутой), то в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние равновесия. Промежуток времени, в течение которого должен обязательно произойти переход к статистическому равновесию, называют временем релаксации.

Теорию процессов, связанную с переходом в состояние равновесия, называют неравновесной статистической физикой или физической кинетикой (см. главу 3).

2.3. Статистический ансамбль. Теорема Лиувилля

С именем Гиббса связан принципиальный момент в проблеме вычисления средних значений физических величин. Вместо того, чтобы следить за изображающей точкой или фазовой траекторией макросистемы в разные моменты времени, представим себе совокупность макроскопических систем, яв-

ляющихся в макроскопическом отношении копиями изучаемой системы, но в некоторый момент времени хаотически распределенных по всем возможным микросостояниям данной системы. Такую совокупность одинаковых макроскопических систем называют статистическим ансамблем Гиббса. Число макроскопических систем в ансамбле будет равно числу микросостояний реальной системы.

Статистический ансамбль представляет собой воображаемую конструкцию, характеризующую в некоторый момент времени (например при $t = 0$) все микроскопические состояния реальной системы, которые проявляются в ней с течением времени.

В фазовом пространстве Γ статистический ансамбль будет задаваться набором изображающих точек, распределенных в доступной области $\Delta\Gamma$ реальной макроскопической системы (рис. 2.3). Точки, изображающие ансамбль, распределяются в фазовом пространстве $\Delta\Gamma$ с определенной плотностью $\rho_{\text{ан}}(\vec{q}, \vec{p})$.

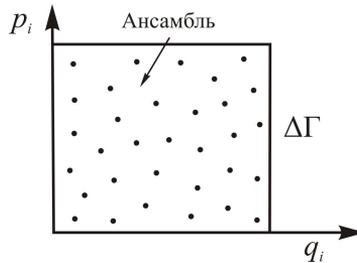


Рис. 2.3. Ансамбль Гиббса в Γ -пространстве ($i = 1, \dots, 3N$)

Гипотеза. Естественно допустить, что статистическая функция распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p})$, играющая роль плотности распределения вероятности в фазовом пространстве, равна плотности $\rho_{\text{ан}}(\vec{q}, \vec{p})$ числа частиц в ансамбле: $\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \rho_{\text{ан}}(\vec{q}, \vec{p})$.

Это весьма правдоподобное допущение в статистической физике носит название эргодической гипотезы. Системы, удовлетворяющие этому требованию, называют эргодическими или эргодными.

Указанное равенство, получившее название эргодической теоремы, не является очевидным и его попытались доказать. Несмотря на ряд важных результатов, эргодическая теорема не доказана, ее назвали эргодической проблемой, и эта проблема еще ждет своего решения.

Будем пользоваться обоими определениями плотности вероятности $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ в фазовом пространстве и плотности числа систем по ансамблю $\rho_{\text{ан}}(\vec{q}, \vec{p})$ как равноправными и обозначим их как $\rho = \rho(\vec{q}, \vec{p})$.

Зная плотность числа систем по ансамблю, нетрудно определить среднее значение физической величины $A(\vec{q}, \vec{p})$:

$$A_{\text{набл}} = \langle A[\vec{q}(t), \vec{p}(t)] \rangle_t = \langle A(\vec{q}, \vec{p}) \rangle \equiv \int A(\vec{q}, \vec{p}) \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}.$$

Здесь среднее по времени обозначено как $\langle A \rangle_t$, а среднее по ансамблю — $\langle A \rangle$.

Установим связь между объемом $\Delta\Gamma$ фазового пространства, доступного нашей макросистеме, и числом микросостояний, приходящихся на этот объем. В общем случае для макроскопической системы число доступных микроскопических состояний может быть получено, если доступный объем фазового пространства макросистемы $d\Gamma = \int d\vec{q} d\vec{p} = \int dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$ поделить на объем фазового пространства γ , приходящийся на одно микросостояние макросистемы $\Delta\Gamma/\gamma$.

Если оставаться на позициях классической статистики, то никакого понятия о числе микроскопических состояний невозможно ввести, поскольку не ясно, как определить γ . Это позволила сделать квантовая статистика.

Объем фазового пространства γ , приходящийся на одно микросостояние системы, находится из соотношения неопределенности Гейзенберга: координаты и импульс одной частицы не могут быть определены одновременно с произвольной точностью

$$\delta x \delta p_x \sim h, \quad \delta y \delta p_y \sim h, \quad \delta z \delta p_z \sim h.$$

Здесь h — постоянная Планка. Чем меньше ошибка, допущенная при измерении импульса, тем больше неопределенность в определении координаты и наоборот. Тогда соотношение

$$\prod_{1 \leq i \leq 3} \delta q_i \delta p_i \sim h^3$$

представляет собой объем фазового пространства, приходящийся на одно микросостояние частицы. Этот объем является минимальной ячейкой фазового пространства, которое может занимать изображающая точка одной частицы. Бессмысленно говорить о фазовом 6-мерном объеме, меньшем h^3 .

В случае системы, состоящей из N частиц, минимальный объем $6N$ -мерного фазового пространства, приходящийся на одно микросостояние системы, равен

$$\gamma = \prod_{1 \leq i \leq 3N} \delta q_i \delta p_i = (\delta q_1 \delta p_1)(\delta q_2 \delta p_2) \dots (\delta q_{3N} \delta p_{3N}) \sim h^{3N}.$$

Тогда полное число микросостояний макросистемы в доступном объеме фазового пространства $\Delta\Gamma$ будет

$$\frac{\Delta\Gamma}{\gamma} \sim \frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}}.$$

Если учесть, что объем фазового пространства $\Delta\Gamma$ имеет размерность произведения $3N$ координат и столько же импульсов, т. е. размерность действия в степени $3N$: $\Delta\Gamma = [(\text{эрг} \cdot \text{с})]^{3N}$ и размерность величины h^{3N} будет такой же, то число микроскопических состояний макроскопической системы – безразмерное.

Теорема Лиувилля. Рассмотрим макроскопическую систему и построим для нее некий статистический ансамбль, который будет представлен набором фазовых точек, заполняющих фазовый объем $\Delta\Gamma$, и характеризуется плотностью по ансамблю или функцией распределения $\rho_{\text{ан}}(\vec{q}, \vec{p}) = \rho(\vec{q}, \vec{p})$ в данный момент времени t .

Проследим за дальнейшим передвижением этих фазовых точек, т. е. будем искать функцию $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$. Ясно, что фазовые точки, изображающие отдельные макроскопические системы в ансамбле, перемещаются со временем по траекториям, определяемым уравнениями Гамильтона:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = \frac{-\partial H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, 3N. \end{cases} \quad (2.3.1)$$

Такое передвижение фазовых точек можно чисто формальным образом рассматривать как течение «газа» макроскопических систем ансамбля в $6N$ -мерном фазовом пространстве. С другой стороны, статистический ансамбль – газ, заполняющий фазовый объем $\Delta\Gamma$ с плотностью $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ и текущий в этом объеме.

Поскольку полное число макроскопических систем ансамбля, равное числу микросостояний макросистемы, является заданным, т. е. со временем они не исчезают и не рождаются, то для функции $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ можно записать закон сохранения вещества. В гидродинамике этот закон сохранения выражается в виде уравнения неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial q_i} = 0,$$

здесь ρ – плотность газа, \vec{v} – скорость газа. Обобщим это выражение на случай $6N$ -мерного пространства, где «координатами» являются обобщенные координаты q_i и обобщенные импульсы p_i . Тогда скоростями \vec{v} будут производные по времени от q_i и p_i . Поскольку в трехмерном пространстве

$$\vec{v} = \{\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}\} \equiv \{\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3\}, \quad \text{div} \vec{v} = \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \frac{\partial \dot{q}_3}{\partial q_3},$$

в $6N$ -мерном пространстве

$$\vec{v} = \{\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}\}.$$

В результате для функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right] = 0.$$

Выражение в квадратных скобках, если раскрыть производные, можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right] = \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right].$$

Воспользуемся уравнениями Гамильтона (2.3.1) и рассмотрим второй член в последнем уравнении

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}, \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}, \quad i = 1 \dots 3N.$$

Видно, что он тождественно обращается в нуль. В результате получаем уравнение для функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = 0$$

или с учетом уравнений Гамильтона (2.3.1)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = 0.$$

Последняя формула называется *уравнением Лиувилля*. Отметим следующее обстоятельство.

Для нахождения решения уравнения Лиувилля в общем случае надо знать решение уравнений Гамильтона. Задача, как указывалось, невыполнимая. Таким образом, переход от уравнений механики к уравнению Лиувилля не приводит к упрощению без дополнительных условий. Смысл дополнительных условий состоит в том, чтобы, отказавшись от полного решения задачи, найти приближенные решения, описывающие статистические закономерности. Чтобы найти эти решения, заметим, что уравнение Лиувилля можно записать в виде равенства нулю полной производной от времени функции распределения

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (2.3.2)$$

Действительно, по определению полной производной

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right] = 0.$$

Таким образом, убеждаемся в справедливости формулы (2.3.2). Из (2.3.2) следует, что функция распределения ρ постоянна вдоль фазовых траекторий в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Это утверждение носит название теоремы Лиувилля.

2.4. Микроканонический ансамбль

Конкретный вид функции распределения ρ микросостояний макросистемы зависит от условий, создаваемых окружающими телами. В статистической физике наиболее важными являются два случая:

1. Макросистема замкнута, т. е. не взаимодействует с окружающими телами.
2. Задана температура окружающих тел.

Первоочередная задача состоит в том, чтобы найти конкретный вид функции распределения для этих двух случаев. Начнем с первого, когда макросистема замкнута. Как показано в п. 2.2, замкнутая макроскопическая система, предоставленная самой себе, будет находиться в состоянии статистического равновесия. Это означает, что статистический ансамбль, представляю-

щей макросистему, не должен явно зависеть от времени, т. е. для функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \rho = \rho(\vec{q}, \vec{p}).$$

Тогда уравнение Лиувилля примет вид

$$\frac{d\rho(\vec{q}, \vec{p})}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = 0.$$

Из теоремы Лиувилля о постоянстве функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \text{const}$ вдоль фазовых траекторий следует, что в состоянии равновесия, когда $\partial \rho / \partial t = 0$, имеем $\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \text{const}$ и решение уравнения Лиувилля должно выражаться только через комбинации переменных $\vec{q}(t)$, $\vec{p}(t)$, которые при движении макроскопической системы как замкнутой остаются постоянными. Из механики известно, что такими константами, как функции переменных $\vec{q}(t)$ и $\vec{p}(t)$, могут быть только интегралы движения, которыми являются первые интегралы уравнений движения. Полное число интегралов движения равно $6N - 1$. Таким образом, равновесная функция распределения микросостояний является функцией интегралов движения:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = f[I_1(\vec{q}, \vec{p}), I_2(\vec{q}, \vec{p}), \dots, I_{6N-1}(\vec{q}, \vec{p})] = \text{const},$$

т. е. она сама есть интеграл движения. Здесь $I_1 = \text{const}_1$, $I_2 = \text{const}_2$, $I_{6N-1} = \text{const}_{6N-1}$ – интегралы движения. Нахождение всех $(6N - 1)$ интегралов движения для макроскопической системы – задача столь же безнадежная, как и решение уравнений движения по заданным начальным условиям для всех координат и импульсов частиц. Однако в нахождении всех интегралов движения при построении статистической теории нет необходимости. Существенную роль здесь играют лишь аддитивные интегралы движения, поскольку только такие интегралы являются задаваемыми при описании, принятом в статистической теории.

Как известно из механики, существует всего семь независимых аддитивных интегралов движения:

энергия системы

$$H = H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N});$$

три компоненты импульса системы

$$\vec{P} = \vec{P}(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N});$$

три компоненты момента импульса системы

$$\vec{M} = \vec{M}(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}).$$

Для функции распределения микросостояний системы получаем

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = f(H, \vec{P}, \vec{M}).$$

Импульс \vec{P} и момент \vec{M} замкнутой системы связаны с ее движением как целого, т. е. с равномерным поступательным движением и равномерным вращением системы.

Для равновесной системы частиц, находящихся в неподвижном сосуде, импульс \vec{P} и момент импульса \vec{M} равны нулю. В этом случае для систем с заданным числом частиц N функция распределения микросостояний зависит лишь от функции Гамильтона

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = f[H(\vec{q}, \vec{p})].$$

Определим явный вид функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ замкнутой системы. Замкнутая система по определению не взаимодействует с окружающими телами. Это означает, что полная энергия всех частиц системы (как кинетическая, так и потенциальная) не изменяется со временем, т. е. равна некоторому постоянному значению $E = \text{const}$. Используя определение функции Гамильтона, можно выразить равенством $E = H(\vec{q}, \vec{p}) = \text{const}$ условие замкнутости системы.

В действительности в природе не могут существовать совершенно замкнутые системы. Какова бы ни была физическая природа системы, она всегда, хотя и очень слабо, взаимодействует с окружающими ее телами.

Под замкнутой системой условно будем понимать такую систему, энергия которой за все время наблюдения остается заключенной в заданных узких пределах между E и $E + \delta E$, где $\delta E \ll E$. Тогда для замкнутой системы

$$E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E.$$

Этим неравенством задаются макроскопические условия, в которых реализуются микроскопические состояния системы. Оно заменяет собой то бесчисленное множество начальных условий, которые необходимы были бы при механическом подходе.

Постулат. Для определения явного вида функции распределения ρ в статистической физике принимается в качестве основного положения постулат равной априорной вероятности любого микросостояния равновесной изолированной системы, т. е. принимается, что для изолированной системы,

имеющей энергию в пределах E и $E + \delta E$, причем $\delta E \ll E$, и число частиц N в объеме V , функция распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ постоянна в слое δE и равна нулю вне этого слоя:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \begin{cases} \text{const}, & E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E; \\ 0, & \text{вне слоя.} \end{cases}$$

Статистический ансамбль, определяемый постулатом равной вероятности микроскопических состояний, называется микроканоническим ансамблем, а распределение вероятности

$$dW = \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = \text{const}(E) d\Gamma$$

– микроканоническим распределением.

Таким образом, микроканонический ансамбль описывает изолированную систему, которая достигла теплового или статистического равновесия.

2.5. Энтропия

Для построения термодинамики макроскопической системы достаточно, как известно, определить один из ее термодинамических потенциалов. Остальные величины находятся уже методами самой термодинамики. При независимых макроскопических параметрах – энергии системы E и числе частиц N в объеме V , которыми определяется термодинамическое состояние рассматриваемой нами замкнутой системы, термодинамическим потенциалом является энтропия $S = S(E, V, N)$.

Наша задача – определить статистическую энтропию и связать ее с термодинамической. Из термодинамики известно:

1. Энтропия S является функцией состояния, т. е. ее изменение – полный дифференциал dS .

2. Энтропия S – величина аддитивная, т. е. энтропия замкнутой системы равна сумме энтропий частиц, составляющих замкнутую систему: $S = S_1 + S_2$.

3. При равновесии замкнутой системы ее энтропия максимальна: $S = \text{max}$.

Определим статистическую энтропию. Рассмотрим замкнутую систему, находящуюся в статистическом равновесии. Тогда можно применить микроканоническое распределение

$$dW = \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = \text{const}(E) d\Gamma,$$

где

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \begin{cases} \text{const}, & E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E; \\ 0, & \text{для остальных } E. \end{cases}$$

Отсюда

$$\Delta\Gamma(\vec{q}, \vec{p}) = \int d\Gamma \equiv \int \frac{dW(E)}{\text{const}(E)} = \Delta\Gamma(E, E + \delta E)$$

– область фазового пространства, которую может занимать замкнутая система с энергией в интервале между E и $E + \delta E$. Если взять отношение $\Delta\Gamma(E, E + \delta E) / h^{3N}$, то получим число микросостояний макросистемы с энергией между E и $E + \delta E$.

Найдем распределение вероятностей для различных значений энергии E_i , лежащих в интервале от E до $E + \delta E$. Вероятность не обязательно определять однозначно. Однозначно должны определяться не сами вероятности, а их отношения в различных состояниях. Если вероятность нормирована условием $\int dW = 1$, то называется математической. Обычно более удобна нормировка Планка. Ее выбирают так, чтобы все вероятности, если это возможно, выражались целыми положительными числами. Такая вероятность называется термодинамической вероятностью состояния. Для того, чтобы получить вероятность $W(E_i)dE_i$ замкнутой системы иметь энергию в интервале между E_i и $E_i + dE_i$, надо умножить вероятность одного микросостояния $\text{const}(E) \equiv \rho$ на число микросостояний, лежащих в этом интервале энергий:

$$W(E_i)dE_i = \text{const}(E) \frac{\Delta\Gamma(E_i, E_i + \delta E_i)}{h^{3N}}.$$

Чтобы найти число микросостояний $\Delta\Gamma(E_i, E_i + \delta E_i) / h^{3N}$, обозначим число микросостояний с энергиями, меньшими и равными E_i , как $\Gamma(E_i) / h^{3N}$. Тогда интересующее нас число микросостояний с энергией между E_i и $E_i + dE_i$ можно записать в виде

$$\frac{1}{h^{3N}} \Delta\Gamma(E_i, E_i + dE_i) = \frac{1}{h^{3N}} \left. \frac{d\Gamma(E)}{dE} \right|_{E_i} dE_i = g(E_i)dE_i.$$

Здесь величину $g(E_i) = \frac{1}{h^{3N}} \left. \frac{d\Gamma(E)}{dE} \right|_{E_i}$ можно интерпретировать как плотность

числа микросостояний макросистемы с энергией E_i , отнесенных к «единичному» интервалу изменения энергии E . В дальнейшем для краткости будем $g(E)$ условно именовать числом микросостояний с данной энергией E .

В результате распределение вероятностей по энергии примет вид

$$W(E_i)dE_i = \rho \frac{1}{h^{3N}} \Delta\Gamma(E_i, E_i + dE_i) = \frac{\text{const}(E)}{h^{3N}} \left. \frac{d\Gamma(E)}{dE} \right|_{E_i} dE_i = \text{const}(E)g(E_i)dE_i$$

или $W(E_i) = \text{const}(E)g(E_i)$.

В соответствии с общими утверждениями п. 2.2, сделанными по поводу флуктуаций физических величин в макроскопической системе, функция $W(E_i)$, а как следует из уравнения, и число микросостояний $g(E_i)$ имеют чрезвычайно резкий максимум при энергии $E_i = \bar{E}$, будучи сколько-нибудь заметно отличными от нуля лишь в непосредственной близости от средней энергии \bar{E} (рис. 2.4).

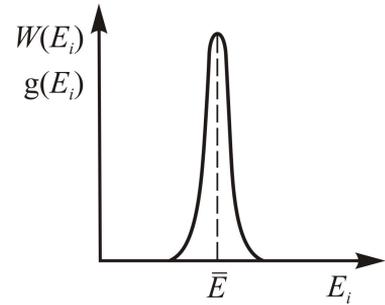


Рис. 2.4

Введем величину

$$\frac{\Delta\Gamma(E_i)}{h^{3N}} = g(E_i)\delta E,$$

которую назовем статистическим весом макроскопического состояния системы с энергией E_i . Естественно, что статистический вес макроскопического состояния системы будет наибольшим, если ее энергия равна своему среднему значению $E = \bar{E}$, так как функция $g(E)$ при $E = \bar{E}$ имеет чрезвычайно резкий максимум.

Назовем статистической энтропией системы логарифм статистического веса системы, отвечающего макроскопическому состоянию с энергией E_i :

$$\sigma(E_i) = \ln \frac{\Delta\Gamma(E_i)}{h^{3N}}. \quad (2.5.1)$$

Определенная таким образом статистическая энтропия обладает указанными ранее термодинамическими свойствами:

1. Имеет полный дифференциал, т. е. является функцией состояния, так как по определению

$$d\Gamma = d\vec{q}d\vec{p} = dq_1 \dots dq_{3N}, dp_1 \dots dp_{3N} = \prod_{1 \leq i \leq 3N} dq_i dp_i,$$

где dq_i – дифференциал i -й координаты, dp_i – дифференциал i -го импульса, соответствующего этой координате.

2. Является аддитивной величиной. Чтобы показать это, рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух независимых макроскопических частей. Обозначим координаты и импульсы одной из них через $\vec{q}^{(1)}, \vec{p}^{(1)}$, а другой – $\vec{q}^{(2)}, \vec{p}^{(2)}$. Тогда фазовый объем сложной системы будет по определению равен

$$d\Gamma = d\bar{q}^{(1)} d\bar{p}^{(1)} d\bar{q}^{(2)} d\bar{p}^{(2)} = d\Gamma_1 d\Gamma_2,$$

откуда $\int d\Gamma = \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2$, т. е. $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_1 \Delta\Gamma_2$.

Как известно, логарифм мультипликативной функции является аддитивной функцией:

$$\sigma = \ln \frac{\Delta\Gamma}{h^{3N}} = \ln \frac{\Delta\Gamma_1}{h^{3N_1}} + \ln \frac{\Delta\Gamma_2}{h^{3N_2}} = \sigma_1 + \sigma_2.$$

3. Имеет максимум. Поскольку для замкнутой системы, находящейся в состоянии статистического равновесия, наиболее вероятным значением энергии, лежащей между E и $E + \delta E$, является среднее значение энергии \bar{E} , а статистический вес этого состояния наибольший ($\Delta\Gamma(\bar{E})/h^{3N} = g(\bar{E})\delta E$), то статистическая энтропия $\sigma(E) = \ln(\Delta\Gamma(E)/h^{3N})$ должна иметь при $E = \bar{E}$ максимально возможное значение.

Формула Больцмана. Дадим еще одно толкование энтропии, которое связывает значение энтропии замкнутой системы с вероятностью ее состояния. Если число частиц в замкнутой системе велико, то подавляющее время она проводит в состоянии, в котором все величины равны своим средним значениям (п. 2.2).

Вблизи состояния равновесия флуктуации в ту и другую сторону равновероятны, но если создать искусственно неравновесное состояние, то в подавляющем большинстве случаев система самопроизвольно будет переходить в состояние с большей вероятностью. С другой стороны, согласно термодинамике, все самопроизвольные процессы в замкнутых системах сопровождаются возрастанием энтропии. Поэтому можно ожидать, что между энтропией системы S в каждом состоянии и вероятностью W того же состояния должна существовать однозначная связь. Такая гипотеза, введенная Больцманом, опровергалась. Наша задача состоит в том, чтобы установить эту связь.

На первый взгляд такая задача неразрешима и даже не имеет смысла, пока не установлено в общем виде, как определить вероятность произвольного состояния любой термодинамической системы. В действительности для решения задачи достаточно знать самые общие свойства, которыми должна обладать вероятность W при любом способе ее определения. Надо только усилить гипотезу о связи между энтропией и вероятностью требованием, чтобы эта связь была универсальной, т. е. выражалась формулой $S = f(W)$, где функция $f(W)$ – одна и та же для всех тел, в каких бы состояниях они не находились.

Для нахождения вида функции $f(W)$ рассмотрим две независимые подсистемы в состояниях с вероятностями W_1 и W_2 . Их энтропии в этих состоя-

ниях будут $S_1 = f(W_1)$, $S_2 = f(W_2)$. Объединим две подсистемы в одну и обозначим вероятность ее состояния через W_{12} , а энтропию – через S_{12} . Поскольку подсистемы независимы, то $W_{12} = W_1 W_2$, а поэтому

$$S_{12} = f(W_{12}) = f(W_1 W_2).$$

С другой стороны, согласно термодинамике, энтропия сложной системы должна быть равна сумме энтропий $S_{12} = S_1 + S_2$ составляющих ее независимых подсистем. Следовательно, должно соблюдаться условие

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2), \quad (2.5.2)$$

каковы бы ни были значения вероятностей W_1 , W_2 .

Для решения этого функционального уравнения предположим, что переменные W_1 и W_2 изменяются так, что их произведение остается постоянным:

$$W_1 W_2 = \text{const}, \quad (2.5.3)$$

причем значение самой постоянной в допустимой области ее изменения может быть каким угодно. Поэтому условие (2.5.3) фактически не накладывает никаких ограничений на значения, которые могут принимать аргументы W_1 и W_2 .

Из уравнения (2.5.2) следует, что если выполнено условие (2.5.3), то $f(W_1) + f(W_2) = \text{const}$. Из этого условия дифференцированием находим

$$df(W_1) = -df(W_2). \quad (2.5.4)$$

Прологарифмируем равенство (2.5.3):

$$\ln W_1 + \ln W_2 = \ln \text{const}.$$

Тогда

$$\frac{dW_1}{W_1} = -\frac{dW_2}{W_2}. \quad (2.5.5)$$

Почленным делением формулы (2.5.4) на (2.5.5) находим

$$W_1 \frac{df(W_1)}{dW_1} = -W_2 \frac{df(W_2)}{dW_2}.$$

Слева стоит функция только от аргумента W_1 , а справа – та же функция, но от аргумента W_2 . Равенство между ними возможно тогда и только тогда, когда функция

$$W \frac{df(W)}{dW} = \text{const} ,$$

т. е. остается постоянной величиной, которая должна быть универсальной (одной и той же для всех тел, поскольку сама функция $f(W)$ универсальна). Обозначая эту постоянную через k , приходим к соотношению

$$W \frac{df}{dW} = k \quad \text{или} \quad dS = k \frac{dW}{W} .$$

Отсюда $f(W) = k \ln W + C$. Постоянная интегрирования C должна равняться нулю. Действительно, подстановка найденного решения в исходное уравнение (2.5.2) приводит к соотношению

$$k \ln(W_1 W_2) + C = (k \ln W_1 + C) + (k \ln W_2 + C) ,$$

откуда $C = 0$. Следовательно,

$$S = k \ln W . \quad (2.5.6)$$

Это фундаментальное соотношение между энтропией и вероятностью было установлено Больцманом и называется *формулой Больцмана*. Приведенный вывод этой формулы принадлежит Планку, который вывел и фундаментальную постоянную k , называемую постоянной Больцмана.

Итак, статистическое определение энтропии не единственно. Но для замкнутой системы, пользуясь микроканоническим распределением, нашли, что вероятность W , статистический вес $\Delta\Gamma/h^{3N}$ и плотность числа микросостояний g связаны между собой:

$$W(E_i) = \text{const}(E) g(E_i) , \quad \frac{\Delta\Gamma(E_i)}{h^{3N}} = g(E_i) \delta E ,$$

поэтому определения энтропии (2.5.1) и (2.5.6) эквивалентны.

Однако в первом случае (2.5.1) статистическая энтропия была определена как безразмерная величина. Чтобы было соответствие с термодинамикой, ее надо было записать в виде

$$S = k \sigma(E_i) = k \ln \frac{\Delta\Gamma(E_i)}{h^{3N}} = k \ln g(E_i) \delta E .$$

Так как в термодинамике $dS = \delta Q/T$, т. е. энтропия имеет размерность эрг/К, то постоянная Больцмана k обладает размерностью эрг/К.

При независимых макроскопических параметрах E, V, N , которыми характеризуется термодинамическое состояние замкнутой системы, термодинамическим потенциалом является энтропия. Как нами было показано, ее можно определить как логарифм статистического веса

$$S = k \ln \frac{\Delta \Gamma(E, V, N)}{h^{3N}}$$

или как логарифм плотности микросостояний

$$S = k \ln g(E, V, N) \delta E,$$

или как логарифм распределения вероятностей различных макросостояний системы

$$S = k \ln W(E, V, N).$$

Ниже покажем, что энтропию, следуя Гиббсу, можно определить и как величину, пропорциональную логарифму фазового объема:

$$S = k \ln \frac{\Gamma(E, V, N)}{h^{3N}}.$$

Отметим еще, что в кинетической теории газов доказывается аналогичная связь энтропии с H -функцией Больцмана (см. гл. 3).

Статистический смысл второго начала термодинамики. Согласно термодинамике, все процессы в замкнутой системе происходят в направлении возрастания энтропии. В итоге система переходит в равновесное состояние, в котором энтропия достигает максимума, и все процессы в системе прекращаются. Энтропия будет расти до S_{\max} , и этот рост оказывается монотонным.

В статистике приведенные выше формулы представляют собой определение энтропии, поэтому связь между энтропией и вероятностью $S = k \ln W(E, V, N)$ позволяет несколько иначе трактовать второе начало термодинамики: всякий процесс протекает так, что система переходит в состояние, вероятность которого больше. Вместе с тем утверждение, содержащееся во втором начале термодинамики, теряет свою категоричность: каждый сам собой протекающий процесс приводит к состоянию с большей вероятностью и не означает, что другое направление процесса невозможно. Следовательно, переход к равновесию лишь более вероятен, чем самопроизвольное удаление от равновесного состояния. Поэтому второе начало термодинамики на самом деле надо понимать так, что если система находится в каком-то состоянии с данной энтропией, то с подавляющей вероятностью следует ожидать, что она перейдет в состояние с большей энтропией, т. е. наиболее вероятным изменением

энтропии является ее возрастание. Принципиально возможны и процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии. Однако если система большая, а исходное состояние ее не очень близко к состоянию равновесия, то переходы системы в менее вероятные состояния будут настолько маловероятны, что на практике они не имеют совершенно никакого значения. Тогда закон возрастания энтропии оправдывается практически с абсолютной достоверностью.

Отметим здесь обстоятельство, которое должно помочь понять сформулированный закон возрастания энтропии. Если речь идет о том, что система находится в начальный момент времени в заданном неравновесном состоянии, то возникает вопрос, как система попала в это неравновесное состояние?

В случае всегда замкнутой системы всякое неравновесное состояние можно рассматривать как флуктуацию. Тогда наиболее вероятным ходом процессов будет возрастание энтропии.

Возможно также, что в неравновесное состояние система попала в результате внешнего воздействия, которое затем прекращается. В этом случае система является изолированной не всегда, а лишь начиная с некоторого момента времени. В дальнейшем энтропия этой неравновесной замкнутой системы с подавляющей вероятностью будет возрастать.

2.6. Статистическая теория идеального газа на основе микроканонического ансамбля

Идеальный газ является простейшей канонической системой. В газообразном состоянии плотность вещества мала, так что среднее расстояние между молекулами оказывается очень большим по сравнению с геометрическими размерами молекул.

Силы межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с расстоянием и становятся ничтожно малыми, когда молекулы находятся на расстояниях, заметно превышающих их геометрические размеры. Таким образом, характерной особенностью движения молекул в газе является малость межмолекулярного взаимодействия. Из-за отсутствия взаимодействия газовые молекулы движутся прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не произойдет столкновения между данной молекулой и какой-либо другой или соударения со стенкой сосуда. При столкновениях газовых молекул между собой или с молекулами стенки сосуда их можно считать недеформируемыми. В процессе столкновения между молекулами происходит обмен кинетической энергией и импульсом. Аналогично при столкновении молекулы со стенкой сосуда, точнее говоря, с молекулой вещества этой стенки, можно считать, что газовая молекула упруго отражается от стенки.

Статистическую систему, частицы которой взаимодействуют друг с другом только в процессе столкновений, а все остальное время движутся как свободные, будем называть идеальным газом.

Рассмотрим идеальный газ, помещенный в сосуд объемом V . Стенки сосуда непроницаемы для молекул, но могут обмениваться энергией с газовыми молекулами, так что энергия последних лежит в пределах E и $E + \delta E$, причем $\delta E \ll E$. Пусть в газе содержится N молекул с массой m . Состояние системы полностью характеризуется заданием координат и импульсов всех молекул:

$$q_1, q_2, \dots, q_{3N}; \quad p_1, p_2, p_{3N}.$$

Элемент фазового пространства $d\Gamma$ равен произведению дифференциалов всех координат и импульсов:

$$d\Gamma = d\vec{q}d\vec{p} = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = \prod_{1 \leq i \leq 3N} dq_i dp_i.$$

Считаем, что отсутствует внешнее поле сил. Тогда $U(\vec{q}) = 0$ и энергия системы зависит только от импульсов молекулы и может быть написана в виде

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

Запишем микроканоническое распределение вероятностей по энергии

$$W(E) = \text{const}(E)g(E).$$

Чтобы можно было воспользоваться этой формулой, надо найти плотность числа микросостояний системы с энергией E :

$$g(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{d\Gamma(E)}{dE}.$$

Для этого поступим следующим образом. Рассмотрим объем фазового пространства, в котором энергия газа лежит в пределах $E - \delta E, E$. По определению

$$\Delta\Gamma(E - \delta E, E) = \int d\Gamma = \int dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

В приведенной формуле пределы интегрирования надо поставить так, чтобы выполнялось условие $E - \delta E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E$:

$$E - \delta E \leq \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E. \quad (2.6.1)$$

Поскольку это условие не включает координаты молекул, по ним можно интегрировать непосредственно при определении объема $\Delta\Gamma(E - \delta E, E)$:

$$\int_V dq_1 \dots dq_{3N} = \int_V dx_1 dy_1 dz_1 \dots \int_V dx_N dy_N dz_N = \int_V dV_1 \dots \int_V dV_N = V^N .$$

Здесь V – объем всего газа. Обозначим импульсный интеграл через Ω :

$$\Omega = \int dp_1 \dots dp_N .$$

Неравенство (2.6.1) определяет с геометрической точки зрения в пространстве $3N$ измерений сферический слой с радиусами $R - \delta R$, R , причем $R = \sqrt{2mE}$, $\delta R = \sqrt{2m\delta E}$. Действительно,

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E, \quad \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE \equiv R^2 .$$

Это уравнение для сферы радиусом R с центром в начале импульсных координат. Тогда импульсный интеграл представляет собой объем этого сферического слоя. Найдем зависимость объема сферы $3N$ измерений от его радиуса R .

Воспользуемся правилом размерности. Объем сферы в трехмерном пространстве

$$V_{(3)} = \frac{4\pi}{3} r^3 = C_3 R^3 .$$

Тогда по аналогии объем в $3N$ -мерном пространстве, исходя из соображений размерности, равен $V_{(3N)} = C_{3N} R^{3N}$.

Толщина сферического слоя, удовлетворяющего условию (2.6.1), равна $\delta R = \sqrt{2m\delta E}$. Поэтому объем сферического слоя в $3N$ -мерном импульсном пространстве можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Omega &= V_{3N}(R) - V_{3N}(R - \delta R) = C_{3N} R^{3N} - C_{3N} (R - \delta R)^{3N} = C_{3N} R^{3N} \left[1 - \left(1 - \frac{\delta R}{R} \right)^{3N} \right] = \\ &= C_{3N} R^{3N} \left\{ 1 - \left[\left(1 + \frac{1}{\left(-\frac{R}{\delta R} \right)} \right)^{-\frac{R}{\delta R}} \right]^{-3N \frac{\delta R}{R}} \right\} = C_{3N} R^{3N} \left(1 - \exp \left(-3N \frac{\delta R}{R} \right) \right) . \end{aligned}$$

Отсюда получаем $\Omega \approx C_{3N} R^{3N}$, если $\exp(-3N \delta R/R) \ll 1$. Рассмотрим последнее условие. Из него следует

$$3N \frac{\delta R}{R} \gg 1 \text{ или } \delta R \gg \frac{R}{3N}.$$

Поскольку $R = \sqrt{2mE}$, $\delta R = \sqrt{2m\delta E}$, то $\sqrt{\delta E} \gg \sqrt{E}/3N$.

Проведем оценки величин. Положим $\delta E = 10^{-6} E$, в результате $10^{-3} \gg 1/(3N)$, но $N \sim 10^{23}$ и, следовательно, $10^{-3} \gg 10^{-23}$. Таким образом, если толщина сферического слоя задана достаточно большой по сравнению с величиной 10^{-23} , то объем сферического слоя будет равен объему сферы. Поскольку требованию $\delta R/R \gg 10^{-23}$, как показали оценки, нетрудно удовлетворить, то условие (2.6.1) можно представить в виде

$$0 \leq \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E. \quad (2.6.2)$$

Итак, можно положить $\Omega = C_{3N} R^{3N}$, т. е. вместо того, чтобы вычислять объем сферического слоя в импульсном $3N$ -мерном подпространстве, можно ограничиться вычислением только объема сферы. В последней формуле неизвестен множитель C_{3N} . Можно доказать, что

$$\Omega = C_{3N} R^{3N} = \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!}.$$

В результате для объема фазового пространства замкнутой системы с энергией, лежащей в пределах $E - \delta E$, E , причем $\delta E \ll E$, имеем

$$\Delta\Gamma(E - \delta E, E) \approx \Gamma(E) = V^N \Omega = V^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!},$$

где $\Gamma(E)$ – объем фазового пространства в пределах от 0 до E . Очевидно, что для замкнутой системы, имеющей энергию от E до $E + \delta E$, с той же степенью точности выполняется соотношение

$$\Delta\Gamma(E, E + \delta E) \approx \Gamma(E) = V^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!}. \quad (2.6.3)$$

По определению энтропия представляет собой логарифм его статистического веса $S = k \ln \Delta\Gamma/h^{3N}$. Исходя из формулы (2.6.3), можно утверждать, что энтропия пропорциональна логарифму фазового объема $\Gamma(E)$: $S = k \ln \Gamma(E)/h^{3N}$ (см. п. 2.5). Следовательно,

$$S = k \ln \left[V \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{3/2} \right] - k \ln \left(\frac{3}{2} N \right) ! .$$

Воспользуемся формулой Стирлинга, которая имеет место при больших значениях числа N :

$$N! = N^N \exp(-N)(2\pi N)^{1/2} .$$

В результате

$$\ln \left(\frac{3}{2} N \right) ! \approx \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{3}{2} N \right) - \frac{3}{2} N + \frac{1}{2} \ln(3\pi N) .$$

Поскольку $N \sim 10^{23}$, последний член мал по сравнению с первыми двумя и его можно опустить. Тогда для энтропии S получаем формулу

$$S = kN \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} kN .$$

Проанализируем это выражение. Как известно из термодинамики, энтропия является аддитивной величиной. Полученное нами выражение не обладает свойством аддитивности. Действительно, в первом и втором слагаемых N – величина аддитивная. E/N представляет собой парциальную величину. Поскольку энергия пропорциональна числу частиц $E \sim N$, то $E/N = \text{const}$. Хотя объем V – аддитивная величина, ее логарифм таковым не является, так как логарифм функции $\ln f$ будет аддитивным, если функция f является мультипликативной. В нашем случае

$$\ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right]$$

будет аддитивен, если вместо объема V ввести парциальный объем V/N , поскольку $V \sim N$, и тогда $V/N = \text{const}$. В классической статистике и без основания ввели в формулу для энтропии вместо объема V парциальный объем V/N , чтобы выполнилось условие аддитивности. Таким образом, чтобы энтропия была аддитивна, число микросостояний замкнутой системы должно удовлетворять формуле

$$\frac{\Gamma(E)}{N! h^{3N}} = \frac{1}{h^{3N}} \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!} , \quad (2.6.4)$$

отличающейся от уравнения (2.6.3) членом $1/N!$.

Только в квантовой механике можно найти объяснение, для чего вводится $N!$. Дело в том, что при вычислении объема фазового пространства (формула (2.6.3)) замкнутой системы, состоящей из одинаковых частиц, полагаем, что можем перенумеровать эти частицы и проследить за их движением. Считалось также, что если поменять местами, например, две одинаковые частицы, то после такой перестановки микросостояние системы будет изображаться другой фазовой точкой, получающейся в результате первоначальной замены координат и импульсов одной частицы координатами и импульсами другой.

В квантовой механике имеет место принцип тождественности одинаковых частиц. Согласно этому принципу, все одинаковые частицы данного вида являются совершенно тождественными. Это означает, что в системе, состоящей из частиц одного вида, состояния не изменяются при взаимной замене частиц. Можно сказать, что совокупность всех микросостояний, которые получаются перестановкой между собой N изображающих точек в фазовом пространстве, отвечает только одному физическому микросостоянию системы. При вычислении полного числа микросостояний системы каждое из них нужно учитывать в интегрировании только один раз. Поэтому при выполнении интегрирования $\Delta\Gamma = \prod_{1 \leq i \leq 3N} \int dq_i dp_i$ по всем возможным значениям координат и импульсов частиц нужно разделить результат на число перестановок изображающих точек между собой в фазовом пространстве. Последнее равно, очевидно, $N!$.

Воспользуемся формулой Стирлинга

$$-\ln N! = -N \ln N + N \ln e .$$

Тогда из соотношения (2.6.4) получаем для энтропии

$$S = kN \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} e \right] + \frac{3}{2} kN . \quad (2.6.5)$$

Она является аддитивной и удовлетворяет другим требованиям, предъявляемым термодинамикой к энтропии.

Поскольку энтропия в независимых переменных E, V, N , т. е. $S = S(E, V, N)$ является термодинамическим потенциалом, остальные термодинамические величины можно найти, используя методы самой термодинамики. Запишем

$$TdS = dE + pdV . \quad (2.6.6)$$

Найдем энергию идеального газа. Воспользуемся соотношением

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}.$$

Для удобства дифференцирования запишем энтропию (2.6.5) в виде

$$S = Nk \ln E^{3/2} + f(N, V) = \frac{3}{2} Nk \ln E + f(N, V).$$

Функцию $f(N, V)$ не расшифровываем, поскольку в нее не входит энергия E , по которой производится дифференцирование,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E},$$

т. е.

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (2.6.7)$$

Найдем уравнение состояния идеального газа. Из (2.6.6) имеем

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}.$$

Запишем энтропию (2.6.5) в виде $S = Nk \ln V + f(N, V)$. Тогда дифференцирование по объему дает

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk}{V}, \quad \text{т. е. } pV = NkT.$$

Это экспериментальный термодинамический закон Клапейрона – Менделеева, полученный нами на кончике пера.

И наконец, вычислим энергию Гельмгольца F , которая, как будет видно дальше, играет огромную роль в статистической физике. По определению $F = E - TS$. Тогда, воспользовавшись формулами (2.6.5) и (2.6.7), для энергии Гельмгольца имеем

$$F = -NkT \ln \left[e \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2} kT \right)^{3/2} \right].$$

2.7. Каноническое распределение Гиббса

Для идеального газа нам удалось вычислить статистический вес, или фазовый объем. Для других более сложных статистических систем это вычисление представляет очень трудную задачу. Поэтому микроканоническое распределение используется в основном не для вычисления термодинамических функций конкретных систем, а для общетеоретического рассмотрения.

Рассмотрим макроскопическую систему, состоящую из большого числа частиц. Разделим ее на большое число частей так, чтобы эти части были все еще макроскопическими, т. е. содержали очень много частиц. Такие части большой системы называют подсистемами. Полная энергия подсистемы $\bar{\varepsilon} \sim N$, слагающаяся из энергий отдельных частиц, будет пропорциональна числу частиц N , входящих в подсистему. В свою очередь, число частиц N будет пропорционально объему V рассматриваемой подсистемы $N \sim V$. Взаимодействие между различными подсистемами обусловлено главным образом силами взаимодействия молекул, находящихся на поверхности Σ каждой из взаимодействующих подсистем. В самом деле, силы молекулярного взаимодействия так быстро убывают с расстоянием, что вклад в энергию взаимодействия, вносимый молекулами, находящимися в глубине подсистем, мал по сравнению с вкладом поверхностных молекул. Поэтому энергия взаимодействия $\bar{\varepsilon}_{\text{вз}}$ между подсистемами пропорциональна числу молекул N_{Σ} , находящихся на их поверхности, т. е. величине поверхности $\bar{\varepsilon}_{\text{вз}} \sim \Sigma$.

Таким образом, энергия подсистемы $\bar{\varepsilon} \sim N \sim V \sim R^3$, где R – характерный линейный размер системы, а энергия взаимодействия $\bar{\varepsilon}_{\text{вз}} \sim N_{\Sigma} \sim \Sigma \sim R^2$. Найдем отношение

$$\frac{\bar{\varepsilon}_{\text{вз}}}{\bar{\varepsilon}} \sim \frac{R^2}{R^3} \sim \frac{1}{R} \sim N^{-1/3}.$$

Оно становится малым, если N будет большим. Энергию всего собрания подсистем можно считать равной сумме энергий отдельных частей, т. е.

$$\bar{E} \approx \sum_i \bar{\varepsilon}_i,$$

где знак \approx подчеркивает, что энергия взаимодействия подсистем нами не учитывалась.

Как указывалось, микроканоническое распределение Гиббса, устанавливающее вероятность данного состояния замкнутой системы, имеет общетеоретическое значение. На практике значительно чаще приходится иметь дело не с замкнутыми системами, а с подсистемами, находящимися в термостате.

Найдем распределение вероятностей по состояниям или функцию распределения в фазовом пространстве не изолированной, но закрытой подсистемы, находящейся в тепловом контакте с другой системой значительно больших размеров и называемой термостатом. Для этого рассмотрим объединенную изолированную систему, состоящую из подсистемы a и термостата A и имеющую энергию

$$E_0 \leq H_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \leq E_0 + \delta E_0, \quad \delta E_0 \ll E_0.$$

По определению

$$E_0 = E + \varepsilon + \varepsilon_{\text{вз}}.$$

Здесь E – энергия термостата, ε – энергия подсистемы, $\varepsilon_{\text{вз}}$ – энергия взаимодействия между подсистемой и термостатом и, кроме того, $\delta E_0 \ll \varepsilon$.

Исходя из микроканонического распределения для замкнутой системы $A+a$, находящейся в состоянии равновесия, получим

$$dW_{A+a} = \text{const}(E_0) \frac{d\vec{q}_0 d\vec{p}_0}{h^{3N_0}} = \text{const}(E_0) \frac{d\Gamma_{A+a}}{h^{3N_0}}, \quad N_0 = N_A + N, \quad (2.7.1)$$

N_0, N_A, N – число частиц замкнутой системы, термостата и подсистемы соответственно.

Учтем своеобразный характер взаимодействия между подсистемой и термостатом, которое включает два условия. Согласно первому условию, взаимодействие должно быть слабым, так что энергией взаимодействия $\varepsilon_{\text{вз}}$ в полном энергетическом балансе можно пренебречь:

$$E_0 \simeq E + \varepsilon.$$

Второе условие – даже при слабом взаимодействии подсистема и термостат обмениваются достаточно быстро энергией. В результате наступает статистическое равновесие замкнутой системы $A+a$ независимо от ее начального состояния.

Пренебрежение энергией взаимодействия $\varepsilon_{\text{вз}}$ между подсистемой и термостатом означает, что подсистему и термостат можно считать квазинезависимыми. В силу квазинезависимости распределение вероятностей (2.7.1) можно представить в виде произведения вероятностей:

$$dW_{A+a} = dW_A dW_a. \quad (2.7.2)$$

По определению элемент $d\Gamma_{A+a}$ фазового пространства является мультипликативной функцией. Действительно,

$$d\Gamma_{A+a} = d\vec{q}d\vec{p} = d\vec{Q}d\vec{P}d\vec{q}d\vec{p} = dQ_1\dots dQ_{3N_A} dP_1\dots dP_{3N_A} dq_1\dots dq_{3N} dp_1\dots dp_{3N} = d\Gamma_A d\Gamma_a.$$

Тогда распределение вероятностей (2.7.1) можно записать в виде

$$dW_{A+a} = \text{const}(E_0) \frac{d\vec{Q}d\vec{P}}{h^{3N_A}} \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}} = \text{const}(E_0) \frac{d\Gamma_A}{h^{3N_A}} \frac{d\Gamma_a}{h^{3N}}.$$

Учтем отношение (2.7.2). В результате находим

$$dW_A dW_a = \text{const}(E_0) \frac{d\vec{Q}d\vec{P}}{h^{3N_A}} \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}}. \quad (2.7.3)$$

Наша цель – найти распределения вероятностей для подсистемы a . Это обусловлено вторым условием взаимодействия между подсистемой и термостатом. Хотя взаимодействие слабое, но служит причиной перехода подсистемы из одного состояния в другое. Поскольку размеры термостата велики по сравнению с размерами подсистемы, можно считать, что энергия E велика по сравнению с энергией подсистемы ($E \gg \varepsilon$). Поэтому, каковы бы ни были изменения энергии подсистемы ε , энергию термостата E можно считать почти неизменной.

Чтобы найти распределение вероятностей для подсистемы, проинтегрируем уравнение (2.7.3) по фазовому пространству термостата:

$$\int_{\Delta\Gamma_A} dW_A dW_a = \text{const}(E_0) \frac{d\Gamma_a}{h^{3N}} \int_{\Delta\Gamma_A} \frac{d\Gamma_A}{h^{3N_A}}.$$

Отсюда находим

$$1 \cdot dW_a = \text{const}(E_0) \frac{d\Gamma_a}{h^{3N}} \frac{\Delta\Gamma_A}{h^{3N_A}}. \quad (2.7.4)$$

Здесь $1 = \int_{\Delta\Gamma_A} dW_A$, $\Delta\Gamma_A = \int d\Gamma_A = \int dQ_1\dots dQ_{3N_A} dP_1\dots dP_{3N_A} = \Delta\Gamma(E)$.

Зависимость статистического веса $\Delta\Gamma_A(E)/h^{3N_A}$ состояния термостата от его энергии можно определить из формулы для энтропии термостата

$$S_A = k \ln \frac{d\Gamma_A(E)}{h^{3N_A}}.$$

Учитывая, что $\varepsilon \ll E_0 = E + \varepsilon \approx E$, получаем

$$\Delta\Gamma_A(E) = \Delta\Gamma_A(E_0 - \varepsilon) = h^{3N_A} \exp \frac{S_A(E_0 - \varepsilon)}{k}.$$

Функцию $S(E_0 - \varepsilon)$ в экспоненциальном множителе разложим в ряд по малому параметру ε :

$$S_A(E_0 - \varepsilon) = S_A(E_0) - \left(\frac{\partial S_A}{\partial E} \right)_{E_0} \varepsilon.$$

Поскольку подсистема и термостат находятся в состоянии теплового равновесия, можно воспользоваться основным уравнением термодинамики $TdS = dE + pdV$, из которого следует, что

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V. \quad (2.7.5)$$

Тогда

$$S_A(E_0) \approx S_0, \quad \left(\frac{\partial S_A}{\partial E} \right)_{V, E_0} = \frac{1}{T},$$

где S_0 – энтропия замкнутой системы $A+a$, T – температура термостата и подсистемы. Отметим, что из формулы (2.7.5) следует необходимость постоянства объема термостата, а значит, и подсистемы.

Таким образом, разложение функции $S_A(E_0 - \varepsilon)$ в ряд принимает вид

$$S_A(E_0 - \varepsilon) = S_0 - \frac{\varepsilon}{T},$$

тогда

$$\Delta\Gamma_A = h^{3N_A} \exp \left(\frac{S_0}{k} - \frac{\varepsilon}{kT} \right) = h^{3N_A} \exp \frac{S_0}{k} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right).$$

Запишем энергию подсистемы в виде функции Гамильтона, т. е. функции координат и импульсов $\varepsilon = H(\vec{q}, \vec{p})$. В результате для распределения вероятности (2.7.4) по состояниям подсистемы получаем

$$dW_a = \text{const}(E_0) \exp \frac{S_0}{k} \exp \left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{kT} \right) \frac{d\Gamma_a}{h^{3N}}.$$

Так как $\exp(S_0/k)$ для замкнутой равновесной системы – величина постоянная, то включим ее в const и окончательно определим выражение для вероятности

подсистемы иметь энергию $H(\vec{q}, \vec{p})$, находиться в элементе фазового объема \vec{q}, \vec{p} и быть в равновесии с термостатом ($T = \text{const}$):

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}}. \quad (2.7.6)$$

Индекс a опущен, так как все члены относятся только к подсистеме. Здесь $\theta = kT$ называется модулем канонического распределения, а формула (2.7.6) – каноническим распределением Гиббса.

Такая запись распределения Гиббса справедлива, если все N частиц подсистемы разные. Это означает, что любая перестановка частиц соответствует другому микросостоянию подсистемы. Если подсистема состоит из одинаковых частиц, то перестановка частиц не меняет микросостояния и каждое микросостояние изображается $N!$ различными фазовыми точками. Поэтому число различных микросостояний подсистемы из одинаковых частиц будет равно

$$\frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}.$$

Тогда каноническое распределение Гиббса для подсистемы из N одинаковых частиц примет вид

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}.$$

Для функции статистического распределения ρ любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы, получаем

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \text{const} \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right).$$

Найдем const , исходя из распределения Гиббса. Из определения вероятности вытекает следующее условие нормирования:

$$\int dW = 1 = \text{const} \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}},$$

выражающее тот факт, что сумма вероятностей всех возможных состояний подсистемы равна единице. Отсюда следует, что const содержит все не зависящие от \vec{q} и \vec{p} величины, т. е. N, θ, V :

$$\text{const}(N, \theta, V) = \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\bar{q}d\bar{p}}{N!h^{3N}}}.$$

Поэтому распределению вероятностей можно придать окончательный вид

$$dW = \frac{\exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\bar{q}d\bar{p}}{N!h^{3N}}}{\int \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\bar{q}d\bar{p}}{N!h^{3N}}} = \frac{\exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}}{\int \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}}.$$

Величина, стоящая в знаменателе, будет играть большую роль в дальнейшем. Введем для нее специальное обозначение

$$z(N, \theta, V) = \int \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \int \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\bar{q}d\bar{p}}{N!h^{3N}}$$

и назовем статистическим интегралом или интегралом по микросостояниям макроскопической подсистемы. С введением статистического интеграла подсистемы *распределение Гиббса* можно записать в виде

$$dW = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\bar{q}d\bar{p}}{N!h^{3N}},$$

где $d\bar{q}d\bar{p} = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = \prod_{1 \leq i \leq 3N} dq_i dp_i$.

2.8. Свойства распределения Гиббса

Распределение Гиббса характеризует распределение вероятностей различных состояний квазизамкнутой подсистемы. Условием применимости распределения Гиббса служит выполнение следующих требований:

- 1) наличие макроскопической системы, составляющей окружение рассматриваемой подсистемы, т. е. наличие термостата;
- 2) наличие слабого взаимодействия между подсистемой и термостатом.

В остальных свойства подсистемы являются совершенно произвольными. Выясним свойства распределения Гиббса. Для этого вычислим относительную флуктуацию энергии подсистемы δ_n в термостате. Напомним, что отклонение энергии подсистемы от своего среднего значения характеризуется

квадратичной флуктуацией, или дисперсией $\overline{(\Delta H)^2} = \overline{(H - \bar{H})^2} = \overline{H^2} - \bar{H}^2$, и относительной флуктуацией $\delta = \sqrt{\overline{(\Delta H)^2}} / \bar{H}$.

С помощью канонического распределения имеем

$$\overline{H(\bar{q}, \bar{p})} = \int H dW = \frac{\int H(\bar{q}, \bar{p}) \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}}{\int \exp\left(-\frac{H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} &= \frac{\int H \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) \frac{H}{\theta^2} d\bar{q}d\bar{p}}{\int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}} - \frac{\int H \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p} \int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) \frac{H}{\theta^2} d\bar{q}d\bar{p}}{\left(\int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}\right)^2} = \\ &= \frac{1}{\theta^2} \left[\frac{\int H^2 \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}}{\int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}} - \left(\frac{\int H \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}}{\int \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) d\bar{q}d\bar{p}} \right)^2 \right] = \frac{1}{\theta^2} (\overline{H^2} - \bar{H}^2). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\overline{(\Delta H)^2} = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{C_V}{k}, \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} = C_V.$$

Тогда относительная флуктуация энергии подсистемы в термостате равна

$$\delta_n = \frac{\theta}{\bar{H}} \sqrt{\frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta}}.$$

Поскольку $\bar{H} \sim N$ и $\partial \bar{H} / \partial \theta \sim N$, где N – число частиц в подсистеме, то $\delta_n \sim 1/\sqrt{N}$. Для макроскопической подсистемы ($N_A \sim 10^{23}$ моль⁻¹) получаем $\delta_n \sim 10^{-12}$, т. е. во всех практически важных случаях относительная флуктуация энергии очень мала. Это означает, что значения энергии подсистемы в термостате, сколько-нибудь отличные от средней энергии \bar{H} , чрезвычайно маловероятны и подсистема ведет себя практически как изолированная.

Это приводит к термодинамической эквивалентности результатов, вычисленных с помощью канонического и микроканонического распределений (см. задачу 2.1).

Такое поведение распределения Гиббса означает, что оно имеет очень острый максимум при некотором значении энергии \bar{H} . На первый взгляд существование этого максимума не очевидно, так как в распределении Гиббса

$$dW = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}$$

фигурирует экспоненциально убывающий множитель $\exp(-H/\theta)$. Необходимо, однако, помнить, что плотность числа микросостояний $g(H)$ с данной энергией H

$$\frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \left(\frac{d\Gamma}{dH}\right)_H \frac{dH}{N!h^{3N}} = g(H)dH, \quad dW = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{H}{\theta}\right) g(H)dH$$

быстро возрастает с повышением энергии. Так как $H \sim N$, то чем больше частиц N содержит подсистема, тем больше микросостояний отвечает данному значению интервала энергии $H, H+dH$.

Произведение двух функций – быстро убывающей с энергией $\exp(-H/\theta)$ и быстро возрастающей $g(H)$ – приводит к возникновению у распределения Гиббса резкого максимума (рис. 2.5). Он является столь острым, что изобразить графически без искажения масштаба распределение Гиббса не представляется возможным. Это означает, что вероятность нахождения подсистемы в состояниях с энергией, заметно отличающейся от \bar{H} , ничтожно мала. Такой результат хорошо согласуется с общими выводами, сделанными нами, о свойствах систем, содержащих большое число частиц (п. 2.2).

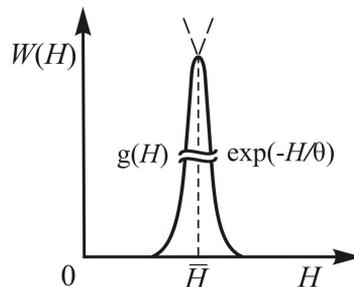


Рис. 2.5. Схематический вид распределения Гиббса

2.9. Описание квантовых систем. Оператор плотности. Уравнение Неймана

Описание квантовых систем. Состояние классических многочастичных макросистем определяется в каждый момент времени фазовым вектором $\vec{R}(t) = (\vec{q}, \vec{p})$ в фазовом пространстве с координатами и импульсом всех частиц.

Для квантовых систем такое задание состояния невозможно, поскольку квантовые частицы не обладают одновременно координатами и импульсами. Состояние отдельной квантовой системы определяется совокупностью независимых физических (динамических) величин. Число таких величин равно числу степеней свободы квантовой системы и называется полным набором.

Состояние квантовой системы, заданное полным набором физических величин, описывается волновой функцией $\psi(\vec{q}, t)$, зависящей от координат системы \vec{q} и времени t . Волновая функция определяет все свойства квантовой системы и удовлетворяет динамическому уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi,$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона (гамильтониан) системы, $\hbar = h / 2\pi$ и h – постоянная Планка.

Если \hat{H} явно не зависит от времени, то система находится в стационарном состоянии $\psi(\vec{q})$, описываемом стационарным уравнением Шредингера

$$\hat{H}\psi(\vec{q}) = E\psi(\vec{q}).$$

Оказывается, что решение этого уравнения возможно при определенных значениях энергии системы E_k , которые называются собственными значениями энергии E , а соответствующие им волновые функции $\psi_k(\vec{q})$ – собственными функциями. Здесь индекс k пробегает значения 0, 1, 2, 3, Стационарное состояние с наименьшим из всех возможных значений энергии называется нормальным или основным состоянием системы.

Всякая волновая функция $\psi(\vec{q}, t)$ квантовой системы может быть разложена по собственным функциям $\psi_m(\vec{q})$ любой физической величины L , изображаемой оператором \hat{L} :

$$\psi(\vec{q}, t) = \sum_m C_m(t) \psi_m(\vec{q}).$$

Такое представление состояния $\psi(\vec{q}, t)$ системы стационарными состояниями $\psi_m(\vec{q})$ аналогично свойству вектора \vec{a} , разложенного по ортам $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_m$ с составляющими C_1, C_2, \dots, C_m :

$$\vec{a} = \sum_m C_m \vec{e}_m.$$

Примем формально в качестве ортов соответствующей системы координат в конечномерном или бесконечномерном пространстве совокупность собственных функций $\psi_m(\vec{q})$ оператора \hat{L} :

$$\hat{L}\psi_m(\vec{q}) = C_m \psi_m(\vec{q}).$$

Тогда C_m можно рассматривать как компоненты m -мерного или бесконечномерного вектора в указанных пространствах, а соотношение, представляющее собой разложение волновой функции по собственным функциям оператора \hat{L} , как разложение этого вектора по ортам. Поскольку волновая функция ψ описывает состояние квантовой системы, указанный выше вектор также должен определять это состояние и его целесообразно назвать вектором состояния. Для обозначения вектора состояния используется «скобочное» обозначение Дирака: $\langle \psi |$, так называемый бра-вектор состояния, или сопряженный ему $|\psi\rangle = (\langle \psi |)^+$ кет-вектор состояния. Название произошло от английского слова bracket – скобка: bra–ket. Введенные нами бра- и кет-векторы состояния с волновой функцией $\psi(\vec{q}, t) \equiv \langle \vec{q} | \psi \rangle$ ведут себя как векторы в конечномерном или бесконечномерном гильбертовом (функциональном) пространстве. В этом линейном пространстве в качестве базиса используются ортонормированные ($\langle m | m' \rangle = \delta_{mm'}$, где $\delta_{mm'}$ – символ Кронекера) собственные функции $\psi_m = \langle \vec{q} | m \rangle$, т. е. $\hat{L}|m\rangle = \langle m | m \rangle$, любой физической величины L , представляемой эрмитовым оператором $\hat{L} = \hat{L}^+$. При этом справедливо $C_m(t) = \langle m | \psi \rangle$. Условие полноты базиса $|m\rangle$ (m -представления) символически можно записать в виде

$$\sum_m |m\rangle \langle m| = 1.$$

Здесь знак суммы и символ Кронекера в случае непрерывного спектра обозначают соответственно интеграл и дельта-функцию.

Будем использовать обычное координатное \vec{q} -представление, приводя в некоторых случаях параллельно выражения в обозначениях Дирака, позволяющих легко перейти к произвольному необходимому представлению, как непрерывному, так и дискретному.

В классической механике динамические величины системы (энергия, полный импульс и т. д.) являются функциями координат \vec{q} и импульсов \vec{p} системы и, следовательно, функциями состояния. Поэтому задание состояния классической системы (\vec{q} и \vec{p}) полностью определяет ее динамические величины.

В квантовой механике динамические величины не являются функциями состояния, характеризуемого волновой функцией ψ , а представляются самосопряженными операторами, действующими в пространстве возможных волновых функций. Даже точное задание волновой функции системы не определяет, вообще говоря, значение данной динамической величины при ее измерении. Только в случае, когда ψ есть собственная функция оператора \hat{L} , т. е. когда $\hat{L}\psi = L\psi$, при измерении величины L для системы в состоянии ψ получим определенное значение L . В общем же случае волновая функция определяет лишь вероятности результатов, которые получаются при измерении различных динамических величин для системы, находящейся в данном состоянии ψ .

Совокупность различных значений L_m динамической величины L , полученных в результате ее измерения у системы с волновой функцией ψ , является статистическим коллективом или квантовым ансамблем величины L . В этом статистическом ансамбле и определяется среднее значение \bar{L} измеряемой величины. Отметим, что статистический ансамбль образует совокупность систем в различных состояниях, характеризуемых определенными вероятностями. Совокупность же квантовых систем в одном и том же состоянии статистического ансамбля не составляет.

Средние значения любых динамических величин в состоянии $\psi(\vec{q})$ можно вычислить теоретически, исходя из физического смысла волновой функции. Действительно, поскольку квадрат волновой функции в координатном представлении $|\psi(\vec{q})|^2 = \psi^*\psi$ определяет плотность вероятности обнаружения частиц системы в соответствующих точках пространства, то

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* \psi d\vec{q} = 1$$

и среднее значение какой-либо функции координат $L(\vec{q})$ в состоянии ψ равно

$$\bar{L} = \int L(\vec{q}) |\psi(\vec{q})|^2 d\vec{q} = \int \psi^* L(\vec{q}) \psi d\vec{q}.$$

В общем случае среднее значение любой физической величины L вычисляется по формуле

$$\bar{L} = \langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle = \int \psi^* L_{\vec{q}} \psi d\vec{q}, \quad (2.9.1)$$

где $L_{\vec{q}}$ – соответствующий величине L оператор в координатном представлении.

Оператор плотности. Как уже отмечалось, волновая функция описывает состояние квантовой системы, обладающей полным набором физических величин, т. е. совокупностью независимых динамических величин (в количестве числа степеней свободы системы), имеющих в данном состоянии определенное значение, которым соответствует полный набор коммутирующих эрмитовых операторов. Если же система находится в условиях, когда она не обладает полным набором физических величин, то ее состояние не может быть описано определенной волновой функцией и такая система не имеет волновой функции.

Именно такими являются рассматриваемые в статистической физике подсистемы в термостате. Действительно, представим себе подсистему, которая является частью более сложной замкнутой системы. Пусть эта замкнутая система в целом находится в некотором состоянии, описываемом волновой функцией $\Psi(\vec{x}, \vec{q})$, где \vec{x} – совокупность координат подсистемы, а \vec{q} – остальные координаты замкнутой системы. Такая волновая функция, вообще говоря, не распадается на произведение функций только от \vec{x} и только от \vec{q} , так что рассматриваемая подсистема не обладает своей волновой функцией. В самом деле, плотность вероятности обнаружить замкнутую систему с координатами \vec{x} , \vec{q} равна

$$W(\vec{x}, \vec{q}) = |\Psi(\vec{x}, \vec{q})|^2,$$

а плотность вероятности обнаружить подсистему с координатами \vec{x} (при произвольных значениях \vec{q}) будет

$$w(\vec{x}) = \int W(\vec{x}, \vec{q}) d\vec{q} = \int |\Psi(\vec{x}, \vec{q})|^2 d\vec{q}.$$

Если бы рассматриваемая подсистема имела волновую функцию $\psi(\vec{x})$, то очевидно, что эта функция была бы равна

$$\psi(\vec{x}) = \int \Psi(\vec{x}, \vec{q}) d\vec{q}$$

и удовлетворяла бы равенству $|\psi(\vec{x})|^2 = w(\vec{x})$ или

$$w(\bar{x}) = \left| \int \Psi(\bar{x}, \bar{q}) d\bar{q} \right|^2 = \int |\Psi(\bar{x}, \bar{q})|^2 d\bar{q},$$

что невозможно, кроме случая невзаимодействующих частей, когда

$$\Psi(\bar{x}, \bar{q}) = \psi(\bar{x})\psi(\bar{q}).$$

Таким образом, подсистема в термостате не имеет волновой функции. Среднее значение \bar{L} какой-либо величины L у такой подсистемы можно найти по волновой функции $\Psi(\bar{x}, \bar{q})$ замкнутой системы, и, подобно (2.9.1), оно равно

$$\bar{L} = \iint \Psi^*(\bar{x}, \bar{q}) \hat{L} \Psi(\bar{x}, \bar{q}) d\bar{x} d\bar{q}, \quad (2.9.2)$$

где оператор \hat{L} величины L нашей подсистемы действует только на координаты \bar{x} .

Выражение (2.9.2) для среднего значения физической величины L у подсистемы в термостате можно записать в виде

$$\bar{L} = \int \hat{L} \rho(\bar{x}, \bar{x}') \Big|_{\bar{x}'=\bar{x}} d\bar{x}, \quad (2.9.3)$$

где

$$\rho(\bar{x}, \bar{x}') = \int \Psi(\bar{x}, \bar{q}) \Psi^*(\bar{x}', \bar{q}) d\bar{q}. \quad (2.9.4)$$

В формуле (2.9.3) после вычисления действия оператора \hat{L} только на \bar{x} в функции $\rho(\bar{x}, \bar{x}')$ надо положить $\bar{x}' = \bar{x}$.

Функция $\rho(\bar{x}, \bar{x}')$ называется *матрицей плотности*, а соответствующий этой матрице оператор $\hat{\rho}$ – статистическим оператором или оператором плотности. Из определения матрицы плотности (2.9.4) видно, что она самосопряженная (или эрмитова):

$$\rho^*(\bar{x}, \bar{x}') = \rho(\bar{x}', \bar{x}). \quad (2.9.5)$$

Зная матрицу плотности, можно найти средние значения физических величин и вероятности их различных значений. Таким образом, состояние системы, не обладающей волновой функцией, может быть описано матрицей плотности.

Описание с помощью матрицы плотности является наиболее общей формой квантово-механического описания системы. Описание с помощью волновой функции $\bar{\psi}(x)$ – частный случай, отвечающий матрице плотности

$$\rho(\bar{x}, \bar{x}') = \psi(\bar{x})\psi^*(\bar{x}'). \quad (2.9.6)$$

Уравнение Неймана. До сих пор нами рассматривались подсистемы и описывающие их матрицы плотности для фиксированного момента времени. Проследим теперь за эволюцией во времени и найдем уравнение движения для матрицы плотности подсистемы с гамильтонианом \hat{H} .

Если в начальный момент времени относительное число подсистем w_k находилось в состоянии $\psi_i = \psi_i(\vec{x}, 0)$, то в момент времени t такое же их число будет находиться в состоянии $\psi_i(\vec{x}, t)$. Изменение состояния $\psi_i(\vec{x}, t)$ во времени определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\vec{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_i(\vec{x}, t)$$

или в матричном виде

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\vec{x}, t)}{\partial t} = \int H(\vec{x}, \vec{x}') \psi_i(\vec{x}', t) d\vec{x}'. \quad (2.9.7)$$

Продифференцируем по времени матрицу плотности

$$\rho(\vec{x}, \vec{x}', t) = \sum_i w_i \psi_i(\vec{x}, t) \psi_i^*(\vec{x}', t). \quad (2.9.8)$$

Тогда с учетом (2.9.7) и (2.9.8) имеем

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho(\vec{x}, \vec{x}', t)}{\partial t} &= i\hbar \sum_i w_i \frac{\partial \psi_i(\vec{x}, t)}{\partial t} \psi_i^*(\vec{x}', t) + i\hbar \sum_i w_i \psi_i(\vec{x}, t) \frac{\partial \psi_i^*(\vec{x}', t)}{\partial t} = \\ &= \int \sum_i \left\{ H(\vec{x}, \vec{x}') w_i \psi_i(\vec{x}'', t) \psi_i^*(\vec{x}', t) - w_i \psi_i(\vec{x}, t) \psi_i^*(\vec{x}'', t) H^*(\vec{x}', \vec{x}'') \right\} d\vec{x}'' = \\ &= \int \sum_i \left\{ H(\vec{x}, \vec{x}') w_i \psi_i(\vec{x}'', t) \psi_i^*(\vec{x}', t) - w_i \psi_i(\vec{x}, t) \psi_i^*(\vec{x}'', t) H(\vec{x}'', \vec{x}') \right\} d\vec{x}'' = \\ &= \int \left\{ H(\vec{x}, \vec{x}') \rho(\vec{x}'', \vec{x}', t) - \rho(\vec{x}, \vec{x}'', t) H(\vec{x}'', \vec{x}') \right\} d\vec{x}''. \end{aligned}$$

Отсюда в не зависящей от представления операторной форме имеем

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

или

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \{ \hat{H}, \hat{\rho} \}, \quad (2.9.9)$$

где $\{\hat{H}, \hat{\rho}\} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}) = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]$ – квантовые скобки Пуассона.

Уравнение (2.9.9) для оператора плотности называется уравнением Неймана и является основным уравнением статистической физики квантовых систем. Это уравнение аналогично классическому уравнению Лиувилля для фазовой плотности распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$.

2.10. Квантовое микроканоническое и каноническое распределения

Определение микроканонического и канонического распределений квантовых систем в целом аналогично рассмотренному классическому случаю. Роль функции распределения играет теперь статистический оператор $\hat{\rho}$ или набор коэффициентов w_k , определяющих вероятное распределение по чистым состояниям.

Как следует из уравнения Неймана $\partial\hat{\rho}/\partial t = \{\hat{H}, \hat{\rho}\}$, равновесный статистический оператор $\hat{\rho}$ ($\partial\hat{\rho}/\partial t = 0$) коммутирует с гамильтонианом \hat{H} :

$$\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = 0$$

и для покоящейся системы является его функцией $\hat{\rho} = \hat{\rho}[\hat{H}]$. Поэтому необходимо задать зависимость коэффициентов w_i от энергии системы E_i , которая представляется оператором \hat{H} .

Квантовое микроканоническое распределение. Если система, состоящая из большого числа частиц, в течение долгого времени изолирована от окружающей среды, то в конце концов она приходит в состоянии статистического (теплового) равновесия. В этом случае энергия системы постоянна, так что ее можно положить равной величине E с определенным отклонением в пределах от E до $E + \delta E$, причем $\delta E \ll E$.

Совокупность микроканонических состояний $\Delta\Gamma(E, E + \delta E)$, удовлетворяющих макроскопическим условиям $E, E + \delta E$, образует в квантовомеханическом случае число квантовых состояний, собственные значения энергий которых лежат в интервале $E < E_i < E + \delta E$.

В соответствии с постулатом равной априорной вероятности любого микросостояния равновесной изолированной системы можно написать

$$w_i = \begin{cases} \text{const} = \frac{1}{\Delta\Gamma}, & E < E_i < E + \delta E; \\ 0, & E_i < E, E_i > E + \delta E. \end{cases} \quad (2.10.1)$$

Здесь число квантовых состояний изолированной системы равно

$$\Delta\Gamma(E, E + \delta E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \delta E = g(E) \delta E.$$

При этой записи воспользовались тем, что энергетический спектр макроскопического тела почти непрерывен. Величина $\Delta\Gamma$ определяется из условия (2.10.1) и нормировки $\sum w_i = 1$:

$$\Delta\Gamma \sum w_i = \sum_i 1; \quad \Delta\Gamma = \sum_i 1; \quad \Delta\Gamma(E, E + \delta E) = \text{Sp} \sum_{E < E_i < E + \delta E}^i |i\rangle \langle i| = \sum_{E < E_i < E + \delta E}^i 1.$$

Отметим, что суммирование ведется по всем возможным квантовым числам системы. Полное число квантовых состояний с энергией $E_i < E$ равно

$$\Gamma(E) = \text{Sp} \sum_{E_i < E}^i |i\rangle \langle i| = \sum_{E_i < E}^i 1.$$

Энтропия квантовой статистической системы определяется формулами, аналогичными используемым в классической статистической системе:

$$S(E, V, N) = k \ln \Delta\Gamma(E),$$

$$S(E, V, N) = k \ln g(E) \delta E,$$

$$S(E, V, N) = k \ln \Gamma(E).$$

Исходя из квантового микроканонического распределения (2.10.1), запишем вероятность того, что замкнутая система находится в одном квантовом состоянии с энергией E_i . Поскольку все микросостояния равновероятны, то вероятность нахождения замкнутой системы в одном из квантовых состояний с данной энергией E_i будет пропорциональна кратности его вырождения $g_i(E_i)$:

$$w_i(E_i) = \text{const} g_i(E_i) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} g_i(E_i).$$

Здесь $g_i(E_i)$ – число квантовых состояний с одной и той же энергией, носит название кратности вырождения или статистического веса.

Квантовое каноническое распределение. На основе квантового микроканонического распределения (2.10.1) найдем каноническое распределение

закрытой квантовой подсистемы в термостате. С этой целью рассмотрим объединенную замкнутую (изолированную) систему $A + a$ с энергией E_0 в контакте с термостатом A с энергией E_A , причем $E_0 = E_A + \varepsilon_i$. Тогда вероятность нахождения замкнутой системы в квантовом состоянии с энергией E_i

$$w_{i(A+a)} = \begin{cases} \text{const} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0)}, & E_0 < E_i < E_0 + \delta E_0; \\ 0, & E_i < E_0, E_i > E_0 + \delta E_0. \end{cases}$$

В силу квазинеzáвисимости подсистемы и термостата находим, что вероятность состояния подсистемы с энергией ε_i и вероятность состояний термостата с энергией $E_0 - \varepsilon_i = E_A$ равна

$$w_{i(A+a)}(E_i) = w_{iA}(E_0 - \varepsilon_i)w_{ia}(\varepsilon_i) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0)} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_A + \varepsilon_i)}. \quad (2.10.2)$$

Поскольку термостат намного больше подсистемы, будем полагать справедливым соотношение

$$\varepsilon_i \ll E_A \approx E_0.$$

Просуммируем выражение (2.10.2) по состояниям термостата:

$$1 \cdot w_{ia}(\varepsilon_i) = \frac{\Delta\Gamma(E_A)}{\Delta\Gamma(E_0)} \quad \text{или} \quad w_{ia}(\varepsilon_i) = \text{const} \Delta\Gamma(E_A). \quad (2.10.3)$$

Здесь $\Delta\Gamma(E_A)$ – число квантовых состояний термостата; $\Delta\Gamma(E_0)$ – число квантовых состояний замкнутой системы; $1 = \sum_{iA} w_{iA}$, причем знак \sum_{iA} означает суммирование по квантовым состояниям термостата.

Найдем $\Delta\Gamma(E_A)$. По определению энтропия термостата равна $S_A = k \ln \Delta\Gamma(E_A)$, отсюда

$$\Delta\Gamma(E_A) = \Delta\Gamma(E_0 - \varepsilon_i) = \exp \frac{S_A(E_0 - \varepsilon_i)}{k}.$$

Рассмотрим выражение под экспонентой

$$S_A(E_0 - \varepsilon_i) = \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_i \ll E_0, \\ \text{разлагаем в ряд по } \varepsilon_i \end{array} \right\} = S_A(E_0) - \left(\frac{\partial S_A}{\partial E} \right)_{E_0} \varepsilon_i. \quad (2.10.4)$$

Термостат и подсистема находятся в тепловом равновесии, поэтому можно использовать основное уравнение термодинамики $TdS = dE + PdV$, из которого следует, что $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$. Тогда

$$S_A(E_0) = S_0, \quad \left(\frac{\partial S_A}{\partial E}\right)_{V, E_0} = \frac{1}{T}.$$

Здесь S_0 – энтропия замкнутой системы $A+a$, T – температура термостата подсистемы. Поэтому формула (2.10.4) принимает вид

$$S_A(E_0 - \varepsilon_i) = S_0 - \frac{\varepsilon_i}{T}$$

и число квантовых состояний термостата равно

$$\Delta\Gamma(E_A) = \Delta\Gamma(E_0 - \varepsilon_i) = \exp\frac{S_0}{k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right).$$

Отсюда с учетом формулы (2.10.3) получаем квантовое каноническое распределение по состояниям

$$w_i(\varepsilon_i) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0)} \exp\frac{S_0}{k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right),$$

где $\theta = kT$.

Константа определяется по формуле нормировки

$$\sum_i w_i = 1 = \text{const} \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right).$$

Величина

$$Z(\theta, N, V) = \frac{1}{\text{const}} \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) = \text{Sp} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\theta}\right)$$

называется статистической суммой.

Таким образом, квантовое каноническое распределение по состояниям принимает вид

$$w_i(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right).$$

Оно определяет распределение по энергиям для подсистемы с невырожденными уровнями энергии ε_i .

При наличии вырождения, когда одному и тому же энергетическому уровню ε_i соответствуют различные квантовые состояния, вероятность такого вырожденного значения энергии равна

$$w_i(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) g_i(\varepsilon_i).$$

Здесь статистическая сумма имеет вид

$$Z(\theta, N, V) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) g_i(\varepsilon_i).$$

2.11. Классический предел квантовой статистики

Покажем, что классическая статистика представляет собой определенный предельный случай (классический предел) квантовой статистической теории. Прежде всего обсудим соответствие классических и квантовомеханических величин.

Классические динамические функции $A(\vec{q}, \vec{p})$ обобщенных координат и импульсов (фазовой точки) сопоставляются в квантовой теории эрмитовым оператором \hat{A} с непрерывным или чаще с дискретным спектром A_i , которые действуют на волновую функцию $\psi_i(\vec{q})$. Скобки Пуассона $\{A, B\}$ динамических функций сопоставляются коммутатором $\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]$ (с множителем i/\hbar) соответствующих операторов. Функции распределения $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ в фазовом пространстве соответствует функция распределения по состояниям, или матрица плотности $\rho(\vec{x}, \vec{x}')$. И наконец, статистический интеграл должен представлять собой классический предел статистической суммы.

Условия классичности макроскопической системы. Уточним понятие классического предела для системы многих частиц. Как известно из квантовой механики, «квантовость» системы определяется безразмерным параметром, равным отношению длины волны де Бройля $\lambda = h/\rho$ к характерным размерам системы l_i : $\alpha = \lambda/l_i$. Чем больше параметр α , т. е. чем сильнее неравенство $\lambda \gg l_i$, тем больше проявляются квантовые свойства системы. Обратное неравенство ($\lambda \ll l_i$) характеризует «классичность» системы.

Характерными размерами системами l_i являются: линейные размеры системы, длина свободного пробега частиц, среднее расстояние между части-

цами, характерные размеры потенциала взаимодействия, размеры самих частиц и др. Поскольку эти характерные размеры имеют разный масштаб, то система может проявлять как классические, так и квантовые свойства. Действительно, для газа, находящегося при комнатных и более высоких температурах, движение центров масс N атомов можно описывать на основе классических уравнений, а внутреннее движение атомов – на основе квантовых уравнений. Микросостояние системы в этом случае описывается набором координат и импульсов центров масс атомов и совокупностью квантовых чисел, характеризующих внутреннее состояние атомов.

Для классичности свойств многочастичной системы существенна сильная пространственная локализация частиц, при которой можно пренебречь интерференцией одночастичных волновых функций. Соответствующий этому свойству характерный размер представляет собой среднее расстояние между частицами:

$$l = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = n^{-1/3},$$

$n = N/V$ – плотность частиц.

Из молекулярной физики известно, что средний импульс частиц идеального газа равен

$$\bar{p} = (2\pi m\theta)^{1/2}.$$

Тогда среднее значение длины волны де Бройля у частиц системы (тепловая длина волны) равно

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{\bar{p}} = \frac{h}{(2\pi m\theta)^{1/2}}.$$

В результате условие классичности системы $\bar{\lambda} \ll l$ имеет вид

$$\frac{h}{(2\pi m\theta)^{1/2}} \ll n^{-1/3} \quad \text{или} \quad T \gg \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}.$$

Условие отступления от классичности, т. е. условие вырождения системы, будет

$$T \leq \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}.$$

Подчеркнем, что здесь имеется в виду статистическое вырождение (так как есть температура) в отличие от вырождения в квантовой механике. Температура вырождения по определению равна

$$T_b = \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}.$$

Связь квантовых и классических распределений. Рассмотрим классический предел статистической суммы

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) g_i(\varepsilon_i)$$

квантовой системы из N частиц.

В классическом случае уровни энергии настолько сближаются между собой, что их можно считать непрерывно распределенными. Тогда совокупность дискретных уровней энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$ можно заменить непрерывной функцией ε . Из квантового канонического распределения вытекает, что для замены ступенчатой функции $\exp(-\varepsilon_i/\theta)$ плавной функцией $\exp(-\varepsilon/\theta)$ необходимо, чтобы размеры ступенек, т. е. расстояния между уровнями

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i, \quad \Delta\varepsilon \ll \theta,$$

были малы по сравнению со значением θ . Таким образом, переход к классической статистике должен наступить, при прочих равных условиях, в области температур значительно выше температуры вырождения

$$T \gg T_b = \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}.$$

Так как в классическом случае система не вырождена, то в статистической сумме следует положить $g = 1$.

В классическом случае состояние системы из N частиц определяется значениями координат \vec{q} и импульсов \vec{p} . Тогда энергия системы $H(\vec{q}, \vec{p})$ выражается как непрерывная функция координат и импульсов. Заменяя собственные значения ε_i оператора Гамильтона \hat{H} функцией Гамильтона и переходя в статистической сумме от суммирования по i к интегрированию по фазовому пространству, получим

$$\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) \rightarrow \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) d\vec{q} d\vec{p}.$$

При таком переходе нами, однако, не учтены два важных момента. Первый из них связан с соотношениями неопределенности Гейзенберга, которые означают, что классические понятия координаты и импульса частицы можно ввести лишь в квазиклассическом приближении. При этом минимальный размер фазовой ячейки одномерного движения частицы равен постоянной Планка h , размер ячейки в фазовом пространстве одной частицы равен h^3 , а в фазовом пространстве N частиц – h^{3N} . Поэтому между плотностью квантовых состояний энергетического спектра и объемом фазового пространства в классическом пределе имеет место равенство

$$d\Gamma_{\text{кв}} = \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}}.$$

Вторая особенность перехода связана с принципом неразличимости одинаковых частиц в квантовой механике. Поскольку статистическая сумма берется по различным состояниям и квантовые частицы неразличимы, а в классическом интеграле, взятом по всему фазовому пространству, каждому квантовому состоянию соответствует $N!$ различных фазовых точек, то для соответствия статистической суммы в классическом пределе статистическому интегралу последний надо разделить на $N!$. Поэтому окончательно находим

$$\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right) \rightarrow \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}$$

в полном соответствии с классическим выражением

$$Z(\theta, V, N) \rightarrow \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}.$$

Рассмотрим применение классического канонического распределения Гиббса к конкретным статистическим системам.

2.12. Вычисление термодинамических потенциалов из распределения Гиббса

Как известно, распределение Гиббса справедливо для неизолированных подсистем в термостате и имеет очень острый максимум при некотором значении энергии $H = \bar{H}$ (п. 2.8), поэтому значения энергии, заметно отличающиеся от \bar{H} , маловероятны и подсистема ведет себя практически как изолированная. Это означает термодинамическую эквивалентность результатов, получаемых с помощью канонического и микроканонического распределе-

ний. Таким образом, каноническое распределение Гиббса можно переписать, считая, что $H(\vec{q}, \vec{p}) \approx \bar{H}$, т. е.

$$dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\bar{H}}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}.$$

В основу статистической теории макроскопического тела нами положено весьма естественное допущение о том, что наблюдаемая макроскопическая физическая величина $A_{\text{набл}}$ является средним от динамического значения $A(\vec{q}, \vec{p})$:

$$A_{\text{набл}} = \bar{A} \equiv \int A(\vec{q}, \vec{p}) dW.$$

Поэтому внутренняя энергия E макроскопического тела будет тождественна средней энергии \bar{H} :

$$E = \bar{H} \approx H(\vec{q}, \vec{p}).$$

Тогда распределение Гиббса можно выразить как

$$dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}$$

или, записывая его в виде микроканонического распределения, получим

$$dW = \text{const} \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}} = \text{const} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}},$$

где $\text{const} = \rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right)$.

Таким образом, от канонического распределения переходим к микроканоническому с тем существенным отличием, что известна структура const в микроканоническом распределении. Эта const напрямую связана со статистическим интегралом Z . Займемся его вычислением.

Воспользуемся условием нормировки

$$\int dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) \int \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}} = 1,$$

где по определению интеграл равен числу микросостояний макросистемы

$$\int \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}} = \frac{\Delta\Gamma(E)}{N!h^{3N}}.$$

В итоге условие нормировки дает

$$\frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{\theta}\right) \frac{\Delta\Gamma(E)}{N!h^{3N}} = 1.$$

Надо иметь в виду, что здесь $\frac{\Delta\Gamma(E)}{N!h^{3N}}$ – это число микросостояний макросистемы, которое соответствует состоянию статистического равновесия, т. е. состоянию с $H(\vec{q}, \vec{p}) = \bar{H} = E$. Прологарифмируем последнее уравнение:

$$-\ln Z - \frac{E}{\theta} + \ln \frac{\Delta\Gamma(E)}{N!h^{3N}} = 0.$$

Вспомним определение энтропии

$$S(E) = k \ln \frac{\Delta\Gamma(E)}{N!h^{3N}}.$$

Тогда $-\ln Z = \frac{E}{\theta} - \frac{S}{k} = \frac{E-TS}{\theta}$, $\theta = kT$. Величина $E-TS = F$ в термодинамике называется энергией Гельмгольца. Следовательно, статистический интеграл оказывается непосредственно связанным с энергией Гельмгольца макроскопического тела

$$F = -\theta \ln Z.$$

Эта формула является основой для термодинамических применений распределения Гиббса. Оно в принципе дает возможность вычислить термодинамические функции любого макроскопического тела, если известен его энергетический спектр $H(\vec{q}, \vec{p})$:

$$Z(\theta, V, N) = \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}.$$

Зная один термодинамический потенциал, можно, используя уже методы термодинамики, получить все остальные термодинамические свойства.

Рассмотрим приложение этой общей теории к конкретным системам. В первую очередь остановимся на идеальном газе.

2.13. Классический одноатомный газ

Исследование свойств макроскопических систем сводится к вычислению статистического интеграла

$$F = -\theta \ln Z, \quad Z(\theta, V, N) = \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}.$$

Рассмотрим классический одноатомный идеальный газ (гелий, аргон, пары металлов и др.), считая атомы материальными точками с массой m .

По определению для идеального газа энергия системы зависит только от импульсов молекул:

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

Тогда для статистического интеграла имеем

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\sum p_i^2}{2m\theta}\right) d\vec{p} \int_V d\vec{q} = \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_1^2}{2m\theta}\right) dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_2^2}{2m\theta}\right) dp_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{3N}^2}{2m\theta}\right) dp_{3N} = \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2m\theta}\right) dp \right)^{3N}. \end{aligned}$$

Воспользуемся определением интеграла Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Тогда находим, что

$$Z = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2\pi m\theta)^{3N/2},$$

а энергия Гельмгольца F примет вид

$$F = -\theta \ln Z = -N\theta \ln \left[V \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \theta \ln N!.$$

Воспользуемся формулой Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N - N \ln e$. В результате

$$F = -N\theta \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right].$$

Вычислим энтропию идеального газа. Поскольку $F = E - TS$, $dF = dE - TdS - SdT$.
Воспользуемся основным термодинамическим равенством

$$TdS = dE + pdV.$$

Тогда $dF = -SdT - pdV$ и для энтропии получаем

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V}.$$

Дифференцируя выражение для F , имеем

$$S = Nk \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k.$$

Для внутренней энергии газа можно написать

$$E = F + TS = \frac{3}{2} N\theta,$$

т. е. энергия газа пропорциональна температуре и не зависит от объема.

Найдем уравнение состояния идеального газа

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{N\theta}{V}.$$

Таким образом, приходим к известному уравнению состояния идеального газа. Необходимо подчеркнуть, что это уравнение найдено чисто теоретическим путем, без каких-либо ссылок на экспериментальные данные. Экспериментально определяется только числовое значение постоянной Больцмана k .

Теплоемкость одноатомного газа оказывается равной

$$C_V = - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В заключение можем констатировать, что идеальный газ является статистически точно решаемой системой. Кроме того, к статистически точно решаемым системам относятся, как увидим позже, кристалл и фотонный газ (см. задачу 2.5).

2.14. Распределение Максвелла – Больцмана

На практике часто приходится использовать газ, находящийся в однородном внешнем поле сил. Наиболее важным примером такого поля является поле сил тяжести. До сих пор нами не учитывалось действие поля сил тяжести на поведение газа. Рассмотрим теперь идеальный газ, помещенный в однородное силовое поле. В таком поле каждая молекула обладает полной энергией

$$H = \varepsilon_{\text{кин}} + u(x, y, z),$$

где $\varepsilon_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия, а $u(x, y, z)$ – потенциальная энергия во внешнем поле, зависящая от положения частицы.

Подставляя это выражение для энергии в распределение Гиббса для одной молекулы идеального газа, имеем

$$dW = \frac{1}{Zh^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}} + u}{\theta}\right) dV dp_x dp_y dp_z.$$

Здесь $dV = dxdydz$ и статистический интервал равен

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}} + u}{\theta}\right) \frac{1}{h^3} dV dp_x dp_y dp_z = \\ &= \int \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}}}{\theta}\right) \frac{1}{h^3} dp_x dp_y dp_z \int \exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{\theta}\right) dV. \end{aligned}$$

Возникает вопрос, можно ли записать распределение Гиббса для одной частицы? Можно, так как взаимодействие между молекулами, которые в данном случае являются подсистемами, может быть достаточно большим, но при этом длительность взаимодействия настолько мала, что подавляюще большой промежуток времени движения молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Таким образом, условия применимости распределения Гиббса выполнены: 1) для подсистемы необходимо наличие термостата; 2) необходимо наличие слабого взаимодействия между подсистемой и термостатом. В остальном свойства подсистемы совершенно произвольны.

Вернемся к статистическому интегралу и воспользуемся интегралом Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$. Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{кин}}}{\theta}\right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{\theta}\right) \frac{dp_x}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{\theta}\right) \frac{dp_y}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{\theta}\right) \frac{dp_z}{h} = \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Вновь может возникнуть вопрос, почему пределы интегрирования выбираются от $-\infty$ до $+\infty$. Ответ прост: поскольку $\exp(-x^2)$ очень быстро падает с ростом x , вклады в интеграл при $x \rightarrow \pm\infty$ будут ничтожными.

Итак, статистический интеграл молекулы идеального газа записывается в виде

$$Z = \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int \exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{\theta}\right) dV,$$

а распределение Гиббса для молекул идеального газа при наличии внешнего поля можно представить в форме

$$dW = \left[\frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}\right) dp_x dp_y dp_z \right] \left[\frac{\exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{\theta}\right) dV}{\int \exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{\theta}\right) dV} \right].$$

Полученное распределение вероятностей, характеризующее вероятность того, что молекула имеет данный импульс и находится в данном элементе объема, носит название распределения Максвелла – Больцмана.

На основе теоремы умножения вероятностей распределение Максвелла – Больцмана можно рассматривать как произведение вероятностей двух независимых событий – вероятности данного значения импульса и данного положения молекулы.

Первая вероятность представляет собой распределение Максвелла

$$dW_p = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}\right) dp_x dp_y dp_z, \quad (2.14.1)$$

вторая вероятность – распределение Больцмана

$$dW_q = \frac{\exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{\theta}\right) dV}{\int \exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{\theta}\right) dV}. \quad (2.14.2)$$

Отметим, что каждое из распределений нормировано на единицу. То обстоятельство, что оба распределения являются независимыми, выражает важное и заранее неочевидное физическое положение: вероятность данного значения импульса совершенно не зависит от положения молекулы (речь идет о положении молекулы во внешнем силовом поле $u(x, y, z)$), и, наоборот, вероятность положения молекулы не зависит от ее импульса (включено внешнее силовое поле).

Рассмотрим вначале распределение Максвелла (2.14.1). Переходя от импульсов к скоростям $\vec{p} = m\vec{v}$, получим формулу

$$dW_v = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\theta}\right) dv_x dv_y dv_z,$$

впервые найденную Максвеллом в 1860 г. Заметим, что эта формула распадается на произведение трех независимых множителей:

$$dW_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2\theta}\right) dv_x, \quad dW_{v_y} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2\theta}\right) dv_y,$$

$$dW_{v_z} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2\theta}\right) dv_z,$$

которые дают распределение вероятностей для отдельной компоненты скорости.

Если от декартовых координат перейти к сферическим «в пространстве скоростей», то получим $v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv$, где v – абсолютная величина скорости, θ – полярный угол, φ – азимут, определяющие направление скорости:

$$dW_v = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2\theta}\right) v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv.$$

Интегрируя это выражение по углам, найдем распределение вероятностей для абсолютной величины скорости

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2\theta}\right) v^2 dv.$$

Рассмотрим теперь более подробно распределение Больцмана (2.14.2). В общем случае дальнейшие вычисления в этом распределении не могут быть проведены. Поэтому рассмотрим два частных случая.

1. Внешнее поле отсутствует, т. е. $u(x, y, z) = 0$. Тогда для идеального газа

$$dW_q = \frac{dV}{\int dV} = \frac{dV}{V}.$$

Это означает, что распределение молекул по всему объему сосуда является равновероятным.

2. Идеальный газ во внешнем поле. В частности, рассмотрим случай, когда газ находится в поле земного тяготения. Направим ось z вертикально вверх. Тогда потенциальная энергия газовой молекулы может быть записана в виде

$$u(x, y, z) = mgz.$$

Поскольку потенциальная энергия зависит только от высоты, в плоскости $z = \text{const}$, молекулы распределяются равномерно. Поэтому представляет интерес лишь зависимость распределения вероятностей от координаты z . Она имеет вид

$$dW_q = \frac{\exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dz}{\int \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dz},$$

где интеграл $\int \exp(-mgz/\theta) dz$ берется по всем возможным значениям z .

Вводя вместо распределения вероятностей dW_q среднее число частиц в единице объема на данной высоте, можно переписать вероятность в виде формулы

$$dn = NdW_q = N \frac{\exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dz}{\int \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dz} = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dz,$$

которая называется барометрической. Здесь N – общее число частиц, n_0 – число частиц в единице объема на уровне отсчета координаты $z = 0$:

$$n_0 = \frac{N}{\int \exp\left(-\frac{mgz}{\theta}\right) dz}$$

2.15. Статистическая теория неидеального газа

До сих пор нами изучались свойства таких разреженных газов, взаимодействием между молекулами которых можно было пренебречь. Теперь перейдем к рассмотрению статистического поведения систем взаимодействующих частиц.

Ограничимся одноатомным газом и будем считать, что взаимодействие зависит только от расстояния между атомами. Тогда можно утверждать, что на больших расстояниях между атомами взаимодействие сводится к слабым силам притяжения, быстро убывающим с расстоянием между центрами атомов. На малых расстояниях, когда атомы вплотную подходят друг к другу, так что происходит взаимное проникновение их электронных оболочек, возникает весьма сильное отталкивание. Из-за этого отталкивания невозможно заметное проникновение атомов друг в друга и их деформация при столкновениях. Ход потенциальной энергии взаимодействия двух атомов изображен на рис. 2.6.

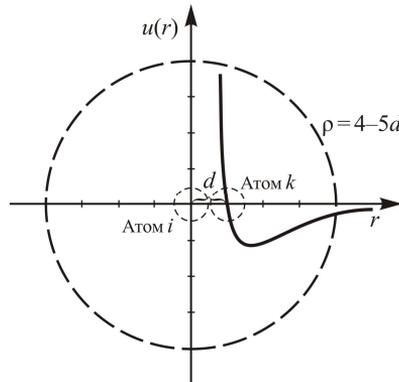


Рис. 2.6. Схема зависимости потенциальной энергии $u(r)$ от расстояния

Чтобы найти формулу, описывающую кривую потенциальной энергии, будем считать, что взаимодействие отсутствует, когда расстояние ρ между центрами атомов превышает 4–5 диаметров атома d . Это расстояние называется радиусом взаимодействия. Когда расстояние между атомами меньше ρ , но больше d , между ними существует притяжение.

Все сказанное означает, что истинную кривую потенциальной энергии можно заменить упрощенной кривой по формуле

$$u(r_{ik}) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq d; \\ u(r), & d < r < \rho; \\ 0, & \rho < r. \end{cases} \quad (2.15.1)$$

Считаем газ не очень плотным. Это означает, что среднее расстояние между атомами велико по сравнению с их размерами. Поэтому можно полагать, что на расстояние взаимодействия ρ одновременно сближаются не более двух атомов, т. е. имеет место парное взаимодействие.

Энергия всего газа может быть записана в виде

$$H = \varepsilon_{\text{кин}} + u = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + u(\vec{q}).$$

Первый член выражает сумму кинетических энергий атомов и совпадает с энергией идеального газа. Второй член – потенциальную энергию взаимодействия атомов, зависящую только от их взаимных расстояний.

Исследование свойств макроскопических систем (в данном случае неидеального газа) сводится, как видно, к вычислению статистического интеграла Z :

$$F = -\theta \ln Z, \quad Z(\theta, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) d\vec{q} d\vec{p}.$$

Воспользовавшись выражением для энергии H , можно записать

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}\right) dp_x dp_y dp_z \right)^N \int \exp\left(-\frac{u(\vec{q})}{\theta}\right) dV_1 \dots dV_N,$$

где $dV_1 \dots dV_N$ – произведение дифференциалов пространственных координат $dx dy dz$ для каждого атома. Первый множитель не отличается от соответствующей величины для идеального газа, поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}\right) dp_x dp_y dp_z = (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}.$$

Таким образом,

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m \theta)^{3N/2} \int \exp\left(-\frac{u(\vec{q})}{\theta}\right) dV_1 \dots dV_N \quad (2.15.2)$$

и необходимо вычислить второй множитель, который называется конфигурационным интегралом,

$$Q = \int \exp\left(-\frac{u(\vec{q})}{\theta}\right) dV_1 \dots dV_N.$$

Для его определения воспользуемся попарным взаимодействием атомов. Поэтому энергию взаимодействия можно представить в виде суммы энергий взаимодействия пар молекул

$$u(\vec{q}) = \sum_{i \neq k} u(r_{ik}).$$

Здесь под парой молекул подразумевается два атома, сблизившиеся на расстояние, меньшее расстояния взаимодействия $\rho < r$ (на рис. 2.6 эта сфера показана штриховой). Энергия взаимодействия каждой пары обозначена через $u(r_{ik})$ и определяется выписанной нами ранее формулой (2.15.1). Число слагаемых в сумме равно числу пар, образующихся в газе из N атомов. Оно равно числу сочетаний из N элементов по два, т. е. $N(N-1)/2$. При большом N можно считать

$$\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}.$$

Тогда получаем

$$\exp\left(-\frac{u(\vec{q})}{\theta}\right) = \exp\left(-\frac{\sum u(r_{ik})}{\theta}\right) = \prod_{i \neq k} \exp\left(-\frac{u(r_{ik})}{\theta}\right),$$

где произведение берется по всем парам, т. е.

$$\exp\left(-\frac{u(\vec{q})}{\theta}\right) = \exp\left(-\frac{u(r_{12})}{\theta}\right) \exp\left(-\frac{u(r_{13})}{\theta}\right) \dots$$

Это произведение содержит $N^2/2$ сомножителей. Каждый член в этом произведении при $r_{ik} > \rho$ равен единице, поскольку, согласно формуле (2.15.1), $u(r_{ik}) = 0$. Тогда удобнее ввести функцию

$$f_{ik} = \exp\left(-\frac{u(r_{ik})}{\theta}\right) - 1,$$

которая равна нулю при $r_{ik} > \rho$ и отлична от нуля только при $r_{ik} < \rho$. В результате

$$\exp\left(-\frac{u(r_{ik})}{\theta}\right) = 1 + f_{ik}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{u(\bar{q})}{\theta}\right) &= \prod_{i \neq k} (1 + f_{ik}) = (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{23})(1 + f_{24}) \dots = \\ &= 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + (f_{12}f_{13}f_{14} + \dots) + \dots \end{aligned}$$

Поскольку ограничиваемся попарным взаимодействием молекул, то двойные, тройные и так далее произведения функций f_{ik} равны нулю. Например, чтобы произведение было отлично от нуля, надо, чтобы одновременно были отличны от нуля f_{12} и f_{13} . Это означает, что первая, вторая и третья молекулы должны одновременно попасть в область взаимодействия ρ , образовав не пару, а тройку молекул. Точно так же произведение $f_{12}f_{13}f_{14}$ отлично от нуля, если одновременно не равны нулю f_{12} , f_{13} и f_{14} . Последнее имеет место в случае, когда первая, вторая, третья и четвертая молекулы оказались одновременно в области взаимодействия ρ . Поскольку для разреженного газа это крайне редкие события, с достаточной степенью точности можно написать

$$\exp\left(-\frac{u(\bar{q})}{\theta}\right) = 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) = 1 + \sum_{i \neq k} f_{ik}.$$

Число слагаемых в $\sum_{i \neq k} f_{ik}$ равно числу пар, т. е. $N^2/2$. Так как все молекулы одинаковы, то можно считать, что f_{ik} все также одинаковы, и тогда

$$\exp\left(-\frac{u(\bar{q})}{\theta}\right) = 1 + \frac{N^2}{2} f_{ik} = 1 + \frac{N^2}{2} f(r_{ik}).$$

Для идеального газа по определению нет взаимодействия между молекулами, т. е.

$$u(\bar{q}) = 0 \quad \text{и} \quad \exp\left(-\frac{u(\bar{q})}{\theta}\right) = 1.$$

Таким образом, член $N^2 f(r_{ik})/2$ представляет собой поправку к уравнению состояния идеального газа.

Вычислим конфигурационный интеграл

$$Q = \int \exp\left(-\frac{u(\bar{q})}{\theta}\right) dV_1 \dots dV_N = \int \left(1 + \frac{N^2}{2} f_{ik}\right) dV_1 \dots dV_N = \int dV_1 \dots dV_N + \frac{N^2}{2} \int f_{ik} dV_1 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} \int f_{ik} dV_1 \dots dV_N,$$

$$\int f_{ik} dV_1 \dots dV_N = \int dV_1 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{k-1} dV_{k+1} \dots dV_N \int f_{ik} dV_i dV_k = V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

Таким образом, имеем для конфигурационного интеграла

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int (\exp(-u(r_{ik})) - 1) dV_i dV_k. \quad (2.15.3)$$

Для проведения интегрирования введем сферические координаты с центром, помещенным в центр молекулы i (рис. 2.7). Тогда $r_{ik} = r$ (до сих пор r_{ik} выражалось через декартовы координаты).

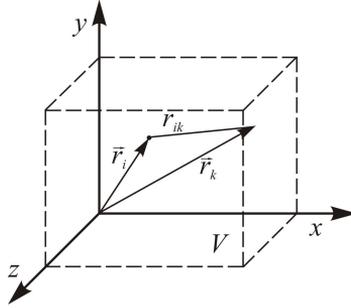


Рис. 2.7. К вычислению конфигурационного интеграла

В результате получаем

$$\int \exp\left(-\frac{u(r_{ik})}{\theta} - 1\right) dV_i dV_k = \int dV \int \exp\left(-\frac{u(r)}{\theta} - 1\right) 4\pi r^2 dr = V \cdot 4\pi \int \exp\left(-\frac{u(r)}{\theta} - 1\right) r^2 dr.$$

Здесь множитель 4π – это результат интегрирования по углам сферической системы координат, так как в сферических координатах $dV = 4\pi r^2 dr$. Обозначим

$$\beta = 4\pi \int \exp\left(-\frac{u(r)}{\theta} - 1\right) r^2 dr.$$

Тогда окончательное выражение для конфигурационного интеграла (2.15.3) примет вид

$$Q = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \beta = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right).$$

Подставим это выражение для Q в формулу (2.15.2) для статистического интеграла Z . Тогда

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m \theta)^{3N/2} V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) = Z_{\text{ид}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right).$$

Здесь через $Z_{\text{ид}} = \frac{(2\pi m \theta)^{3N/2}}{N! h^{3N}} V^N$ обозначен статистический интеграл идеально-го одноатомного газа. Заметим, что величина

$$\frac{N^2}{2V} \beta = \frac{N}{V} \frac{N\beta}{2}$$

будет мала при малой плотности газа N/V .

С помощью статистического интеграла Z можно, пользуясь выражением $F = -\ln Z$, вычислить термодинамические функции газа, близкого к идеальному. Ограничимся вычислением давления, поскольку уравнение состояния газа представляет первоочередной интерес.

Отклонение газа от идеального учитывается с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{N\theta}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} = \frac{N\theta}{V \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

(о физическом смысле постоянных a и b см. ниже).

Для малых плотностей газа N/V первый член можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения

$$\left(1 - \frac{Nb}{V} \right)^{-1} \approx 1 + \frac{Nb}{V}.$$

Тогда

$$P = \frac{N\theta}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2} = \frac{N\theta}{V} \left[1 + \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{\theta} \right) \right]. \quad (2.15.4)$$

Эту формулу получим, исходя из статистической физики:

$$F = -\theta \ln Z = -\theta \ln Z_{\text{ид}} - \theta \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right).$$

Считая плотность N/V малой, разложим логарифм в ряд по степеням $\frac{N^2}{2V} \beta$ и ограничимся первыми членами разложения $\ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) \approx \frac{N^2}{2V} \beta$. В итоге

$$F = -\theta \ln Z_{\text{ид}} - \theta \frac{N^2}{2V} \beta = F_{\text{ид}} - \theta \frac{N^2}{2V} \beta.$$

Воспользуемся термодинамическим соотношением

$$dF = -SdT - PdV, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,V}.$$

В результате

$$P = - \left(\frac{\partial F_{\text{ид}}}{\partial V} \right)_{T,N} - \theta \frac{N^2}{2V^2} \beta = P_{\text{ид}} - \frac{N^2 \theta}{2V^2} \beta = \frac{N\theta}{V} - \frac{N^2 \theta}{2V^2} \beta$$

или окончательно

$$P = \frac{N\theta}{V} \left(1 - \frac{N}{V} \frac{\beta}{2} \right). \quad (2.15.5)$$

Сравнивая формулы (2.15.4) и (2.15.5), убеждаемся в полной тождественности обоих выражений, если только положить

$$\frac{\beta}{2} = \frac{a}{\theta} - b. \quad (2.15.6)$$

Таким образом, формула (2.15.5) представляет собой уравнение Ван-дер-Ваальса, теоретически выведенное для небольших плотностей газа.

Для выяснения смысла постоянных a и b , фигурирующих в уравнении Ван-дер-Ваальса, рассмотрим подробнее величину β . По определению

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{2} &= 2\pi \int_0^{\infty} \left(\exp \left(-\frac{u(r)}{\theta} \right) - 1 \right) r^2 dr = \\ &= 2\pi \int_0^d \left(\exp \left(-\frac{u(r)}{\theta} \right) - 1 \right) r^2 dr + 2\pi \int_d^{\infty} \left(\exp \left(-\frac{u(r)}{\theta} \right) - 1 \right) r^2 dr. \end{aligned}$$

В области $(0-d)$ потенциальная энергия $u(r) = \infty$ (2.15.1) и, следовательно, $\exp(-u(r)/\theta) = 0$, т. е. экспоненциальный член можно опустить. Во втором интеграле силы притяжения $u(r)$ в области $(d-\infty)$ малы. Положим, что потенциальная энергия взаимодействия молекул мала по сравнению с тепловой энергией kT :

$$\frac{u(r)}{\theta} \ll 1.$$

Это важный момент. Для кристаллов $u(r)/\theta \gg 1$. Тогда для газов и кристаллов можно построить статистическую теорию. Для жидкостей $u(r)/\theta \sim 1$ и очень трудно найти конфигурационный интеграл. Из-за предположения $u(r)/\theta \ll 1$ можно приближенно написать

$$\exp\left(-\frac{u(r)}{\theta}\right) \approx 1 - \frac{u(r)}{\theta} = 1 + \frac{|u(r)|}{\theta},$$

так как для сил притяжения $u(r) < 0$. Тогда имеем

$$\frac{\beta}{2} = -2\pi \int_0^d r^2 dr + \frac{2\pi}{\theta} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr = -2\pi \frac{d^3}{3} + \frac{2\pi}{\theta} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr.$$

Подставляя $\beta/2$ в условие (2.15.6), получаем

$$-2\pi \frac{d^3}{3} + \frac{2\pi}{\theta} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr = \frac{a}{\theta} - b.$$

Отсюда находим, что

$$b = \frac{2\pi d^3}{3} = 4v_0,$$

где $v_0 = \pi d^3/6$ – объем, занимаемый молекулой. Таким образом, постоянная b в уравнении Ван-дер-Ваальса оказывается равной учетверенному объему молекулы. Постоянная a выражается через интеграл от потенциальной энергии взаимодействия двух молекул:

$$a = 2\pi \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr.$$

Поскольку функция $u(r)$ быстро убывает с расстоянием между молекулами, этот интеграл быстро сходится.

Если подставить найденные выражения для постоянных a и b в уравнение Ван-дер-Ваальса, то получим

$$P = \frac{N\theta}{V} \left(1 + \frac{4v_0N}{V} - \frac{2\pi N}{V\theta} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr \right).$$

Отсюда видно, что в первом приближении, когда плотность газа достаточно мала, чтобы вероятностью одновременной встречи трех и более молекул в сфере взаимодействия можно было пренебречь, давление в неидеальном газе отличается от давления в идеальном двумя слагаемыми. Первое из них представляет собой отношение учетверенного объема всех молекул $4v_0N$ ко всему объему газа V . Смысл этой (положительной) поправки к давлению состоит в том, что она учитывает объем реальных молекул.

Вторая поправка к давлению отрицательна и по абсолютной величине равна

$$\frac{N\theta}{V} \frac{2\pi N}{V\theta} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr = \frac{N^2}{2V} \left(\frac{4\pi}{V} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr \right).$$

Эта поправка также имеет простой физический смысл. Величина

$$\frac{4\pi}{V} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr = \bar{u}$$

– среднее значение потенциальной энергии взаимодействия пары молекул. Это значение берется по всевозможным расстояниям молекул друг от друга, т. е. по всему объему, доступному для движения молекул. Тогда величина $N^2\bar{u}/(2V)$ является средним значением энергии взаимодействия всех пар молекул $N^2/2$, существующих в единицах объема.

Вторая поправка характеризует, таким образом, уменьшение давления молекул газа на стенки сосуда из-за притяжения друг к другу. Иначе можно выразить этот факт словами: в газе существует внутреннее давление, обусловленное притяжением молекул.

Как известно, уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только свойства газов со сравнительно малой плотностью, но и весьма плотных газов и даже жидкостей. Однако в этом случае оно не может быть выведено теоретически и представляет собой чисто эмпирическое уравнение, которое должно рассматриваться как более или менее удачная попытка экстраполяции из области малых плотностей.

2.16. Статистическая теория слабых растворов

Изучим термодинамические свойства слабых растворов, в которых число молекул растворенных веществ значительно меньше числа молекул растворителя.

Пусть N_0 – число молекул растворителя в растворе, а N – число молекул растворенного вещества. Концентрацией раствора назовем отношение

$$C = \frac{N}{N_0 + N} \approx \frac{N}{N_0} \ll 1.$$

В силу предполагаемой слабости раствора молекулы растворенного вещества находятся в нем на сравнительно больших расстояниях друг от друга, и поэтому их взаимодействие мало. Пренебрегая взаимодействием, можно утверждать, что каждая молекула растворенного вещества окружена частицами растворителя. Очевидно, что взаимодействие молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя не будет зависеть от координат, так как условия взаимодействия для всех молекул растворенного вещества одинаковы. В связи с этим можно утверждать, что растворенные молекулы находятся в постоянном внешнем поле, т. е. имеют потенциальную энергию

$$U = U(P, T),$$

зависящую от термодинамических параметров P , T растворителя и не зависящую от положения их координат.

Таким образом, поведение молекул растворенного вещества во многом напоминает поведение идеального газа во внешнем поле. Воспользуемся формулой

$$F = -\theta \ln Z(\theta, V, N),$$

которая является основой для термодинамических применений распределения Гиббса. Попытаемся вычислить статистический интеграл Z . Так как энергия раствора складывается из энергий растворителя и растворенного вещества $H = H(\vec{Q}, \vec{P}) + H(\vec{q}, \vec{p})$, то статистический интеграл Z можно выразить в виде

$$Z = \left[\frac{1}{N_0! h^{3N_0}} \int \exp\left(-\frac{H(\vec{Q}, \vec{P})}{\theta}\right) d\vec{Q} d\vec{P} \right] \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) d\vec{q} d\vec{p} \right].$$

Здесь первый множитель в квадратных скобках представляет собой статистический интеграл растворителя, а второй множитель в квадратных скоб-

ках является статистическим интегралом растворенного вещества. Обозначим статистический интеграл растворителя через Z_0 , тогда

$$Z_0 = \frac{1}{N_0! h^{3N_0}} \int \exp\left(-\frac{H(\vec{Q}, \vec{P})}{\theta}\right) d\vec{Q} d\vec{P}.$$

Для растворенного вещества, которое можно рассматривать как идеальный газ во внешнем поле, имеем

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(P, T),$$

где $U(P, T)$ – потенциальная энергия всех растворенных молекул. Очевидно, что

$$U(P, T) = Nu(P, T).$$

Здесь $u(P, T)$ – потенциальная энергия одной растворенной молекулы.

Таким образом, статистический интеграл для слабого раствора принимает вид

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) d\vec{q} d\vec{p} = \\ &= Z_0 \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\sum p_i^2}{2m\theta}\right) d\vec{p} \int \exp\left(-\frac{Nu(P, T)}{\theta}\right) d\vec{q}. \end{aligned}$$

Поскольку

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\sum p_i^2}{2m\theta}\right) d\vec{p} = (2\pi m\theta)^{3N/2},$$

$$\int \exp\left(-\frac{Nu(P, T)}{\theta}\right) d\vec{q} = \exp\left(-\frac{Nu(P, T)}{\theta}\right) \int_V d\vec{q} = \exp\left(-\frac{Nu(P, T)}{\theta}\right) V^N,$$

окончательно получаем

$$Z = Z_0 \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m\theta)^{3N/2} V^N \exp\left(-\frac{Nu(P, T)}{\theta}\right).$$

В результате энергию Гельмгольца слабого раствора можно записать в виде

$$F = -\theta \ln Z = -\theta \ln Z_0 - N\theta \ln \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} + \theta \ln N! - N\theta \ln V + Nu(P, T).$$

Воспользуемся формулой Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N - N \ln e$ и очевидным соотношением $V = N_0 v_0 + Nv \approx N_0 v_0$. Здесь v_0 – объем на одну молекулу растворителя, а v – объем на молекулу растворенного вещества. Тогда

$$\ln V \approx \ln N_0 + \ln v_0.$$

Используя эти соотношения, получим

$$F = F_0 + N\theta \ln \frac{N}{N_0} - N\theta \ln \left[ev_0 \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right] + Nu(P, T).$$

Здесь $F_0 = -\theta \ln Z_0$ – энергия Гельмгольца растворителя. Введем функцию

$$\varphi(P, T) = -\theta \ln \left[ev_0 \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right] + u(P, T).$$

Тогда для энергии Гельмгольца имеем

$$F = F_0 + N\theta \ln \frac{N}{N_0} + N\varphi(P, T).$$

Как известно из термодинамики, энергия Гельмгольца является термодинамическим потенциалом в переменных T, V :

$$dF = -SdT - PdV,$$

а нами используются переменные T, P . Из термодинамики известно, что в переменных T, P термодинамическим потенциалом является энергия Гиббса

$$\Phi = F + PV \quad \text{или} \quad d\Phi = dF + PdV + VdP.$$

Подставим сюда значение дифференциала dF . Тогда

$$d\Phi = -SdT + VdP.$$

Как уже неоднократно подчеркивалось, зная один термодинамический потенциал и пользуясь методами термодинамики, можно получить все другие термодинамические характеристики.

Запишем энергию Гиббса для слабых растворов:

$$\Phi = F + PV = F_0 + PV + N\theta \ln \frac{N}{N_0} + N\varphi(P, T) = \Phi_0 + N\theta \ln \frac{N}{N_0} + N\varphi(P, T),$$

так как $P \simeq P_0$, $V \simeq V_0$, то $PV \simeq P_0V_0$.

Теперь вычислим химические потенциалы, которые потребуются нам в дальнейшем при анализе условия равновесия слабых растворов.

Химический потенциал для растворителя в растворе равен

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_0} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial N_0} \right)_{P, T} - \theta \frac{N}{N_0} = \mu_0 - \theta c, \quad (2.16.1)$$

где $\mu_0 = \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial N_0} \right)_{P, T}$ – химический потенциал чистого растворителя.

Химический потенциал растворенного вещества в растворе имеет вид

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P, T} = \theta \ln N - \theta \ln N_0 + \theta + \varphi(P, T) = \theta \ln \frac{N}{N_0} + \theta + \varphi(P, T) = \theta \ln C + \psi(P, T). \quad (2.16.2)$$

Здесь $\psi(P, T) = \theta + \varphi(P, T)$.

Осмотическое давление. Предположим, что два раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе помещены в сосуд и отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой (мембраной) (рис. 2.8). Пусть концентрации растворов $C_1 < C_2$ различны. Полупроницаемая перегородка (мембрана) пропускает молекулы растворителя, но задерживает молекулы растворенного вещества. Опыт показывает, что равновесие в системе наступит тогда, когда часть растворителя из раствора с меньшей концентрацией C_1 перейдет в раствор с большей концентрацией C_2 . При этом возникает разность давлений $\Delta P = P_2 - P_1$, которая носит название осмотического давления.

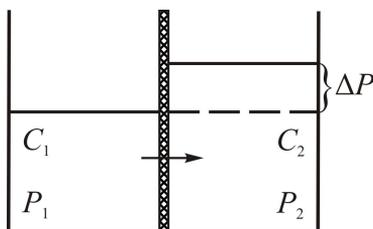


Рис. 2.8. К выводу формулы Вант-Гоффа

Найдем осмотическое давление. Обозначим давления в обоих растворах через P_1 и P_2 . Термодинамическими условиями равновесия между двумя растворами являются равенство температур $T_1 = T_2 = T$ и химических потенциалов $\mu_1 = \mu_2$. Здесь возникает вопрос: какие химические потенциалы необходимо приравнять? Поскольку перегородка (мембрана) полупроницаема, то равновесие имеет место только по отношению к растворителю, который беспрепятственно проходит через мембрану. Тогда условие равновесия растворителя в растворе с мембраной примет вид (см. (2.16.1))

$$\mu_0(P_1, T) - \theta C_1 = \mu_0(P_2, T) - \theta C_2.$$

Разность давлений $P_2 - P_1 = \Delta P$, т. е. осмотическое давление, для слабых растворов относительно мала. Поэтому можно разложить функцию $\mu_0(P_2, T)$ в ряд по степеням ΔP и оставить только два первых члена разложения:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \Delta P.$$

Подставляя это разложение в условие равновесия, находим

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \Delta P = (C_2 - C_1) \theta.$$

Производная

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \Delta P = \frac{V_0}{N_0} = v_0$$

представляет собой молекулярный объем чистого растворителя. Действительно, из определения химического потенциала имеем $\mu = \Phi(N, P, T)/N$. Так как в силу аддитивности $\Phi(N, P, T) = N\Phi(1, P, T)$, то $\mu = \mu(P, T)$. Тогда $d(\mu N) = d\Phi$ или

$$Nd\mu + \mu dN = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Отсюда $Nd\mu = -SdT + VdP$ и в результате

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T = \frac{V_0}{N_0}.$$

Следовательно, для осмотического давления получаем

$$\Delta P = (C_2 - C_1) \frac{\theta}{v_0}.$$

В частном случае, когда с одной стороны мембраны находится чистый растворитель $C_1 = 0$, а с другой – раствор $C_2 = C = N/N_0$, имеем

$$\Delta P = \frac{C\theta}{v_0} = \frac{N\theta}{N_0 v_0} = \frac{N\theta}{V}.$$

Эту формулу называют формулой Вант-Гоффа. Она схожа с уравнением состояния идеального газа. Однако вместо давления газа используется осмотическое давление, вместо объема газа – объем раствора, вместо количества частиц газа – количество молекул растворенного вещества (см. задачу 2.6).

Равновесие по отношению к растворенному веществу. Рассмотрим два случая.

1. Возьмем две несмешивающиеся жидкости (растворители), соприкасающиеся между собой, и растворим в них одно и то же вещество. Обозначим концентрацию одного раствора C_1 , а другого – C_2 (рис. 2.9).

C_1	Жидкость 1
C_2	Жидкость 2

Рис. 2.9. К выводу условия равновесия двух жидких растворов

Условием равновесия такой системы является равенство химических потенциалов растворенного вещества. Тогда, воспользовавшись уравнением (2.16.2), получим

$$\theta \ln C_1 + \psi_1(P, T) = \theta \ln C_2 + \psi_2(P, T).$$

Поскольку функции ψ_1 и ψ_2 для различных растворов будут разными (в них входит объем v_0 растворителя), потенцируя последнее выражение, получим уравнение

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{\theta}\right),$$

которое называется законом распределения. Такое название обусловлено следующим. Правая сторона закона является функцией только переменных P и T , поэтому при заданных переменных P и T растворенное вещество распределяется между разными растворителями так, чтобы отношение концентраций растворенного вещества было всегда одинаково, независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей.

2. Рассмотрим равновесие между газом (будем считать газ идеальным) и его раствором в некотором конденсированном растворителе (жидкости или

твердом теле). Условие равновесия, т. е. равенство химических потенциалов чистого газа и растворенного газа

$$\mu_{\text{ч.г}}(P, T) = \mu_{\text{р.г}}(P, T), \quad (2.16.3)$$

можно записать следующим образом.

Для химического потенциала растворенного газа на основе (2.16.2) получим

$$\mu_{\text{р.г}}(P, T) = \theta \ln C + \psi(P, T).$$

Для чистого газа, который полагаем идеальным, имеем

$$F = -N\theta \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right].$$

Так как в условии равновесия (2.16.3) фигурируют переменные P, T , то в выражении для энергии Гельмгольца F перейдем от переменных T, V к переменным T, P . Для этого воспользуемся уравнением состояния идеального газа $PV = N\theta$, тогда

$$\Phi = F + PV = -N\theta \ln \left[\frac{e\theta}{N} \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right] + N\theta.$$

Эту зависимость можно переписать в виде

$$\Phi = N\theta \ln P + N\kappa(T).$$

Отсюда для химического потенциала чистого газа получаем

$$\mu_{\text{ч.г}}(P, T) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P, T} = \theta \ln P + N\kappa(T).$$

В итоге, исходя из условия равновесия (2.16.3), находим

$$\theta \ln P + \kappa(T) = \theta \ln C + \psi(P, T).$$

Отсюда

$$\frac{C}{P} = \exp \frac{\kappa(T) - \psi(P, T)}{\theta}.$$

Функция $\psi(P, T)$ характеризует свойства жидкого (или твердого) раствора. При относительно небольших изменениях давления свойства жидкости или твердого тела весьма слабо зависят от давления P , поэтому зависимостью функции $\psi(P, T)$ от давления можно пренебречь, т. е.

$$\psi(P, T) \approx \psi(T).$$

Тогда можно считать, что

$$\exp \frac{\kappa(T) - \psi(T)}{\theta} = \text{const}(T).$$

где $\text{const}(T)$ зависит только от температуры, но не от давления.

В результате имеем

$$C = \text{const}(T)P.$$

Это уравнение называется законом Генри. Он показывает, что при растворении газа концентрация слабого конденсированного раствора пропорциональна давлению газа.

Соприкосновение фаз растворителя в растворе. Рассмотрим равновесие двух соприкасающихся фаз одного и того же растворителя, в каждом из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Условиями равновесия являются равенство химических потенциалов растворителя в растворе или растворенного вещества в растворе и, кроме того, равенство температур и давлений. Рассмотрим диаграмму равновесия до и после растворения вещества. До растворения в точке P_0, T_0 (рис. 2.10) было равновесие фаз растворителя, т. е.

$$\mu_1^0(P_0, T_0) = \mu_2^0(P_0, T_0).$$

После растворения в этих соприкасающихся фазах одного и того же вещества на диаграмме равновесия произойдет смещение условия равновесия из P_0, T_0 в точку P, T . Тогда условием равновесия будет равенство (2.16.1) химических потенциалов растворителя в растворе или условие (2.16.2) равенства химических потенциалов растворенного вещества в растворе.

Воспользуемся условием (2.16.1), т. е. запишем

$$\mu_1^0(P, T) - \theta C_1 = \mu_2^0(P, T) - \theta C_2.$$

Здесь C_1, C_2 – концентрации растворенного вещества, а μ_1^0, μ_2^0 – химические потенциалы обеих фаз чистого растворителя.

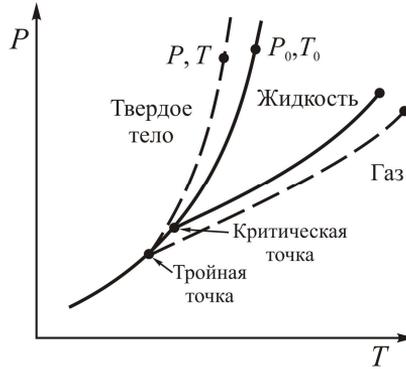


Рис. 2.10. Диаграмма равновесия фаз растворителя в растворе

Будем считать, что раствор слабый, т. е. смещения $\Delta P = P - P_0$ и $\Delta T = T - T_0$ невелики. Тогда функции $\mu_1^0(P, T)$ и $\mu_2^0(P, T)$ можно разложить в ряд по степеням ΔP и ΔT и ограничиться только членами первого порядка малости относительно ΔP и ΔT :

$$\begin{aligned} \mu_1^0(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} \right)_{T_0} \Delta P + \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T} \right)_{P_0} \Delta T - \theta C_1 = \\ = \mu_2^0(P_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial P} \right)_{T_0} \Delta P + \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial T} \right)_{P_0} \Delta T - \theta C_2. \end{aligned}$$

Воспользуемся термодинамическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial P} \right)_{T_0} = \frac{V_0}{N_0} = v_0, \quad \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_{P_0} = \frac{S_0}{N_0} = s_0.$$

Здесь v_0 и s_0 – объем и энтропия чистого растворителя, отнесенные к одной молекуле. Приписывая им индекс, указывающий фазу, получим

$$v_1^0 \Delta P - s_1^0 \Delta T - \theta C_1 = v_2^0 \Delta P - s_2^0 \Delta T - \theta C_2.$$

Это выражение можно переписать в виде

$$(v_1^0 - v_2^0) \Delta P + (s_1^0 - s_2^0) \Delta T = \theta (C_1 - C_2).$$

Переход из одной фазы в другую будет сопровождаться выделением или поглощением количества теплоты фазового перехода. Найдем эту теплоту. Так как по определению

$$\delta q = TdS ,$$

то теплота фазового перехода

$$q^0 = \int TdS = T \int dS = T(S_2 - S_1) ,$$

т. е. $q^0 = T(S_2^0 - S_1^0)$.

С учетом этого соотношения находим

$$\frac{q^0}{T} \Delta T + (v_1^0 - v_2^0) \Delta P = (C_1 - C_2) \theta , \quad (2.16.4)$$

где q^0 – теплота перехода растворителя из одной фазы в другую.

Рассмотрим два частных случая этой формулы.

1. Пусть растворение происходит так, что $\Delta P = 0$, т. е. процесс идет при $P_0 = P = \text{const}$. Тогда

$$\Delta T = \frac{kT^2(C_1 - C_2)}{q^0} ,$$

где $\Delta T = T - T_0$ представляет собой разность между температурой фазового перехода T при давлении P , когда обе функции являются растворами, и температурой T_0 фазового перехода при том же давлении для чистого растворителя.

Если одна из фаз представляет собой чистый растворитель (например, вторая), то

$$C_2 = 0, \quad C_1 \equiv C .$$

Это означает, что в одной из фаз растворителя вещество не растворяется:

$$\Delta T = \frac{kT^2 C}{q^0} .$$

Воспользовавшись полученной формулой, определим изменение температуры замерзания при растворении, когда растворенное вещество нерастворимо в твердой фазе. В этом случае двумя фазами являются жидкий раствор и твердый растворитель. Величина ΔT – разность между температурой вымерзания растворителя из раствора T и температурой замерзания чистого растворителя T_0 . Поскольку при замерзании тепло выделяется, то $q_0 < 0$. (Это следует из термодинамического определения знаков теплоты и работы. Если система получает тепло, то оно положительно, а если отдает, то отрицательное.) Так как $q_0 < 0$, то $\Delta T < 0$. Следовательно, если вымерзает чистый растворитель

тель, то растворение понижает температуру замерзания. Такое явление наблюдается для антифризов. Поэтому в морозы на улицах сыпят соль на лед. Таким образом, как показано на диаграмме равновесия штриховой линией (рис. 2.10), кривая равновесия будет сдвигаться влево по температуре T .

Последняя формула определяет также изменение температуры кипения при растворении, если растворенное вещество нелетучее. В данном случае двумя фазами являются жидкий раствор и пар растворителя. Величина ΔT теперь представляет собой разность температуры выкипания из раствора T и температуры кипения чистого растворителя T_0 . Поскольку при кипении теплота поглощается, т. е. $q_0 > 0$, то $\Delta T > 0$ и температура кипения при растворении повышается ($\Delta T > 0$). Кривая равновесия при кипении раствора на диаграмме равновесия будет сдвигаться вправо по температуре T (см. рис. 2.10).

2. Рассмотрим теперь второй частный случай формулы (2.16.4). Будем считать, что растворение происходит так, что $\Delta T = 0$, т. е. при $T = T_0 = \text{const}$. Тогда $\Delta P = P - P_0$ – разность между давлением P при равновесии двух фаз растворов и двух фаз чистого растворителя P_0 , при этом в обоих случаях температура одна и та же. Поскольку $\Delta T = 0$, то из формулы (2.16.4) находим

$$\Delta P = \frac{\theta(C_1 - C_2)}{v_1^0 - v_2^0}.$$

Проанализируем эту формулу в применении к равновесию между жидкой и газообразной фазами. В этом случае $v_2^0 \ll v_1^0$, т. е. можно пренебречь объемом жидкой фазы. Тогда

$$\Delta P = \frac{\theta(C_1 - C_2)}{v_1^0},$$

где v_1^0 – молекулярный объем чистой газообразной фазы. Из уравнения состояния для одной газовой частицы имеем $Pv = \theta$. Учитывая, что $T = T_0$, $v = v_0$, можно записать

$$P = P_0 = \frac{kT_0}{v_1^0},$$

где P_0 – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем. Поэтому

$$P = P_0(C_1 - C_2).$$

Если газообразная фаза (в нашем случае это фаза с индексом 1) представляет собой пар чистого растворителя, т. е.

$$C_1 = 0, \quad C_2 \equiv C,$$

то

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -C,$$

где C – концентрация раствора.

Эта формула определяет разность между давлением насыщенного пара растворителя над раствором P и над чистым растворителем P_0 и называется законом Рауля. Он показывает, что относительное понижение давления насыщенного пара при растворении равно концентрации раствора.

2.17. Большое каноническое распределение Гиббса

Найдем распределение вероятностей по состояниям открытой подсистемы в термостате. Открытость подсистемы означает, что она обменивается с термостатом не только энергией, но и частицами. Уходящие и входящие в подсистему частицы несут с собой энергию, так что обмен энергией и частицами идет одновременно. Чтобы охарактеризовать состояние подсистемы, недостаточно указать полную энергию подсистемы. Необходимо также знать, сколько частиц в ней содержится.

Рассмотрим подсистему a (рис. 2.11), составляющую вместе с термостатом A замкнутую (изолированную) систему, энергия которой

$$E_0 \leq H_0(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \leq E_0 + \delta E_0,$$

причем $\delta E_0 \ll E_0$.

По определению $E_0 = E_A + \varepsilon + \varepsilon_{вз}$. Здесь E_0 – энергия замкнутой системы, E_A – энергия термостата, ε – энергия подсистемы, $\varepsilon_{вз}$ – энергия взаимодействия подсистемы с термостатом. Поскольку система $A + a$ замкнута, то число частиц в ней $N_0 = N_A + N$ постоянно.

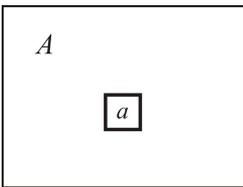


Рис. 2.11. К выводу большого канонического распределения Гиббса

Границы, отделяющие подсистему от термостата, в некотором смысле условны: они фиксируют объем V подсистемы, но не ε и N . Исходя из микроканонического распределения для замкнутой системы $A + a$, находящейся в состоянии равновесия, можно написать

$$dW_{A+a} = \text{const}(E_0, N_0) \frac{d\vec{q}_0 d\vec{p}_0}{N_0! h^{3N_0}} = \text{const}(E_0, N_0) \frac{d\Gamma_{A+a}}{N_0! h^{3N_0}}. \quad (2.17.1)$$

Напомним, что квазинеzáвисимость подсистемы и термостата означает:

а) энергия взаимодействия $\varepsilon_{вз}$ так мала, что ей можно пренебречь и с хорошей степенью точности микроскопические состояния замкнутой системы $A + a$ могут быть представлены в виде

$$E_0(N_0) \approx E_A(N_A) + \varepsilon(N);$$

б) существование взаимодействия позволяет подсистеме и термостату обмениваться достаточно быстро энергией. В результате этого и наступает статистическое равновесие замкнутой системы $A + a$ независимо от ее начального состояния.

Итак, в силу квазинеzáвисимости термостата A и подсистемы a распределение вероятности замкнутой системы $A + a$ можно представить в виде произведения вероятностей двух независимых частей:

$$dW_{A+a} = dW_A dW_a.$$

По определению фазовое пространство мультипликативно, т. е.

$$d\Gamma_{A+a} = d\vec{Q}_{3N_A} d\vec{P}_{3N_A} d\vec{q}_{3N} d\vec{p}_{3N} = dQ_1 \dots dQ_{3N_A} dP_1 \dots dP_{3N_A} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = d\Gamma_A d\Gamma_a.$$

Тогда распределение вероятностей (2.17.1) можно записать в виде

$$dW_A dW_a = \text{const}(E_0, N_0) \frac{d\Gamma_A}{N_A! h^{3N_A}} \frac{d\Gamma_a}{N! h^{3N}}.$$

Найдем распределение вероятностей для подсистемы. Чтобы его получить, проинтегрируем последнюю формулу по фазовому пространству термостата $\Delta\Gamma_A$:

$$\int_{\Delta\Gamma_A} dW_A dW_a = \text{const}(E_0, N_0) \int_{\Delta\Gamma_A} \frac{d\Gamma_A}{N_A! h^{3N_A}} \frac{d\Gamma_a}{N! h^{3N}}.$$

Поскольку $\int_{\Delta\Gamma_A} dW_A = 1$ в силу нормировки и по определению

$$\Delta\Gamma_A = \int d\Gamma_A = \int dQ_1 \dots dQ_{3N_A} dP_1 \dots dP_{3N_A} = \Delta\Gamma_A(E_A, N_A),$$

имеем

$$dW_a = \text{const}(E_0, N_0) \frac{\Delta\Gamma_A(E_A, N_A)}{N_A! h^{3N_A}} \frac{d\bar{q}_N d\bar{p}_N}{N! h^{3N}}. \quad (2.17.2)$$

Энтропия термостата по определению равна

$$S_A = k \ln \frac{\Delta\Gamma_A}{N_A! h^{3N_A}}.$$

Отсюда получаем

$$\Delta\Gamma_A(E_A, N_A) = \Delta\Gamma_A(E_0 - \varepsilon, N_0 - N) = (N_0 - N)! h^{3(N_0 - N)} \exp \left[\frac{S_A(E_0 - \varepsilon, N_0 - N)}{k} \right].$$

Так как термостат A значительно больше подсистемы a , то можно полагать, что для энергии ε и числа частиц N подсистемы справедливы неравенства

$$\begin{aligned} \varepsilon &\ll E_0 = E_A + \varepsilon \simeq E_A, \\ N &\ll N_0 = N_A + N \simeq N_A, \end{aligned}$$

поэтому в первом приближении при разложении в ряд S_A имеем

$$S_A(E_0 - \varepsilon, N_0 - N) = S_A(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S_A}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} \varepsilon - \left(\frac{\partial S_A}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} N.$$

Поскольку подсистема и термостат находятся в состоянии теплового равновесия, можно воспользоваться термодинамическим уравнением

$$dE = TdS - pdV + \mu dN.$$

Отсюда

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}.$$

В результате разложение функции $S_A(E_0 - \varepsilon, N_0 - N)$ можно записать в виде

$$S_A(E_0 - \varepsilon, N_0 - N) = S_0 - \frac{\varepsilon}{T} + \frac{\mu N}{T}.$$

Здесь $S_A(E_0, N_0) = S_0$, где S_0 – энтропия замкнутой системы. Тогда для объема фазового пространства термостата имеем

$$\begin{aligned}\Delta\Gamma_A(E_0 - \varepsilon, N_0 - N) &= (N_0 - N)! h^{3(N_0 - N)} \exp\left(\frac{S_0}{k} - \frac{\varepsilon}{kT} + \frac{\mu N}{kT}\right) = \\ &= (N_0 - N)! h^{3(N_0 - N)} \exp\left(\frac{S_0}{k}\right) \exp\left(\frac{\mu N - \varepsilon}{kT}\right).\end{aligned}$$

Запишем энергию подсистемы в виде функции Гамильтона $\varepsilon = H(\vec{q}, \vec{p}, N)$. В итоге для распределения (2.17.2)

$$dW_a = \text{const}(E_0, N_0) \exp\left(\frac{S_0}{k}\right) \exp\left[\frac{\mu N - H(\vec{q}, \vec{p}, N)}{kT}\right] \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N! h^{3N}}.$$

Поскольку величина $\exp(S_0/k)$ для замкнутой равновесной системы является величиной постоянной, включим ее в const. Тогда слева и справа в уравнении будут находиться величины, относящиеся к подсистеме. Поэтому опустим индекс a и окончательно получим

$$dW = \text{const} \exp\left[\frac{\mu N - H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right] \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N! h^{3N}} = \text{const} \exp\left[\frac{\mu N - H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right] \frac{d\Gamma_N}{N! h^{3N}}.$$

Здесь $\theta = kT$. Переменную N записали в виде индекса у энергии H и элемента фазового объема Γ , подчеркивая этим, что каждому значению N соответствует своя энергия и свое фазовое пространство. Очевидно, что с изменением числа частиц изменяется число степеней свободы $3N$ и величина фазового объема:

$$d\Gamma_N = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = \prod_{1 \leq i \leq 3N} dq_i dp_i = d\vec{q}_N d\vec{p}_N.$$

Значение const может быть найдено из условия нормирования, которое заключается сначала в интегрировании по всему фазовому объему (при данном N), а затем суммирования по всем возможным числам частиц в подсистеме

$$\int dW = 1 = \text{const} \sum_N \left(\exp \frac{\mu N}{\theta} \int_{\Delta\Gamma_N} \exp \left[-\frac{H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta} \right] \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N! h^{3N}} \right).$$

Введем обозначение $\text{const} = 1/Z$. Тогда

$$Z(\theta, \mu, V) = \sum_N \left(\exp \frac{\mu N}{\theta} \int_{\Delta\Gamma_N} \exp \left[-\frac{H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta} \right] \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N! h^{3N}} \right) = \exp \frac{\mu \cdot 1}{\theta} \int_{\Delta\Gamma_1} \exp \left(-\frac{H_1}{\theta} \right) \frac{d\Gamma_1}{h^3} +$$

$$+ \exp \frac{\mu \cdot 2}{\theta} \int_{\Delta \Gamma_2} \exp \left(-\frac{H_2}{\theta} \right) \frac{d\Gamma_2}{2! h^{3 \cdot 2}} + \dots + \exp \frac{\mu N}{\theta} \int_{\Delta \Gamma_N} \exp \left(-\frac{H_N}{\theta} \right) \frac{d\Gamma_N}{N! h^{3N}}.$$

Величина Z называется большим статистическим интегралом, а распределение вероятностей

$$dW = \frac{1}{Z} \exp \frac{\mu N}{\theta} \int_{\Delta \Gamma_N} \exp \left[-\frac{H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta} \right] \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N! h^{3N}} \quad (2.17.3)$$

– большим каноническим распределением Гиббса.

Большое каноническое распределение показывает вероятность того, что подсистема находится в энергетическом состоянии $H_N(\vec{q}, \vec{p})$, отвечающем элементу фазового объема $d\Gamma_N = d\vec{q}_N d\vec{p}_N$, и содержит N частиц.

Найдем связь между большим каноническим распределением и соответствующим термодинамическим потенциалом. Для этого перейдем в этом распределении к средним значениям. Из общих соображений (см. п. 2.2) нашли, что с огромной вероятностью реализуется то состояние макроскопической подсистемы, в котором ее энергия равна среднему значению:

$$H_N(\vec{q}, \vec{p}) = \bar{H}.$$

Так как энергия подсистемы пропорциональна числу частиц $H_N \sim N$, то и число частиц в подсистеме с такой же вероятностью равно своему среднему значению $N = \bar{N}$. Эти два условия означают, что подсистема ведет себя как изолированная, т. е. результаты, получаемые на основе микроканонического и большого канонического распределений, термодинамически эквивалентны. Так как средняя энергия \bar{H} , вычисленная по законам статистической физики, отождествляется с внутренней энергией E макроскопического тела, то $\bar{H} = E$. Тогда большое каноническое распределение (2.17.3) можно записать в виде микроканонического распределения

$$dW = \frac{1}{Z} \exp \frac{\mu \bar{N} - E}{\theta} \frac{d\vec{q}_{\bar{N}} d\vec{p}_{\bar{N}}}{\bar{N}! h^{3\bar{N}}}.$$

Воспользуемся условием нормировки

$$\int dW = 1 = \frac{1}{Z} \exp \frac{\mu \bar{N} - E}{\theta} \int \frac{d\Gamma_{\bar{N}}}{\bar{N}! h^{3\bar{N}}}. \quad (2.17.4)$$

По определению

$$\int \frac{d\Gamma_{\bar{N}}}{\bar{N}!h^{3\bar{N}}} = \frac{\Delta\Gamma_{\bar{N}}(E)}{\bar{N}!h^{3\bar{N}}}.$$

Здесь $\frac{\Delta\Gamma_{\bar{N}}(E)}{\bar{N}!h^{3\bar{N}}}$ – число микросостояний подсистемы, которое соответствует макроскопическому состоянию с энергией $\bar{H} = E$ и числом частиц $N = \bar{N}$, т. е. статистический вес равновесного макроскопического состояния. По определению энтропия подсистемы равна

$$S(E, \bar{N}) = k \ln \frac{\Delta\Gamma_{\bar{N}}(E)}{\bar{N}!h^{3\bar{N}}}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\Delta\Gamma_{\bar{N}}(E)}{\bar{N}!h^{3\bar{N}}} = \exp \frac{S}{k}.$$

Тогда из условия (2.17.4)

$$Z(\theta, V, \mu) = \exp \left(\frac{\mu\bar{N} - E + TS}{\theta} \right).$$

Отсюда

$$-\theta \ln Z = E - TS - \mu\bar{N}.$$

В термодинамике функция

$$\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu\bar{N} = F - \mu\bar{N}$$

называется большим термодинамическим потенциалом. В результате находим, что большой статистический интеграл

$$Z(\theta, \mu, V) = \sum_N \left(\exp \frac{\mu N}{\theta} \int_{\Delta\Gamma_N} \exp \left[-\frac{H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta} \right] \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N!h^{3N}} \right)$$

связан с большим термодинамическим потенциалом $\bar{\Omega}(T, V, \mu)$ соотношением

$$\Omega(T, V, \mu) = -\theta \ln Z(\theta, V, \mu).$$

С учетом этой формулы распределение вероятностей (2.17.3) примет вид

$$dW = \exp \left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta} \right) \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N!h^{3N}}, \quad (2.17.5)$$

а функция распределения

$$\rho_N(\vec{q}, \vec{p}) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right).$$

Это и есть окончательные формулы большого канонического распределения Гиббса.

Покажем связь между большим каноническим распределением Гиббса и каноническим распределением Гиббса. Если считать число частиц N в подсистеме величиной постоянной ($N = \text{const}$), то из определения большого термодинамического потенциала можно написать

$$\Omega + \mu N = F.$$

Здесь F – энергия Гельмгольца. Тогда распределение вероятностей (2.17.5) примет вид

$$dW = \exp\left(\frac{F - H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{N! h^{3N}},$$

а это есть не что иное, как каноническое распределение вероятностей. Действительно, для канонического распределения получим

$$dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q} d\vec{p}}{N! h^{3N}}, \quad F = -\theta \ln Z.$$

Подчеркнем связь между микроканоническим, каноническим и большим каноническим распределениями Гиббса. Описание системы с помощью микроканонического распределения эквивалентно пренебрежению флуктуациями ее полной энергии, $\rho = \text{const}$. При каноническом распределении Гиббса $\rho = \exp((F - H)/\theta)$ учитываются эти флуктуации, но не принимаются во внимание флуктуации числа частиц. Можно сказать, что оно является «микроканоническим» по числу частиц. Большое каноническое распределение Гиббса

$$\rho = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N}{\theta}\right)$$

можно считать «каноническим» как по энергии, так и по числу частиц.

Эти три распределения принципиально пригодны для определения термодинамических свойств макроскопического тела. Разница с этой точки зрения заключается лишь в степени математического удобства. Микроканоническое распределение самое неудобное и для определения термодинамических свойств системы не применяется. Наиболее приемлемым обычно оказывается большое каноническое распределение Гиббса.

2.18. Квантовое большое каноническое распределение

Рассмотрим свойства открытых квантовых систем в термостате. Макроскопически такие подсистемы описываются переменными T , V , μ . Границы, отделяющие подсистему от термостата, проницаемы для частиц. Найдем соответствующее этим условиям квантовое распределение по состояниям. Обозначим через w_{iN} вероятность подсистеме содержать N частиц и находиться при этом в i -м энергетическом состоянии. Другими словами, при каждом значении N подсистема имеет свой спектр энергетических состояний ε_{iN} , а в этом спектре нас интересует вероятность реализации некоторого i -го энергетического состояния.

Будем исходить из квантового микроканонического распределения для объединенной (замкнутой) системы $A + a$ с энергией E_0 и числом частиц N_0 . Тогда вероятность состояния объединенной системы $A + a$, т. е. вероятность состояния подсистемы с энергией ε_i и числом частиц N , и вероятность состояния термостата с энергией E_a и числом частиц N_a равна

$$w_{i(A+a)} = \begin{cases} \text{const} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, N_0)}, & E_0 < E_i < E_0 + \delta E_0; \\ 0, & E_i < E_0, \quad E_i > E_0 + \delta E_0. \end{cases}$$

Здесь $E_0 = E_A + \varepsilon_{iN}$, $N_0 = N_A + N$, $\delta E_0 \ll E_0$.

В силу квазинеzáвисимости подсистемы и термостата имеем

$$w_{i(A+a)}(E_i, N_0) = w_{iA}(E_0 - \varepsilon_{iN}, N_0 - N)w_{ia}(\varepsilon_{iN}, N) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, N_0)}.$$

Просуммируем это соотношение по состояниям термостата. Тогда

$$1 \cdot w_{ia}(\varepsilon_{iN}, N) = \frac{\Delta\Gamma(E_A, N_A)}{\Delta\Gamma(E_0, N_0)}$$

или

$$1 \cdot w_{ia}(\varepsilon_{iN}, N) = \text{const}(E_0, N_0)\Delta\Gamma(E_A, N_A), \quad \text{const} = \frac{1}{\Delta\Gamma(E_0, N_0)}. \quad (2.18.1)$$

Здесь $1 = \sum_{iA} w_{iA}$, причем знак \sum_{iA} означает суммирование по состояниям термостата; $\Delta\Gamma(E_A, N_A)$ – число квантовых состояний термостата; $\Delta\Gamma(E_0, N_0)$ – число квантовых состояний замкнутой системы $A + a$.

Энергия подсистемы ε_{iN} составляет малую часть энергии термостата E_A и энергии объединенной системы

$$\varepsilon_{iN} \ll E_A \approx E_0.$$

В силу пропорциональности энергии числу частиц

$$\varepsilon_{iN} \sim N, \quad E_A \sim N_A, \quad E_0 \sim N_0$$

необходимо добавить неравенство для числа частиц термостата и объединенной системы

$$N \ll N_A \approx N_0.$$

Найдем $\Delta\Gamma(E_A, N_A)$. Для этого воспользуемся формулой определения энтропии термостата

$$S_A = k \ln \Delta\Gamma(E_A, N_A).$$

Отсюда

$$\Delta\Gamma(E_A, N_A) = \Delta\Gamma(E_0 - \varepsilon_{iN}, N_0 - N) = \exp \left[\frac{1}{k} S_A(E_0 - \varepsilon_{iN}, N_0 - N) \right].$$

Рассмотрим выражение под экспонентой

$$S_A(E_0 - \varepsilon_{iN}, N_0 - N) \approx S_A(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S_A}{\partial E} \right)_{E_0, N_0} \varepsilon_{iN} - \left(\frac{\partial S_A}{\partial N} \right)_{E_0, N_0} N. \quad (2.18.2)$$

Поскольку подсистема и термостат находятся в тепловом равновесии, можно использовать основное уравнение термодинамики для системы с переменным числом частиц

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

и затем получить

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}.$$

В результате разложение (2.18.2) принимает вид

$$S(E_0 - \varepsilon_{iN}, N_0 - N) \approx S_A(E_0, N_0) - \frac{\varepsilon_{iN}}{T} + \frac{\mu N}{T} = S_0 - \frac{\varepsilon_{iN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

где $S_A(E_0, N_0) = S_0$ – энтропия замкнутой системы $A + a$. Тогда для числа квантовых состояний термостата находим

$$\Delta\Gamma(E_A, N_A) = \exp \frac{S_0}{k} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{iN}}{kT} \right) \exp \frac{\mu N}{kT}.$$

Подставим полученное соотношение в формулу (2.18.1):

$$w_{ia}(\varepsilon_{iN}, N) = \text{const}(E_0, N_0) \exp \frac{S_0}{k} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{iN}}{kT} \right) \exp \frac{\mu N}{kT}.$$

Величина $\exp(S_0/k)$ для замкнутой равновесной системы является постоянной, поэтому включим ее в const . В итоге в этом уравнении слева и справа стоят величины, относящиеся к подсистеме. Чтобы подчеркнуть, что число частиц в подсистеме переменное, заменим индекс a на N . В результате получаем большое каноническое распределение по состояниям i, N квантовой открытой подсистемы в термостате:

$$w_{iN} = \text{const}_1 \exp \frac{\mu N}{\theta} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{iN}}{\theta} \right). \quad (2.18.3)$$

Значение постоянной определяется из условия нормировки

$$\sum_N \sum_i w_{iN} = 1 = \text{const}_1 \sum_N \left(\exp \frac{\mu N}{\theta} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{iN}}{\theta} \right) \right).$$

Здесь сначала ведется суммирование по всем энергетическим квантовым состояниям i при данном числе частиц N , а затем по всем значениям чисел частиц в подсистеме.

Введем обозначение

$$Z = \frac{1}{\text{const}_1}.$$

Тогда большое квантовое каноническое распределение (2.18.3) примет вид

$$w_{iN} = \frac{1}{Z} \exp \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}, \quad (2.18.4)$$

где

$$Z(\theta, \mu) = \sum_N \exp \frac{\mu N}{\theta} \sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_{iN}}{\theta} \right) = \sum_N \sum_i \exp \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}$$

– большая статистическая сумма.

Введем формальным образом функцию

$$\Omega(\theta, V, \mu) = -\theta \ln Z(\theta, V, \mu) \quad (2.18.5)$$

и назовем ее большим термодинамическим потенциалом. В результате большое квантовое каноническое распределение (2.18.4) запишется в форме

$$w_{iN} = \frac{1}{Z} \exp \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} = \exp \left(\frac{\Omega + \mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right).$$

Большой термодинамический потенциал (2.18.5) действительно является большим термодинамическим потенциалом, в чем можно убедиться на следующем примере.

По общей формуле получения средних значений любой физической величины A , характеризующей состояние подсистемы с переменным числом частиц, можно написать

$$\bar{A} = \sum_N \sum_i A w_{iN} = \frac{1}{Z} \sum_N \sum_i A \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) = \frac{\sum_N \sum_i A \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right)}{\sum_N \sum_i \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right)}.$$

Вычислим внутреннюю энергию E макроскопической подсистемы, воспользовавшись уравнением термодинамики для большого термодинамического потенциала Ω в переменных T, V, μ :

$$\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N_T,$$

где N_T – термодинамическая величина. Так как дифференциал большого термодинамического потенциала равен

$$d\Omega = -SdT - pdV - N_T d\mu,$$

то

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad N_T = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Тогда для внутренней энергии E получаем

$$E = \Omega + TS + \mu N_T = \Omega - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Возьмем в качестве большого термодинамического потенциала Ω выражение (2.18.5) и подставим его в формулу для внутренней энергии E :

$$\begin{aligned}
 E &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{T} \right) \right]_{V, \mu} - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \theta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z \right)_{V, \mu} + \\
 &+ \theta \mu \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z \right)_{T, V} = -\frac{\theta^2}{Z} \sum_N \sum_i \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta^2} + \\
 &+ \frac{\theta \mu}{Z} \sum_N \sum_i \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) \frac{N}{\theta} = -\frac{\mu}{Z} \sum_N \sum_i N \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) + \\
 &+ \frac{1}{Z} \sum_N \sum_i \varepsilon_{iN} \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) + \frac{\mu}{Z} \sum_N \sum_i N \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) = \\
 &= -\mu \sum_N \sum_i N w_{iN} + \sum_N \sum_i \varepsilon_{iN} w_{iN} + \mu \sum_N \sum_i N w_{iN} = -\mu \bar{N} + \bar{\varepsilon}_{iN} + \mu \bar{N} = \bar{\varepsilon}_{iN}.
 \end{aligned}$$

Получим, что внутренняя энергия E статистической подсистемы равна ее среднему значению по большому каноническому квантовому распределению:

$$E = \bar{\varepsilon}_{iN}.$$

Так и должно быть в соответствии с физическим смыслом E .

Вычислим число частиц подсистемы

$$N_T = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{1}{Z} \sum_N \sum_i N \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right) = \sum_N \sum_i N w_{iN} = \bar{N},$$

т. е. $N_T = \bar{N}$ – число частиц подсистемы равно среднему по большому каноническому распределению, как и должно быть по определению.

Таким образом, формула (2.18.5)

$$\Omega = -\theta \ln Z$$

действительно является большим термодинамическим потенциалом.

Энтропия подсистемы

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \theta \ln Z \right)_{V, \mu} = k \ln Z - \frac{k\theta}{Z} \sum_N \sum_i \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta^2} \exp \left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right).$$

Поскольку

$$\ln w_{iN} = -\ln Z + \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta} = \ln w_{iN} + \ln Z,$$

энтропия равна

$$S = -\frac{k}{Z} \sum_N \sum_i \ln w_{iN} \exp\left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}\right) = -k \sum_N \sum_i w_{iN} \ln w_{iN} = -k \overline{\ln w_{iN}}.$$

Следовательно, энтропия подсистемы определяется средним значением логарифма функции распределения $w_{iN}(T, V, \mu)$ и не является средним значением какой-либо физической величины.

При наличии вырождения, когда одному и тому же энергетическому уровню ε_{iN} соответствует $q_{iN}(\varepsilon_{iN})$ различных квантовых состояний, вероятность такого вырожденного значения энергии равна

$$w_{iN} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}\right) q_{iN}, \quad Z = \sum_N \sum_i \exp\left(\frac{\mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}\right) q_{iN}.$$

Отметим, что при использовании большого канонического распределения для исследования квантовых статистических систем необходимо прежде всего определить энергетический спектр системы из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}_N \psi_{iN} = \varepsilon_{iN} \psi_{iN}.$$

Здесь $\hat{H}_N = H_N(\vec{q}, \vec{p})$ – оператор Гамильтона; $\psi_{iN} = \psi_{iN}(\vec{q})$ – волновая функция; \vec{q}, \vec{p} – координаты и импульсы частиц. В отличие от канонического распределения требуется найти зависимость энергетического спектра для произвольного числа частиц N , в том числе и для малых $N \sim 1$. Затем следует расчет большой статистической суммы Z и большого термодинамического потенциала $\Omega(T, V, \mu)$. Далее методами термодинамики вычисляются все термодинамические характеристики системы.

Перейдем к изучению статистических свойств системы, обусловленных квантовым поведением частиц.

2.19. Квантовый идеальный газ

Одним из важнейших объектов изучения статистической физики является квантовый идеальный газ. Под этим подразумевается система, состоящая из N одинаковых частиц, взаимодействие между которыми столь слабо, что им можно пренебречь. Физически возможность такого пренебрежения может быть обеспечена двумя способами:

- 1) малостью взаимодействия частиц при любых расстояниях между ними;
- 2) достаточной разреженностью газа.

В последнем, наиболее важном, случае разреженность газа приводит к тому, что его молекулы почти всегда находятся на значительных расстояниях друг от друга, на которых силы взаимодействия уже достаточно малы.

Отсутствие взаимодействия между частицами позволяет свести квантово-механическую задачу об определении уровней энергии E_{iN} всего газа к задаче об определении уровней энергии одной частицы. Уровни энергии одной частицы будем обозначать через ε_k , где k – совокупность всех квантовых чисел, определяющих состояние частицы с энергией ε_k , если уровень ε_k вырожден.

Квантовые уровни энергии, в которых может находиться одна частица, определяются уравнением Шредингера

$$\hat{H}_1(x, y, z, p_x, p_y, p_z)\psi_k(x, y, z) = \varepsilon_k\psi_k(x, y, z),$$

где \hat{H}_1 – оператор Гамильтона одной частицы, ψ_k – волновая функция квантового состояния частицы с энергией ε_k . Такое описание называют одночастичным.

Уровни энергии ε_i системы, состоящей из N одинаковых частиц, выразятся в виде сумм энергий частиц, находящихся в каждом квантовом одночастичном состоянии

$$\varepsilon_i = \sum \varepsilon_k.$$

Обозначим через n_k число частиц в квантовом идеальном газе, находящихся в k -м квантовом индивидуальном состоянии для одной частицы. Подчеркнем, что n_k означает число частиц с конкретными квантовыми числами, входящими в набор всех квантовых чисел с уровнем энергии ε_k , если этот уровень вырожден. Числа n_k называют числами заполнения каждого квантового одночастичного состояния с уровнем энергии ε_k .

Распределение Больцмана. Вычислим средние значения \bar{n}_k чисел заполнения. Рассмотрим сначала случай, когда все числа $\bar{n}_k \ll 1$. Физически этот случай соответствует достаточно разреженному газу, т. е. индивидуальных квантовых одночастичных состояний с уровнем энергии ε_k много, а газа, который бы занял эти состояния, мало.

Воспользуемся квантовым каноническим распределением для одной частицы (применимость этого распределения выяснена в п. 2.14)

$$w_k(\varepsilon_k) = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\theta}\right),$$

которое показывает вероятность того, что одна частица находится в k -м энергетическом уровне. Исходя из этого распределения, можно утверждать, что среднее число \bar{n}_k частиц в этом индивидуальном состоянии

$$\bar{n}_k = a \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\theta}\right), \quad (2.19.1)$$

где постоянная величина a определяется из условия нормировки

$$\sum \bar{n}_k = N.$$

Здесь N – полное число частиц в газе. Распределение (2.19.1) называется распределением Больцмана.

Постоянная a в распределении Больцмана может быть выражена через термодинамические величины квантового идеального газа. Чтобы показать это, приведем еще один вывод этой формулы, основанный на применении квантового большого канонического распределения. Выберем в качестве подсистемы все частицы n_k , которые находятся в некотором произвольно заданном индивидуальном квантовом одночастичном состоянии с энергией ε_k . Остальные газовые частицы, находящиеся в других квантовых состояниях с энергией ε_k или $\varepsilon_{k'} \neq \varepsilon_k$, и образуют термостат. Выбор в качестве подсистемы группы частиц, которые находятся в данном индивидуальном квантовом одночастичном состоянии, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к квазизамкнутой подсистеме. Действительно, в результате столкновений частицы, обладающие энергией ε_k , переходят в другие энергетические состояния. Наоборот, благодаря тому же механизму в это состояние попадают другие частицы, имевшие отличную от ε_k энергию и принадлежавшие, следовательно, термостату. Если число частиц, входящих и выходящих из подсистемы в единицу времени, мало по сравнению с числом частиц в подсистеме, то можно считать взаимодействие между подсистемой и термостатом слабым. Это условие будет удовлетворено, если столкновения между частицами, вызывающие переходы, происходят достаточно редко, т. е. когда газ разрежен. Поскольку взаимодействие подсистемы с термостатом заключается в переходе частиц из подсистемы в термостат и обратно, то эта подсистема является подсистемой с переменным числом частиц. Отличие ее от общего случая подсистемы с переменным числом частиц и переменной энергией состоит в том, что энергия каждой частицы в подсистеме фиксирована и равна ε_k . Однако энергия подсистемы, слагающаяся из энергий ε_k всех частиц, меняется с изменением числа частиц n_k в ней:

$$\varepsilon_{iN} = \varepsilon_k n_k.$$

Подчеркнем, что речь идет не о состояниях реально существующей подсистемы, а о состояниях условно введенной подсистемы. Нашей подсистемой является совокупность частиц с определенной энергией, находящихся в различных местах идеального газа и не связанных между собой.

Воспользуемся квантовым большим каноническим распределением

$$w_{iN} = \exp \frac{\Omega + \mu N - \varepsilon_{iN}}{\theta}.$$

В выбранной нами подсистеме значение энергии однозначно определяется числом содержащихся в ней частиц $\varepsilon_{iN} = \varepsilon_k n_k$. Тогда, полагая $N = n_k$ и приписывая индекс k большому термодинамическому потенциалу Ω , получаем распределение вероятностей различных значений чисел заполнения n_k индивидуального квантового одночастичного состояния с энергией ε_k :

$$w_{n_k} = \exp \frac{\Omega_k + \mu n_k - \varepsilon_k n_k}{\theta}.$$

Найдем среднее значение \bar{n}_k чисел заполнения. По определению

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} n_k w_{n_k}.$$

Здесь суммирование проводится по всем возможным значениям числа частиц n_k в подсистеме. Рассмотрим случай $\bar{n}_k \ll 1$:

$$\sum_{n_k} n_k w_{n_k} = 0 \cdot w_0 + 1 \cdot w_1 + 2 \cdot w_2 + \dots$$

Проанализируем полученный ряд. Первое слагаемое означает $n_k = 0$ и $w_0 = \exp(\Omega_k / \theta)$ – вероятность полного отсутствия частиц в данном индивидуальном квантовом состоянии. Поскольку $\bar{n}_k \ll 1$, вероятность w_0 близка к единице: $w_0 = \exp(\Omega_k / \theta) = 1 - \delta$, где δ – малая величина. Вычислим вероятность w_1 наличия одной частицы в данном индивидуальном квантовом состоянии:

$$n_k = 1, \quad w_1 = \exp \frac{\Omega_k}{\theta} \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} = (1 - \delta) \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \approx \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}.$$

Очевидно, что $\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \ll 1$, так как $\bar{n}_k \ll 1$. Определим вероятность w_2 наличия двух частиц в данном индивидуальном квантовом состоянии:

$$n_k = 2, \quad w_2 = \exp \frac{\Omega_k}{\theta} \exp \left(2 \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \right) = (1 - \delta) \exp \left(2 \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \right).$$

Так как $\delta \ll 1$ и $\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \ll 1$, то $w_2 \approx 0$. В результате находим для среднего значения чисел заполнения

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} n_k w_{n_k} = 1 \cdot w_1$$

и получаем распределение Больцмана в виде

$$\bar{n}_k = \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}.$$

Сравнивая это выражение с формулой (2.19.1), видим, что постоянная a определяется через химический потенциал газа как

$$a = \exp \frac{\mu}{\theta}.$$

Поскольку в распределении Больцмана $\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \ll 1$, а значение энергии ε_k может быть равным нулю, химический потенциал μ у частиц, подчиняющихся распределению Больцмана, должен быть существенно отрицательной величиной:

$$\mu < 0, \quad \exp \frac{\mu}{\theta} \ll 1.$$

2.20. Вырожденные квантовые идеальные газы

Квантовые идеальные газы называют вырожденными, когда теряет смысл распределение Больцмана, которое означает, что в каждом индивидуальном квантовом одночастичном состоянии с энергией ε_k находится в среднем гораздо меньше одной частицы ($\bar{n}_k \ll 1$). Итак, квантовый идеальный газ называют вырожденным, если средние значения чисел заполнения $\bar{n}_k \approx 1$, т. е. все квантовые состояния с одной и той же энергией ε_k заполнены.

Квантовые частицы помимо волновых свойств обладают собственным механическим моментом $m_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, где спин s — целое, включая нуль, или полуцелое положительное число, зависящее от природы частиц. Таким образом, состояние квантовой частицы данного типа определяется волновой

функцией $\psi(x, y, z)$ и спиновым числом m_1 , характеризующим одно из возможных значений проекций спинового момента на фиксированную ось. Возможны $2s + 1$ состояний с заданной волновой функцией, отличающихся ориентацией спина.

Квантовые свойства системы, состоящей из N одинаковых частиц, существенно различаются в зависимости от того, является ли спин целым или полуцелым числом.

Если спин s частицы – полуцелое число, то такие частицы называют ферми-частицами или фермионами. Системы N одинаковых фермионов описываются волновой функцией ψ , антисимметричной относительно перестановки любой пары частиц i и k :

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) = -\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N).$$

Отметим, что плотность вероятности данной конфигурации не изменяется при перестановках любых двух частиц:

$$|\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N)|^2 = |-\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N)|^2.$$

Другими словами, частицы невозможно пометить. Для системы N одинаковых частиц, описываемой антисимметричными волновыми функциями, справедлив принцип запрета Паули: в каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ϵ_k может находиться не более одной частицы, т. е. $n_k = 0$ или $n_k = 1$. Большинство элементарных частиц (электронов, протонов, нейтронов) имеют спин $s = 1/2$ и являются фермионами.

Если спин s частицы характеризуется целым числом, то такие частицы называют бозе-частицами или бозонами. Системы N одинаковых бозонов описываются волновой функцией, симметричной относительно перестановки любой пары частиц i и k :

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N),$$

причем частицы тождественны, т. е. их невозможно пометить, так как плотность вероятности этой конфигурации не меняется:

$$|\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N)|^2 = |\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N)|^2.$$

На системы бозе-частиц не распространяется принцип запрета Паули: на число частиц, находящихся в данном индивидуальном квантовом состоянии с энергией ϵ_k , не накладывается никаких ограничений. В каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ϵ_k идеального бозе-газа может находиться любое число частиц

$$n_k = 0, 1, 2, \dots, N,$$

где N – общее число частиц в системе. Бозонами являются фотон ($s = 1$), π - и k -мезоны ($s = 0$).

Спин сложной частицы определяется числом входящих в нее фермионов. Если это число четное (H, H_2, He^4), то сложная частица является бозоном, если нечетное (D – дейтерий) – фермионом.

Еще раз отметим, что для фермионов и бозонов справедлив принцип тождественности частиц, т. е. по внутренней структуре они неразличимы. Напомним, что наличие спина s увеличивает число квантовых состояний с заданной энергией ϵ_k в $2s + 1$ раз.

Распределение Ферми – Дирака. Будем исходить из квантового большого канонического распределения

$$w_{iN} = \exp \frac{\Omega + \mu N - \epsilon_{iN}}{\theta}.$$

Из условия нормировки

$$\sum_N \sum_i w_{iN} = 1 = \exp \frac{\Omega}{\theta} \sum_N \sum_i \exp \frac{\mu N - \epsilon_{iN}}{\theta}$$

получаем для большого термодинамического потенциала

$$\Omega = -\theta \ln \left(\sum_N \sum_i \exp \frac{\mu N - \epsilon_{iN}}{\theta} \right).$$

Определим для квантового идеального газа ферми-частиц среднее значение \bar{n}_k чисел заполнения индивидуальных квантовых состояний с энергией ϵ_k . Поскольку энергия n_k частиц в данном индивидуальном квантовом состоянии $\epsilon_{iN} = n_k \epsilon_k$, а $N = n_k$, то, приписывая индекс k большому термодинамическому потенциалу Ω , получим

$$\Omega_k = -\theta \ln \left(\sum_N \exp \frac{\mu - \epsilon_{iN}}{\theta} n_k \right).$$

Отметим, что не требуется двойное суммирование по возможным значениям энергии и числа частиц, так как значение энергии однозначно определяется числом содержащихся частиц. Согласно принципу Паули, числа заполнения n_k каждого индивидуального квантового одночастичного состояния, соответствующего энергетическому уровню ϵ_k , могут принимать значения $n_k = 0$ или $n_k = 1$. Поэтому

$$\Omega_k = -\theta \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_{iN}}{\theta} \right).$$

Запишем термодинамическое соотношение в дифференциалах для большого термодинамического потенциала

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

Отсюда

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

Поскольку это выражение является термодинамическим, под N надо понимать среднее число частиц. Применяв данную термодинамическую формулу, находим среднее число фермионов в каждом индивидуальном квантовом состоянии с энергией ε_k

$$\bar{n}_k = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \theta \frac{\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}}{1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \frac{1}{\theta}$$

или окончательно

$$\bar{n}_k = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}}.$$

Это и есть функция распределения для квантового идеального газа ферми-частиц, когда частицы подчиняются принципу запрета Паули. Она получила название распределения Ферми – Дирака и нормирована условием

$$\sum_k \bar{n}_k = N = \sum_k \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}}.$$

Здесь N – полное число частиц в квантовом идеальном газе. Это равенство позволяет определить в неявном виде химический потенциал μ как функцию T и N : $\mu = \mu(T, N)$.

Большой термодинамический потенциал газа в целом получается суммированием Ω_k по всем квантовым состояниям одной частицы:

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = -\theta \sum_k \ln \left(1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \right).$$

Распределение Бозе – Эйнштейна. Запишем большой термодинамический потенциал подсистемы частиц идеального газа, находящихся в одном и том же индивидуальном квантовом одночастичном состоянии с энергией ε_k :

$$\Omega_k = -\theta \sum_k \ln \left(\sum_{n_k} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} n_k \right) \right).$$

Для бозе-частиц числа заполнения n_k ничем не ограничены и могут принимать все целые значения между нулем и полным числом частиц N в системе $0 \leq n_k \leq N$. Однако вероятность того, что все частицы газа соберутся в одно индивидуальное квантовое состояние, бесконечно мала. Поэтому при n_k , близких к N , члены суммы также бесконечно малы и сумма быстро сходится. В результате не сделаем ошибки, если заменим верхний предел N в этой сумме бесконечностью. Это соответствует добавлению к сумме бесконечно малых слагаемых. При такой замене получаем

$$\sum_{n_k} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} n_k \right),$$

причем геометрическая прогрессия сходится только в том случае, если

$$\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} < 1.$$

Поскольку сходимость суммы должна иметь место при любых значениях ε_k , в частности при $\varepsilon_k = 0$, то наряду с этим неравенством должно выполняться неравенство $\exp(\mu/\theta) < 1$. Последнее неравенство показывает, что у квантовых бозе-частиц химический потенциал μ должен быть отрицательной величиной: $\mu < 0$.

Из курса математического анализа известно, что сумма геометрической прогрессии

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad \text{если } x < 1.$$

Тогда для большого термодинамического потенциала находим

$$\Omega_k = -\theta \ln \frac{1}{1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} = \theta \ln \left(1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \right).$$

Отсюда для среднего значения чисел заполнения

$$\bar{n}_k = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \theta \frac{\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}}{1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}} \frac{1}{\theta}.$$

В результате окончательно

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} - 1}.$$

Это распределение квантовых частиц идеального газа называется распределением Бозе – Эйнштейна. Полное число частиц в газе выражается формулой

$$N = \sum_k n_k = \sum_k \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} - 1},$$

означающей постоянство числа частиц газа, находящегося в данном объеме.

Большой термодинамический потенциал газа Ω в целом получается суммированием Ω_k по всем квантовым состояниям одной частицы:

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = \theta \sum_k \ln \left(1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \right).$$

Для ферми- и бозе-газов можно записать одну формулу для среднего числа частиц, находящихся в каждом индивидуальном квантовом одночастичном состоянии с энергией ε_k ,

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \pm 1}.$$

Знак «плюс» относится к распределению Ферми – Дирака, а знак «минус» – к распределению Бозе – Эйнштейна. Под индексом k , стоящим при \bar{n}_k , понимаются конкретные квантовые числа, характеризующие ε_k энергетический уровень.

В случае невырожденного идеального газа $\bar{n}_k \ll 1$, что означает

$$\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \gg 1,$$

распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна переходят в распределение Больцмана

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \pm 1} \approx \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} \ll 1.$$

В итоге для полного числа частиц в больцмановском газе и его термодинамического потенциала имеем

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} = \exp \frac{\mu}{\theta} \sum_k \exp \frac{-\varepsilon_k}{\theta}, \quad (2.20.1)$$

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = -\theta \sum_k \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta} = -\theta N.$$

Вычислим энергию Гельмгольца больцмановского газа

$$F = \Omega + \mu N = -\theta N + \mu N,$$

которая нам понадобится в дальнейшем. Из формулы (2.20.1) для полного числа частиц N получаем

$$\mu = \theta \ln N - \theta \ln \sum_k \exp \frac{-\varepsilon_k}{\theta}.$$

Тогда для энергии Гельмгольца находим

$$F = -N\theta \ln e + N\theta \ln N - N\theta \ln \sum_k \exp \frac{-\varepsilon_k}{\theta} = -N\theta \ln \left(\frac{e}{N} \sum_k \exp \frac{-\varepsilon_k}{\theta} \right). \quad (2.20.2)$$

2.21. Невырожденный квантовый идеальный газ Больцмана

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из атомов, т. е. частиц, имеющих внутреннюю структуру. Во всех случаях, встречающихся на практике, расстояния между уровнями поступательного движения атомов столь малы по сравнению с тепловой энергией θ , что энергетический спектр можно считать непрерывным:

$$\Delta \varepsilon_k^{\text{пост}} = \varepsilon_{k+1}^{\text{пост}} - \varepsilon_k^{\text{пост}} \ll \theta.$$

Тогда энергию атома можно записать в виде

$$\varepsilon_k = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k, \quad (2.21.1)$$

где первый член есть кинетическая энергия поступательного движения атома как целого, а через ε'_k обозначены уровни энергии, соответствующие внутреннему состоянию атома.

Учтем, что больцмановский газ не вырожден ($\bar{n}_k \ll 1$), и воспользуемся формулой (2.20.2) для энергии Гельмгольца

$$F = -N\theta \ln \left(\frac{e}{N} \int \exp \left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta} \right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} dV \sum_k \exp \left(-\frac{\varepsilon'_k}{\theta} \right) \right).$$

Здесь $dV = dx dy dz$ и обычным образом выполнен переход к фазовому пространству атома. Интеграл уже неоднократно вычисляли:

$$\begin{aligned} & \int \exp \left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta} \right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} dV = \\ & = V \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta} \right) \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} = V \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2}. \end{aligned}$$

В результате для энергии Гельмгольца получаем

$$F = -N\theta \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \sum_k \exp \left(-\frac{\varepsilon'_k}{\theta} \right) \right). \quad (2.21.2)$$

Сумму $\sum_k \exp \frac{-\varepsilon'_k}{\theta}$ нельзя рассчитать в общем виде, если не делать какие-либо предположения о свойствах атомов. Однако существенно то, что она является функцией только температуры θ . Поэтому оказывается возможным получить ряд важных общих результатов о свойствах больцмановского квантового газа.

Выделим в выражении для энергии Гельмгольца член, содержащий объем V :

$$F = -N\theta \ln \frac{eV}{N} + Nf(\theta),$$

где $f(\theta)$ – некоторая функция температуры. Учитывая, что дифференциал F выражается через переменные T, V, N :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

получаем

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N\theta}{V}.$$

Отсюда находим, что квантовый идеальный газ Больцмана подчиняется уравнению Клапейрона – Менделеева

$$pV = N\theta.$$

Рассмотрим неравенство $\exp((\varepsilon_k - \mu)/\theta) \gg 1$, определяющее условие, при котором распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна переходят в распределение Больцмана. Подставим в него выражение (2.21.1) для энергии ε_k и химического потенциала μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -\theta \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3/2} \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon'_k}{\theta}\right) \right). \quad (2.21.3)$$

В результате получим неравенство

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3/2} \gg \frac{\exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} + \varepsilon'_k}{\theta}\right)}{\sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon'_k}{\theta}\right)}.$$

Упростим правую часть. Предположим, что $\sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} \sim \theta$. Тогда

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3/2} \gg \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon'_k}{\theta}\right)}{\sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon'_k}{\theta}\right)}.$$

Правая часть этого выражения при любом распределении по уровням энергии меньше единицы. Если большая часть атомов находится в основном состоянии $\varepsilon'_0 = 0$, которое принимается за начало отсчета и поэтому равно нулю, то правая часть будет близка к единице. В результате приходим к неравенству

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1.$$

Принято говорить, что при выполнении этого неравенства газ является невырожденным. При выполнении обратного неравенства

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3/2} < 1 \quad (2.21.4)$$

наступает вырождение газов. В последнем случае пользоваться распределением Больцмана нельзя и следует переходить к распределениям Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна.

Из неравенства (2.21.4) видно, что вырождение может быть обусловлено следующими причинами: малой массой m частиц; большой плотностью N/V газа; низкой температурой T .

Температуру

$$T_{\text{в}} = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

называют температурой вырождения. Если $T \gg T_{\text{в}}$, то газ будет невырожденным, при $T \ll T_{\text{в}}$ наступает вырождение газов.

Чтобы получить представление о порядке величин, рассмотрим численные примеры. Пусть имеется газ электронов в металлах. Масса электрона $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг, а плотность электронного газа в металлах $N/V \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тогда условие вырождения (2.21.4) выполняется вплоть до температур 2000–3000 К, т. е. практически для всех температур, при которых существуют металлы. В полупроводниках плотность электронов $N/V \approx 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и температура вырождения $T_{\text{в}} \approx 10$ К. Поэтому электронный газ в полупроводниках при температурах порядка комнатных практически не вырожден и при определении его свойств можно пользоваться распределением Больцмана.

Масса частиц обычных газов $m \sim 10^{-27}$ кг намного больше массы электрона. Так, например, масса атомного водорода Н, легчайшего из газов, в 3700 раз больше массы электрона, поэтому даже при плотностях порядка плотности электронного газа в металлах вырождение может наступить только при очень низких температурах, при которых уже наступает конденсация газа. Следовательно, обычные газы практически всегда не вырождены.

Таким образом, только в случае электронного газа большой плотности вырождение имеет место при сравнительно высоких температурах. У электронов спин $s = 1/2$, и они подчиняются распределению Ферми – Дирака.

Другим случаем квантового (вырожденного) идеального газа является случай фотонного газа. У фотонов спин $s = 1$, и они подчиняются распределению Бозе – Эйнштейна.

2.22. Ферми- и бозе-газы электронных (бесструктурных) частиц

Рассмотрим газ, состоящий из элементарных частиц, т. е. частиц, не имеющих внутренней структуры. Предварительно заметим, что все три функции распределения квантовых идеальных газов можно записать в едином виде:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} + \delta}, \quad N = \sum_k \bar{n}_k = \sum \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} + \delta},$$

где $\delta = 0$ (распределение Больцмана); $\delta = -1$ (распределение Бозе – Эйнштейна); $\delta = 1$ (распределение Ферми – Дирака).

В п. 2.21 показано, что к обычным атомным или молекулярным газам распределения Ферми – Дирака или Бозе – Эйнштейна вообще не приходится применять, так как эти газы с достаточной точностью описываются распределением Больцмана.

Проанализируем идеальный квантовый газ элементарных (или бесструктурных) ферми- и бозе-частиц. Распределение частиц по энергиям найдем, если умножим среднее число \bar{n}_k заполнения k -го индивидуального квантового состояния на число q_k квантовых состояний с энергией ε_k :

$$\overline{n(\varepsilon_k)} = \bar{n}_k q_k(\varepsilon_k) = \frac{q_k(\varepsilon_k)}{\exp \left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \right) + \delta},$$

т. е. $\overline{n(\varepsilon_k)}$ представляет собой статистический вес энергетического уровня ε_k . Движение элементарных частиц в газе имеет поступательный характер. Поскольку во всех случаях, встречающихся на практике, расстояния между уровнями энергии поступательного движения весьма малы по сравнению с тепловой энергией θ ($\Delta\varepsilon_k = \varepsilon_{k+1} - \varepsilon_k \ll \theta$), энергетический спектр можно считать непрерывным. В этом случае для квазинепрерывного спектра энергии среднее число частиц с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равно

$$\overline{n(\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{q(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right) + \delta}.$$

Найдем число квантовых состояний $q(\varepsilon)d\varepsilon$. Энергия элементарной частицы сводится к кинетической энергии поступательного движения

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Рассмотрим элемент фазового пространства частицы $dp_x dp_y dp_z dx dy dz = dp_x dp_y dp_z dV$. Тогда для числа микросостояний частицы в этом элементе фазового объема получаем

$$\frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} dV.$$

Интегрируя по объему V , занимаемому идеальным квантовым газом, находим число микросостояний частицы, содержащейся в объеме V и имеющей компоненты импульса в пределах $p_x, p_x + dp_x; p_y, p_y + dp_y; p_z, p_z + dp_z$, т. е. $\frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} V$.

Перейдем от компонент импульса частицы к абсолютной величине импульса, т. е. к сферическим координатам $p^2 \sin \theta d\theta d\varphi dp$, и проинтегрируем по углам θ и φ . В результате получим число квантовых состояний частицы, находящейся в объеме V и имеющей абсолютную величину импульса в пределах $p, p + dp$:

$$q(\varepsilon) d\varepsilon \frac{4\pi^2 p^2 dp}{h^3} V = \frac{4\pi V}{h^3} m(2m)^{1/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon,$$

так как $\varepsilon = p^2 / (2m)$, $p = \sqrt{2m\varepsilon}$, $m d\varepsilon = p dp$.

Отметим, что в приведенных рассуждениях нами не учитывался спин s частицы. Поэтому число квантовых состояний на интервал энергии $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ для бесструктурного идеального квантового газа с учетом спина будет в $2s + 1$ раз больше, т. е. $(2s + 1)q(\varepsilon)d\varepsilon$. Тогда в общем случае квазинепрерывного спектра энергии среднее число частиц с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ будет равно

$$\overline{n(\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{(2s+1)q(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right) + \delta} = \frac{(2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} m(2m)^{1/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right) + \delta}.$$

Обозначив $B = (2s+1) \frac{4\pi m}{h^3} (2m)^{1/2}$, получим

$$\overline{n(\varepsilon)} d\varepsilon = \frac{BV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right) + \delta}. \quad (2.22.1)$$

Интегрируя это выражение по энергии ε , находим полное число частиц в газе

$$N = \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} d\varepsilon = BV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) + \delta}. \quad (2.22.2)$$

Сравним (2.22.2) с приведенной выше формулой для полного числа частиц N . Видим, что для перехода от суммирования к интегрированию необходимо проделать следующую процедуру:

$$\sum_k (...) = BV \int_0^{\infty} (...) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Отметим, что формула (2.22.2) определяет в неявном виде химический потенциал μ как функцию температуры T и плотности N/V : $\mu = \mu(T, N/V)$.

Определим термодинамические свойства квантовых идеальных ферми- и бозе-газов. Для этого запишем большой термодинамический потенциал газа в целом (см. п. 2.20):

$$\Omega = -\delta\theta \sum_k \ln\left(1 + \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right),$$

где $\delta = 1$ для ферми-газа, $\delta = -1$ для бозе-газа. Перейдем от суммирования к интегрированию:

$$\Omega = -\delta\theta BV \int_0^{\infty} \ln\left(1 + \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.22.3)$$

Так как большой термодинамический потенциал по определению равен $\Omega = -pV$, то термическое уравнение состояния квантовых идеальных газов принимает вид

$$pV = \delta\theta BV \int_0^{\infty} \ln\left(1 + \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.22.4)$$

Возьмем интеграл по частям:

$$\int_0^{\infty} \ln\left(1 + \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln\left(1 + \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \Big|_0^{\infty} - \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}}{1 + \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}} (-1) \frac{d\varepsilon}{\theta}.$$

Рассмотрим

$$\varepsilon^{3/2} \ln \left(1 + \delta \exp \frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \right) \Big|_0^\infty = \varepsilon^{3/2} \ln \left(1 + \delta \frac{\exp \mu / \theta}{\exp \varepsilon / \theta} \right) \Big|_0^\infty = \varepsilon^{3/2} \delta \frac{\exp \mu / \theta}{\exp \varepsilon / \theta} \Big|_0^\infty = 0.$$

Тогда термическое уравнение состояния (2.22.4) преобразуется к форме

$$pV = \frac{2}{3} BV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} + \delta}.$$

Калорическое уравнение состояния можно получить непосредственно из определения внутренней энергии газа и формулы (2.22.1):

$$E = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = BV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} + \delta}.$$

Сравнивая два последних выражения, находим связь между термическим и калорическим уравнениями состояния квантовых идеальных газов:

$$pV = \frac{2}{3} E. \quad (2.22.5)$$

Заметим, что точно такая же связь существует между термическим и калорическим уравнениями состояния классического идеального газа. Действительно, для одноатомного идеального классического газа получили

$$pV = n\theta, \quad E = \frac{3}{2} N\theta,$$

отсюда $pV = 2E/3$.

Разделим термическое уравнение (2.22.4) на полное число частиц в газе (2.22.2), тогда

$$\frac{pV}{N\theta} = \frac{\delta \int_0^\infty \ln \left(1 + \delta \exp \frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right) + \delta}}. \quad (2.22.6)$$

В отличие от уравнения (2.22.4) термическое уравнение состояния в виде (2.22.6) не содержит постоянную B , в которую входит спин s частицы.

Проанализируем слабо вырожденные газы, т. е. близкие к больцмановскому газу. В этом случае

$$\bar{n}_k = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}\right) \ll 1, \quad \exp\frac{\mu}{\theta} \ll 1,$$

так как энергетический уровень ε_k может быть равен нулю: $\varepsilon_k = 0$. Данное условие позволяет разложить $\ln[\dots]$, стоящий под интегралом в числителе формулы (2.22.6), в ряд.

В результате термическое уравнение состояния (2.22.6) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{pV}{N\theta} &= \frac{\int_0^\infty \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \left(1 - \frac{\delta}{2} \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \left(1 - \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon} = 1 + \frac{\delta}{2} \frac{\int_0^\infty \exp\frac{2(\mu - \varepsilon)}{\theta} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \left(1 - \delta \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon} \approx \\ &\approx 1 + \frac{\delta}{2} \frac{\int_0^\infty \exp\frac{2(\mu - \varepsilon)}{\theta} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon} = 1 + \frac{\delta}{2} \frac{\exp\frac{\mu}{\theta} \int_0^\infty \exp\frac{-2\varepsilon}{\theta} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp\frac{-\varepsilon}{\theta} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}. \end{aligned}$$

Интегралы данного типа вычисляются, используя интеграл Пуассона

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = 2 \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Если его продифференцировать по параметру α , то

$$\frac{\partial I}{\partial \alpha} = -2 \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) x^2 dx = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}.$$

Тогда

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2t^2}{\theta}\right) t^2 dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2^3}} \theta^{3/2}.$$

Аналогично $\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\theta}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{1}{2} \sqrt{\pi \theta^3}$. В итоге

$$\frac{pV}{N\theta} = 1 + \frac{\delta}{4\sqrt{2}} \exp\frac{\mu}{\theta}.$$

Так как $\exp(\mu/\theta) \ll 1$ и газ близок к больцмановскому, то не совершим большой ошибки, если для химического потенциала μ воспользуемся выражением (2.21.3):

$$\mu = -\theta \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2} \right)^{3/2} \right),$$

которое справедливо для больцмановского невырожденного газа бесструктурных частиц $\varepsilon'_k = 0$. В результате для термического уравнения состояния слабо вырожденного идеального газа находим

$$pV = N\theta \left(1 + \frac{\delta}{4\sqrt{2}} \frac{Nh^3}{V(2\pi m\theta)^{3/2}} \right)$$

и, согласно формуле (2.22.5), для калорического уравнения состояния

$$E = \frac{3}{2} N\theta \left(1 + \frac{\delta}{4\sqrt{2}} \frac{Nh^3}{V(2\pi m\theta)^{3/2}} \right).$$

Второй член в скобках дает квантовую поправку к соответствующим уравнениям состояния классического идеального газа. Для бозе-газа эта поправка отрицательная, а для ферми-газа – положительная. Таким образом, хотя ферми- и бозе-частицы непосредственно не взаимодействуют и в вырожденном состоянии являются все равно идеальным газом, тем не менее они не описываются уравнением Клапейрона – Менделеева. Исключили непосредственное силовое взаимодействие частиц на расстоянии, когда проинтегрировали по объему и рассмотрели только импульсное (или энергетическое) подпространство. Выяснилось, что в импульсном подпространстве происходит какое-то взаимодействие между квантовыми частицами, которое приводит к отличающемуся от уравнения Клапейрона уравнению состояния. Это своеобразное взаимное влияние частиц, находящихся в одинаковом квантовом состоянии, называют обменными эффектами. Так, если частицы подчиняются статистике Ферми, то влияние проявляется в том, что в каждом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одной частицы – принцип запрета для фермионов. Для бозонов такое влияние проявляется в отсутствие принципа запрета.

Если проводить аналогию с поведением классических частиц в обычном трехмерном пространстве, то в каждой точке пространства может находиться одна классическая частица или ни одной. Это означает, что частицы не проникают друг в друга, а потому отталкиваются (соответствует поведению фер-

ми-газа в импульсном пространстве). Если классические частицы могут проникать друг в друга, то они притягиваются, что аналогично поведению бозе-газа в импульсном пространстве.

2.23. Сильно вырожденный электронный газ

До настоящего времени бозе- и ферми-газы рассматривались совместно. При низких температурах эти газы ведут себя существенно различно, поэтому их следует изучать раздельно.

Рассмотрим вначале поведение ферми-частиц, т. е. электронный газ при низких температурах. Электроны в изолированном атоме имеют дискретные энергетические уровни. Когда атомы сближаются, образуя кристаллы, внешний электрон перестает принадлежать отдельному атому, а распределяется между всеми атомами кристалла. Это обуславливает двойную природу электронов кристалла: они одновременно являются как атомными, так и свободными. Число свободных электронов в металле обычно равно числу атомов. Эти электроны движутся хаотически и образуют электронный газ, плотность которого весьма велика, так как число электронов в единице объема будет в несколько тысяч раз превышать число частиц в обычном не очень разреженном газе, поскольку этот газ находится в конденсированном теле. Тем не менее будем полностью пренебрегать взаимодействием между электронами. Это обусловлено тем, что оно компенсируется взаимодействием электронов с ионами кристаллической решетки.

Итак, будем считать электроны в металле идеальным газом. Теория, основанная на этом предположении, дает объяснение многим фактам и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Электроны распределяются по всему объему металла равномерно. Уровни энергий системы, состоящей из очень большого числа электронов, образуют почти непрерывный спектр. Рассмотрим поведение электронов при температурах, близких к абсолютному нулю.

Электронный газ при абсолютном нуле температуры. На каждом уровне энергии, согласно принципу запрета Паули, может одновременно находиться не более двух электронов с противоположными ориентациями спина ($s = 1/2$), т. е. $(2s + 1) = 2$.

Два электрона в металле (рис. 2.12) заполняют самое нижнее энергетическое состояние с энергией, равной нулю. Третий и четвертый электроны вынуждены находиться на первом возбужденном уровне. Следующие электроны располагаются на более высоких энергетических уровнях, причем каждая пара электронов заполняет соответствующий уровень. Если полное число электронов в металле равно N , то при абсолютном нуле температуры будут заполнены первые $N/2$ состояния с энергиями $0 \leq \epsilon_k \leq \epsilon_{\max}$. Все остальные состояния с энергией $\epsilon_k > \epsilon_{\max}$ свободны от электронов.

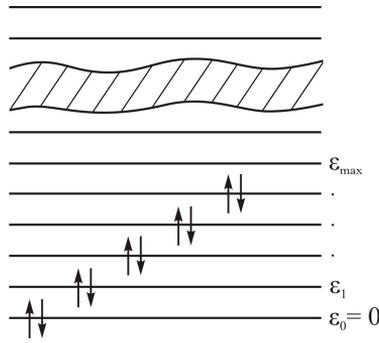


Рис. 2.12. Энергетические уровни электронов при $T = 0$ К

Рассмотрим функцию распределения электронов по состояниям

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} + 1}. \quad (2.23.1)$$

При температуре T , равной нулю, она примет вид (рис. 2.13)

$$\bar{n}_k = \begin{cases} 1, & \varepsilon_k \leq \mu(T = 0) \equiv \varepsilon_{\max}; \\ 0, & \varepsilon_k > \mu(T = 0) \equiv \varepsilon_{\max}. \end{cases}$$

Здесь $\mu(T = 0) \equiv \mu_0$ — химический потенциал при абсолютном нуле температуры. Эту величину принято называть максимальной энергией при абсолютном нуле $\varepsilon_{\max} \equiv \mu_0$ или энергией Ферми.

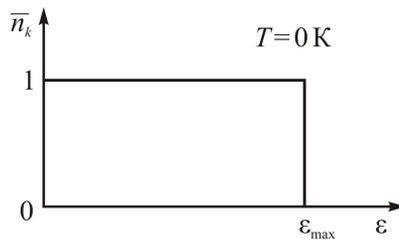


Рис. 2.13. Функция распределения электронов при $T = 0$ К

Поскольку $\varepsilon_{\max} > 0$, т. е. энергия Ферми больше нуля, то химический потенциал $\mu_0 > 0$. Тогда из распределения (2.23.1) находим

$$\left. \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \right|_{T=0} = -\infty, \quad \varepsilon_k \leq \mu_0;$$

$$\left. \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} \right|_{T=0} = \infty, \quad \varepsilon_k > \mu_0.$$

Определим энергию ε_{\max} последнего, самого высокого из заполненных энергетических состояний электронов при абсолютном нуле температуры. Поскольку уровни энергии электронов в металле распределены почти непрерывно, можем написать для среднего числа электронов, лежащих в интервале энергии $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$, выражение (2.22.1) как

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = BV \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) + 1}.$$

Для электрона спин $s = 1/2$, поэтому

$$B = (2s + 1) \frac{4\pi m}{h^3} \sqrt{2m} = 2 \frac{4\pi m}{h^3} \sqrt{2m}.$$

Число частиц электронного газа и их энергия при $T = 0$ К соответственно равны

$$N = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = BV \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) + 1} = BV \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2}{3}BV\varepsilon_{\max}^{3/2},$$

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \varepsilon \overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = BV \int_0^{\varepsilon_{\max}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2}{5}BV\varepsilon_{\max}^{5/2} = \frac{3}{5}N\varepsilon_{\max}. \quad (2.23.2)$$

Найдем среднюю энергию отдельного электрона в электронном газе при $T = 0$ К. По определению

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_{\max},$$

т. е. средняя энергия отдельного электрона в электронном газе при $T = 0$ К составляет $3/5$ от максимальной энергии ε_{\max} .

Из формулы (2.23.2) следует

$$\varepsilon_{\max} = \left(\frac{3}{2} \frac{N}{BV} \right)^{2/3} = \frac{h}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}.$$

Согласно (2.22.5), $p_0V = \frac{2}{3}E_0$, отсюда

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{h^2}{5m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}.$$

Из соотношений для E_0 и p_0 видно, что энергия и давление вырожденно-го электронного газа считаются конечными при $T = 0$ К.

Подстановка численных значений величин для электронного газа в металлах ($N/V \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) дает, например, для серебра $\varepsilon_{\max} = 5$ эВ.

Найдем максимальную скорость электронов при абсолютном нуле:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\max}}{m}} = 1.39 \cdot 10^6 \text{ м/с},$$

т. е. электроны при абсолютном нуле не находятся в состоянии покоя, как это следовало ожидать исходя из классических представлений ($E = 3NkT/2$), а движутся с очень большими скоростями. Несмотря на это, теплоемкость электронного газа при абсолютном нуле оказывается точно равной нулю:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{T=0} = 0,$$

поскольку энергия E_0 газа не зависит от температуры.

Считаем, что электронный газ является идеальным газом. Такое предположение будет справедливым, если средняя кинетическая энергия электрона будет велика по сравнению со средней энергией его взаимодействия с другими частицами, т. е. газ можно считать идеальным, если

$$\bar{u} \ll \bar{\varepsilon},$$

где \bar{u} – средняя потенциальная энергия электрона. Средняя кинетическая энергия электрона

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_{\max}, \quad \text{т. е.} \quad \bar{\varepsilon} \sim \varepsilon_{\max} \equiv \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}.$$

Энергия взаимодействия электронов между собой и с ионами кристаллической решетки, отнесенная к одному электрону, будет по порядку величины равна

$$\bar{u} \sim \frac{e^2}{r},$$

где \bar{r} – среднее расстояние между ними. Если N/V – число электронов и ионов в единице объема, то среднее расстояние \bar{r} по порядку величины

$$\bar{r} \sim \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}.$$

Тогда критерий малости кулоновского взаимодействия по сравнению с кинетической энергией можно записать в виде

$$e^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \ll \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3},$$

т. е.

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{e^2}{\hbar^2} \right)^3.$$

Таким образом, получили на первый взгляд парадоксальный результат: электронный газ тем ближе к идеальному, чем выше его плотность. Противоречия здесь нет, так как среднее электростатическое поле становится тем ровнее, чем выше плотность электронов и ионов, т. е. силы притяжения электрона к иону и отталкивания электронов друг от друга компенсируются.

Электронный газ при низких температурах. Рассмотрим свойства электронного газа при температурах, отличных от нуля, но являющихся еще достаточно низкими. Предположим, что температура такова, что $\theta \ll \varepsilon_{\max} \equiv \mu_0$. В этом случае (рис. 2.14) тепловое возбуждение может переводить электроны из энергетических состояний, заполненных при $T = 0$ К, только в близлежащие более высокие энергетические состояния. Ясно, что теплового возбуждения θ хватит лишь на возбуждение электронов, находящихся на энергетических уровнях, лежащих в интервале $\varepsilon_{\max} - \theta$. Часть электронов с этих уровней оказывается переброшенной на уровни, лежащие выше уровня ε_{\max} , но в интервале $\varepsilon_{\max} + \theta$.

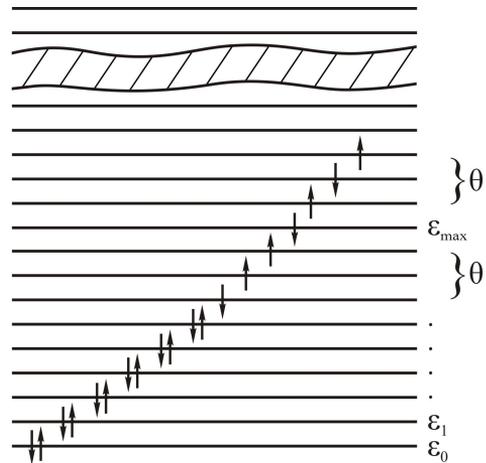


Рис. 2.14. Энергетические уровни электронов при низких температурах

Рассмотрим функцию распределения электронов по квантовым состояниям при низкой, отличной от нуля, температуре (рис. 2.15).

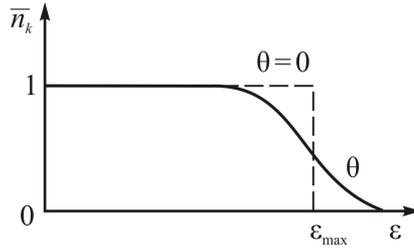


Рис. 2.15. Функция распределения электронов при низких температурах [4]

Область энергий $\epsilon_{\max} - \theta < \epsilon < \epsilon_{\max} + \theta$, в которой среднее число электронов на каждом уровне энергии оказывается меньше единицы, но больше нуля, называется зоной размытости функции распределения.

Определим термодинамические свойства электронного газа при низких температурах. Выпишем формулу для среднего числа электронов с энергией от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$:

$$\overline{n(\epsilon)}d\epsilon = BV \frac{\sqrt{\epsilon}d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{\theta}\right) + 1}, \quad B = 2 \frac{4\pi m}{h^3} \sqrt{2m}.$$

Тогда средняя энергия электронного газа

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon \overline{n(\epsilon)} d\epsilon = BV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{\theta}\right) + 1}, \quad (2.23.3)$$

число электронов в газе

$$N = \int_0^{\infty} \overline{n(\epsilon)} d\epsilon = BV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{\theta}\right) + 1}. \quad (2.23.4)$$

Эти формулы в неявном виде определяют зависимость энергии E и химического потенциала μ от параметров T , V , N .

Интегралы, входящие в уравнения (2.23.3) и (2.23.4), в общем виде не берутся. Поскольку рассматриваем случай $\theta \ll \epsilon_{\max} \equiv \mu_0$, можно положить, что $\mu \gg \theta$. Интеграл

$$I = \int_0^{\infty} \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{\theta}\right) + 1}, \quad \text{где } f(\epsilon) = \left\{ \sqrt{\epsilon}, \epsilon^{3/2} \right\},$$

перепишем в виде

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} = \int_0^{\mu} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} + \int_{\mu}^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} = \\
 &= \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + \int_{\mu}^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} - \int_0^{\mu} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(-\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1},
 \end{aligned}$$

так как $\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} = 1 - \frac{1}{\exp\left(-\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1}$.

Во втором интеграле правой части сделаем замену переменной

$$\frac{\varepsilon-\mu}{\theta} = x, \quad \varepsilon = \mu + \theta x, \quad d\varepsilon = \theta dx.$$

Тогда

$$\int_{\mu}^{\infty} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} = \theta \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + \theta x)dx}{\exp x + 1}.$$

Аналогично поступим с третьим интегралом $-\frac{\varepsilon-\mu}{\theta} = z$:

$$\int_0^{\mu} \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(-\frac{\varepsilon-\mu}{\theta}\right)+1} = -\theta \int_{\mu/\theta}^0 \frac{f(\mu - \theta z)dz}{\exp z + 1} = \theta \int_0^{\mu/\theta} \frac{f(\mu - \theta z)dz}{\exp z + 1} = \theta \int_0^{\infty} \frac{f(\mu - \theta z)dz}{\exp z + 1}.$$

В результате получаем

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + \theta \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + \theta x)dx}{\exp x + 1} - \theta \int_0^{\infty} \frac{f(\mu - \theta z)dz}{\exp z + 1}.$$

Поскольку интегрирование ведется в одних и тех же пределах, можно заменить z на x :

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + \theta \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + \theta x) - f(\mu - \theta x)}{\exp x + 1} dx.$$

Так как в знаменатель подынтегральной функции входит экспонента $\exp x$, то главный вклад в этот интеграл вносит область не очень больших x (при больших x подынтегральная функция ≈ 0), и поскольку $\theta \ll \mu$, то $\theta x \ll \mu$. Тогда функции $f(\mu + \theta x)$ и $f(\mu - \theta x)$ можно разложить в ряд по степеням θx . Ограничимся первыми двумя членами разложения:

$$f(\mu + \theta x) - f(\mu - \theta x) \approx f(\mu) + f'(\mu)\theta x - f(\mu) + f'(\mu)\theta x = 2\theta x f'(\mu).$$

Следовательно,

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + 2\theta^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x dx}{\exp x + 1} = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2 \theta^2}{6} f'(\mu).$$

Вычисление интеграла $\int_0^{\infty} \frac{x dx}{\exp x + 1}$ производится путем разложения функции $1/(\exp x + 1)$ в степенной ряд:

$$\frac{1}{\exp x + 1} = \frac{\exp(-x)}{1 + \exp(-x)} = \exp(-x)(1 - \exp(-x) + \exp(-2x) - \exp(-3x) + \exp(-4x) - \dots).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{\exp x + 1} &= \int_0^{\infty} x (\exp(-x) - \exp(-2x) + \exp(-3x) - \exp(-4x) + \dots) dx = \\ &= 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots = \frac{\pi^2}{12}. \end{aligned}$$

Вычислим интеграл I в зависимости от вида функции $f(\varepsilon)$:

а) при $f(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$, $f(\mu) = \mu^{1/2}$ получим

$$\int_0^{\mu} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} \mu^{3/2}, \quad f'(\mu) = \frac{1}{2} \mu^{-1/2};$$

б) при $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$, $f(\mu) = \mu^{3/2}$ имеем

$$\int_0^{\mu} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} \mu^{5/2}, \quad f'(\mu) = \frac{3}{2} \mu^{1/2}.$$

В результате

$$I_{1/2} = \frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2\theta^2}{12\mu^{1/2}} = \frac{2}{3}\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]$$

и, согласно формуле (2.23.4),

$$N = \frac{2}{3}BV\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]; \quad (2.23.5)$$

интеграл

$$I_{3/2} = \frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{1}{4}\pi^2\theta^2\mu^{1/2} = \frac{2}{5}\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right],$$

тогда с учетом (2.23.3)

$$E = \frac{2}{5}BV\mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (2.23.6)$$

Из уравнения (2.23.5) при $T = 0$ К следует

$$N = \frac{2}{3}BV\mu_0^{3/2}, \quad (2.23.7)$$

где μ_0 – химический потенциал при $T = 0$ К.

Соотношения (2.23.5) и (2.23.7) показывают, что

$$1 = \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (2.23.8)$$

При сильном вырождении электронного газа выполняется условие $\theta/\mu \ll 1$. Следовательно, в этой области химический потенциал μ близок к энергии Ферми μ_0 . Заменив μ на μ_0 в малом слагаемом формулы (2.23.8)

$$\frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \approx \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2,$$

получаем с учетом $(\theta/\mu_0)^2 \ll 1$

$$\mu = \mu_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3} \approx \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (2.23.9)$$

Как следует из (2.23.9), химический потенциал ферми-газа с ростом температуры убывает и становится в итоге отрицательным, что соответствует больцмановскому газу.

Разделим выражение (2.23.6) для энергии электронного газа на величину (2.23.7) для числа электронов и заменим в квадратной скобке выражения (2.23.6) μ на μ_0 . Тогда

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \frac{\mu^{5/2}}{\mu_0^{3/2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right].$$

Подставим в эту формулу значение μ из уравнения (2.23.9)

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu} \right)^2 \right]$$

и разложим $\left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right]^{5/2}$ в ряд:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right].$$

Следовательно, внутренняя энергия электронного газа равна

$$E = \frac{3}{5} \mu_0 N \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\theta}{\mu_0} \right)^2 \right].$$

Определим теплоемкость электронного газа:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 k N}{2\mu_0} \theta.$$

Теплоемкость электронного газа оказывается линейной функцией температуры и обращается в нуль при $T = 0$ К. Атомы простых металлов, напри-

мер меди, серебра, имеют один валентный слабосвязанный электрон, поэтому число свободных электронов, приходящихся на атом, можно считать равным единице. Тогда, например, для меди теоретическое выражение электронной теплоемкости имеет вид $C_V = 0,9 \cdot 10^{-4} N\theta$.

Таким образом, теплоемкость электронного газа в согласии с опытными данными весьма мала и при комнатной температуре составляет неизмеримо малую долю теплоемкости кристаллической решетки $C_V = 3N\theta$ (см. п. 2.31). Крайне малая величина теплоемкости электронного газа обусловлена тем, что вследствие принципа запрета Паули тепловое движение затрагивает только небольшую часть электронов в металле, имеющих энергию вблизи энергии Ферми и при нагревании переходящих в свободное состояние с энергией $\varepsilon > \varepsilon_{\max}$.

2.24. Вырожденный бозе-газ при низких температурах

Рассмотрим свойства бозе-газа при низких температурах. Запишем функцию распределения бозе-частиц по квантовым индивидуальным состояниям с энергетическим уровнем ε_k

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} - 1}.$$

Учтем, что у бозе-частиц химический потенциал $\mu < 0$. Проанализируем случай, когда $\exp(-\mu/\theta) \approx 1$:

$$-\frac{\mu}{\theta} = \frac{|\mu|}{\theta} \ll 1.$$

Поскольку уровни энергии $\varepsilon_k \geq 0$, при $\varepsilon_0 = 0$ получаем $\bar{n}_k \rightarrow \infty$. Это означает, что бозе-частицы будут находиться на низших энергетических уровнях. Полное число бозе-частиц в квантовом идеальном газе в предположении квазинепрерывного спектра энергии определяется из уравнения (см. п. 2.22)

$$N = BV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1}, \quad (2.24.1)$$

где $B = (2s + 1) \frac{4\pi m}{h^3} \sqrt{2m}$.

Точное выражение для числа N бозе-частиц в системе имеет вид (см. п. 2.22)

$$N = \sum_0^{\infty} \overline{n_k} = \sum_0^{\infty} \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta} - 1}. \quad (2.24.2)$$

При вычислении N по интегральной формуле (2.24.1) в предположении квазинепрерывности спектра энергии частиц не учитывается число частиц N_0 , находящихся в низшем энергетическом состоянии ε_0 ($\varepsilon = \varepsilon_0 - 0$). Действительно, среднее число бозе-частиц с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ определяется из формулы

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = BV \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1}.$$

Отсюда при $\varepsilon = 0$ получаем $\overline{n(0)}d\varepsilon = 0$.

В случае ферми-газа этот неучет допустим всегда, так как в состоянии $\varepsilon = 0$ находится всего две частицы с противоположными спинами, что несравнимо с полным числом частиц макроскопической системы $N \sim N_A$, где N_A – число Авогадро.

В случае бозе-газа пренебрежение числом частиц

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu}{\theta}\right) - 1},$$

получаемым из точного выражения (2.24.2) при $\varepsilon_k = 0$, возможно не всегда. Действительно, учитывая число частиц N_0 , находим

$$N = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu}{\theta}\right) - 1} + BV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1}. \quad (2.24.3)$$

Если величина $-\frac{\mu}{\theta} = \frac{|\mu|}{\theta}$ меньше единицы, но ненамного, то слагаемым N_0 можно пренебречь по сравнению с интегралом и прийти к прежней формуле (2.24.1). Эта формула справедлива вплоть до температуры $\theta = \theta_c$, при которой химический потенциал $|\mu|$ становится много меньше θ_c ($|\mu| \ll \theta_c$). Температуру θ_c выбирают так, чтобы в интегральном члене уравнения (2.24.3) величиной $|\mu|/\theta_c$ можно было пренебречь по сравнению с ε/θ_c . При этом первый член уравнения (2.24.3)

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{|\mu|}{\theta_c}\right) - 1} \approx \frac{\theta_c}{|\mu|} \ll BV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{\theta}\right) - 1}$$

считается все же еще много меньшим интегрального члена. Таким образом, температура θ_c определяется из равенства

$$N = BV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{\theta_c}\right) - 1} = BV \theta_c^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{\exp x - 1}, \quad (2.24.4)$$

которое следует из формулы (2.24.1), если в ней положить $\mu = 0$ при $\theta = \theta_c$. Принимаем, что бозе-частицы, как и атом He^4 , имеют нулевой спин $s = 0$, тогда

$$B = \frac{4\pi m}{h^3} \sqrt{2m}.$$

Так как

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{\exp x - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2.612,$$

то из уравнения (2.24.4) получаем

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{1}{2.612^{2/3}}.$$

Поскольку температура вырождения T_B равна

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

то, сравнивая две последние формулы, находим

$$T_c = \frac{T_B}{2.612^{2/3}},$$

т. е. T_c почти совпадает с температурой вырождения T_B .

При температуре $T < T_c$, когда $|\mu| \ll \theta_c$ и слагаемым $N_0 \approx \theta/|\mu|$ уже нельзя пренебрегать по сравнению с интегральным членом, имеем

$$N = N_0 + BV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1} = N_0 + BV(kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{\exp x - 1}.$$

Произведя почленное деление этого уравнения и уравнения (2.24.4), приходим к выражению

$$\frac{N - N_0}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad \text{или} \quad N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \right].$$

Отсюда следует, что при температуре $T < T_c$ число N_0 бозе-частиц на низшем уровне энергии $\varepsilon = 0$ становится сравнимым с полным числом частиц N . Это явление, т. е. накопление значительного числа частиц $N_0 \sim N$ на уровне энергии $\varepsilon = 0$, называется бозе-эйнштейновской конденсацией, а температура T_c – температурой бозе-конденсации.

Хотя экспериментально бозе-конденсацию наблюдать не удастся, так как все известные газы сжижаются еще при температуре, значительно выше T_c , теория вырожденного бозе-газа представляет принципиальный интерес. Это обусловлено тем, что в неидеальном бозе-газе аналогом бозе-конденсации является переход в сверхтекучее состояние. Для He^4 температура бозе-конденсации $T_c = 3.13$ К, а переход его в сверхтекучее состояние наблюдается при $T = 2.19$ К.

2.25. Статистическая теория равновесного излучения

В квантовой теории с учетом опытных фактов утверждается, что наряду с волновыми свойствами излучение обладает и свойствами корпускулярными. Например, в явлениях интерференции или дифракции проявляется волновая природа излучения, а при фотоэффекте или рассеянии жестких рентгеновских лучей – корпускулярная природа. С корпускулярной точки зрения излучение можно рассматривать как поток световых квазичастиц, или фотонов,двигающихся в пространстве со скоростью света c . Фотоны возникают при излучении и исчезают при поглощении света атомами, причем их энергия равна $\varepsilon = \Delta E$, где ΔE – разность энергетических уровней излучающей системы.

Все фотоны движутся в вакууме с одинаковой скоростью, но могут иметь разную энергию и импульс. Энергия и импульс фотонов связаны между собой соотношением $\varepsilon = pc$, которое справедливо для любого объекта, движущегося со скоростью света. Энергия и импульс фотона зависят от частоты следующим образом:

$$\varepsilon = h\nu, \quad p = \frac{h\nu}{c}.$$

Подобно другим материальным частицам, фотоны обладают моментом импульса. Оказывается, что при излучении момент импульса системы (атома или молекулы) должен обязательно уменьшаться на величину, кратную h . Соответствующий момент импульса уносится улетающим фотоном. Таким образом, момент импульса – спин фотона является целочисленным и, значит, фотоны подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна.

С корпускулярной точки зрения равновесное излучение, заполняющее замкнутую полость, можно рассматривать как некоторый фотонный газ, занимающий объем сосуда V . Частицы фотонного газа беспорядочно движутся по всем направлениям в сосуде. Направление их полета изменяется только при столкновении со стенками сосуда. Взаимодействие между фотонами отсутствует, поэтому фотонный газ по своим свойствам должен быть сходен с обычным молекулярным идеальным газом, занимающим замкнутый сосуд.

В то же время имеются существенные различия:

1. В случае фотонного газа нельзя говорить о фиксированном числе частиц. В отличие от электронов, протонов или атомов фотоны могут создаваться или исчезать в момент испускания или поглощения света атомами, поэтому число фотонов, находящихся в сосуде, нельзя считать постоянным.

2. Фотоны в отличие от газовых частиц движутся с одинаковыми скоростями, однако, как и молекулярный газ, имеют распределение по импульсам и энергиям.

3. Фотоны не сталкиваются между собой, и равновесное распределение между ними может установиться, если в сосуде происходит превращение фотонов одних частот в фотоны других частот. При этом их полная энергия должна сохраниться.

Нашей задачей является нахождение среднего числа фотонов с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ или, что одно и то же, с частотой в интервале $(\nu, \nu + d\nu)$. Поскольку фотоны являются квазичастицами со спином $s = 1$, можем применить распределение Бозе – Эйнштейна.

Воспользуемся результатами п. 2.22. Тогда для среднего числа фотонов $\overline{n(\varepsilon)}$ с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ можем записать

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = \frac{q(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1}, \quad q(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp = \frac{4\pi \varepsilon^2}{h^3 c^3} V d\varepsilon.$$

Этот результат необходимо увеличить вдвое, чтобы учесть факт двукратного вырождения состояний фотонов с заданным импульсом p . Значению p отве-

чают два состояния фотона, соответствующие двум возможным поляризациям света:

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = \frac{2q(\varepsilon)d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right) - 1}, \quad q(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\pi p^2}{h^3 c^3} V d\varepsilon = \frac{8\pi}{c^3} V v^2 dv.$$

Число частиц в фотонном газе является переменным и определяется состоянием фотонного газа. Поэтому в отличие от обычного молекулярного газа энергия Гельмгольца фотонного газа зависит не только от переменных V и T , но и от числа частиц N в газе:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN.$$

При данном значении V и T число фотонов в состоянии равновесия достигнет такого значения N_0 , при котором энергия Гельмгольца $F = F(V, T, N_0)$ будет минимальна. Таким образом, можно утверждать, что равновесное состояние фотонного газа имеет место при выполнении равенства

$$\left[\frac{\partial F(V, T, N)}{\partial N} \right]_{T, V} = \mu(V, T) = 0.$$

Как показывает это уравнение, химический потенциал μ равновесного фотонного газа равен нулю. Тогда среднее число фотонов с энергией в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ равно

$$\overline{n(\varepsilon)}d\varepsilon = \frac{8\pi}{h^3 c^3} V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp\frac{\varepsilon}{\theta} - 1},$$

а их энергия

$$dE = \overline{\varepsilon n(\varepsilon)}d\varepsilon = \frac{8\pi}{h^3 c^3} V \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{\exp\frac{\varepsilon}{\theta} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} V \frac{v^3 dv}{\exp\frac{h\nu}{\theta} - 1}.$$

Последнее выражение называется формулой Планка для спектральной плотности равновесного излучения. Рассмотрим ее частные случаи:

1. Пусть $\frac{h\nu}{\theta} \ll 1$, тогда $\exp\frac{h\nu}{\theta} \approx 1 + \frac{h\nu}{\theta}$ и

$$dE = 8V \frac{\pi\theta}{c^3} v^2 dv$$

– формула Рэля – Джинса.

2. Пусть $\frac{h\nu}{\theta} \gg 1$, тогда

$$dE = 8V \frac{\pi h}{c^3} \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right) d\nu$$

– формула Вина.

Определим термодинамические свойства фотонного газа или электромагнитного равновесного излучения. Полная энергия фотонного газа (полная энергия излучения в объеме V) равна

$$E = V \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1} = V \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\theta^4}{h^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp x - 1}.$$

Этот интеграл вычисляется путем разложения подынтегральной функции в ряд (см. п. 2.23)

$$\frac{1}{\exp x - 1} = \frac{\exp(-x)}{1 - \exp(-x)} = \exp(-x) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nx) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(n+1)x).$$

Тогда

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^\infty x^3 \exp(-(n+1)x) dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{6}{(n+1)^4} = \frac{6\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$$

В результате для полной энергии фотонного газа находим

$$E = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} VT^4.$$

Обозначив $a = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3}$, получим закон Стефана – Больцмана

$$E = aVT^4,$$

который широко применяется в теплотехнике для расчета излучающей способности нагретых поверхностей. Величина $\sigma = ac/4$ называется постоянной Стефана – Больцмана.

Вычислим теперь термодинамические характеристики фотонного газа. По определению энергии Гельмгольца $F = E - TS$ имеем

$$dF = -SdT - pdV, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Тогда

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V,$$

отсюда

$$F = -T \int \frac{E}{T^2} dT = -T \int \frac{aVT^4}{T^2} dT = -\frac{aVT^4}{3} + \text{const} = -\frac{E}{3} + \text{const}.$$

Из закона Стефана – Больцмана и определения энтропии следует, что при $T = 0$ К будут выполняться условия $E = 0$, $F = 0$. Значит, постоянная интегрирования const равна нулю. Давление фотонного газа (или излучения)

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{3} T^4 = \frac{E}{3V},$$

т. е. давление фотонного газа при заданной температуре не зависит от сжатия или расширения объема сосуда. Для теплоемкости электронного газа соответственно получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 4aVT^3, \quad S = -\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} aVT^3.$$

2.26. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии

Найдем внутреннюю энергию E статистической подсистемы, задаваемой функцией Гамильтона

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = K(\vec{p}) + U(\vec{q}) = \sum_{1 \leq i \leq 3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_i, \dots, q_{3N}). \quad (2.26.1)$$

Вначале проведем анализ на основе классической статистики. Воспользуемся каноническим распределением Гиббса

$$dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \exp\left(\frac{F - H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}},$$

$$Z(\theta, V, N) = \int \exp\left(-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right) \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{N!h^{3N}}, \quad (2.26.2)$$

$$F(\theta, V, N) = -\theta \ln Z. \quad (2.26.3)$$

Поскольку функция Гамильтона (2.26.1) системы равна сумме кинетической $K(\vec{p})$ и потенциальной $U(\vec{q})$ энергий ее частиц, а кинетическая энергия есть квадратичная функция импульсов, интегрирование по ним в статистическом интеграле (2.26.2) может быть проведено:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_1^2}{2m\theta}\right) dp_1 \right]^{3N} \int \exp\left(-\frac{U(q_1, \dots, q_{3N})}{\theta}\right) = \left(\frac{2\pi m\theta}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{Q}{N!}.$$

Здесь интеграл

$$Q = \int \exp\left[-\frac{U(q_1, \dots, q_{3N})}{\theta}\right] dq_1 \dots dq_{3N} \quad (2.26.4)$$

называется конфигурационным. Тогда из уравнения (2.26.3) для энергии Гельмгольца находим

$$F = -\theta \ln \frac{Q}{N!} + 3N\theta \ln \lambda, \quad (2.26.5)$$

где $\lambda = h / \sqrt{2\pi m\theta}$ – тепловая длина волны де Бройля.

Таким образом, вычисление энергии Гельмгольца, а следовательно, и всех термодинамических функций многочастичной системы сводится к вычислению ее конфигурационного интеграла (2.26.4).

С помощью известных термодинамических соотношений

$$dF = -SdT - pdV, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad E = F + TS = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_V$$

прямым дифференцированием энергии Гельмгольца (2.26.5) находим внутреннюю энергию системы

$$E = \frac{3N\theta}{2} + \frac{\theta^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta}\right)_V.$$

Однако во многих случаях E можно найти значительно проще, используя две общие теоремы классической статистики – о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теорему о вирiale.

Докажем эти теоремы.

Найдем средние значения произведений $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$ и $q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$ по каноническому распределению Гиббса. По определению среднего значения

$$\begin{aligned} \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int_{6N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right) dq_1 \dots dq_i \dots dq_{3N} \dots dp_1 \dots dp_i \dots dp_{3N} = \\ &= -\frac{\theta}{N!h^{3N}} \int dq_1 \dots dq_i \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_{3N} \int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right) dp_i = \\ &= -\frac{\theta}{N!h^{3N}} \int dq_1 \dots dq_i \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_{3N} \times \\ &\times \left[p_i \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right) \Big|_{p_i=-\infty}^{p_i=\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right) dp_i \right] = \theta \int \exp\left(\frac{F-H}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \theta, \end{aligned} \quad (2.26.6)$$

так как последний интеграл в силу нормировки равен единице. Отсюда и из формулы (2.26.1) получаем, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы,

$$\overline{K_i} = \frac{\overline{p_i^2}}{2m} = \frac{1}{2} \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{\theta}{2}$$

одинакова для всех степеней свободы и равна $\theta/2$. Этот общий результат классической статистики носит название теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Согласно этой теореме, средняя кинетическая энергия системы, очевидно, равна

$$\overline{K} = n \frac{\theta}{2}, \quad (2.26.7)$$

где n – число всех степеней свободы.

Аналогично формуле (2.26.6) получаем

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \theta, \quad (2.26.8)$$

если потенциальная энергия U_i частицы достаточно быстро повышается с ростом координаты q_i . Величина

$$W = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \leq 3N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} q_i A_i$$

называется (по Клаузиусу) вириалом системы, а выражение

$$W_i = \frac{1}{2} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} q_i A_i$$

– вириалом, приходящимся на одну степень свободы.

Согласно соотношению (2.26.8) среднее значение вириала на одну степень свободы $\overline{W} = \theta/2$ одно и то же для всех степеней свободы и равно $\theta/2$. Этот общий результат классической статистики можно назвать теоремой о равномерном распределении вириала по степеням свободы. Как следует из этой теоремы, средний вириал системы равен

$$\overline{W} = n \frac{\theta}{2}. \quad (2.26.9)$$

Из формул (2.26.6) и (2.26.8) находим

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}},$$

а из (2.26.7) и (2.26.9) получаем теорему о вириале: средняя кинетическая энергия системы равна ее среднему вириалу: $\overline{K} = \overline{W}$.

Подчеркнем, что доказанные теоремы являются весьма общими законами, так как сформулированы на двух общих предположениях:

- 1) применимости статистических законов к молекулярным системам;
- 2) применимости законов классической механики к описанию движения молекул.

Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы $\overline{K}_i = \theta/2$ позволяет определить среднюю кинетическую энергию любой классической системы. Теорема о равномерном распределении вириала по степеням свободы $\overline{W}_i = \theta/2$ дает возможность вычислить среднюю потенциальную энергию только таких систем частиц, потенциальная энергия $U(q_1, \dots, q_{3N})$ взаимодействия которых является однородной функцией координат. Так, если степень однородности функции $U(q_1, \dots, q_{3N})$ равна ν , то по теореме об од-

нородных функциях $\sum_{1 \leq i \leq 3N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = \nu U$ получаем $\overline{U(q_1, \dots, q_{3N})} = \frac{1}{\nu} \sum_i \overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_i}} = \frac{n\theta}{\nu}$.

Тогда функция рассматриваемой системы (среднее значение функции Гамильтона) равна

$$E = \bar{H}(\bar{q}, \bar{p}) = \overline{K(\vec{p})} + \overline{U(\vec{q})} = n\theta \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\nu} \right).$$

Обе приведенные теоремы часто используются при вычислении теплоемкости тел.

Пример. Пусть в объеме V находится одноатомный идеальный газ из N одинаковых атомов (He, Ar, пары металлов Na, Hg). По теореме о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы внутренняя энергия газа равна $E = 3N\theta/2$, откуда для теплоемкости получаем $C_V = (\partial E/\partial T)_V = 3NK/2$. Эта формула хорошо согласуется с данными опытов на одноатомных газах.

2.27. Осциллятор и ротатор в термостате

До сих пор нами рассматривались одноатомные классические и квантовые идеальные газы. Для изучения систем из более сложных невзаимодействующих объектов (многоатомных идеальных газов) рассмотрим линейный осциллятор и ротатор в термостате и установим, когда в этих условиях они являются классическими объектами и когда квантовыми.

Осциллятор в термостате. Функция Гамильтона линейного осциллятора имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2,$$

а оператор Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{m\omega^2}{2}q^2.$$

Вычислим среднюю энергию ε осциллятора в термостате с температурой $\theta = kT$. При классическом рассмотрении

$$\varepsilon = \bar{H} = \frac{\bar{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\bar{q}^2,$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота собственных колебаний осциллятора.

По теореме о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы (п. 2.26)

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{1}{2} \overline{p \frac{\partial H}{\partial p}} = \frac{\theta}{2},$$

а из теоремы о вириале находим

$$\frac{m\omega^2}{2} \overline{q^2} + \frac{1}{2} q \overline{\frac{\partial H}{\partial q}} = \frac{\theta}{2}.$$

Следовательно, средняя энергия осциллятора в термостате

$$\varepsilon = \theta. \quad (2.27.1)$$

При квантово-статистическом подходе для определения средней энергии осциллятора необходимо вначале решить динамическую задачу по определению спектра его энергии ε_n , потом по формуле

$$Z_{\text{кол}} = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{\theta}\right) = Sp \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\theta}\right)$$

найти статистическую сумму. Затем вычислим энергию Гельмгольца $F_{\text{кол}} = -\theta \ln Z_{\text{кол}}$, после чего – среднюю энергию

$$\varepsilon = F_{\text{кол}} - \theta \left(\frac{\partial f_{\text{кол}}}{\partial \theta} \right)_V = \theta^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}}{\partial \theta} \right)_V. \quad (2.27.2)$$

Из решения уравнения Шредингера для осциллятора имеем

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n = 1, 2, \dots$$

Все уровни энергии осциллятора не вырождены, поэтому каждому значению n отвечает определенный ε_n . Разность энергий между соседними уровнями

$$\Delta \varepsilon_{\text{кол}} = h\nu \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu$$

не зависит от квантового числа n , т. е. уровни энергии расположены на равных расстояниях друг от друга. Итак, статистическая сумма осциллятора равна

$$Z_{\text{кол}} = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{\theta}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{2\theta}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{\theta}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2\theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right)}.$$

Тогда

$$\ln Z_{\text{кол}} = -\frac{h\nu}{2\theta} - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right)\right)$$

и из соотношения (2.27.2) получаем формулу Планка для средней энергии линейного осциллятора в термостате

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1}. \quad (2.27.3)$$

Как видно из этой формулы, средняя энергия осциллятора в отличие от ее классического значения (2.27.1) зависит от собственной частоты и имеет ко-

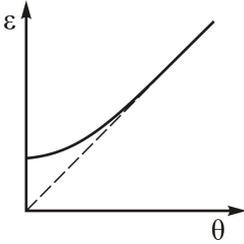


Рис. 2.16. Зависимость средней энергии квантового осциллятора от температуры

нечное значение $\varepsilon_0 = h\nu/2$ при абсолютном нуле температуры. Величина ε_0 называется нулевой энергией. Существование нулевой энергии является характерной особенностью квантового движения и свидетельствует о том, что в квантовой теории понятие полного покоя частицы лишено физического смысла.

Зависимость средней энергии ε квантового осциллятора от температуры приведена на рис. 2.16. Штриховой прямой показана зависимость ε от T по классической теории.

При высоких температурах, когда $\theta \gg h\nu$, имеем

$$\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) \approx 1 + \frac{h\nu}{\theta} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{\theta}\right)^2 + \dots,$$

и из формулы (2.27.3) получаем

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{2} + \frac{\theta}{1 + \frac{h\nu}{2\theta}} \approx \theta,$$

что полностью совпадает с классическим значением (2.27.1) средней энергии осциллятора.

Для подсистемы с объемом V , находящейся в термостате и состоящей из N одинаковых невзаимодействующих осцилляторов, получаем для внутренней энергии $E = N\varepsilon$. Тогда для теплоемкости такой системы запишем

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = N \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \sim \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}.$$

Нулевая энергия ε_0 , будучи постоянной, не дает вклада в теплоемкость систем осцилляторов. Для квантовой теории теплоемкости таких систем важна зависимость второго слагаемого в формуле (2.27.3) от частоты

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - \frac{h\nu}{2} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1},$$

которая показана на рис. 2.17. С возрастанием частоты ν или понижением температуры T зависящая от температуры часть средней энергии осциллятора $\tilde{\varepsilon}$ стремится к нулю по экспоненциальному закону $\tilde{\varepsilon} \sim h\nu \exp(-h\nu/\theta)$. Соответственно для теплоемкости получаем

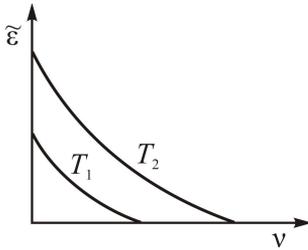


Рис. 2.17. Зависимость $\tilde{\varepsilon}$ от частоты

$$C_\nu \sim \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial T} = k \left(\frac{h\nu}{\theta} \right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right).$$

Отсюда следует, что высокочастотные осцилляции, которые определяются условием $h\nu/\theta \gg 1$, практически не дают вклада в теплоемкость.

Условие исчезновения теплоемкости при $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ можно записать в виде $T \ll T_c^{\text{кол}}$, где

$$T_c^{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k}.$$

Здесь $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ – первые уровни энергии осциллятора. Температура $T_c^{\text{кол}}$ называется характеристической температурой энергии колебаний. Условие $T \ll T_c^{\text{кол}}$ физически означает, что тепловой энергии термостата недостаточно для перевода квантового осциллятора в возбужденное состояние.

Ротатор в термостате. Ротатор представляет собой материальную точку массы m , удерживаемую невесомым стержнем, на постоянном расстоянии a от неподвижной точки 0 . Энергия ротатора равна

$$H = \frac{M^2}{2J}.$$

Здесь M – момент импульса, $J = ma^2$ – момент инерции.

Гамильтониан ротатора имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{M}^2}{2J},$$

где \hat{M} – оператор момента импульса. Вычислим среднюю энергию ротатора в термостате. Так как ротатор имеет две степени свободы, то по теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы классической статистики (см. п. 2.26)

$$\varepsilon = \theta. \quad (2.27.4)$$

В квантовой теории из решения уравнения Шредингера для ротатора находим собственные значения его энергии

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8\pi^2 J} j(j+1),$$

где j – квантовое число, принимающее целочисленные значения $0, 1, 2, \dots$. При этом состояния ротатора, отвечающие данной энергии ε_j , оказываются $q_j(\varepsilon_j) = (2j + 1)$ -кратно вырожденными.

Расстояние между соседними уровнями энергии вращения ротатора равно

$$\Delta\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} [(j+1)(j+1+1) - j(j+1)] = \frac{h^2}{4\pi^2 J} (j+1). \quad (2.27.5)$$

Если подставить числовые значения, то выяснится, что $\Delta\varepsilon_{\text{кол}} \gg \Delta\varepsilon_{\text{вр}}$.

Статистическая сумма квантового ротатора

$$\begin{aligned} Z_{\text{вр}} &= \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{\theta}\right) q_j(\varepsilon_j) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 J\theta}\right] = \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)T_c^{\text{вр}}}{T}\right]. \end{aligned} \quad (2.27.6)$$

Здесь $T_c^{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}$ – характеристическая температура энергии вращения ротатора, равная по порядку величины разности (2.27.5) между первыми уровнями его энергии, деленной на постоянную Больцмана:

$$T_c^{\text{вр}} \sim \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k}.$$

В общем случае статистическая сумма (2.27.6) может быть определена только численно. Однако имеются два важных случая, когда вычисления получаются аналитическим путем.

При высоких температурах ($T \gg T_c^{\text{BP}}$) суммирование в формуле (2.27.6) можно заменить интегрированием по почти совпадающим уровням энергии вращения ($x = j(j+1)$):

$$\begin{aligned} Z_{\text{BP}} &= \int_0^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)T_c^{\text{BP}}}{T}\right] dj = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{T_c^{\text{BP}}}{T} x\right) dx = \\ &= \frac{T}{T_c^{\text{BP}}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{T_c^{\text{BP}}}{T} x\right) d\left(\frac{T_c^{\text{BP}}}{T} x\right) = -\frac{T}{T_c^{\text{BP}}} \exp\left(-\frac{T_c^{\text{BP}}}{T} x\right) \Big|_0^{\infty} = \frac{T}{T_c^{\text{BP}}} = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}. \end{aligned}$$

По формуле (2.27.2) для средней энергии ротатора получаем

$$\varepsilon = \theta^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{BP}}}{\partial \theta} \right)_V = \theta, \quad (2.27.7)$$

что совпадает с ее классическим значением (2.27.4).

При низких температурах ($T \ll T_c^{\text{BP}}$) в сумме (2.27.6) можно ограничиться двумя первыми самыми большими членами:

$$Z_{\text{BP}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{j(j+1)T_c^{\text{BP}}}{T}\right] = 1 + 3 \exp\left[-\frac{2T_c^{\text{BP}}}{T}\right].$$

Тогда

$$\begin{aligned} \ln Z_{\text{BP}} &= \ln \left[1 + 3 \exp\left(-\frac{2T_c^{\text{BP}}}{T}\right) \right] \approx 3 \exp\left(-\frac{2T_c^{\text{BP}}}{T}\right), \\ \varepsilon &= \theta^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{BP}}}{\partial \theta} \right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{BP}}}{\partial T} \right)_V = 6kT_c^{\text{BP}} \exp\left(-\frac{2T_c^{\text{BP}}}{T}\right). \end{aligned} \quad (2.27.8)$$

Таким образом, с понижением температуры средняя энергия ротатора по экспоненте стремится к нулю.

2.28. Теория теплоемкости двухатомных газов

В классической статистической теории вопрос о теплоемкости газов решается с помощью теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Пусть в объеме V находится двухатомный идеальный газ из N одинаковых молекул (H_2 , O_2 , HCl , CO и др.). Рассматриваем молекулу как твердое тело с l степенями свободы. Тогда $l = 6$ при учете поступательного движения (три степени свободы) и вращения вокруг всех трех осей (три степени свободы) и $l = 5$ при учете кроме поступательного движения (три степени свободы) вращения только вокруг двух осей (две степени свободы).

По теореме о равномерном распределении внутренняя энергия газа равна

$$E = \frac{lN\theta}{2},$$

отсюда для теплоемкости 1 моля газа получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{lkN}{2} = \frac{l}{2}R, \quad C_p = C_V + R = \left(\frac{l}{2} + 1 \right)R$$

и

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{l+2}{l}.$$

Опыт показывает, что для двухатомных газов при комнатной температуре отношение $C_p/C_V = 1,4 = 7/5$, что соответствует $l = 5$. Это приводит к модели двухатомной молекулы в виде гантели – жесткой палочки и двух материальных точек (m_1 и m_2), находящихся на постоянном расстоянии a . Вращение вокруг оси, соединяющей атомы, учитывать, естественно, не надо. Итак, получаем, что при комнатных температурах $T \sim 300$ К теплоемкость $C_V = 5R/2 = 5$ кал/(моль·К). Однако, как показывает опыт, теплоемкость двухатомных газов зависит от температуры. Эта зависимость иллюстрируется на рис. 2.18.

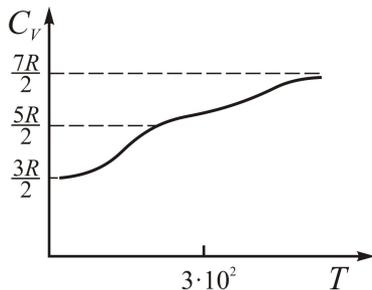


Рис. 2.18. Зависимость теплоемкости двухатомных газов от температуры

Общий характер зависимости теплоемкости от температуры можно пояснить следующим образом. С повышением температуры (от комнатной) теплоемкость двухатомных молекул увеличивается и стремится к значению $C_V = 7R/2 = 7 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, а при понижении температуры – уменьшается и падает, например водорода, до $C_V = 3R/2$, равного значению теплоемкости одноатомного газа. Такое поведение теплоемкости двухатомных газов классическая теория объяснить не может. С точки зрения этой теории нельзя также понять, почему атомы должны считать материальными точками и не учитывать возможного относительного движения атомов в молекуле, полагая их жестко связанными, и почему протяженное тело, которым является двухатомная молекула (например, H_2), может потерять способность к вращению.

Все эти затруднения классической теории теплоемкости легко устраняет квантовая теория. Прежде всего, согласно этой теории, решается принципиальный вопрос о том, какие степени свободы молекулы существенны при данной температуре для теплоемкости газов. Запишем квантовое каноническое распределение по энергиям:

$$w_k(\varepsilon_k) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\theta}\right) = \exp\left(\frac{F - \varepsilon_k}{\theta}\right), \quad F = -\theta \ln Z.$$

Если для какой-либо степени свободы вероятность наименьшей энергии ε_0 равна

$$w_0 = \exp\left(\frac{F - \varepsilon_0}{\theta}\right),$$

то вероятность возбужденного состояния с энергией ε_1

$$w_1 = \exp\left(\frac{F - \varepsilon_1}{\theta}\right) = w_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta}\right)$$

будет тем меньше, чем больше $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta} = \frac{T_c}{T}$. Здесь $T_c = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k}$ – характеристическая температура энергии для данной степени свободы. Это означает, что при $T < T_c$ данная степень свободы не возбуждается и энергия, приходящаяся на рассматриваемую степень свободы, будет практически постоянной, а тогда соответствующую теплоемкость можно не учитывать.

Для определения теплоемкости двухатомных газов представим молекулу в виде двух твердых атомов, связанных между собой. Электронными возбуждениями в атомах при нагревании пренебрегаем, так как при энергии возбуждения атома $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \approx 10^{-19}$ Дж характеристическая температура энергии этих возбуждений

$$T_c = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k} = \frac{10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 10^4 \text{ К}.$$

Энергия молекулы складывается из энергий ее поступательного движения, вращения и колебаний атомов. При не слишком высоких температурах такие движения можно считать независимыми друг от друга. В результате средняя энергия молекулы равна сумме трех членов:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{пост}} + \varepsilon^{\text{кол}} + \varepsilon^{\text{вр}},$$

а средняя энергия всего газа

$$E = N\varepsilon = N(\varepsilon^{\text{пост}} + \varepsilon^{\text{кол}} + \varepsilon^{\text{вр}})$$

и теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N \frac{\partial \varepsilon^{\text{пост}}}{\partial T} + N \frac{\partial \varepsilon^{\text{кол}}}{\partial T} + N \frac{\partial \varepsilon^{\text{вр}}}{\partial T} = C_V^{\text{пост}} + C_V^{\text{кол}} + C_V^{\text{вр}}.$$

Рассмотрим сначала поступательное движение. Так как температура вырождения двухатомных газов очень низка,

$$T_b = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3},$$

то практически во всех случаях поступательное движение является классическим, т. е. молекула движется в пространстве как материальная точка с массой $m = m_1 + m_2$, находящейся в центре инерции молекулы. Поэтому по теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы

$$\varepsilon^{\text{пост}} = \frac{3\theta}{2} = \frac{3kT}{2}, \quad C_V^{\text{пост}} = \frac{3kN}{2}, \quad (2.28.1)$$

и для 1 моля газа ($R = kN_A$) получаем $C_V^{\text{пост}} = 3R/2 = 3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Рассмотрим колебательное движение двухатомной молекулы. Колебания обоих атомов около равновесного расстояния между ними можно свести к колебательному движению одной материальной точки с приведенной массой

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Такая материальная точка представляет собой гармонический осциллятор, средняя энергия которого, согласно (2.27.3), равна

$$\varepsilon^{\text{кол}} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{T_c^{\text{кол}}}{T}\right) - 1}.$$

Отсюда

$$C_V^{\text{кол}} = N \frac{\partial \varepsilon^{\text{кол}}}{\partial T} = kN \frac{\left(\frac{h\nu}{\theta}\right)^2 \exp\frac{h\nu}{\theta}}{\left(\exp\frac{h\nu}{\theta} - 1\right)^2} = kN \frac{\left(\frac{T_c^{\text{кол}}}{T}\right)^2 \exp\frac{T_c^{\text{кол}}}{T}}{\left(\exp\frac{T_c^{\text{кол}}}{T} - 1\right)^2}, \quad (2.28.2)$$

где $T_c^{\text{кол}} = h\nu/k$ – характеристическая температура энергии колебания молекулы.

Для двухатомных молекул характеристическая температура колебательного движения $T_c^{\text{кол}}$ имеет порядок нескольких тысяч градусов: для молекул H_2 , N_2 , O_2 и CO она равна $6 \cdot 10^3$ К, $3.34 \cdot 10^3$ К, $2.23 \cdot 10^3$ К и $3.07 \cdot 10^3$ К соответственно. Поэтому при комнатных температурах $T \approx 300$ К; когда $T \ll T_c^{\text{кол}}$, теплоемкость $C_V^{\text{кол}}$ исчезающе мала и может не учитываться. Действительно, из формулы (2.28.2) при этих температурах имеем

$$C_V^{\text{кол}} = kN \left(\frac{T_c^{\text{кол}}}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{T_c^{\text{кол}}}{T}\right).$$

Отсюда, например, для молярной теплоемкости кислорода O_2 при $T = 300$ К получаем $C_V^{\text{кол}} \approx 0.05$ кал / (моль · К).

С повышением температуры T теплоемкость $C_V^{\text{кол}}$ растет, чем объясняется увеличение теплоемкости газов при высоких температурах. В предельном случае ($T \gg T_c^{\text{кол}}$), согласно формуле (2.28.2), находим

$$\varepsilon^{\text{кол}} = \theta, \quad C_V^{\text{кол}} = kN,$$

т. е. для 1 моля газа $C_V^{\text{кол}} = R = 2$ кал / (моль · К). Следовательно при этих температурах колебательную теплоемкость двухатомных молекул можно вычислять по классической формуле.

Рассмотрим теплоемкость $C_V^{\text{вр}}$, обусловленную вращением молекул. Характеристическая температура энергии вращения молекулы двухатомных газов $T_c^{\text{вр}}$ достаточно низка – от нескольких градусов до нескольких десятков градусов Кельвина: для молекул O_2 , N_2 , HI , HCl и H_2 она равна 2.07, 2.85, 9.0, 15.1 и 84.5 К соответственно.

Отсюда видно, что характеристические температуры энергии вращения двухатомных газов лежат значительно ниже точки конденсации газа при нормальном давлении. Исключение составляют молекулы водорода H_2 . Поэтому для всех газов, кроме H_2 , теплоемкость C_V^{BP} имеет классическое значение уже при комнатных температурах. Действительно, если пренебречь изменением момента инерции молекулы из-за малых колебаний атомов, то молекулу можно считать твердым ротатором с моментом инерции $J = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} a^2$, который вращается вокруг центра инерции молекулы. Тогда при $T \gg T_c^{BP}$ из формулы (2.27.7) имеем

$$\varepsilon^{BP} = \theta, \quad C_V^{BP} = N \frac{\partial \varepsilon^{BP}}{\partial T} = kN,$$

а при $T \ll T_c^{BP}$, согласно (2.27.8), получаем

$$\varepsilon^{BP} = 6kT_c^{BP} \exp\left(-\frac{2T_c^{KOЛ}}{T}\right), \quad C_V^{BP} = N \frac{\partial \varepsilon^{BP}}{\partial T} = 12kN \left(\frac{T_c^{BP}}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2T_c^{KOЛ}}{T}\right).$$

Следовательно, при очень низких температурах вращательная теплоемкость экспоненциально убывает с температурой, приближаясь к нулю при $T \rightarrow 0$ К.

Характеристическая температура энергии вращения вокруг оси симметрии молекул вследствие чрезвычайно малого ее момента инерции относительно этой оси, согласно $T_c^{BP} = h^2 / (8\pi^2 Jk)$ (см. п. 2.27), равна миллионам градусов Кельвина, и поэтому теплоемкостью, соответствующей этой степени свободы, можно полностью пренебречь. Таким образом, зависимость молярной теплоемкости двухатомных идеальных газов от температуры будет иметь вид $C_V = C_V^{ПОСТ} + C_V^{KOЛ} + C_V^{BP}$ (рис. 2.18).

Заметим, что изложенная теория вращательной теплоемкости относится к молекулам, состоящим из разных атомов. Если молекулы из одинаковых атомов, например H_2 , спектр энергии молекул зависит от направления спинов атомов. При параллельных спинах в атомах молекулы (ортоводород) квантовое число j в формуле возможных значений ее вращательной энергии

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8\pi^2 J} j(j+1)$$

принимает ряд нечетных значений ($j = 1, 3, 5, \dots$), при антипараллельных спинах (пароводород) – ряд четных значений ($j = 0, 2, 4, \dots$). Это приводит к различию свойств указанных видов водорода.

2.29. Отрицательные температуры

В термодинамике, исходя из второго начала, было установлено, что отношение абсолютных температур T_1 и T_2 двух состояний какой-либо системы выражается показательной функцией

$$\frac{T_1}{T_2} = \exp J, \quad J = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_a dt}{\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_t + Y},$$

где t – эмпирическая температура; Y – обобщенная сила; a – внешний параметр, соответствующий обобщенной силе Y . Отсюда видно, что при равновесном переходе системы из одного состояния в другое абсолютная температура T не может изменить знак: она всегда положительна (или только отрицательна).

Как утверждается в статистической физике, состояния с отрицательными абсолютными температурами не только возможны, но и существуют в действительности. Рассмотрим распределение Больцмана для квантового идеального газа (см. п. 2.19)

$$\bar{n}_k = a \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\theta}\right), \quad (2.29.1)$$

где постоянная a определяется из условия нормировки

$$\sum_k \bar{n}_k = N.$$

Здесь N – полное число частиц в газе. Из распределения (2.29.1) видно, что заселенность \bar{n}_k энергетических уровней ε_k при заданной абсолютной температуре $T > 0$ убывает с ростом энергии ε_k . На основном уровне энергии ($\varepsilon_0 = 0$) будет находиться наибольшее число частиц, и с ростом энергии ($\varepsilon_k > 0$) число частиц на этих уровнях убывает и представляет собой в геометрическом плане некую пирамиду (рис. 2.19). Из распределения (2.29.1) следует, что такое изменение числа частиц \bar{n}_k на энергетических уровнях ε_k является критерием положительной абсолютной температуры $T > 0$ ($\theta = kT$).

Если повышать температуру системы путем подвода к ней энергии, то характер поведения распределения Больцмана (2.29.1) не изменится, только пирамида станет уже, так как число частиц N в системе конечно. В предельном случае ($T \rightarrow +\infty$) распределение Больцмана (2.29.1) вытянется в линию.

Тогда $\bar{n}_k = a$ и вероятность найти частицы на каждом энергетическом уровне становится одинаковой.

Однако для большей части систем такое предельное распределение невозможно, поскольку число энергетических уровней ε_k бесконечно большое (открытый спектр), а число частиц N – конечно. Значит, обычные системы не могут находиться в состояниях с отрицательной абсолютной температурой $T < 0$, если для них уже выбрана $T > 0$.

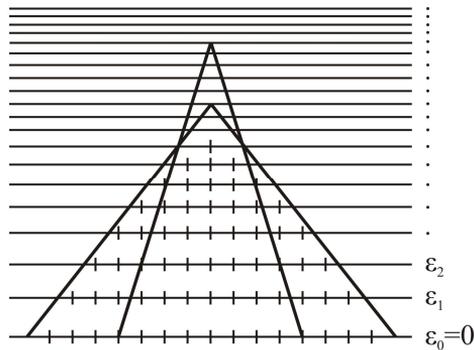


Рис. 2.19. Схема энергетических уровней

Рассмотрим в качестве примера ферми-газ. При абсолютном нуле температуры распределение Ферми – Дирака представляет собой ступеньку (см. рис. 2.14). С ростом температуры ($T > 0$ К) функция распределения размывается, пока не перейдет в распределение Больцмана. Из графика видно, что производная по ε_k от функции распределения Больцмана является отрицательной величиной:

$$\frac{d\bar{n}_k}{d\varepsilon_k} = -\frac{a}{\theta} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\theta}\right) < 0.$$

Отсюда следует, что $T > 0$.

Таким образом, шкала абсолютных температур для обычных систем лежит в пределах от $+0$ К до $+\infty$ и достичь бесконечной положительной температуры практически нельзя.

Рассмотрим теперь систему, имеющую конечное число энергетических уровней. Для упрощения, но не без потери общности, проанализируем свойства системы, которая может находиться только в двух квантовых энергетических состояниях – ε_0 и ε_1 (рис. 2.20). Если разность энергий $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ между возбужденными уровнями настолько велика, что при температуре T имеет место неравенство $\theta \ll \Delta\varepsilon$, то из распределения Больцмана (2.29.1) получаем

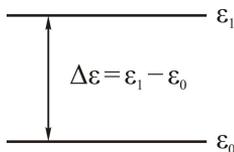


Рис. 2.20. Двухуровневая система

$$\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_0} = a \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta}\right) \ll 1,$$

т. е. вероятность того, что система попадает в возбужденное состояние с энергией ε_1 , весьма мала. Температура является слишком низкой, чтобы тепловое возбуждение могло с заметной вероятностью переводить систему в верхнее энергетическое состояние.

При повышении температуры, когда становится справедливым условие $\theta \sim \Delta\varepsilon$, частицы начнут переходить на возбужденный уровень. В начале этого процесса распределение частиц на основном и возбужденном уровнях, как и в случаях с открытым спектром энергии, будет представлять собой пирамиду. Заметим, однако, что для системы, имеющей конечное число энергетических уровней, в отличие от системы с открытым спектром можно практически осуществить реализацию так, чтобы вероятность нахождения числа частиц в основном и возбужденном состояниях была одинаковой: $\bar{n}_0 = \bar{n}_1$. Например, для ферми-газа с конечным числом энергетических уровней просматривается следующая физическая картина (рис. 2.21). Здесь через E с индексом обозначена внутренняя энергия ферми-газа в целом при соответствующей температуре.

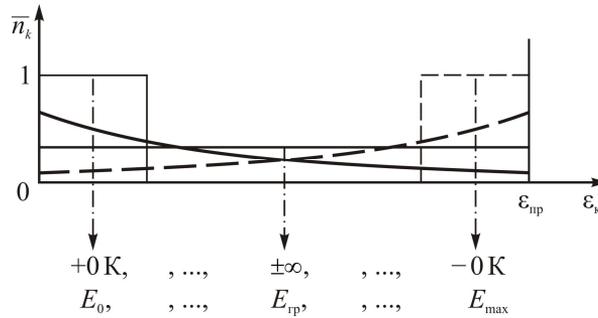


Рис. 2.21

Из приведенной картины следует, что, как и в случае с открытым спектром энергии, можно говорить о диапазоне температур $+0 \text{ K}, \dots, +\infty$. При увеличении температуры происходит преимущественная заселенность верхних энергетических уровней (инверсная заселенность уровней), т. е. пирамида опрокидывается и производная от функции распределения становится положительной:

$$\frac{d\bar{n}_k}{d\varepsilon_k} = -\frac{a}{\theta} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\theta}\right) > 0.$$

Изменение знака означает, что температура T становится отрицательной: $-\infty, \dots, -0 \text{ K}$.

Сказанное можно пояснить еще и так. Если на числовой оси принять за начало отсчета нуль, то вправо от него получим более высокие температуры, а влево – более низкие. Однако в математике существует понятие «бесконечно удаленная точка», и если эту точку перейдем, то будем приближаться к нулю с отрицательной стороны (рис. 2.22). Перемещаясь направо от нуля по числовой оси и покидая $+\infty$, придем от $-\infty$ к нулю.

Числовую ось можно спроецировать на числовую окружность, где бесконечно удаленной точке соответствует самая верхняя точка окружности. Обходя окружность против часовой стрелки, получим всю числовую ось. В этом случае при отрицательной температуре система не холоднее, чем при $+0$ К, а горячее, чем при бесконечной температуре ($\pm\infty$). Другими словами, область отрицательных абсолютных температур лежит не «под 0 К», а «над бесконечной температурой». Поэтому отрицательные температуры выше положительных. Температура в направлении ее роста проходит по T -шкале в последовательном порядке значения: $+0$ К, ..., $+500$ К, ..., $+\infty$, $-\infty$, ..., -500 К, ..., -0 К. Температура $+1000$ К находится между $+500$ и -500 К. Искусственность приведенного построения T -шкалы является результатом произвольного выбора температурной функции. Если бы температурная функция была выбрана в виде $-1/T$, то $-1/T$ -шкалу можно записать как $-\infty$, ..., -0 , $+0$, ..., $+\infty$, т. е. самые низкие температуры соответствовали бы $-\infty$ для этой функции. Для температурной функции $-1/T$ алгебраический порядок и порядок хода от меньшей температуры к большей были бы идентичны. Функция $T^* = -1/T$ часто используется в термодинамике при исследовании свойств систем в области 0 К, так как она позволяет «расширить» температурную шкалу при низких температурах. Из изложенного видно, что для отрицательных температур T^* -шкала по многим причинам более удобна, чем T -шкала.

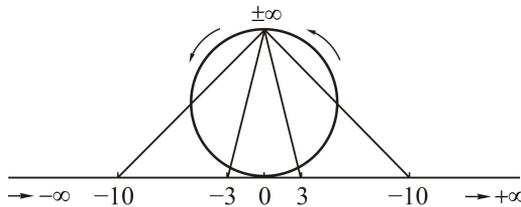


Рис. 2.22 [4]

Сформулируем основное условие, которому должна удовлетворять система, находящаяся в состоянии с любой отрицательной термодинамической температурой: энергия термодинамической системы должна иметь конечное значение при $T \rightarrow \infty$ и конечное число энергетических уровней. Зависимость внутренней энергии системы, способной находиться в состояниях с отрицательной абсолютной температурой, от температуры показана на рис. 2.23 ($E_{гр}$ – граничное значение энергии при $T = \infty$).

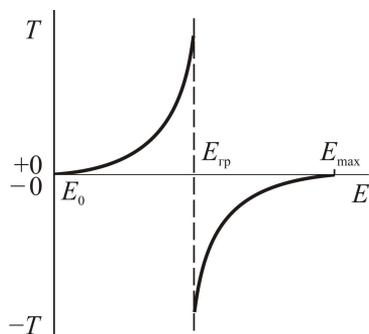


Рис. 2.23. Зависимость энергии системы, способной находиться в состояниях с отрицательной температурой, от температуры [4]

Разумеется, система с отрицательной температурой должна быть теплоизолирована от всяких других систем, не удовлетворяющих основному условию, т. е. время установления термодинамического равновесия в системе должно быть малым по сравнению со временем, за которое заметная энергия теряется или приобретает от других систем.

Большинство систем не удовлетворяет указанным выше требованиям, поэтому системы с отрицательными абсолютными температурами встречаются редко. Система ядерных спинов у некоторых кристаллов соответствует этим условиям. Термодинамическое равновесие в такой системе устанавливается путем ядерного спин-спинового взаимодействия. Этот спин-спиновый процесс установления термодинамического равновесия характеризуется временем релаксации τ_2 , которое имеет порядок 10^{-5} с. Взаимодействие спиновой системы с решеткой характеризуется временем релаксации τ_1 , которое составляет минуты, т. е. значительно больше τ_2 . В термодинамике спиновых систем взаимодействие с решеткой соответствует утечке теплоты сквозь стенки этих систем. Значительное различие времен τ_1 и τ_2 приводит к тому, что система спинов при достижении внутреннего термодинамического равновесия еще продолжительное время остается в практической изоляции от решетки. В течение этого времени можно говорить о термодинамически равновесной спиновой системе.

Следующая простая модель показывает, как на практике осуществляются отрицательные термодинамические температуры. Пусть имеется система «элементарных магнитов» (например, электронные, атомные или ядерные магнитные моменты) во внешнем магнитном поле \vec{H} . Согласно квантовой механике, положение этих элементарных магнитов в поле \vec{H} квантуется: угол между направлениями магнитного момента и напряженности \vec{H} поля может принимать только определенные значения. В случае спиновых магнитных моментов этот угол имеет только два значения: 0 и 180°. Оба положения спина являются одинаково устойчивыми, хотя для магнитной стрелки компаса

устойчиво только одно положение – вдоль напряженности магнитного поля. В этом состоит отличие квантовой системы от классической.

При низкой температуре молекулярные магниты устанавливаются в сильном магнитном поле (рис. 2.24, *а*), т. е. приходят в состояние с наименьшей энергией (или, как говорят, в системе заняты преимущественно более низкие энергетические уровни). При сообщении системе магнитов энергии, приводящей к увеличению ее температуры, уже не все магниты ориентируются по напряженности поля, и чем большую энергию получает система, тем более беспорядочным будет распределение магнитов. Наступает момент, когда беспорядочность становится полной – система утрачивает намагниченность. Это соответствует температуре $T = +\infty$, характеризующей равномерное распределение частиц по всем энергетическим уровням (рис. 2.24, *б*). Продолжая сообщать энергию системе, можно достигнуть того, что элементарные магниты ориентируются против напряженности внешнего поля (рис. 2.24, *в*): возникает преимущественная заселенность верхних энергетических уровней (инверсная заселенность уровней). В этом состоянии внутренняя энергия системы больше, чем при бесконечно высокой температуре, и, следовательно, система имеет отрицательную температуру.

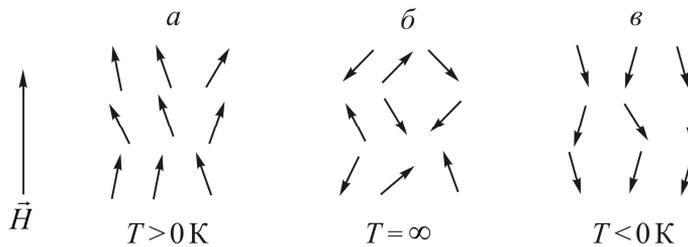


Рис. 2.24 [4]

Равновесная система с отрицательной термодинамической температурой впервые наблюдалась в 1951 г. Перселлом и Паундом в результате экспериментов по изучению свойств системы ядерных спинов в очень чистых кристаллах фтористого лития LiF. У этих кристаллов время спин-решеточной релаксации τ_1 при комнатной температуре порядка 5 мин, а время спин-спиновой релаксации $\tau_2 \approx 10^{-5}$ с.

Во внешнем магнитном поле энергия системы ядерных спинов имеет верхнюю границу $E_{\text{гр}}$ при температуре $T \rightarrow \infty$. Перселл и Паунд перевели систему ядерных спинов LiF из состояния с положительной температурой в состояние с отрицательной температурой, направив напряженность внешнего магнитного поля против ядерных магнитных моментов.

В настоящее время «приведение» спиновой системы в состояние с отрицательной термодинамической температурой достигается с помощью 180-градусного высокочастотного импульса, который, действуя на образец

в течение промежутка времени Δt , сравнимого с τ_2 , поворачивает макроскопический магнитный момент на 180° . Таким образом, процесс перехода системы из положительных термодинамических температур к отрицательным является принципиально неравновесным, так как изменение внешнего параметра (напряженности поля), приводящее к такому переходу, происходит за время, сравнимое со временем релаксации τ_2 .

Отметим, что если равновесные состояния с инверсной заселенностью энергетических уровней можно получить только у необычных систем, которыми являются лишь спиновые системы, то стационарные неравновесные состояния с инверсной заселенностью уровней можно создать непрерывной «подкачкой» и у обычных систем. Очень часто, говоря об инверсной заселенности энергетических уровней, употребляют понятие отрицательной абсолютной температуры. Однако это лишь условное термодинамическое понятие, поскольку инверсная заселенность энергетических уровней еще не есть состояние с отрицательной температурой: необходимо, чтобы система находилась в равновесном состоянии при инверсной заселенности уровней, как это наблюдается в спиновых системах.

2.30. Теорема Нернста, или третье начало термодинамики

Рассмотрим поведение некоторой макроскопической системы при весьма низких температурах. Пусть возможные энергетические уровни макроскопической системы образуют последовательность $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, где ε_0 – наименьшая возможная энергия (нормальный уровень макроскопической системы), $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ – возбужденные энергетические уровни. Уровни энергии быстро сближаются с ростом возбуждения. Однако очень важно то обстоятельство, что расстояние $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ между нормальным и первым возбужденным уровнями является конечной, хотя и малой величиной.

Если температура системы низка настолько, что тепловая энергия θ значительно меньше $\Delta\varepsilon$, т. е. $\theta \ll \Delta\varepsilon$, то тепловые возбуждения системы недостаточны для того, чтобы система могла попасть в состояние с энергией ε_1 . Поэтому при весьма низкой температуре система должна находиться в состоянии с наименьшей энергией ε_0 . Следовательно, термодинамическая (внутренняя) энергия макроскопической системы равна $E = \varepsilon_0$ и не зависит от температуры при $T \ll \Delta\varepsilon/k$. Из этого утверждения следует, что теплоемкость системы при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \right)_V = 0.$$

Найдем теперь энергию макросистемы. По определению

$$S = k \ln \Delta\Gamma^{\text{кв}}.$$

Здесь $\Delta\Gamma^{\text{кв}}$ – число квантовых состояний макросистемы, собственные значения энергий которых лежат в интервале $E < \varepsilon_n < E + \delta E$. Однако при абсолютном нуле температуры равновесия система находится во вполне определенном состоянии, энергия которого равна ε_0 . Если энергия макросистемы точно определена, то тем самым определено квантовое состояние макросистемы. Поэтому число квантовых состояний с энергией ε_0 равно

$$\Delta\Gamma^{\text{кв}} = 1.$$

Тогда получаем, что энтропия макросистемы равна нулю при абсолютном нуле температуры:

$$S = k \ln 1 = 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0. \quad (2.30.1)$$

Если состояние макросистемы с энергией ε_0 является вырожденным и энергией ε_0 обладает несколько квантовых состояний, то ничего не изменится. Если $\Delta\Gamma^{\text{кв}}$ не очень большое число, то величина $k \ln \Delta\Gamma^{\text{кв}}$ практически равна нулю ввиду очень малого значения постоянной Больцмана $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Условие (2.30.1) было впервые установлено Нернстом и получило название третьего начала термодинамики или тепловой теоремы Нернста. Оно было выведено не статистически, а на основе анализа экспериментальных данных, в частности по тепловым эффектам химических реакций при низких температурах.

Необходимо подчеркнуть, что третье начало термодинамики тесно связано с квантовым поведением макросистемы. Если бы рассматриваемая система подчинялась законам классической механики, то ее энергия изменялась бы непрерывно. Поэтому как бы ни была низка абсолютная температура T , энергия теплового возбуждения θ , имеющаяся в системе, оказалась бы бесконечно велика по сравнению с бесконечно малым расстоянием, на которое разделены энергетические уровни в классической системе, а конечному интервалу тепловой энергии θ соответствовало бы бесконечно большое число возможных микросостояний. При этом энтропия системы была бы значительна при любой как угодно низкой, но конечной абсолютной температуре.

2.31. Статистическая теория кристалла в гармоническом приближении

В основе теории кристаллического состояния лежит положение о том, что в узлах кристаллической решетки находятся структурные единицы (атомы или молекулы) кристалла.

Расстояния между атомами в кристаллах весьма малы. Они того же порядка, что и расстояния между атомами в молекулах. Расстояния же между молекулами в кристаллах, построенных из молекул, всего в два-три раза больше внутримолекулярных расстояний. Благодаря малости расстояний между атомами в кристаллах сила взаимодействия между ними велика. По порядку величины она соответствует силе взаимодействия между атомами в молекуле. С этой точки зрения кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу, содержащую огромное число связанных атомов.

Таким образом, с точки зрения межатомного взаимодействия кристаллы представляют собой обратный предельный случай по сравнению с газами. Ясно, что единственно возможным видом движения связанных частиц в кристалле является колебательное движение около положений равновесия. При не слишком высоких температурах амплитуды колебаний около положений равновесия (узлов решетки) являются малыми.

Из механики известно, что для такой системы из N атомов, совершающих колебательные движения, всегда можно ввести нормальные координаты, которые являются линейными функциями действительных координат атомов. Число нормальных координат q_i равно числу степеней свободы системы – $3N$. В этих новых переменных функция Гамильтона системы имеет вид

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2 q_i^2}{2} \right).$$

Здесь p_i – обобщенные импульсы, сопряженные нормальным координатам q_i ; m – масса атома, $\omega_i = 2\pi\nu_i$ – частоты нормальных колебаний. Таким образом, в гармоническом приближении движение N связанных атомов кристалла представляется в виде колебаний $3N$ независимых линейных осцилляторов с собственными частотами ω_i :

$$\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2 q_i^2}{2}.$$

Внутренняя энергия E одноатомного кристалла равна сумме средних энергий этих осцилляторов ε_i :

$$E = \overline{H(q, p)} = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i,$$

где $\varepsilon_i = \overline{\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2 q_i^2}{2}}$.

По классической теории ε_i не зависит от частоты ω_i и равна θ (см. (2.27.1)), т. е. $\varepsilon_i = \theta$, поэтому $E = 3N\theta$ и молярная теплоемкость кристалла при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3kN = 3R \approx 6 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Это постоянное значение теплоемкости C_V установлено эмпирически при комнатной температуре французскими физиками П. Дюлонгом и А. Пти и получило название закона Дюлонга и Пти. Однако в дальнейшем было обнаружено, что при очень высоких температурах теплоемкость C_V увеличивается до 7 кал/(моль·К), а при понижении температуры убывает до нуля по степенному закону вида $C_V \sim T^3$.

Отклонение от закона Дюлонга и Пти при больших температурах можно объяснить ангармонизмом колебаний атомов в кристалле, однако понижение теплоемкости при низких температурах классическая теория обосновать не может. Оно находит объяснение только в квантовой статистике.

В 1907 г. А. Эйнштейн впервые применил квантовые представления Планка к теории теплового движения атомов в кристалле. Он исходил из простой модели кристалла как совокупности атомов, колеблющихся с одинаковой частотой ν около своих положений равновесия (в узле кристаллической решетки) и имеющих по формуле Планка (2.73.3) среднюю энергию

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1}.$$

Так как колебание каждого атома можно представить в виде колебаний трех линейных квантовых осцилляторов, то внутренняя энергия 1 грамм-моля такого кристалла равна

$$E = 3N_A \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1} \right),$$

где N_A – число Авогадро.

Отсюда молярная теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3kN_A = \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp \frac{h\nu}{\theta}}{\left(\exp \frac{h\nu}{\theta} - 1 \right)^2} = 3R \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \frac{\exp \frac{T_c}{T}}{\left(\exp \frac{T_c}{T} - 1 \right)^2}, \quad (2.31.1)$$

где $T_c = h\nu/k$ – характеристическая температура энергии колебания в модели кристалла Эйнштейна. Выражение (2.31.1) определяет температурную зави-

симость теплоемкости C_V твердого тела в теории Эйнштейна. При высоких температурах ($T \gg T_c$) из (2.31.1) получаем классическое значение $C_V = 3R$, соответствующее закону Дюлонга и Пти.

При низких температурах ($T_c \ll T$)

$$C_V = 3R \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{T_c}{T} \right),$$

откуда видно, что при $T \rightarrow 0$ К теплоемкость $C_V \rightarrow 0$ в согласии с третьим началом термодинамики. Однако в теории Эйнштейна $C_V \rightarrow 0$ по экспоненциальному закону, а опыт показывает, что теплоемкость кристаллов уменьшается по степенному закону $C_V \sim T^3$. Этот недостаток эйнштейновской теории теплоемкости твердого тела обусловлен предположением о независимости колебаний атомов в кристалле. В действительности атомы в кристалле настолько связаны между собой, что их колебательные движения носят коллективный характер, в котором принимают участие все атомы.

В точной теории гармонического кристалла из N атомов его внутренняя энергия E равна сумме средних энергий ε_i $3N$ нормальных квантовых осцилляторов с разными частотами:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp \left(\frac{h\nu_i}{\theta} \right) - 1}. \quad (2.31.2)$$

Для энергии Гельмгольца, используя формулы п. 2.27

$$F_i = -\theta \ln Z_i, \quad \ln Z_i = -\frac{h\nu_i}{2\theta} - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{\theta} \right) \right),$$

получаем

$$F = \sum_{i=1}^{3N} F_i = \sum_{i=1}^{3N} (-\theta \ln Z_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} + \theta \sum_{i=1}^{3N} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{\theta} \right) \right). \quad (2.31.3)$$

В этих отношениях первый член представляет собой энергию всех атомов кристалла в состоянии нулевых колебаний, которые реализуются при абсолютном нуле температуры. Обозначим ее

$$E_0 = F_0 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2}.$$

Поскольку $F = E - TS$, при $T = 0$ К получаем $E_0 = F_0$.

Для твердого тела макроскопических размеров спектр его нормальных колебаний квазинепрерывный. Если в интервале частот $\nu, \nu + d\nu$ находится $g(\nu)d\nu$ нормальных колебаний, то уравнения (2.31.2) и (2.31.3) можно записать в виде

$$E = E_0 + \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1} g(\nu) d\nu, \quad (2.31.4)$$

$$F = E_0 + \int_0^{\nu_{\max}} \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right)\right) g(\nu) d\nu, \quad (2.31.5)$$

$$E_0 = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{2} g(\nu) d\nu, \quad (2.31.6)$$

где ν_{\max} – максимальная частота нормальных колебаний.

Нахождение функции распределения частот $g(\nu)$ для кристалла представляет собой весьма сложную задачу. С этой целью рассмотрим вопрос о картине колебаний решетки кристалла с точки зрения квантовой теории.

Фононы. Внутреннее движение покоящегося кристалла может быть описано указанием движения каждой индивидуальной частицы, из которых состоит кристалл. Такой способ описания движения называется индивидуальным. Однако возможен и коллективный способ, когда движение кристалла рассматривается как результат положения движений с участием всех частиц кристалла. Тогда разложение полного движения кристалла на составляющие коллективные движения производится так, чтобы каждое составляющее коллективное движение могло быть возбуждено в отдельности. Если возбужденное движение кристалла не очень интенсивно, то всегда есть возможность разложить его на плоские монохроматические волны различных частот, распространяющиеся в кристалле в различных направлениях практически независимо друг от друга.

Оба способа описания в классической физике принципиально равноправны. Но в квантовой физике преимущество отдается второму способу. Причина этого заключается в квантовании. При рассмотрении различных процессов в кристаллах можно перейти к разложению движения на бегущие волны и к их квантованию.

В соответствии с гипотезой де Бройля, подтвержденной опытными фактами, с каждой бегущей монохроматической волной связаны энергия и импульс, определяемые соотношениями

$$\varepsilon = h\nu, \quad p = h\nu / v,$$

введенными по аналогии с теорией фотонов. Волна, несущая энергию и импульс, определяемые по приведенным выше формулами, в каком-то смысле ведет себя как частица, в квантовой теории называемая *фононом*. Не следует вкладывать в представление о фононе нечто большее, чем то, что содержится в этом определении. Фонон несет энергию и импульс, но бессмысленно, например, говорить о форме и размерах фонона, представляя его каким-то маленьким шариком. Поэтому фонон называют не частицей, а «квазичастицей», а его импульс – «квазиимпульсом». Понятия «фононы» и вообще «квазичастицы» хорошо приспособлены для описания слабых коллективных возбуждений в кристаллах. В этом случае фононы не взаимодействуют друг с другом и ведут себя как идеальный квантовый газ, находящийся в занимаемом кристаллом объеме.

Рассматривая фононы как элементарные (бесструктурные) квазичастицы, можно воспользоваться результатом п. 2.22 и для функции распределения нормальных колебаний $q(\nu)d\nu$, лежащих в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, записать

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \frac{\nu^2 d\nu}{\nu^3}. \quad (2.31.7)$$

Как отмечалось, нахождение функции распределения частот $q(\nu)$ для кристалла – весьма сложная задача, которую в 1912 г. приблизительно решил Дебай.

Теория Дебая. Дебай рассматривал твердое тело как изотропную сплошную (непрерывную) среду. Тогда, согласно формуле (2.31.7), число продольных колебаний dN_ν^l в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ в объеме V сплошной среды равно

$$dN_\nu^l = \frac{4\pi V}{\nu_l^3} \nu^2 d\nu,$$

где ν_l – скорость распространения продольных волн в среде.

В твердом теле помимо продольных колебаний возможны два независимых поперечных колебания. Их число dN_ν^t в том же интервале частот равно

$$dN_\nu^t = \frac{8\pi V}{\nu_t^3} \nu^2 d\nu,$$

где ν_t – скорость распространения поперечных колебаний.

Полное число колебаний в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$

$$dN_\nu = g(\nu)d\nu = dN_\nu^l + dN_\nu^t = 4\pi V \nu^2 \left(\frac{1}{\nu_l^3} + \frac{2}{\nu_t^3} \right) = \frac{12\pi V}{\nu^3} \nu^2 d\nu, \quad (2.31.8)$$

где v – средняя скорость упругих волн в среде, определяемая из равенства

$$\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} = \frac{3}{v^3}.$$

В сплошной (непрерывной) среде число нормальных колебаний бесконечно. Атомная структура твердого тела учитывается в теории Дебая условием, что число нормальных колебаний равно числу степеней свободы твердого тела:

$$\int_0^{v_{\max}} dN_v = \frac{12\pi V}{v^3} \int_0^{v_{\max}} v^2 dv = 3N.$$

Отсюда после интегрирования находим максимальную частоту

$$v_{\max} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v. \quad (2.31.9)$$

Соответствующая этой частоте минимально возможная длина волны нормальных колебаний равна

$$\lambda_{\min} = \frac{v}{v_{\max}} = \left(\frac{4\pi V}{3N} \right)^{1/3} \sim a.$$

Здесь a – межатомное расстояние в кристалле, или постоянная решетки.

Найдем спектральную функцию $q(v)$. Из формулы (2.31.9) следует

$$v = \left(\frac{4\pi V}{3N} \right)^{1/3} v_{\max}.$$

Тогда из соотношения (2.31.8) находим

$$dN_v = g(v)dv = \frac{9V}{v_{\max}^3} v^2 dv.$$

Таким образом, функция распределения частот $q(v)$ в теории Дебая имеет вид

$$g(v) = \begin{cases} \frac{9N}{v_{\max}^3} v^2, & v \leq v_{\max}; \\ 0, & v > v_{\max}. \end{cases} \quad (2.31.10)$$

На рис. 2.25 штриховая линия – функция распределения частот в теории Дебая, сплошная – истинная (решеточная) функция распределения, учитывающая дискретную структуру кристалла и имеющая определенный вид для конкретного твердого тела. Функция $g(\nu)$ находится экспериментально по рассеянию нейтронов, а теоретически – численным методом.

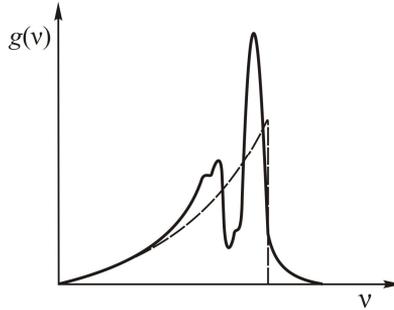


Рис. 2.25. Функция распределения частот колебаний атомов в кристалле

В качестве термодинамического потенциала кристалла по формулам (2.31.5) и (2.31.10) можно вычислить энергию Гельмгольца, а потом найти и все другие термодинамические свойства твердого тела в теории Дебая. Однако для определения теплоемкости проще непосредственно по соотношению (2.31.4) рассчитать внутреннюю энергию E кристалла. Подставляя (2.31.10) в (2.31.4), находим

$$E = E_0 + \frac{9Nh}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1}. \quad (2.31.11)$$

Для вычисления интеграла введем новую переменную

$$x = \frac{h\nu}{\theta} = \frac{h\nu}{kT}, \quad d\nu = \frac{\theta}{h} dx = \frac{kT}{h} dx$$

и используем формулу для температуры Дебая

$$T_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} \nu.$$

В эту формулу помимо числовых величин и универсальных постоянных входят плотность N/V и скорость звука ν в кристалле. Эти величины могут быть измерены и значит можно найти температуру Дебая T_D .

Из уравнения (2.31.11) для 1 грамм-моля кристалла получим

$$E = E_0 + 9RT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = E_0 + 3RTD \left(\frac{T}{T_D} \right). \quad (2.31.12)$$

Здесь $D(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3 dx}{\exp x - 1}$, $z = T_D / T$ – функция Дебая.

Проанализируем функцию Дебая. При высоких температурах ($T \gg T_D$) в верхнем пределе интеграла функции Дебая стоит малая величина, поэтому в подынтегральной функции переменная x заведомо мала. Разлагая $\exp x$ в ряд $\exp x \approx 1 + x$, получим

$$D \left(\frac{T}{T_D} \right) = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} \approx 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{x} \approx 1.$$

Тогда $E = E_0 + 3RT$ и теплоемкость $C_V = (\partial E / \partial T)_V = 3R$ имеет классическое значение.

При низких температурах ($T \ll T_D$) в верхнем пределе интеграла функции Дебая стоит большая величина, и так как в знаменателе подынтегральной функции входит $\exp x$, то этот предел можно заменить на бесконечность:

$$D \left(\frac{T}{T_D} \right) \approx 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} = \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3.$$

В результате для внутренней энергии получаем

$$E = E_0 + \frac{3\pi^4 RT^4}{5T_D^3}$$

и теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 RT^3}{5T_D^3}.$$

Таким образом, при низких температурах теплоемкость кристаллов пропорциональна кубу температуры (закон Дебая T^3). Эта теплоемкость называется решеточной, потому что при рассмотрении атомов не учитываем электронные степени свободы атомов кристалла. В п. 2.23 нашли, что электронная теплоемкость линейно зависит от температуры:

$$C_{V_{\text{эл}}} = \frac{\pi^2 k}{2\mu_0} NkT = \left\{ \begin{array}{l} N = N_A \\ kN_A = R \end{array} \right\} = \frac{\pi^2 k}{2\mu_0} RT.$$

При комнатной температуре электронная теплоемкость весьма мала ($C_{V_{\text{эл}}} \sim 10^{-4} RT$) и ею по сравнению с решеточной теплоемкостью можно пренебречь. Однако при низких температурах, когда $C_{V_{\text{решет}}}$ убывает как T^3 , величина $C_{V_{\text{эл}}}$ становится сравнимой с $C_{V_{\text{решет}}}$ и ее надо учитывать.

Вернемся к решеточной теплоемкости. Формула (2.31.12) позволяет найти выражение для теплоемкости C_V во всей области изменения температуры кристалла:

$$C_V = 3R \left[D\left(\frac{T}{T_D}\right) - \frac{T}{T_D} D'\left(\frac{T}{T_D}\right) \right].$$

Из формулы видно, что в теории Дебая теплоемкость является для всех тел одной и той же универсальной функцией T/T_D . График зависимости C_V от T/T_D приведен на рис. 2.26.

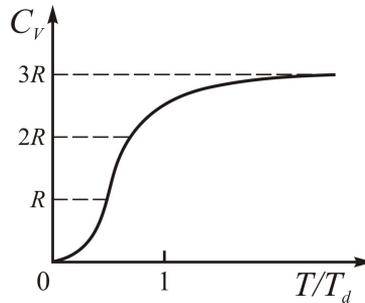


Рис. 2.26. Зависимость теплоемкости C_V кристалла от температуры

Хотя теплоемкость нами вычисляется при постоянном объеме, полученное выражение с большой степенью точности совпадает с теплоемкостью при постоянном давлении, так как в твердом теле (и в жидкости) обе теплоемкости практически совпадают (твердые тела и жидкости несжимаемы).

Для практического использования полученных выражений необходимо знать дебаевскую температуру. В табл. 2.1 приведена температура Дебая T_D некоторых кристаллов.

Таблица 2.1

Температура Дебая кристаллов

Кристалл	Pb	I	Na	Ag	NaCl	Cu	Al	Fe	Алмаз
T_D , К	88	106	172	215	281	315	398	453	1860

Из таблицы следует, что для кристаллов типа свинец – поваренная соль даже комнатная температура (300 К) является сравнительно высокой, поэтому для подобных кристаллов отклонения от классического закона теплоемкости не очень велики и их можно не учитывать. Однако при температурах ниже 100 К это отклонение становится для всех кристаллов заметным.

Иначе обстоит дело для кристаллов с высокой температурой Дебая, особенно в случае алмаза. Для него комнатная температура является низкой и ни о какой применимости классических законов не может быть и речи. Теплоемкость алмаза уже при комнатной температуре изменяется по закону T^3 .

Измерения хода теплоемкости с температурой для большого числа кристаллов показали, что теория находится в хорошем согласии с экспериментом. Дальнейшее развитие теории теплоемкости кристаллов связано с отказом от замены твердого тела непрерывной средой и рассмотрением колебаний твердого тела как колебаний кристаллической решетки.

В теории Дебая можно вычислить энергию Гельмгольца и найти термодинамические величины, если использовать энергию Гельмгольца как термодинамический потенциал.

2.32. Флуктуации

Равновесные термодинамические параметры представляют собой, как известно, средние значения соответствующих динамических величин, зависящих от координат и импульсов всех частиц системы:

$$A_{\text{набл}} = \overline{A(\vec{q}, \vec{p})}.$$

Движение частиц статистической системы приводит к отклонению ее динамических величин $A(\vec{q}, \vec{p})$ от средних значений $\overline{A(\vec{q}, \vec{p})}$. Эти самопроизвольные отклонения динамических величин от их равновесных статистических средних значений называются флуктуациями.

Статистическая физика позволяет вычислить не только равновесные значения макроскопических параметров макроскопических систем, но и флуктуации этих параметров.

Рассмотрим вначале статистическую теорию флуктуаций, основанную на различных функциях распределения, а потом – квазитермодинамическую теорию флуктуаций, в которой термодинамические потенциалы системы предполагаются известными.

Вычисление флуктуаций методом Гиббса. Количество флуктуаций характеризуется корреляционными моментами (корреляторами) различных порядков, имеющими в случае двух динамических величин $A_1(\vec{q}, \vec{p})$ и $A_2(\vec{q}, \vec{p})$ вид

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)^{n_1} (A_2 - \bar{A}_2)^{n_2}} .$$

Здесь в зависимости от условий усреднение производится по тому или иному ансамблю.

В большинстве случаев флуктуации достаточно полно характеризуются квадратичными корреляторами, т. е. величинами

$$\overline{(A - \bar{A})^2} \equiv \overline{(\Delta A)^2} = \overline{A^2} - 2\bar{A}\bar{A} + \bar{A}^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2 ,$$

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(A_2 - \bar{A}_2)} \equiv \overline{\Delta A_1 \Delta A_2} = \overline{A_1 A_2} - \bar{A}_1 \bar{A}_2 - \bar{A}_1 \bar{A}_2 + \bar{A}_1 \bar{A}_2 = \overline{A_1 A_2} - \bar{A}_1 \bar{A}_2 .$$

Выражение $\overline{(\Delta A)^2}$ называется дисперсией или квадратичной флуктуацией величины A , а выражение $\sqrt{\overline{(\Delta A)^2}} \equiv \Delta(A)$ – ее флуктуацией. Относительная флуктуация определяется как $\Delta(A) / \bar{A} \equiv \delta_A$. Выражение $\overline{\Delta A_1 \Delta A_2}$ будем называть корреляцией флуктуаций величин A_1 и A_2 .

Нами рассмотрены микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса, соответствующие различным способам выделения подсистемы и набора переменных, описывающих состояние подсистемы, а именно E, V, N – для микроканонического, T, V, N – для канонического и T, V, μ – для большого канонического распределений. Значения этих параметров для каждого данного распределения фиксированы и входят в него в качестве параметров, поэтому их флуктуации в рамках этого распределения равны нулю. В этой связи замечаем, что термодинамическая эквивалентность ансамблей Гиббса не распространяется на флуктуации, поскольку величина флуктуации зависит от того, какие параметры системы фиксированы, а какие испытывают флуктуации.

При рассмотрении флуктуаций помимо трех канонических распределений Гиббса используется также изотермно-изобарное распределение. Здесь подсистема находится в термостате при постоянном внешнем давлении p и переменном значении объема \tilde{V} (например, газ в цилиндре с подвижным поршнем). Макроскопическое состояние рассматриваемой подсистемы определяется термодинамическими переменными T, p, N , а соответствующее распределение $\rho_v(\vec{q}, \vec{p})$ микросостояний подсистемы найдем из канонического распределения

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \exp \left[\frac{F - H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta} \right],$$

подставляя в него значение энергии Гельмгольца F через энергию Гиббса Φ : $\Phi = F + p\tilde{V}$. Тогда

$$\rho_v(\vec{q}, \vec{p}) = \exp\left[\frac{\Phi - p\tilde{V} - H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right].$$

С помощью канонического, большого канонического распределений Гиббса

$$\rho_N(\vec{q}, \vec{p}) = \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right]$$

и изотермно-изобарного распределения нетрудно найти выражения для квадратичных корреляторов в этих ансамблях. Действительно, для названных распределений имеем

$$\bar{H} = E = \int H(\vec{q}, \vec{p}) \exp\left[\frac{F - H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right] \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \int H dW, \quad (2.32.1)$$

$$\bar{N} = N_T = \sum_N \int N \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H_N(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right] \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \sum_N \int N dW, \quad (2.32.2)$$

$$\bar{\tilde{V}} = V = \int v \exp\left[\frac{\Phi - p\tilde{V} - H(\vec{q}, \vec{p})}{\theta}\right] \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \int \tilde{V} dW. \quad (2.32.3)$$

Дифференцируя эти выражения соответственно по θ , μ и p , найдем квадратичные флуктуации и дисперсии величин ε , N и \tilde{V} . В самом деле,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} &= \frac{\partial E}{\partial \theta} = \int H \exp\left(\frac{F - H}{\theta}\right) \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{F - H}{\theta^2}\right] \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \\ &= \frac{1}{\theta^2} \int H \left[H - F + \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right] \exp\left(\frac{F - H}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \frac{1}{\theta^2} \int H [H - \bar{H}] \times \\ &\times \exp\left(\frac{F - H}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \frac{1}{\theta^2} \int H [H - \bar{H}] dW = \frac{1}{\theta^2} (\overline{H^2} - \bar{H}^2), \end{aligned}$$

так как $F - T \frac{\partial F}{\partial T} = E \equiv \bar{H}$.

Отсюда

$$\overline{(\Delta H)^2} \equiv \overline{H^2} - \bar{H}^2 = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta}. \quad (2.32.4)$$

Рассмотрим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \mu} &= \frac{\partial N_{\tau}}{\partial \mu} = \sum_N N \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N}{\theta}\right) \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + N\right) \frac{d\Gamma_N}{N! h^{3N}} = \\ &= \frac{1}{\theta} \sum_N N(N - \bar{N}) \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N}{\theta}\right) \frac{d\Gamma_N}{N! h^{3N}} = \frac{1}{\theta} \sum_N N(N - \bar{N}) dW = \frac{1}{\theta} (\overline{N^2} - \bar{N}^2), \end{aligned}$$

так как $\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -N_{\tau}$. Тогда

$$\overline{(\Delta N)^2} \equiv \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \theta \frac{\partial \bar{N}}{\partial \theta}. \quad (2.32.5)$$

И наконец, рассмотрим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} &= \frac{\partial V}{\partial p} = \int \tilde{V} \exp\left(\frac{\Phi - p\tilde{V} - H}{\theta}\right) \frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial p} - \tilde{V}\right] \frac{d\Gamma_{\tilde{V}}}{N! h^{3N}} = \\ &= \frac{1}{\theta} \int \tilde{V} [\bar{V} - V] \exp(\Phi - p\tilde{V} - H) \frac{d\Gamma_{\tilde{V}}}{N! h^{3N}} = \frac{1}{\theta} \int \tilde{V} [\bar{V} - \tilde{V}] dW = \frac{1}{\theta} (\overline{\tilde{V}^2} - \bar{V}^2), \end{aligned}$$

так как $\frac{\partial \Phi}{\partial p} = V$. Отсюда

$$\overline{(\Delta \tilde{V})^2} \equiv \overline{\tilde{V}^2} - \bar{V}^2 = -\theta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p}. \quad (2.32.6)$$

Если продифференцировать соотношение (2.32.1) по объему V , то получим корреляцию флуктуаций энергии и давления подсистемы в термостате:

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial V} = \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \exp\left(\frac{F - \varepsilon}{\theta}\right) \frac{d\Gamma}{N! h^{3N}} + \frac{1}{\theta} \int \varepsilon \exp\left(\frac{F - \varepsilon}{\theta}\right) \left(\frac{\partial F}{\partial V} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right) \frac{d\Gamma}{N! h^{3N}}.$$

Так как

$$TdS = d\varepsilon + p_{\mu} dV, \quad p_{\mu}(q_i, p_i) = -\frac{\partial \varepsilon(q_i, p_i)}{\partial V}, \quad p = \bar{p}_{\mu} = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

то

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial V} = -\int p_\mu dW + \frac{1}{\theta} \int \varepsilon (p_\mu - \bar{p}_\mu) dW = -\bar{p}_\mu + \frac{1}{\theta} (\overline{\varepsilon p_\mu} - \bar{\varepsilon} \bar{p}_\mu) = -\bar{p}_\mu + \frac{1}{\theta} \overline{\Delta \varepsilon \Delta p_\mu}.$$

Отсюда получаем

$$\overline{\Delta \varepsilon \Delta p_\mu} = \theta \left(\bar{p}_\mu + \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial V} \right).$$

Воспользуемся термодинамическим соотношением

$$T \frac{\partial \bar{p}_\mu}{\partial T} = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial V} + \bar{p}_\mu$$

и найдем корреляцию флуктуаций энергии и давления

$$\overline{\Delta \varepsilon \Delta p_\mu} = \theta^2 \frac{\partial \bar{p}_\mu}{\partial \theta}.$$

Для вычисления корреляций флуктуаций энергии и объема будем исходить из выражения для средней энергии подсистемы изотермно-изобарного ансамбля

$$\bar{H} = \int H dW = \int H(\bar{q}, \bar{p}) \exp\left(\frac{\Phi - p\tilde{V} - H(\bar{q}, \bar{p})}{\theta}\right) \frac{d\Gamma_{\tilde{V}}}{N! h^{3N}}.$$

Продифференцируем это соотношение по давлению p :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}}{\partial p} &= \int H \exp\left(\frac{\Phi - p\tilde{V} - H}{\theta}\right) \frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial p} - \tilde{V} \right] \frac{d\Gamma_{\tilde{V}}}{N! h^{3N}} = \frac{1}{\theta} \int H [V - \tilde{V}] dW = \\ &= \frac{1}{\theta} (\bar{H}V - \overline{H\tilde{V}}) = \left\{ \overline{H\tilde{V}} - \bar{H}V \equiv \overline{\Delta H \Delta \tilde{V}} \right\} = -\frac{1}{\theta} \overline{\Delta H \Delta \tilde{V}} \end{aligned}$$

и найдем корреляцию флуктуаций энергии и объема

$$\overline{\Delta H \Delta \tilde{V}} = -\theta \frac{\partial \bar{H}}{\partial p}.$$

Аналогично рассчитываются флуктуации и квантовых систем. Покажем это на примере вычисления флуктуации энергии квантовой подсистемы в термостате. По определению

$$\overline{(\Delta \hat{H})^2} = \overline{\hat{H}^2} - \bar{\hat{H}}^2, \quad \bar{\hat{H}} = E = \sum_n \varepsilon_n \exp \frac{F - \varepsilon_n}{\theta}.$$

Продифференцируем это выражение по θ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta} &= \frac{\partial E}{\partial \theta} = \sum_n \varepsilon_n \exp\left(\frac{F - \varepsilon_n}{\theta}\right) \frac{1}{\theta^2} \left(T \frac{\partial F}{\partial T} - F + \varepsilon_n \right) = \frac{1}{\theta^2} \sum_n \varepsilon_n (\varepsilon_n - \bar{H}) \times \\ &\times \exp\left(\frac{F - \varepsilon_n}{\theta}\right) = \frac{1}{\theta^2} \sum_n \varepsilon_n (\varepsilon_n - \bar{H}) w_n = \frac{1}{\theta^2} (\overline{\hat{H}^2} - \bar{H}^2) \end{aligned}$$

и получим

$$\overline{(\Delta \hat{H})^2} = \overline{\hat{H}^2} - \bar{H}^2 = \theta^2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial \theta},$$

что совпадает с выражением (2.32.4) для дисперсии энергии классической подсистемы в термостате.

2.33. Квазитермодинамическая (полуфеноменологическая) теория флуктуаций

Вычисление флуктуаций динамических величин с помощью равновесных функций распределения представляет собой в общем случае такую же сложную задачу, как и вычисление средних значений и термодинамических потенциалов. Поэтому часто используется так называемая квазитермодинамическая (полуфеноменологическая) теория флуктуаций, в которой при определении флуктуаций различных величин предполагается, что термодинамические потенциалы системы известны.

Замкнутая система. Рассмотрим замкнутую (изолированную) систему и условно разобьем ее на малые области (ячейки), характеризующиеся локальными термодинамическими параметрами состояния. Внутри каждой ячейки существует локальное термодинамическое равновесие, однако значения параметров различны и соответствуют флуктуационным отклонениям от равновесных значений для системы в целом. Эта картина характерна для так называемого состояния неполного равновесия. Считая флуктуационные отклонения параметров в различных ячейках малыми, найдем энтропию S системы при неполном равновесии в виде суммы энтропий ячеек

$$S = \sum_i S_i = k \sum_i \ln \frac{\Delta \Gamma_i}{N_i! h^{3N_i}} = k \ln \prod_i \frac{\Delta \Gamma_i}{N_i! h^{3N_i}} = k \ln \frac{\Delta \Gamma}{N! h^{3N}}.$$

Здесь $\Delta \Gamma$ – фазовый объем системы, $\Delta \Gamma_i$ – фазовые объемы ячеек. Величина

$$\frac{\Delta \Gamma}{N! h^{3N}} = \exp \frac{S}{k}$$

определяет число микросостояний, которое соответствует реализации неравновесного состояния системы. Величина

$$\frac{\Delta\Gamma_0}{N!h^{3N}} = \exp \frac{S_0}{k}, \quad S_0 = k \ln \frac{\Delta\Gamma_0}{N!h^{3N}},$$

дает число микросостояний, обеспечивающих равновесное состояние макроскопической системы.

Тогда плотность вероятности отклонения системы от состояния равновесия выразим отношением чисел способов реализации неравновесного

$\frac{\Delta\Gamma}{N!h^{3N}}$ и равновесного $\frac{\Delta\Gamma_0}{N!h^{3N}}$ состояний:

$$\rho \sim \frac{\Delta\Gamma}{\Delta\Gamma_0} = \exp \frac{S - S_0}{k}.$$

Это соотношение впервые применено к исследованию флуктуаций Эйнштейном и связано с принципом Больцмана для вероятностей различных макроскопических состояний замкнутой системы. Данная формула является основной в квазитермодинамической теории флуктуаций. Она применима к флуктуациям в системе с постоянной энергией.

Рассмотрим приложения этой формулы к конкретным случаям. Пусть замкнутая система находится в состоянии статистического равновесия и имеет энтропию S_0 . Предположим, что состояние системы изменяется и она переходит в неравновесное состояние с энтропией S . Считаем, что изменение состояния системы можно характеризовать изменением некоторого внутреннего параметра ξ , значение которого зависит от состояния всей системы. В состоянии равновесия параметр ξ имеет значение $\xi = \xi_0$, в неравновесном состоянии его значение отлично от ξ_0 .

Состояние равновесия термодинамической системы, как известно, определяется температурой T и внешними параметрами a_1, \dots, a_n , характеризующими отношение системы к внешним телам. Согласно второму исходному положению термодинамики, при равновесии все внутренние параметры b_1, \dots, b_k являются функциями внешних параметров и температуры:

$$b_i = f(a_1, \dots, a_n, T).$$

Если заданы внешние параметры и температура, то для определения состояния равновесной системы внутренние параметры не нужны. Однако в случае отклонения системы от состояния равновесия внутренние параметры уже не являются функциями только внешних параметров и температуры, поэтому неравновесное состояние системы необходимо характеризовать дополни-

тельными независимыми параметрами. Это позволяет рассматривать неравновесную систему как равновесную, но с большим числом параметров и соответствующих им обобщенных сил, «удерживающих» систему в равновесии. При этом термодинамические функции системы в неравновесном состоянии будем считать равными значениям этих функций у равновесной системы с дополнительными «удерживающими силами». Роль таких сил играют внешние поля и адиабатные перегородки, отделяющие одну часть системы от другой, если температуры этих частей различны.

Исходя из сказанного, можно утверждать, что энтропия системы будет некоторой функцией параметра ξ , так что $S = S(\xi)$. При этом в состоянии равновесия $S_0 = S(\xi_0)$. Вероятность того, что рассматриваемая замкнутая система попадает в неравновесное состояние, характеризуемое значением параметра ξ , лежащим в интервале между ξ и $\xi + d\xi$, равна

$$dW = \rho(\xi)d\xi = \text{const} \exp\left(\frac{S(\xi) - S(\xi_0)}{k}\right) d\xi = \text{const} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) d\xi. \quad (2.33.1)$$

Здесь const определяется условием нормировки. Разложим энтропию $S(\xi)$ квазиравновесного состояния в ряд Тейлора по степеням малого параметра $\xi - \xi_0$. Это разложение можно сделать в силу малости флуктуаций

$$S(\xi) = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{\xi=\xi_0} (\xi - \xi_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=\xi_0} (\xi - \xi_0)^2 + \dots$$

Поскольку по второму началу термодинамики энтропия замкнутой системы в равновесном состоянии максимальна ($S(\xi_0) = \max$), то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{\xi=\xi_0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=\xi_0} < 0.$$

Тогда распределение вероятностей (2.31.1) для флуктуаций принимает вид распределения Гаусса

$$dW = \text{const} \exp\left[-\frac{1}{2}\lambda(\xi - \xi_0)^2\right] d\xi, \quad \lambda > 0.$$

Постоянная в распределении вероятностей определяется из условия нормировки

$$\text{const} = \frac{1}{\int \exp\left[-\frac{\lambda}{2}(\xi - \xi_0)^2\right] d\xi}.$$

Флуктуации параметра ξ происходят в обе стороны от его значения ξ_0 в равновесном состоянии. Поскольку подынтегральная функция быстро убывает с увеличением значения $(\xi - \xi_0)^2$, интегрирование можно вести в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Тогда

$$\text{const} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\lambda}{2}(\xi - \xi_0)^2\right] d\xi} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}.$$

Таким образом, находим

$$dW = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \exp\left[-\frac{\lambda}{2}(\xi - \xi_0)^2\right] d\xi. \quad (2.33.2)$$

С помощью этого распределения вероятностей малых флуктуаций можно определить дисперсию (или квадратичную флуктуацию параметра ξ):

$$\overline{(\xi - \xi_0)^2} \equiv (\Delta\xi)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - \xi_0)^2 \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \exp\left[-\frac{\lambda}{2}(\xi - \xi_0)^2\right] d\xi = \frac{1}{\lambda}.$$

Таким образом,

$$(\Delta\xi)^2 = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.33.3)$$

Незамкнутая система. Очень часто приходится рассматривать флуктуации, происходящие не в замкнутой, а в квазизамкнутой системе, составляющей малую часть замкнутой системы. Такую квазизамкнутую систему можно считать некоторой подсистемой, погруженной в термостат с постоянной температурой T_T . Полагаем, что флуктуации происходят только в подсистеме. Термостат при этом может совершать квазистатический процесс, не нарушающий его равновесия. Состояние подсистемы будет характеризоваться значением некоторого параметра η . При переходе подсистемы из равновесного состояния в неравновесное параметр η изменяется от η_0 до η . При изменении η изменяются также значения термодинамических величин, характеризующих подсистему. Предположим, что изменения макроскопического параметра η происходят достаточно медленно, так что в каждый данный момент в подсистеме будет существовать равновесное статистическое распределение. При этом считаем, что термодинамические величины в подсистеме связаны между собой обычными равновесными соотношениями. Процесс перехода из равновесного состояния в неравновесное у подсистемы, погруженной в термостат, можно рассматривать как переход, совершающийся под действием некоторого внешнего источника работы. При изменении параметра η на величину $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ источник совершает над подсистемой работу $\Delta A(\eta)$.

Приведем выражение для вероятности того, что подсистема перейдет в состояние со значениями η между η и $\eta + d\eta$, в то время как термостат останется в равновесном состоянии. Поскольку термостат и подсистема вместе составляют замкнутую систему, к ним применима формула (2.33.1). Однако в ней изменение энтропии нужно записать в виде

$$\Delta S_0 = \Delta S + \Delta S_T.$$

Здесь $\Delta S_0 = S'_0 - S_0$, $\Delta S = S' - S$, $\Delta S_T = S'_T - S_T$ – изменения энтропии объединенной системы ΔS_0 , подсистемы ΔS и термостата ΔS_T соответственно относительно их равновесных значений. Тогда из формулы (2.33.1) получаем

$$dW = \text{const} \exp\left(\frac{\Delta S_0}{k}\right) d\eta = \text{const} \exp\left(\frac{\Delta S + \Delta S_T}{k}\right) d\eta.$$

Вследствие сохранения энергии, объема и числа частиц объединенной замкнутой системы можно написать

$$\Delta E + \Delta E_T = 0, \quad \Delta V + \Delta V_T = 0, \quad \Delta N + \Delta N_T = 0.$$

С учетом предположений о поведении термостата (не нарушается его равновесие) и подсистемы (переход в неравновесие под действием внешнего источника работы) находим из второго начала термодинамики

$$\Delta S_T = \frac{1}{T_T} (\Delta E_T + p_T \Delta V_T - \mu_T \Delta N_T),$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} (\Delta E + p \Delta V - \mu \Delta N - \Delta A).$$

Из условий равновесия подсистемы с термостатом имеем $T = T_T$, $p = p_T$, $\mu = \mu_T$. Тогда для объединенной системы (термостат + подсистема) получаем выражения для изменения энтропии

$$\Delta S_0 = \Delta S_T + \Delta S = -\frac{\Delta A(\eta)}{T} = -\frac{1}{T} (\Delta E + p \Delta V - \mu \Delta N - T \Delta S).$$

В результате формула для вероятности перехода подсистемы из равновесного состояния в неравновесное приобретает вид

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta E + p \Delta V - \mu \Delta N - T \Delta S}{kT}\right) d\eta = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta A(\eta)}{kT}\right) d\eta. \quad (2.33.4)$$

Итак, в самом общем случае мерой вероятности малых флуктуаций в макроскопической системе является та работа, которую нужно над нею совершить для изменения параметра η , характеризующего состояние системы, на величину $\Delta\eta$. Это не означает, однако, что система может испытывать флуктуацию только тогда, когда над ней производится реальная работа извне. Это особенно прослеживается на примере замкнутой системы, над которой вообще не совершается никакой работы. Работа ΔA является лишь количественной характеристикой флуктуации. Работу ΔA можно представить как изменение потенциальной энергии при перемещении системы в некотором воображаемом (иногда и в реальном) поле сил. Обозначая потенциал этого поля через $U(\eta)$, имеем $\Delta A = U(\eta) - U(\eta_0)$. Если $U(\eta_0)$ считать уровнем отсчета потенциальной энергии, то уравнение (2.33.4) примет вид

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{U(\eta)}{kT}\right) d\eta.$$

Из формулы (2.33.4) следует, что для системы, заданной набором фиксированных (нефлуктуирующих) переменных, вероятность неравновесного состояния пропорциональна экспоненте от взятого с обратным знаком отношения изменения соответствующего термодинамического потенциала в этих переменных к температуре. Действительно,

1) для замкнутой системы фиксированы E, V, N (в этих переменных термодинамическим потенциалом является энтропия S):

$$dW = \text{const} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) d\eta;$$

2) для подсистемы в термостате фиксированы T, V, N :

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S}{kT}\right) d\eta \equiv \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) d\eta;$$

3) для подсистемы в термостате с переменным числом частиц фиксированы T, V, μ :

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S - \mu\Delta N}{kT}\right) d\eta \equiv \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta\Omega}{kT}\right) d\eta;$$

4) для изотермно-изобарной подсистемы фиксированы T, p, N :

$$dW = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S - p\Delta V}{kT}\right) d\eta \equiv \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right) d\eta.$$

Найдем общую формулу для флуктуации состояния незамкнутой подсистемы. С этой целью разложим изменение внутренней энергии ΔE в ряд Тейлора по изменениям ее естественных переменных S , V , N (переменных, в которых ΔE является термодинамическим потенциалом):

$$\begin{aligned} \Delta E(S, V, N) = & \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} \Delta N + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N} (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_N \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S, N} (\Delta V)^2 + \right. \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_V \Delta S \Delta N + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{S, V} (\Delta N)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_S \Delta V \Delta N \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.33.5)$$

Учтем, что в положении равновесия подсистемы из основного равенства термодинамики $TdS = dE + pdV - \mu dN$ следует

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = -p, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} = \mu.$$

В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta T = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N} \Delta S + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_N \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_V \Delta N, \\ \Delta p = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S, N} \Delta V + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)_N \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_V \Delta N, \\ \Delta \mu = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{S, V} \Delta N + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V} \right)_V \Delta V. \end{aligned}$$

Подставляя эти соотношения в формулу (2.33.5), получаем разложение

$$\Delta E = T \Delta S - p \Delta V + \mu \Delta N + \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N) + \dots$$

В результате из соотношения (2.33.4) окончательно находим

$$dW = \text{const} \exp \left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S - \Delta \mu \Delta N}{2kT} \right) d\eta. \quad (2.33.6)$$

Это и есть общая формула для вероятности флуктуации состояния неизолированной подсистемы в термостате.

Рассматриваемые нами подсистемы являются однородными, так как характеризуются одной температурой, давлением и т. д.

Вычислим флуктуацию объема и числа частиц по термодинамической теории флуктуаций.

1. Рассмотрим подсистему в термостате, т. е. $\Delta T = 0$, с постоянным числом частиц ($\Delta N = 0$). В качестве независимой переменной примем объем V . Тогда

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \Delta V.$$

Согласно уравнению (2.33.6), получаем

$$dW = \text{const} \exp \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} (\Delta V)^2 \right] \Delta V.$$

Сравнивая это выражение с формулой (2.33.2), замечаем, что

$$\lambda = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

Тогда, используя соотношение (2.33.3), находим

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N},$$

что в точности совпадает с квадратичной флуктуацией объема, вычисленной с помощью метода Гиббса (см. (2.32.6)).

2. Рассмотрим подсистему в термостате, т. е. $\Delta T = 0$, имеющую заданный объем ($\Delta V = 0$). Тогда

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N$$

и из формулы (2.33.6) следует

$$dW = \text{const} \exp \left[-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 \right] \Delta N.$$

В результате получаем

$$\lambda = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Сопоставляя это выражение с формулой (2.33.3), находим

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V},$$

что совпадает с зависимостью (2.32.5) для $\overline{(\Delta N)^2}$, выведенной методом Гиббса.

2.34. Броуновское движение. Уравнение Ланжевена

Броуновским движением называют непрерывное хаотическое движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе.

Молекулы жидкости или газа находятся в непрерывном тепловом движении и поэтому будут непрерывно ударяться о поверхность частицы и передавать ей соответствующий импульс, т. е. оказывать давление на частицу. Если частицы очень малые (порядка 10^{-6} м), но еще содержат огромное число молекул и являются макроскопическими, то ситуация будет следующей. Поверхность таких макроскопических частиц оказывается столь мала, что за короткое время частица получает сравнительно немного молекулярных толчков со стороны среды. Равнодействующая сил со стороны молекул среды на поверхность частицы оказывается отличной от нуля. В результате частица придет в беспорядочное движение, направление и скорость которого будут изменяться с большой частотой (порядка 10^{12} раз в секунду).

Таким образом, броуновское движение обусловлено флуктуациями давления, оказываемого молекулами среды на взвешенную в ней частицу. Количественная теория броуновского движения изложена в п. 3.1.

Уравнение Ланжевена. В теории броуновского движения принято проводить описание в пространстве скоростей v , а не импульсов $p = mv$. Рассмотрим броуновскую частицу в виде шарика радиусом R и массой m , которая движется в жидкости или газе со скоростью v . Для простоты ограничимся одномерным движением, поскольку обобщение на случай трех измерений не вызывает трудностей. Если эту задачу рассматривать макроскопически, то, как следовало бы из законов гидродинамики, при своем движении частица подвергалась бы действию силы трения. При малых числах Рейнольдса, т. е. при условии $Re = vR/\nu \ll 1$, сила трения, действующая на шарик, определяется законом Стокса

$$f = -\gamma v, \quad \gamma = 6\pi R\eta,$$

где η – динамическая вязкость, γ – коэффициент трения.

Следовательно, второй закон Ньютона мог бы быть представлен в виде

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad m \frac{dv}{dt} = -\gamma v. \quad (2.34.1)$$

Однако эти уравнения броуновское движение не описывают. Дело в том, что окружающая среда не является непрерывной, а имеет атомно-молекулярное строение. Поэтому к систематической макроскопической силе f , действующей на броуновскую частицу, необходимо добавить микроскопическую силу $F(t)$, обусловленную воздействием на частицу молекул окружающей среды. Тогда уравнение движения примет вид

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + F(t). \quad (2.34.2)$$

Сила $F(t)$ впервые введена Ланжевеном и называется силой Ланжевена или ланжевенским источником. Ланжевенский источник $F(t)$ – случайная функция времени. Поэтому уравнение (2.34.2) считается типичным представителем класса так называемых стохастических (или случайных) уравнений движения и является уравнением Ланжевена.

Дадим интуитивное решение этого уравнения. Прежде всего количественно определим случайную функцию $F(t)$ при следующих предположениях:

1. Среднее значение функции $F(t)$ по ансамблю броуновских частиц, обращающихся в момент времени $t = 0$ заданной скоростью v_0 , обращается в нуль:

$$\langle F(t) \rangle_{v_0} = 0, \quad t > 0. \quad (2.34.3)$$

2. Корреляция между значениями функции $F(t)$ в два момента времени (t и $t + \tau$) отлична от нуля только для временных интервалов порядка длительности τ_c столкновения молекул среды с броуновской частицей (рис. 2.27):

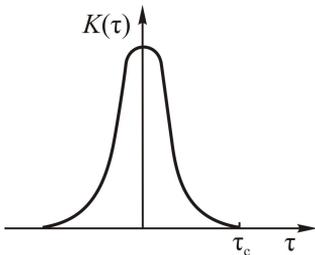


Рис. 2.27

$$\langle F(t)F(t + \tau) \rangle_{v_0} = K(\tau). \quad (2.34.4)$$

Здесь $K(\tau)$ – функция, имеющая резкий пик при $t = 0$ и практически равная нулю при $|\tau| > \tau_c$.

Теперь можно решить уравнение Ланжевена.

Зададим начальное условие. Пусть в момент времени $t = 0$ броуновская частица начинает двигаться со скоростью v_0 . Тогда, рассматривая уравнение (2.34.2) как обыкновенное дифференциальное уравнение, получим его решение в виде

$$v(t) = v_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) + \frac{1}{m} \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta}{m}\right) F(\zeta) d\zeta. \quad (2.34.5)$$

Однако такое решение неинформативно, поскольку функция $F(t)$ неизвестна. Усредним все члены этого уравнения по ансамблю броуновских частиц, введенному выше:

$$\langle v(t) \rangle_{v_0} = v_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) + \frac{1}{m} \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta}{m}\right) \langle F(\zeta) \rangle_{v_0} d\zeta.$$

Воспользуемся условием (2.34.3) и получим

$$\langle v(t) \rangle_{v_0} = v_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right).$$

Данное выражение представляет собой решение уравнения (2.34.1) с макроскопической силой f , т. е. предсказуемый результат. Более интересен средний квадрат скорости. Возведем правую часть уравнения (2.34.5) в квадрат и усредним результат, тогда

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle_{v_0} &= v_0^2 \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) + \frac{2}{m} v_0 \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta}{m}\right) \langle F(\zeta) \rangle_{v_0} d\zeta + \\ &+ \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta}{m}\right) \left(\int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta'}{m}\right) \langle F(\zeta) F(\zeta') \rangle_{v_0} d\zeta' \right) d\zeta. \end{aligned}$$

С учетом условия (2.34.3)

$$\langle v^2 \rangle_{v_0} = v_0^2 \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) + \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta}{m}\right) \left(\int_0^t \exp\left(\frac{\gamma \zeta'}{m}\right) \langle F(\zeta) F(\zeta') \rangle_{v_0} d\zeta' \right) d\zeta.$$

Сделаем замену переменной интегрирования $\zeta' = \zeta + \tau$, т. е. $d\zeta' = d\tau$, и пределов интегрирования $(-\zeta, t - \zeta)$. Воспользуемся соотношением (2.34.4). В результате находим

$$\langle v^2 \rangle_{v_0} = v_0^2 \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) + \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{2\gamma \zeta}{m}\right) \left(\int_{-\zeta}^{t-\zeta} \exp\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) K(\tau) d\tau \right) d\zeta.$$

Эта формула описывает релаксацию броуновских частиц к термодинамическому равновесию со средой.

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
2. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
3. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
4. Базаров И. П., Геворкян Э. В., Николаев П. Н. Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1986.

Глава 3

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В термодинамике и статистической физике изучаются равновесные состояния макроскопических систем. При этом в термодинамике устанавливаются связи между наблюдаемыми физическими величинами (давлением, температурой, концентрацией, напряженностью электрического поля и т. д.) без привлечения атомно-молекулярных представлений о строении вещества. Методы статистической физики в отличие от термодинамики основаны на микроскопическом описании равновесных состояний систем.

При изучении неравновесных состояний макроскопических систем также используются феноменологический и микроскопический (кинетический) подходы. Феноменологический подход исследования неравновесных состояний лежит в основе термодинамики неравновесных процессов, изучающей потоки макроскопических величин.

Кинетический подход составляет основу физической кинетики – микроскопической теории процессов в статистически неравновесных системах [1] и представляет собой развитие и обобщение равновесных методов статистической физики. Для описания неравновесного состояния систем используются функции распределения и кинетические уравнения относительно этих функций распределения. Результаты, полученные с помощью кинетического метода, следует рассматривать как обоснование соответствующих выводов в неравновесной термодинамике [2].

В физической кинетике существуют два метода описания эволюции систем с большим числом частиц. В случае разреженных газов, когда длина свободного пробега молекул много больше радиуса взаимодействия межмолекулярных сил, имеет место дискретное взаимодействие (столкновение) молекул и скачкообразное изменение направления движения частиц. Для описания процессов в разреженных газах, состоящих из нейтральных частиц, применяется кинетическое уравнение Больцмана. В случае систем с большой плотностью частиц, когда понятие «столкновение» теряет смысл и направление движения частицы меняется непрерывно, используется приближение непре-

рывного взаимодействия. Метод описания таких систем основывается на уравнениях Смолуховского и Фоккера – Планка.

В дальнейшем будем пользоваться понятием *фазового пространства*. μ -фазовое пространство является шестимерным пространством, в котором система из одноатомных молекул (или частиц) изображается N точками с координатами (x_i, ξ_i) , $i = 1, \dots, N$. Вектор x обозначает три пространственные координаты молекулы (частицы), а вектор ξ – три компоненты скорости (проекции импульса). Γ -фазовое пространство является $6N$ -мерным, в котором вся система из N молекул изображается одной точкой [3].

3.1. Уравнение Фоккера – Планка

При выводе кинетического уравнения для системы частиц в случае непрерывного взаимодействия будем следовать монографии [2]. В рассматриваемом случае каждая частица системы взаимодействует с очень большим числом соседей, а влияние ее на движение остальных частиц незначительно. Поэтому исходная задача сводится к задаче движения одной частицы в поле, созданном остальными частицами. Поскольку рассматриваемое движение стохастическое, вводится понятие вероятности перехода частицы из точки x в интервал dy вблизи точки y за время τ . Если через $W(y, x|\tau, t)$ обозначить плотность вероятности перехода из точки x в точку y за время τ , то для указанной вероятности имеем

$$d\omega = W(y, x | \tau, t_0)dy. \quad (3.1)$$

Заметим, что x, y являются в общем случае точками μ -пространства, t_0 – время выхода точки из x . Здесь необходимо также отметить, что будем рассматривать только марковские процессы, в которых вероятность перехода из одной точки в другую не зависит от предыстории процесса (корреляция существует только между двумя последовательными событиями).

Запишем вероятность перехода частицы из x в y через точку z за время $t + \tau$, где t – время перехода из x в z , а τ – время перехода из z в y (рис. 3.1).

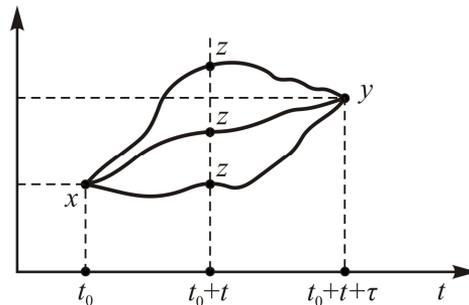


Рис. 3.1. К выводу уравнения Смолуховского [2]

Так как процессы перехода из x в z и из z в y независимы, то для указанной вероятности перехода из x в интервал dy через определенную промежуточную точку имеем

$$W(y, z | \tau, t_0 + t)W(z, x | t, t_0)dzdy. \quad (3.2)$$

Чтобы получить искомое выражение $W(y, x | t + \tau, t_0)$, необходимо проинтегрировать произведение вероятностей (3.2) по всем положениям промежуточной точки z , перебирая при этом все фазовые траектории, выходящие из точки x в момент времени t_0 и приходящие в точку y в момент времени $(t_0 + t + \tau)$. В результате получаем нелинейное интегральное уравнение Смолуховского

$$W(y, x | t + \tau, t_0) = \int W(y, z | \tau, t_0 + t) W(z, x | t, t_0)dz. \quad (3.3)$$

Если положить $t_0 = 0$, то уравнение (3.3) примет вид

$$W(y, x | t + \tau, 0) = \int W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0)dz. \quad (3.4)$$

Интегральное уравнение Смолуховского (3.4) может быть сведено к дифференциальному уравнению. Для этого умножим уравнение (3.4) на произвольную функцию $\varphi(x)$, интегрируемую в пространстве, которая вместе со всеми своими производными обращается в нуль при $|x| \rightarrow \infty$, и проинтегрируем по всем значениям y :

$$\int W(y, x | t + \tau, 0)\varphi(y)dy = \iint W(y, z | \tau, t)W(z, x | t, 0)\varphi(y)dydz. \quad (3.5)$$

Разложим функцию $\varphi(y)$ в ряд Тейлора по степеням $(y_i - z_i)$:

$$\varphi(y) = \varphi(z) + \frac{\partial \varphi}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) + \dots$$

и подставим это разложение в правую часть (3.5) ($i, k = 1, \dots, 6$; по повторяющимся индексам предполагается суммирование от 1 до 6):

$$\int W(y, x | t + \tau, 0)\varphi(y)dy = \iint \left[\varphi(z) + \frac{\partial \varphi}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) \right] W(y, z | \tau, t)W(z, x | t, 0)dydz. \quad (3.6)$$

Теперь проинтегрируем первый член справа (3.6) по y (с учетом условия $\int W(y, x | \tau, t), dy = 1$), перенесем его в левую часть и разделим обе части уравнения на τ :

$$\int \varphi(y) \frac{W(y, x | t + \tau, 0) - W(y, x | t, 0)}{\tau} dy = \int A_i^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial \varphi}{\partial z_i} W(z, x | t, 0) dz + \frac{1}{2} \int B_{ik}^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z_i \partial z_k} W(z, x | t, 0) dz + \dots = 0, \quad (3.7)$$

где

$$A_i^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i) W(y, z | \tau, t) dy,$$

$$B_{ik}^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i)(y_k - z_k) W(y, z | \tau, t) dy.$$

Будем считать, что последующие члены разложения (3.7) малы по сравнению с первыми двумя.

Шестимерный вектор $A_i^{(\tau)}$ есть средняя скорость точки в γ -пространстве за время τ в точке z в момент времени t , а шестимерный тензор $B_{ik}^{(\tau)}$ представляет собой функцию корреляции между i -й и k -й проекциями смещения изображающей точки за время τ (след этого тензора, т. е. сумма диагональных элементов, равен среднему квадрату смещения точки за время τ).

В уравнении (3.7) перейдем к пределу $\tau \rightarrow 0$, применим интегрирование по частям и теорему Гаусса – Остроградского. В результате, обозначив

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} A_i^{(\tau)}(z, t) = A_i(z, t), \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} B_{ik}^{(\tau)}(z, t) = B_{ik}(z, t),$$

имеем

$$\int \varphi(y) \left\{ \frac{\partial W(y, x | t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [W(y, x | t, 0) A_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [W(y, x | t, 0) B_{ik}(y, t)] \right\} dy = 0.$$

Поскольку данное уравнение справедливо для произвольной функции $\varphi(y)$, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial W(y, x | t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [A_i(y, t) W(y, x | t, 0)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [B_{ik}(y, t) W(y, x | t, 0)] = 0. \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) является уравнением Фоккера – Планка для плотности вероятности перехода, описывающим блуждание одной частицы в поле, созданном остальными частицами.

Запишем уравнение, аналогичное (3.8), для функции распределения $f(\mathbf{x}, \xi, t) \equiv f(x, t)$ в μ -пространстве. В [2] показано, что плотность вероятности перехода связана с $f(x, t)$ следующим образом:

$$f(x, t) = \int W(x, z | t, 0) f(z, 0) dz,$$

где $f(x, 0)$ – функция распределения в точке x γ -пространства при $t = 0$. Поэтому, умножая (3.8) на $f(x, 0)$ и интегрируя по x , получаем уравнение Фоккера – Планка для функции распределения

$$\frac{\partial f(y, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [A_i(y, t) f(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [B_{ik}(y, t) f(y, t)] = 0 \quad (3.9)$$

или в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_i} \left(\frac{1}{2} B_{ik} \frac{\partial f}{\partial y_k} \right) - \frac{\partial}{\partial y_i} \left[\left(A_i - \frac{1}{2} \frac{\partial B_{ik}}{\partial y_k} \right) f \right]. \quad (3.10)$$

Коэффициенты A_i образуют вектор скорости смещения, а коэффициенты B_{ik} – тензор обобщенных коэффициентов диффузии. Если символами x, y обозначать не точки γ -пространства, а координаты обычного трехмерного пространства, то уравнение (3.9) или (3.10) будет представлять собой обычное уравнение диффузии. При этом, как отмечается в [5], средняя скорость смещения v_i состоит из двух слагаемых ($v_i = A_i - \partial B_{ik} / 2 \partial y_k$), одно из которых (A_i) является средней скоростью смещения под действием внешних сил, второе ($\partial B_{ik} / 2 \partial y_k$) связано с неоднородностью среды, в которой происходит диффузия (например, в случае диффузии атомов в твердом теле при наличии вакансий). Показано, что зависимость коэффициента диффузии от координаты приводит к появлению средней скорости смещения, отличной от нуля.

Здесь необходимо отметить следующее. Процесс диффузии, заключающийся в выравнивании концентрации частиц со временем, описывается уравнением диффузии, совпадающим по форме с уравнением Фоккера – Планка, только в уравнение диффузии вместо плотности вероятности входит концентрация частиц. Если рассматривается диффузия частиц, присутствующих в очень малом количестве, или частиц, которые по своим физико-химическим свойствам практически не отличаются от частиц окружающей среды, то можно использовать либо уравнение Фоккера – Планка, либо уравнение диффузии [5], при этом коэффициент B будет совпадать с коэффициентом диффузии. Однако если концентрации частиц в системе соизмеримы, то предпосылки при выводе уравнения Фоккера – Планка уже несправедливы (задача о движении одной частицы в поле, созданном остальными частицами). В то же

время уравнение диффузии используется и в этом случае, только коэффициент диффузии зависит от концентрации частиц.

В качестве примера рассмотрим газ в отсутствие внешнего поля. Тогда плотность вероятности перехода из-за однородности пространства и времени зависит только от расстояния между точками и не зависит от времени, т. е.

$$W(y, x | \tau, t) = W(|y - x| \tau).$$

В этом случае коэффициенты A_i и B_{ik} легко вычислить:

$$A_i(y, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|y - x|, \tau) (y_i - x_i) dx = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|z|, \tau) z_i dz = 0$$

из-за нечетности подынтегральной функции;

$$B_{ik}(y, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|y - x|, \tau) (y_i - x_i) (y_k - x_k) dx = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|z|, \tau) z_i^2 dz \cdot \delta_{ik} = b \delta_{ik}. \quad (3.9a)$$

В результате уравнение Фоккера – Планка (3.9) имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} b \nabla^2 f,$$

т. е. аналогично уравнению диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \nabla^2 f.$$

Таким образом, между коэффициентом b и коэффициентом диффузии D имеет место соотношение Эйнштейна

$$b = 2D. \quad (3.11)$$

Пусть теперь x – координаты броуновской частицы, взвешенной в газе или жидкости (в отсутствие внешней силы). Броуновское движение обусловлено случайной неодинаковостью числа ударов молекул о частицу с разных направлений, в результате чего возникает равнодействующая сила определенного направления. Тогда коэффициент $B_{ii}^{(t)}$, как отмечалось выше, определяет средний квадрат смещения частицы за время τ (отнесен к единице времени) и, согласно (3.9a) и (3.11), равен

$$\overline{\Delta x^2} = b\tau = 2D\tau. \quad (3.12)$$

Таким образом, из соотношения (3.12) следует, что средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени (см. задачу 2.7).

Если броуновская частица находится во внешнем поле, то коэффициент A_i будет отличен от нуля, т. е. средняя скорость смещения частицы \mathbf{v} (считаем, что коэффициенты B_{ik} не зависят от координат) отлична от нуля. Обычно полагают, что \mathbf{v} пропорциональна силе \mathbf{F} , т. е. $\mathbf{v} = q\mathbf{F}$, где q – подвижность. Тогда обобщенное уравнение диффузии (одномерное) принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial f}{\partial x} - qfF \right).$$

В равновесном состоянии $qfF - D \frac{\partial f}{\partial x} = 0$ (поток равен нулю) или в поле потенциальных сил $q \frac{\partial U}{\partial x} f + D \frac{\partial f}{\partial x} = 0$, т. е. $f = \text{const} \exp\left(-\frac{qU_x}{D}\right)$. Для того чтобы данное выражение совпадало с равновесным распределением Больцмана, необходимо положить

$$q = \frac{D}{kT}, \quad (3.13)$$

где k – постоянная Больцмана.

Соотношение (3.13), связывающее подвижность и коэффициент диффузии, также называют соотношением Эйнштейна. В частности, при медленном обтекании сферической частицы радиусом r вязкой жидкостью выполняется закон Стокса $q = 1/6\pi r\mu$ (μ – коэффициент динамической вязкости). Тогда для рассматриваемого медленного (неравновесного) процесса можно использовать соотношение (3.13). В результате для среднего квадрата смещения частицы имеем

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{kT}{3\pi r\mu} \tau,$$

и коэффициент броуновской диффузии в уравнениях для числовой плотности частиц равен $D = kT/(6\pi r\mu)$. Исследование роли броуновской диффузии наночастиц в газовом потоке в трубе приведено в работе [4]

Отметим, что броуновское движение не только ответственно за зигзагообразное движение легких частиц в жидкости или газе, но и обуславливает их седиментационное равновесие, при котором плотность частиц эмульсий лишь постепенно убывает с высотой, несмотря на действие силы тяжести.

Кроме того, многие физико-химические процессы, связанные с диффузией, могут быть описаны с помощью уравнения Фоккера – Планка. Напри-

мер, образование и рост капель в пересыщенном паре описываются уравнением Фоккера – Планка, если в качестве независимой переменной u использовать массу капли [5]. Интересное исследование роли случайных факторов в экономике и энергопотреблении страны на основе уравнения Фоккера – Планка дано в работе [6].

Отметим, что для исследования эволюции неравновесных систем разработан также метод неравновесной статистической механики [8], позволяющий вычислять свойства системы исходя из первых принципов, т. е. из динамических уравнений движения.

3.2. Элементарная кинетическая теория газов

Для многих задач газовой динамики, тепло- и массопереноса описание течения газа в режиме сплошной среды является недостаточным, т. е. недостаточно знать лишь усредненные величины, такие как плотность газа ρ , его скорость \mathbf{v} , температуру T . В таких случаях приходится решать задачи на молекулярном уровне: отыскивать функцию распределения молекул газа по скоростям. Но так как изменение функции распределения связано со «столкновением» двух молекул, то это изменение зависит от произведения двух значений функции распределения, т. е. является нелинейным. Поэтому необходимо сначала рассмотреть основные закономерности теории газов с помощью элементарной теории, в которой важную роль играет средняя длина свободного пробега молекул l – среднее расстояние, проходимое молекулой газа между двумя ее столкновениями. Процесс рассеяния при столкновении молекул характеризуется эффективными сечениями рассеяния.

Движение разреженного идеального газа, в котором потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь по сравнению с их кинетической энергией, определяется столкновениями частиц.

Следуя [3], рассмотрим молекулы, пролетающие через кольцо, лежащее между кругами b и $b + db$ (рис. 3.2) в плоскости, перпендикулярной относительной скорости молекул \mathbf{g} до столкновения (\mathbf{g}' – относительная скорость после столкновения, b – прицельное расстояние).

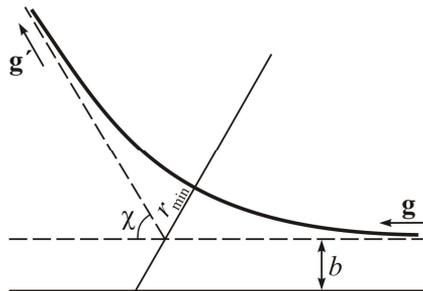


Рис. 3.2. Схема столкновения молекул [3]

Эти молекулы рассеиваются в интервалах углов χ и $\chi + d\chi$ или в телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin\chi d\chi$. Тогда площадь кольца, приходящаяся на единицу телесного угла Ω , называется дифференциальным эффективным сечением $\sigma(\chi, g)$:

$$\sigma(\chi, g)d\Omega = 2\pi b(\chi) \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\chi = \frac{b}{\sin\chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\Omega,$$

$$\sigma(\chi, g)d\Omega = \frac{b}{\sin\chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| d\Omega. \quad (3.14)$$

Зависимость дифференциального эффективного сечения $\sigma(\chi, g)$ (или прицельного расстояния b) от угла χ определяется законами взаимодействия молекул. Приведем наиболее известные из них:

1. Упругие шары:

$$U(r) = \infty \quad \text{при } r < d,$$

$$U(r) = 0 \quad \text{при } r > d,$$

где $U(r)$ – потенциал взаимодействия молекул; d – диаметр шара ($d \approx 10^{-8}$ см).

Этот закон взаимодействия описывает короткодействующие силы отталкивания, широко применяется для качественных рассмотрений процесса столкновений молекул. Даже при использовании более сложных законов взаимодействия вводят некие эффективные сечения, позволяющие заменить столкновение реальных молекул столкновением в некотором смысле эквивалентных им упругих сфер.

2. Центры отталкивания с потенциалом

$$U = \frac{k}{r^{s-1}}.$$

Широкое распространение получили гипотетические молекулы с $s = 5$, называемые максвелловскими.

3. Потенциал Леннарда – Джонса

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

в котором шестая степень убывания потенциала описывает притяжение молекул, а двенадцатая степень убывания – отталкивание молекул.

Полное эффективное сечение определяется как

$$\sigma(g) = \int_{\chi=0}^{\pi} \sigma(\chi, g) d\Omega = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(\chi, g) \sin \chi d\chi = 2\pi \int_0^{b_{\max}} b db,$$

где при $b \geq b_{\max}$ потенциал $U \equiv 0$. Такие молекулы называются молекулами с конечным радиусом действия (для молекул-шаров полное сечение $\sigma = \pi d^2$), а для остальных потенциалов взаимодействия полные сечения бесконечны. Однако в результате столкновений часто остается конечным изменение импульса и энергии. Это позволяет ввести, например, эффективное сечение на основе изменения импульса (транспортное сечение). В общем случае при увеличении g эффективные сечения падают.

Теперь рассмотрим столкновения n молекул-шаров диаметром d , движущихся с одной и той же скоростью ξ_1 , с пробной молекулой, движущейся в этом газе со скоростью ξ ($g = \xi - \xi_1$ – относительная скорость). Тогда пробная молекула в единицу времени столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра с основанием $\pi d^2 = \sigma$ и высотой g . Число таких столкновений равно $\nu = \sigma g n$. Тогда *средняя длина свободного пробега* $l = \xi / (\sigma g n)$ (см. задачи 2.8–2.10, 2.13, 2.17).

Если рассматривается дозвуковое течение газа, то в системе координат, связанной с газом, принимается, что характерная скорость газа и g одного порядка (порядка средней тепловой скорости). Тогда

$$l = \frac{1}{\sigma n} \quad (3.15)$$

(для воздуха при нормальных условиях $l \approx 10^{-7}$ м, $n = 10^{25}$ м⁻³). Заметим, что для молекул с бесконечным радиусом действия при определении l необходимо применять эффективные сечения, например транспортное сечение [3].

Рассмотрим теперь такие процессы переноса в газах, как теплопроводность, внутреннее трение и взаимная диффузия компонентов смеси газов, которые зависят от средней длины свободного пробега молекул.

Из опыта известно, что диффузионный поток какого-либо компонента пропорционален градиенту концентрации этого компонента, взятому с обратным знаком. Этот закон называется законом Фика, а коэффициент пропорциональности – *коэффициентом диффузии*. Кинетическая теория газов позволяет выразить коэффициент диффузии через молекулярные характеристики – длину свободного пробега и средние тепловые скорости молекул.

Пусть S – площадка в сосуде с газовой смесью, перпендикулярная оси x . В сосуде поддерживается постоянная разность концентраций $n_1 - n_2$ (рис. 3.3).

Сначала рассмотрим поток молекул одного сорта. Из-за существующей разности концентраций $n_1 - n_2$ число частиц, пересекающих S в противоположных направлениях, будет различным, т. е. возникает результирующий поток

$$N = N_1 - N_2,$$

где N_1 – число молекул, пересекающих единицу площади в 1 с в направлении положительных значений x , N_2 – в противоположном направлении.

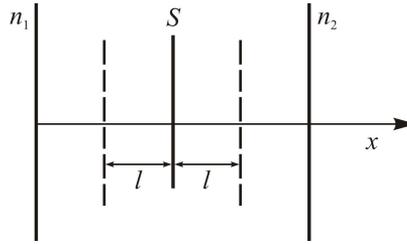


Рис. 3.3. К выводу коэффициента диффузии [7]

Будем считать, что молекулы имеют одну и ту же скорость, равную средней тепловой скорости молекул $v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ (m – масса молекулы), и эти скорости равномерно распределены по трем взаимно перпендикулярным направлениям [7]. Тогда $1/3$ молекул движется вдоль оси x и из них одна половина – в направлении положительных x , вторая – в противоположном направлении. Тогда

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{6} n' v_T, \quad \bar{N}_2 = \frac{1}{6} n'' v_T,$$

где n' и n'' – концентрации молекул с одной и с другой стороны от площадки. При этом значения n изменяются вдоль оси x вследствие столкновений молекул, поэтому n' и n'' соответствуют значениям n на расстоянии средней длины свободного пробега l от площадки (по обе стороны от нее). Тогда результирующий диффузионный поток молекул N равен

$$\bar{N} = \bar{N}_1 - \bar{N}_2 = \frac{1}{6} (n' - n'') v_T = \frac{1}{6} v_T \cdot 2l \frac{dn}{dx} = -\frac{1}{3} l v_T \frac{dn}{dx}. \quad (3.16)$$

Однако при выводе (3.16) не учитывалось присутствие второго компонента, который диффундирует в противоположном направлении. Перепишем выражение (3.16) в виде

$$N_1 = -\frac{1}{3} l_1 v_{T1} \frac{dn_1}{dx}, \quad (3.17)$$

где индекс 1 указывает на то, что выражение относится к первому компоненту. Аналогичное выражение следует записать и для второго компонента:

$$N_2 = -\frac{1}{3}l_2v_{T2} \frac{dn_2}{dx}. \quad (3.18)$$

При постоянном в объеме давлении $\frac{dn_1}{dx} = -\frac{dn_2}{dx}$, но диффузионные потоки N_1 и N_2 не равны, т. е. поток молекул первого сорта не вполне компенсируется потоком молекул второго сорта в противоположном направлении. Таким образом, если давление остается постоянным, то газ должен в целом двигаться со скоростью V_x , так что

$$N_1 + N_2 + nV_x = 0, \quad n = n_1 + n_2. \quad (3.19)$$

Подставляя в (3.19) выражения (3.17) и (3.18), имеем

$$nV_x = \frac{1}{3}(l_1v_{T1} - l_2v_{T2}) \frac{dn_1}{dx}.$$

Тогда полный поток молекул первого компонента через единицу площади в единицу времени равен

$$N'_1 = N_1 + n_1V_x = -\frac{1}{3} \left(\frac{n_1}{n} l_2v_{T2} + \frac{n_2}{n} l_1v_{T1} \right) \frac{dn_1}{dx} = -D_{12} \frac{dn_1}{dx}. \quad (3.20)$$

Аналогично

$$N'_2 = N_2 + n_2V_x = -\frac{1}{3} \left(\frac{n_1}{n} l_2v_{T2} + \frac{n_2}{n} l_1v_{T1} \right) \frac{dn_2}{dx} = -D_{12} \frac{dn_2}{dx}. \quad (3.21)$$

В (3.20) и (3.21) коэффициент пропорциональности

$$D_{12} = \frac{1}{3} \left(\frac{n_1}{n} l_2v_{T2} + \frac{n_2}{n} l_1v_{T1} \right) \quad (3.22)$$

называется коэффициентом диффузии (взаимной) одного газа в другой в системе координат, связанной со средней числовой скоростью смеси газа.

Формулы (3.20) и (3.21) отражают опытный закон диффузии (*закон Фика*): диффузионный поток какого-либо компонента газа пропорционален градиенту концентрации этого компонента, взятому с обратным знаком.

Если концентрация одного из компонентов мала (например $(n_1/n) \ll 1$, $n_2 \approx n$), то из (3.22) получаем

$$D_{12} = \frac{1}{3} l_1v_{T1} \equiv D, \quad (3.23)$$

т. е. коэффициент диффузии (3.23) не только описывает процесс самодиффузии (для смеси двух различных изотопов одного и того же вещества), но и справедлив для смеси различных газов, если один из компонентов является малой примесью. Заметим, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению, так как $l \sim 1/p$, и практически не зависит от концентрации (для кислорода при атмосферном давлении $D = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ [7]) (см. задачу 2.16).

Интересно отметить, что наряду с диффузией, обусловленной разностью концентраций какого-либо компонента, существует явление *термодиффузии*, которое заключается в том, что разность температур в однородной газовой смеси приводит к возникновению разности концентрации компонентов смеси в направлении падения температуры [7]. Например, если поддерживать нижнюю и верхнюю стенки сосуда, заполненного однородной газовой смесью, при разных температурах, то у более нагретой стенки, как правило, оказывается избыток легких молекул, а у холодной – избыток тяжелых.

С учетом термодиффузии выражение для плотности массового потока первого компонента имеет вид

$$J_1 = m_1 N_1 = -\frac{n^2}{\rho} m_1 m_2 \left[D_{12} \frac{d\left(\frac{n_1}{n}\right)}{dx} + D^T \frac{d \ln T}{dx} \right],$$

где D^T – коэффициент термодиффузии; m – масса молекулы (см. задачу 2.15).

Возникающая из-за перепада температур разность концентраций стремится выровняться с помощью обычной диффузии, поэтому в стационарном состоянии ($J_1 = 0$) устанавливается определенный градиент концентраций. Следует заметить, что для объяснения явления термодиффузии необходимо использовать вид потенциала взаимодействия молекул. В частности, для максвелловских молекул ($s = 5$) с $\sigma \sim 1/g$ и частотой столкновения ν , не зависящей от скорости g , коэффициент термодиффузии обращается в нуль [3].

Из опытов известно, что плотность потока тепла q пропорциональна градиенту температуры (*закон Фурье*), т. е. направление потока тепла совпадает с направлением падения температуры:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (3.24)$$

где коэффициент λ называется *коэффициентом теплопроводности*. Его размерность в системе СИ – Вт/(м·К).

Для вычисления коэффициента теплопроводности газа обратимся к рис. 3.3. Предположим, что вдоль оси x поддерживается постоянная разность температур, причем температура левой стенки сосуда T_1 больше температуры

правой стенки T_2 ($T_1 > T_2$). Плотность потока молекул, пересекающих площадку S слева направо, равна $N_1 = (1/6)nv_{\tau}$. Аналогично плотность потока молекул справа налево также равна $N_2 = (1/6)nv_{\tau}$ при постоянном давлении. Однако эти потоки несут разные величины энергии. Молекулы, приходящие к площадке S , испытали последнее столкновение на расстоянии, равном средней длине свободного пробега l . Если обозначить через T' и T'' температуры газа в слоях, отстоящих друг от друга на расстоянии $2l$, то результирующая плотность потока энергии, протекающая через площадку S , равна [7]

$$\begin{aligned} q &= q_1 - q_2 = N_1 C_V m T' - N_2 C_V m T'' = \frac{1}{6} nm C_V v_{\tau} (T' - T'') = \\ &= -\frac{1}{6} nm C_V v_{\tau} 2l \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} \rho C_V v_{\tau} l \frac{dT}{dx}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Здесь C_V – удельная теплоемкость газа, $\rho = nm$ – плотность газа.

Сравнивая формулы (3.24) и (3.25), видим, что коэффициент теплопроводности λ равен

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho v_{\tau} C_V l. \quad (3.26)$$

Для кислорода при 0°C $\lambda \approx 0,024$, для водорода $\lambda \approx 0,18$ Вт/(м·К). Из формулы (3.26) следует, что λ не зависит от давления, так как величина n пропорциональна, а длина свободного пробега l обратно пропорциональна давлению. Зависимость λ от температуры определяется зависимостью средней тепловой скорости молекул v_{τ} от T ($v_{\tau} \sim \sqrt{T}$), т. е. $\lambda \sim \sqrt{T}$.

Теперь найдем коэффициент вязкости газа. Если при течении газов скорости его соседних слоев различны (например, при течении Пуазейля в трубе), то благодаря обмену молекулами между слоями газа из-за теплового движения молекул происходит перенос импульса от слоев, движущихся с большей скоростью, к слоям, движущимся с меньшей скоростью. Этот процесс происходит из-за вязкости газа.

Пусть скорость газа перпендикулярна оси x , а изменение скорости движения газа происходит в направлении оси x , т. е. скорость v является функцией x . Опытный закон гласит, что количество движения P , переносимое через единицу площади сечения перпендикулярно оси x за единицу времени, равно

$$P = -\mu \frac{dv}{dx}, \quad (3.27)$$

где коэффициент пропорциональности μ называется *коэффициентом динамической вязкости* (или коэффициентом внутреннего трения газа). Его раз-

мерность в системе СИ – кг/(м·с); в системе СГС коэффициент вязкости μ измеряется в г/(см·с) (эта единица называется пуаз).

Для вычисления коэффициента μ рассмотрим площадку S , параллельную скорости газа, а значит, перпендикулярную оси x . Примем, что скорость газа убывает в направлении оси x . Если скорость газа на расстоянии l слева от S равна v' , а скорость газа на расстоянии l справа от S равна v'' , то результирующий поток импульса через единицу площади площадки S в единицу времени равен [7]

$$P = \frac{1}{6} mnv_T (v' - v'') = -\frac{1}{3} mnv_T l \frac{dv}{dx}, \quad v' - v'' = -2l \frac{dv}{dx}.$$

Сравнивая полученное выражение с (3.27), заключаем, что коэффициент динамической вязкости μ определяется как

$$\mu = \frac{1}{3} \rho v_T l, \quad (3.28)$$

причем μ , как и коэффициент теплопроводности λ , не зависит от давления и растет с повышением температуры пропорционально \sqrt{T} .

Таким образом, выражения (3.22), (3.26), (3.28) дают приближенные значения коэффициентов переноса и находятся в хорошем качественном согласии с экспериментом. Более точные выражения для коэффициентов D_{12} , λ , μ получаются на основе решения кинетических уравнений [3].

3.3. Уравнение Больцмана

Основным уравнением в кинетической теории газов является интегро-дифференциальное уравнение Больцмана.

Рассмотрим газ, состоящий из N одноатомных молекул. Информация, полученная из описания такой системы на основе уравнений Ньютона (если бы это удалось сделать), будет бесполезной и излишне полной. Поэтому приходится прибегать к менее полному статистическому описанию поведения системы. При изложении вывода кинетического уравнения и методов его решения будем следовать в основном работе [3].

Если все молекулы тождественны, то при замене одних частиц другими облако точек μ -пространства будет представлять одно и то же состояние системы, в то время как каждой такой постановке в Γ -пространстве соответствует новая точка, т. е.

$$f_N d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N d\xi_1 \dots d\xi_N = N! F_N d\mathbf{r}_N d\mathbf{V}_N.$$

При этом $N!$ точек распределены так, что F_N симметрична относительно своих переменных.

Для менее детального описания системы вводятся функции

$$F_S(t, z_1, \dots, z_S) = \int F_N(t, z_1, \dots, z_N) dz_{S+1}, \dots, dz_N, \quad dz = dx d\xi,$$

которые определяют вероятность одновременного обнаружения S молекул в состоянии (z_1, \dots, z_S) независимо от состояния остальных $N - S$ молекул. Тогда

$$f_S = \frac{N!}{(N-S)!} F_S.$$

В кинетической теории газов основной функцией является

$$f(t, \mathbf{x}, \xi) dx d\xi = N F_1(t, \mathbf{x}_1, \xi_1) dx d\xi, \quad (3.29)$$

при этом число частиц в единице объема газа равно

$$\int f(t, \mathbf{x}, \xi) d\xi = n(t, \mathbf{x}).$$

Средняя скорость молекул, тензор вязких напряжений и плотность потока энергии определяются следующим образом:

$$\mathbf{v}(x, t) = \frac{1}{n} \int \xi f d\xi, \quad p_{ij} = m \int c_i c_j f d\xi - p \delta_{ij}, \quad q_i = \frac{m}{2} \int c^2 c_i f d\xi,$$

где $\mathbf{c} = \xi - \mathbf{v}$ – относительная скорость молекул.

Следуя теории Гиббса, рассмотрим не одну систему в различные моменты времени, а целый ансамбль тождественных систем, распределенных в Γ -пространстве в некоторый момент времени согласно той же функции распределения F_N . Так как фазовые траектории различных систем этого ансамбля не пересекаются (иначе одна и та же механическая система могла бы двигаться различным образом при одних и тех же начальных условиях, что невозможно), то формально можно записать уравнение неразрывности для газа с плотностью F_N в Γ -пространстве [3]:

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial z_i} (\dot{z}_i F_N) = 0,$$

где

$$\frac{\partial (\dot{z}_i F_N)}{\partial z_i} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \left(\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} F_N \right) + \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(\frac{d\xi_i}{dt} F_N \right).$$

Используя уравнения Ньютона ($m\dot{\xi}_i = \mathbf{X}_i$), получаем уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \xi_i \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{x}_i} + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial \xi_i} (\mathbf{X}_i F_N) = 0, \quad (3.30)$$

причем для упрощения полагают, что внешних сил нет и $\mathbf{X}_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{X}_{ij}$, где $\mathbf{X}_{ij}(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j)$ – сила, действующая на i -ю молекулу со стороны j -й молекулы ($\mathbf{X}_{ii} = 0$).

Путем интегрирования уравнения Лиувилля (3.30) по части переменных можно получить уравнения для функций распределения более низкого порядка F_s . Полагая последовательно $s = 1, 2, \dots$, получаем цепочку уравнений Боголюбова. При этом данная система уравнений является зацепляющейся, т. е. в уравнение для F_1 входит функция F_2 и т. д. Поэтому при выводе из (3.30) кинетического уравнения Больцмана для одночастичной функции распределения с помощью разложения в ряд по некоторому малому параметру ($Nd^3/V = nd^3 \ll 1$, d – диаметр взаимодействия) и применения метода многих масштабов необходимо сделать два существенных предположения:

а) выполняется условие молекулярного хаоса

$$F_2(t, \mathbf{x}_1, \xi_1, \mathbf{x}_2, \xi_2) = F_1(t, \mathbf{x}_1, \xi_1) F_1(t, \mathbf{x}_2, \xi_2);$$

это статистическое допущение вносит в уравнения необратимость по времени;

б) имеет место условие о равной вероятности столкновений с любыми прицельными расстояниями, т. е. функция распределения не меняется на расстояниях порядка диаметра взаимодействия или при смещении за время порядка времени столкновения τ_c (условие однородности).

Подчеркнем, что для теории Боголюбова одной из характерных особенностей является использование шкал времени возрастающей грубости. Предположение об однородности в d -масштабе необходимо, чтобы положить $dF_1/dt_0 = 0$ при получении больцмановского столкновительного члена. В этом масштабе за время τ_c влияние межмолекулярных сил на F_1 сглаживается ($dF_1/dt_0 = 0$), но другие F_s ($s \geq 2$) все еще подвержены непосредственному влиянию со стороны межмолекулярных сил и быстро меняются. Поэтому данное предположение является усреднением функций F_s ($s \geq 2$) по временам порядка τ_c , а оставшаяся временная зависимость обусловлена изменением одночастичной функции распределения F_1 . Таким образом, согласно этой первой «огрубленной» шкале времени, F_s будут зависеть от t только функционально через зависимость от F_1 (*кинетический этап* сокращения способа описания [9]), а временная эволюция состояния газа определяется полностью зависимостью от t функции $F_1(x, t)$, причем величина A не зависит явно от времени:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = A(\mathbf{x}, \xi | F_1), \quad F_s = F_s(\mathbf{x}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{x}_s, \xi_s | F_1), \quad s \geq 2.$$

В результате уравнение Больцмана для одночастичной функции f примет вид (в μ -пространстве)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = J(f) \equiv \int (ff'_1 - ff_1) g b d b d \psi d \xi_1, \quad (3.31)$$

где $f' = f(t, \mathbf{x}, \xi')$, $f_1 = f(t, \mathbf{x}, \xi_1)$, $f'_1 = f(t, \mathbf{x}, \xi'_1)$; ξ, ξ' – векторы скорости молекулы в неподвижной системе координат до столкновения и после него, g – относительная скорость сталкивающихся молекул, b – прицельное расстояние, ψ – угол, определяющий положение плоскости удара в пространстве.

Кинетическое уравнение Больцмана может быть получено так же, как и уравнение баланса числа молекул в элементарном объеме при их столкновениях (см. рис. 3.2).

С использованием дифференциальных сечений рассеяния (3.14) уравнение (3.31) преобразуется в

$$\frac{df}{dt} = \int (ff'_1 - ff_1) g \sigma(\chi, g) \sin \chi d\chi d\psi d\xi_1, \quad (3.32)$$

где $\sigma(\chi, g)$ – дифференциальное сечение, определяемое как площадь кольца между кругами b и $b + db$, приходящаяся на единицу телесного угла ($d\Omega = 2\pi \sin \chi d\chi$).

Интеграл столкновений $J(f)$ принимает различный вид в зависимости от характера силового взаимодействия молекул при столкновениях, т. е. от $db/d\chi$.

Модельные уравнения. Уравнение (3.31) является нелинейным интегро-дифференциальным уравнением, исследование которого затруднительно из-за сложной структуры интеграла столкновений. Поэтому обычно применяют приближенные методы решения уравнения (3.31) (метод малого параметра, метод моментов, а также численные методы) или заменяют его более простым уравнением (линеаризованным и модельным).

Широкое применение получило модельное уравнение Бхатнагара, Гросса, Крука (БГК) [3], которое записывается в виде релаксационного уравнения

$$\frac{df}{dt} = \frac{f_0 - f}{\tau}, \quad (3.33)$$

где

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (\xi - \mathbf{v})^2 \right] \quad (3.34)$$

– локально-максвелловская функция, в которую входят локальные значения плотности, средней скорости и температуры газа; $\tau = 1/(ng\sigma)$ – среднее время между столкновениями молекул, которое может быть определено так же, как и отношение средней длины свободного пробега l к средней тепловой скорости молекул v_T :

$$\tau = \frac{l}{v_T} = \frac{l}{\int_0^{\infty} f_0 \xi 4\pi \xi^2 d\xi} = \frac{l}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}.$$

Модельное уравнение БКГ (3.33) сохраняет основные качественные черты уравнения Больцмана, в частности удовлетворяет законам сохранения. В то же время уравнение (3.33), содержащее одно время релаксации τ , правильно описывает процессы, связанные с переносом только одного молярного признака – импульса или энергии (число $Pr = 1$ вместо $2/3$ для одноатомного газа) (см. задачи 2.3, 2.11, 2.12, 2.14). Поэтому строятся модельные уравнения, основанные на принципе совпадения первых n моментных уравнений от приближенного и точного кинетических уравнений, например

$$\frac{df}{dt} = \frac{f^+ - f}{\tau},$$

где

$$f^+ = f_0 \left[1 + \frac{p_{ij} m}{2pkT} \left(1 - \frac{p\tau}{\mu} \right) c_i c_j + \left(1 - Pr \frac{p\tau}{\mu} \right) \frac{q_i c_i m}{pkT} \left(\frac{c^2 m}{5kT} - 1 \right) \right].$$

Для смеси газов используются системы модельных уравнений (например, модель Гамеля [10]).

3.4. Методы решения кинетического уравнения с помощью разложения по малому параметру

Основным безразмерным критерием в кинетической теории газов является число Кнудсена, равное отношению средней длины свободного пробега l к характерному размеру L ($Kn = l/L$).

Широкоизвестным методом решения интегродифференциального нелинейного уравнения Больцмана при малых Kn является метод разложения по малому параметру $\varepsilon_0 = Kn$, впервые предложенный Гильбертом и получивший дальнейшее развитие в работах Энскога и Чепмена. Указанное разложение имеет вид

$$f(t, \mathbf{x}, \xi) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_0^k f^{(k)}(t, \mathbf{x}, \xi). \quad (3.35)$$

Запишем сначала модельное уравнение (3.32) в безразмерных координатах в интегральной форме [3]:

$$f(t, \mathbf{x}, \xi) = f(t_0, \mathbf{x} - \xi(t - t_0), \xi) \exp \left[-\frac{1}{\varepsilon_0} \int_{t_0}^t n(s, \mathbf{x} - \xi(t - s)) ds \right] + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{t_0}^t \left\{ n(t_1, \mathbf{x} - \xi(t - t_1)) f_0 \exp \left[-\frac{1}{\varepsilon_0} \int_{t_1}^t n ds \right] \right\} dt_1. \quad (3.36)$$

Плотность частиц n отнесена к характерному значению n_0 , время – к некоторому времени θ , скорость – к скорости молекул v_T ($\varepsilon_0 = Kn = \tau/\theta$).

Если интеграл, содержащий f_0 в правой части (3.36), проинтегрируем N раз по частям, то получим

$$f(t, \mathbf{x}, \xi) = \sum_{k=0}^N \varepsilon_0^k f^{(k)}(t, \mathbf{x}, \xi) + \left[f(t_0, \mathbf{x} - \xi(t - t_0), \xi) - \sum_{k=0}^N \varepsilon_0^k f^{(k)}(t_0, \mathbf{x} - \xi(t - t_0), \xi) \right] \times \exp \left\{ -\frac{1}{\varepsilon_0} \int_{t_0}^t n(s, \mathbf{x} - \xi(t - s)) ds \right\} + \varepsilon_0^N \int_{t_0}^t \frac{df^{(N)}}{dt_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\varepsilon_0} \int_{t_1}^t n ds \right\} dt_1, \quad (3.37)$$

где $f^{(k)} = \frac{(-1)^k}{n} \frac{df^{(k-1)}}{dt}$; $f^{(0)} = f_0$ – максвелловская функция.

Для сходимости ряда (3.35) в точке (t, \mathbf{x}) необходимо, чтобы остаток ряда стремился к нулю с увеличением N и чтобы $f(t_0)$ в начальный момент также была представлена этим рядом. Так как произвольный момент можно считать начальным, то f должна быть представлена рядом (3.35) в любой момент и в любой точке области течения и определяется гидродинамическими величинами ρ, \mathbf{v}, T в этой точке. Остаток ряда в общем случае оценить невозможно, так как он выражается через f_0 , а значит, через n, \mathbf{v}, T , которые зависят от неизвестной f .

Однако, ограничиваясь конечным числом членов ряда и устремляя $\varepsilon_0 \rightarrow 0$, можно ожидать асимптотическую сходимость ряда:

$$\lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\varepsilon_0^N} \left| f - \sum_{k=0}^N \varepsilon_0^k f^{(k)} \right| \right) = 0.$$

При этом влияние начального момента, т. е. члена в квадратных скобках (3.37), экспоненциально затухает при $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ и фиксированных t, \mathbf{x} , а также при фиксированном ε_0 по мере возрастания $t - t_0$. Поэтому при $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ и удале-

нии от начального момента решение кинетического уравнения асимптотически стремится к решению вида (3.35), в связи с чем и решения соответствующих макроскопических уравнений применимы во внутренних точках области течения на некотором удалении от границы, т. е. вне тонких областей вблизи границ и начального момента, которые называют слоями Кнудсена.

Для полного уравнения Больцмана Гильбертом также показано, что особенностью решения в виде ряда (3.35) является то, что f однозначно определяется заданием гидродинамических величин в начальный момент. При этом построение такого решения сводится к решению нелинейных уравнений Эйлера и рекуррентной системы линейных дифференциальных (для «добавок» к гидродинамическим параметрам, которые также представлены в виде ряда по ε_0) и интегральных уравнений. Так как любой момент времени t можно считать начальным, то функция распределения однозначно определяется значениями пяти гидродинамических величин в тот же момент времени.

Поскольку гидродинамические величины представляют собой интегралы по ξ от f , существует бесконечное множество начальных функций распределения, которые приводят к одним и тем же начальным значениям. Поэтому в общем случае функция распределения не определяется однозначно, т. е. решение (3.35) не может являться общим решением уравнения Больцмана (*парадокс Гильберта*). Решение в виде ряда по ε_0 – лишь некоторый класс решений уравнения Больцмана, который называют гильбертовым классом нормальных распределений.

3.5. Метод Чепмена – Энскога и уравнения газодинамики

Микроскопическое описание с помощью функции распределения для многих задач газовой динамики и тепло- и массопереноса является излишне детальным. Поэтому необходимо из уравнения Больцмана получить макроскопические уравнения, соответствующие менее детальному описанию газа как сплошной среды.

Умножим левую и правую части уравнения Больцмана (3.31) (с учетом члена, содержащего внешнюю силу \mathbf{X} , действующую на молекулу) на некоторую функцию $\varphi(\xi)$ и проинтегрируем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\xi) \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{X_i}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \right) d\xi = J_{\varphi}, \quad (3.38)$$

где $J_{\varphi} = \int \varphi(\xi) J(f) d\xi$.

Так как пределы интегрирования по ξ не зависят от времени, то в (3.36) можно менять порядок операций дифференцирования и интегрирования:

$$\int \varphi(\xi) \frac{\partial f}{\partial t} d\xi = \frac{\partial}{\partial t} \int \varphi f d\xi_i, \quad \int \varphi(\xi) \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} d\xi = \frac{\partial}{\partial x_i} \int \varphi \xi_i f d\xi,$$

$$\int \varphi(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi_i} d\xi_i d\xi_j d\xi_k = \int \varphi f \Big|_{\xi_i=-\infty}^{\xi_i=\infty} d\xi_j d\xi_k - \int f \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} d\xi = - \int f \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} d\xi.$$

Тогда уравнение (3.38) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varphi f d\xi + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \xi_i \varphi f d\xi - \frac{X_i}{m} \int f \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_i} d\xi = J_\varphi. \quad (3.39)$$

Уравнение (3.39) называют общим уравнением переноса.

Теперь возьмем в качестве функций φ сумматорные инварианты m , $m\xi_i$, $(1/2)m\xi_i^2$, для которых $J_\varphi \equiv 0$ (это отражает очевидные свойства: суммарные масса, импульс и энергия сталкивающихся молекул не изменяются при столкновениях).

По определению

$$m \int \xi_i \xi_j f d\xi = \int (c_i + v_i)(c_j + v_j) f d\xi = P_{ij} + \rho v_i v_j,$$

$$\frac{m}{2} \int \xi_i \xi_i^2 f d\xi = \frac{m}{2} \int (c_i + v_i)(c^2 + 2c_k v_k + v^2) f d\xi = q_i + v_i P_{ij} + \rho v_i \left(\frac{3}{2} \frac{k}{m} T + \frac{1}{2} v^2 \right).$$

Тогда при $\varphi = m$ получаем уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0; \quad (3.40)$$

при $\varphi = m\xi_i$ – уравнение сохранения импульса (с учетом уравнения (3.40))

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) v_i = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + \frac{X_i}{m}; \quad (3.41)$$

при $\varphi = (1/2)m\xi_i^2$ – уравнение сохранения энергии (с учетом (3.40) и (3.41))

$$\frac{3}{2} \frac{k}{m} \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) T = - \frac{\partial q_j}{\partial x_j} - P_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}. \quad (3.42)$$

В результате для определения 13 гидродинамических параметров – v_i , P_{ij} , q_i , ρ (T выражается через P_{ij}) имеем пять уравнений (3.40)–(3.42). Для за-

мыкания этой системы необходимо тензор напряжений P_{ij} и плотность потока тепла q_i выразить через среднюю скорость, плотность и температуру, т. е. необходимо вывести феноменологические законы внутреннего трения и теплопроводности. Установление указанной связи и получения замкнутой системы гидродинамических уравнений является целью метода Чепмена – Энскога.

Следует отметить, что кинетический подход в отличие от феноменологических теорий сплошной среды позволяет не только получить макроскопические уравнения переноса, но и выразить входящие в эти уравнения коэффициенты (вязкости, теплопроводности, диффузии и т. д.) через свойства молекул газа. В то же время феноменологические теории дают возможность построить модели тех сплошных сред, для которых кинетическая теория не развита.

Как уже отмечалось, решение Гильбертом уравнения Больцмана полностью определено заданием в начальный момент гидродинамических величин. Но если $f(t, \mathbf{x}, \xi)$ в произвольный момент t выражается через гидродинамические величины при $t = 0$, то последние, являющиеся интегралами по ξ от f , найдены заданием гидродинамических величин при $t = 0$. Поэтому можно исключить из рассмотрения функцию распределения и непосредственно связать гидродинамические величины в различные моменты времени. Следовательно, P_{ij} и q_i также могут быть выражены через гидродинамические величины. После подстановки P_{ij} и q_i в уравнения сохранения (3.41), (3.42) получаем замкнутую систему уравнений для гидродинамических величин.

Для осуществления упомянутой процедуры в *методе Чепмена – Энскога* используется, как и в методе Гильберта, разложение $f(t, \mathbf{x}, \xi)$ в ряд, в котором локальное распределение Максвелла является нулевым приближением:

$$f = f_0 + \varepsilon_0 f^{(1)} + \dots = f^{(0)}(1 + \varepsilon_0 \varphi^{(1)} + \dots). \quad (3.43)$$

Подставим (3.43) в уравнение Больцмана и положим $df^{(k)}/dt = 0$ (фактически в l -масштабе). Тогда в L -масштабе (вне кнудсеновских слоев) получаем систему интегральных уравнений. В частности, первые два уравнения имеют вид [3]

$$J(f^{(0)}, f^{(0)}) = 0, \quad (3.44)$$

$$2J(f^{(0)}, f^{(0)}\varphi^{(1)}) = \frac{df^{(0)}}{dt}. \quad (3.45)$$

Как известно, неоднородное интегральное уравнение (3.45) имеет решение только в том случае, если его правая часть ортогональна собственным функциям однородного уравнения, т. е. сумматорным инвариантам ψ_r ($\psi_0 = m$, $\psi_{1,2,3} = m\xi_{1,2,3}$, $\psi_4 = (1/2)m\xi^2$):

$$\int \psi_r \frac{df^{(0)}}{dt} d\xi = 0. \quad (3.46)$$

Решением уравнения (3.44) является локально-максвелловская функция, при этом требуется, чтобы входящие в нее параметры были гидродинамическими величинами:

$$f = f^{(0)} = f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2kT} (\xi - \mathbf{v})^2 \right\}.$$

Тогда $P_{ij} = p\delta_{ij}$, $q_i = 0$ и уравнения сохранения (3.40)–(3.42) представляют собой уравнения Эйлера. При решении (3.45) $df^{(0)}/dt$ выражается через производные по времени и координатам только от гидродинамических величин. Кроме того, условия разрешимости (3.46) являются уравнениями Эйлера для этих гидродинамических параметров. С помощью таких уравнений можно выразить производные по времени от макроскопических переменных и получить

$$\frac{df^{(0)}}{dt} = f^{(0)} \left\{ \frac{m}{kT} \left(c_i c_j - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ij} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{1}{2T} \frac{\partial T}{\partial x_i} c_i \left[\left(\frac{m}{kT} \right) c^2 - 5 \right] \right\}. \quad (3.47)$$

С учетом (3.47) находится решение интегрального уравнения (3.45). Зная функцию $\varphi^{(1)}$, можно вычислить тензор напряжений P^{ij} и поток тепла q_i , для которых законы Ньютона и Фурье имеют вид

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right), \quad (3.48)$$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.49)$$

но с уже полученными выражениями для коэффициентов вязкости и теплопроводности λ . Подстановка (3.48) и (3.49) в уравнения сохранения (3.40)–(3.42) приводит к уравнениям Навье – Стокса.

Таким образом, полученное с помощью метода Чепмена – Энскога решение уравнения Больцмана можно представить в виде [9]

$$f = f^{(0)}(\mathbf{x}, \xi | n, \mathbf{v}, T) + f^{(1)}(\mathbf{x}, \xi | n, \mathbf{v}, T) + \dots,$$

где функции $f^{(k)}$ не зависят от времени явно, так как в каждом приближении исключались производные по времени от макроскопических переменных с помощью гидродинамических уравнений более низкого порядка. Вся зависи-

мость $f^{(k)}$ от времени заключена в зависимости макроскопических переменных от времени, которая определяется гидродинамическими уравнениями соответствующего порядка. Этот второй этап огрубления шкалы времени называют *гидродинамическим этапом* сокращения способа описания. В большинстве случаев газ находится достаточно близко к состоянию локального равновесия и макроскопические величины изменяются значительно медленнее по сравнению с относительно быстрым изменением во времени одночастичной функции распределения. Поэтому если усреднить все величины по интервалу времени порядка времени между столкновениями τ , то на этом этапе речь пойдет о зависимости одночастичной функции распределения от времени только через макроскопические величины. Напомним, что на кинетическом этапе сокращения способа описания функции распределения высшего порядка зависят от времени только через одночастичную функцию.

Граничные условия скачков гидродинамических величин на поверхности. Представление функции распределения в виде ряда (3.43) асимптотически стремится при $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ к решению уравнения Больцмана во внутренних точках течения. Однако в пристеночном слое толщиной порядка l (слой Кнудсена) данное разложение несправедливо. Молекулы газа проходят этот слой в среднем без соударений, и вблизи стенки газ состоит из молекул, отошедших от нее, и из молекул, пришедших из слоя на расстоянии l . В результате для слабо разреженного газа (при малых числах Кнудсена) имеют место, в частности, явления скольжения и температурного скачка, т. е. скорость газа у стенки не равна нулю, а температура отличается от температуры стенки (рис. 3.4).

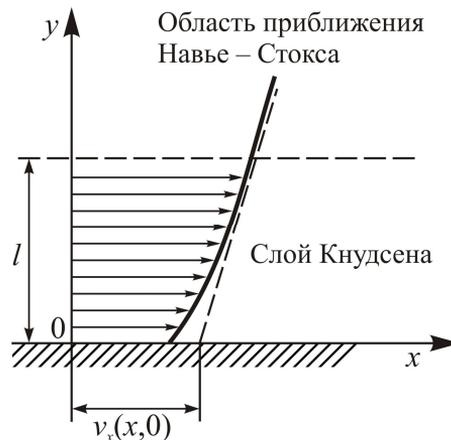


Рис. 3.4. Скорость скольжения $v_x(x, 0)$ на обтекаемой поверхности [3]

Поэтому для уравнений Навье – Стокса, справедливых вне слоя Кнудсена, необходимо определить фиктивные макроскопические граничные условия на обтекаемой поверхности, которые позволили бы получить решения этих

уравнений, совпадающие вне слоя Кнудсена с решением уравнения Больцмана с истинными кинетическими условиями на поверхности тела. Строго говоря, вывод таких граничных условий должен основываться на исследовании слоя Кнудсена [3]. Однако часто используются некоторые упрощающие предположения, позволяющие получить приближенные фиктивные граничные условия.

В качестве примера приведем некоторые простейшие условия подобного рода на проницаемой поверхности (например, при наличии на ней фазовых превращений) [10]. В частности, для однокомпонентного газа в предположении, что поток молекул, вылетающих с поверхности, состоит из части (α) испарившихся молекул и части $(1 - \alpha)$ диффузно отраженных с температурой стенки (зеркально отраженные молекулы отсутствуют), имеем на границе газ – поверхность

$$v_x = l \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{3}{4} l \left(\frac{2k}{\pi T m} \right)^{1/2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (3.50)$$

$$T - T_w = \frac{15}{8} l \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{v_y}{8} \left(\frac{2\pi T m}{k} \right)^{1/2}, \quad (3.51)$$

$$\rho v_y = \frac{2\alpha}{2 - \alpha} \left(\frac{p_w}{\sqrt{2\pi \frac{k}{m} T_w}} - \frac{p}{\sqrt{2\pi \frac{k}{m} T}} \right), \quad (3.52)$$

где v_x , v_y – горизонтальная и вертикальная составляющие скорости; p_w – давление насыщения, соответствующее температуре T_w . В выражении (3.50) первое (справа) слагаемое описывает вязкое скольжение, второе – тепловое. В выражении для температурного скачка (3.51) имеется дополнительный (по сравнению со случаем непроницаемой поверхности) член, пропорциональный v_y . Условие (3.52) является условием неравновесного испарения типа Герца – Кнудсена (см. задачу 2.18).

При формулировке кинетических уравнений в случае ионизованных газов возникают трудности при записи интеграла столкновений, поскольку молекулы взаимодействуют по закону Кулона, так что понятие парных столкновений теряет смысл (кулоновский потенциал медленно убывает с расстоянием). Поэтому для плазмы используются специальные кинетические уравнения, полученные Л. Д. Ландау и А. А. Власовым [11].

3.6. О релаксационных уравнениях в газах с внутренними степенями свободы

Рассмотрение газа с квантованными внутренними степенями свободы можно свести к рассмотрению реагирующей смеси газов, каждый из которых состоит из молекул, находящихся в данном квантовом состоянии ν [3].

Пусть $f_\nu(t, \mathbf{x}, \xi^\nu)$ – функции распределения молекул, находящихся в ν -м квантовом состоянии с внутренней энергией E^ν , которые удовлетворяют соответствующим уравнениям Больцмана:

$$\frac{df_\nu}{dt} = \frac{\partial f_\nu}{\partial t} + \xi_r^\nu \frac{\partial f_\nu}{\partial x_r} = \sum_{\mu, k, l} \int (f_k f_l - f_\mu f_\nu) g_{\mu\nu} \sigma_{\mu\nu}^{kl}(\xi^\nu, \xi^\mu, \xi^k, \xi^l) d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu, \quad (3.53)$$

где $\sigma_{\mu\nu}^{kl}$ – вероятность (эффективное сечение) того, что молекула в состоянии μ и со скоростью ξ^μ в результате столкновения с молекулой в состоянии ν и со скоростью ξ^ν перейдет в состояние k и приобретет скорость ξ^k , а вторая молекула – соответственно в состояние l со скоростью ξ^l .

Макроскопические параметры такой смеси определяются следующим образом (массы всех молекул такой смеси будут одинаковы):

$$n^\nu = \int f_\nu d\xi^\nu - \text{число частиц в единице объема в } \nu\text{-м состоянии};$$

$$\rho = m \sum_\nu n^\nu = mn - \text{плотность газа};$$

$$\mathbf{u}^\nu = \frac{1}{n^\nu} \int \xi^\nu f_\nu d\xi^\nu - \text{скорость } \nu\text{-го компонента газа};$$

$$\mathbf{u} = \frac{1}{n} \sum_\nu n^\nu \mathbf{u}^\nu - \text{средняя скорость газа};$$

$$\mathbf{v}^\nu = \mathbf{u}^\nu - \mathbf{u} = \frac{1}{n^\nu} \int f_\nu (\xi^\nu - \mathbf{u}) d\xi^\nu = \frac{1}{n^\nu} \int \mathbf{c}^\nu f_\nu d\xi^\nu - \text{диффузионная скорость}$$

компонента в ν -м состоянии;

$$\frac{3}{2} kT = \frac{m}{2n} \sum_\nu \int c^{\nu 2} f_\nu d\xi^\nu - \text{поступательная температура газа, являющаяся}$$

мерой энергии поступательных степеней свободы;

$$P_{ij} = m \sum_\nu c_i^\nu c_j^\nu f_\nu d\xi^\nu - \text{тензор напряжений};$$

$$\mathbf{q}_i = \sum_\nu \int c_i^\nu \left(\frac{m c_i^{\nu 2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu d\xi^\nu - \text{вектор потока тепла.}$$

Еще необходимо ввести среднюю внутреннюю энергию молекул

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{\nu} n^{\nu} E^{\nu}. \quad (3.54)$$

Каждое квантовое состояние молекулы может быть охарактеризовано числами ν_1, ν_2, ν_3 и т. д., определяющими состояния вращательных, колебательных и т. д. уровней энергии.

Макроскопические уравнения сохранения имеют вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_r}{\partial x_r} = 0, \quad (3.55)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) u_i = - \frac{1}{nm} \frac{\partial P_{ir}}{\partial x_r}, \quad (3.56)$$

$$n \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon \right) = - \frac{\partial q_r}{\partial x_r} - P_{ir} \frac{\partial u_i}{\partial x_r}. \quad (3.57)$$

Для замыкания системы уравнений (3.55)–(3.57) необходимо выразить P_{ij}, q_i, ε через гидродинамические величины n, u_i, T . Однако внутренняя энергия ε зависит не только от температуры T , но и от распределения частиц по состояниям, т. е. от n^{ν} . В связи с этим следует еще рассмотреть уравнения для n^{ν} .

При столкновениях молекул разных уровней энергии вероятности переходов могут иметь различный порядок. Пусть $\beta_i = \theta_i/\theta$ – величины, характеризующие порядок вероятности перехода, пропорциональные отношению времени релаксации данного вида переходов θ_i к характерному времени течения θ . Обычно наибольшей вероятностью обладают переходы поступательной энергии от частицы к частице без изменения внутренней энергии. Полагаем, что величина $\beta_1 = \theta_1/\theta$ наименьшая.

Получим теперь систему уравнений Эйлера для газа с внутренними степенями свободы [3]. Пусть $\beta_1 \ll \beta_2 \sim 1 \ll \beta_3$, т. е. переходы третьего типа заморожены и ими можно пренебречь.

Из кинетических уравнений в первом приближении, пренебрегая величинами порядка β_1 , получаем максвелловские функции распределения

$$f_{\nu}^{(0)} = n^{\nu} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m}{2kT} c^{\nu 2} \right), \quad (3.58)$$

т. е. по поступательным степеням свободы каждые из ν -молекул находятся в равновесии при одной и той же температуре T . Тогда $P_{ij} = \delta_{ij} p, q_i = 0$.

В результате система уравнений (3.55)–(3.57) принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_r}{\partial x_r} = 0, \quad (3.59)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) u_i = - \frac{1}{nm} \frac{\partial P}{\partial x_i}, \quad (3.60)$$

$$p = nkT, \quad (3.61)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon \right) = -kT \frac{\partial u_r}{\partial x_r}. \quad (3.62)$$

Однако данная система уравнений Эйлера не является замкнутой, так как содержит кроме n , u_i , T внутреннюю энергию ε . Для определения последней, согласно (3.54), необходимо составить уравнения для распределений частиц по уровням энергий n^ν . В связи с этим следует проинтегрировать кинетические уравнения (3.53) по ξ^ν и подставить вместо f_ν равновесную функцию (3.58) (индекс 2 при ν , μ , k , l опущен):

$$\frac{\partial n^\nu}{\partial t} + \frac{\partial u_r n^\nu}{\partial x_r} = \sum_{\mu, k, l} \left(n^k n^l a_{kl}^{\nu\mu} - n^\nu n^\mu a_{\nu\mu}^{kl} \right), \quad (3.63)$$

где

$$a_{\nu\mu}^{kl} = \frac{1}{n^\nu n^\mu} \int f_\nu^{(0)} f_\mu^{(0)} \sigma_{\nu\mu}^{kl} (\xi^\nu, \xi^\mu, \xi^k, \xi^l) g_{\nu\mu} d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu d\xi^\nu$$

– осредненная по скоростям вероятность перехода ν и μ молекул в состояния k и l (вероятности неупругих столкновений).

Полученные уравнения (3.63) необходимо решать в общем случае совместно с системой уравнений Эйлера (3.59)–(3.62). Чтобы иметь одно дополнительное уравнение для внутренней энергии ε (вместо системы уравнений для n^ν (3.63)), необходимо сделать некоторые предположения о вероятностях перехода [3]. В частности, будем считать, что наибольшей вероятностью обладают переходы с изменением квантового числа на единицу и уровни энергии расположены, как у гармонического осциллятора, т. е. $E^\nu = \nu h\omega$, где ω – частота.

В результате получается *релаксационное уравнение* вида

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \varepsilon = \frac{\varepsilon^{(0)}(T) - \varepsilon}{\tau(n, T)}, \quad (3.64)$$

где $\varepsilon^{(0)}(T) = h\omega / \left[\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1 \right]$ – равновесная энергия системы осцилляторов при температуре T , $\tau(n, T)$ – время релаксации.

Таким образом, система уравнений Эйлера (3.59)–(3.62) замыкается релаксационным уравнением вида (3.64) лишь при специальных предположениях о вероятностях перехода. На практике при приближенных расчетах обычно пользуются подобными релаксационными уравнениями типа (3.64) с эмпирическими или полуэмпирическими зависимостями для $\tau(n, t)$. Некоторые оценки времен релаксации даны, например, в монографии [12], посвященной исследованию различных релаксационных процессов в газах на основе феноменологического метода.

При выводе уравнений Навье – Стокса для газа с внутренними степенями свободы полагают [3, 13], что функция распределения f_v должна мало отличаться от некоторой равновесной функции с одной температурой, соответствующей равновесию между поступательной и внутренней энергией:

$$f_v^{(0)} = n \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT} c^{v2} \right) \frac{\exp\left(-\frac{E^v}{kT} \right)}{\sum_v \exp\left(-\frac{E^v}{kT} \right)}. \quad (3.65)$$

По терминологии, принятой в [13], этот случай соответствует интенсивному («легкому») обмену энергией между поступательными и внутренними степенями свободы, когда неупругие столкновения происходят ненамного реже, чем упругие (RT-обмен между поступательными и вращательными степенями свободы соответствует такому «легкому» обмену), т. е. все $\beta_i \ll 1$.

В первом приближении из кинетического уравнения с использованием (3.65) получается линейное интегральное уравнение для функции возмущения. Его решение позволяет определить тензор напряжений P_{ij} , вектор теплового потока q_i и внутреннюю энергию ε , входящие в уравнения сохранения (3.55)–(3.57). Показано, что в P_{ij} наряду со сдвиговой вязкостью появляется вторая вязкость, обусловленная наличием внутренних степеней свободы. Аналогично коэффициент теплопроводности состоит из двух слагаемых.

В [13] рассматривается также случай слабого («замедленного») обмена энергией, когда частота неупругих столкновений заметно меньше, чем частота упругих столкновений (например, VT-обмен между поступательными и колебательными степенями свободы). В этом случае вместо (3.65) квазиравновесное состояние описывается двухтемпературной функцией Максвелла – Больцмана, в которой последний множитель в (3.65) заменяется на

$\exp\left(-\frac{E^v}{kT_{\text{вн}}}\right) / \sum_v \exp\left(-\frac{E^v}{kT_{\text{вн}}}\right)$, $T_{\text{вн}}$ – температура внутренних степеней свободы.

Получение и анализ выражений для коэффициентов переноса в молекулярных газах и газовых смесях подробно изложены в монографии [13].

Кинетическая теория релаксационных процессов в газах рассмотрена в монографии [14], а также применительно к газодинамическим лазерам в монографии [15].

Кинетика релаксационных процессов описывается системой уравнений баланса числа молекул (заселенности) на том или ином энергетическом уровне. Эти уравнения иногда называют *уравнениями уровневой кинетики* [15] и имеют несколько иной вид, чем приведенные выше уравнения для распределения числа частиц n^v по уровням энергии (3.63) и полученные из кинетических уравнений Больцмана для газов с внутренними степенями свободы.

В монографии [15] вводятся безразмерные вероятности неупругого процесса $P_{kl}^{v\mu}$, отнесенные к частоте упругих столкновений Z , вместо вероятностей перехода $a_{kl}^{v\mu}$ в (3.63). При этом предполагается, что сечение упругого столкновения и функция распределения по скоростям не зависят от квантового состояния сталкивающихся молекул. Тогда $Z = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \sigma n$ и система уравнений для n^v записывается в виде

$$\frac{dn^v}{dt} = \frac{Z}{n} \sum_{k,l,\mu} \left(P_{kl}^{v\mu} n^k n^l - P_{v\mu}^{kl} n^v n^\mu \right). \quad (3.66)$$

Равновесие по колебательным степеням свободы устанавливается в течение значительно большего времени, чем релаксация поступательных и вращательных степеней свободы, т. е. кинетику заселенностей колебательных уровней можно рассматривать независимо от состояния поступательных и вращательных степеней свободы, а также от степени электронного возбуждения. Поэтому система уравнений (3.66) может быть упрощена.

Будем предполагать, что уровни эквидистантны, а переходы только одноквантовые. Кроме того, если для удобства обозначить через x_n заселенность уровня n в рассматриваемой молекуле (изменение x_n определяется поступлением молекул на этот уровень с уровней $n + 1$ и $n - 1$ и уходом на эти уровни), то система уравнений уровневой кинетики колебательной релаксации принимает вид [15]

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= Z(P_{10}x_1 - P_{01}x_0), \\ \frac{dx_1}{dt} &= Z(P_{21}x_2 - P_{10}x_1 - P_{12}x_1 + P_{01}x_0),\end{aligned}\tag{3.67}$$

$$\frac{dx_n}{dt} = Z(P_{n+1,n}x_{n+1} - P_{n,n-1}x_n - P_{n,n+1}x_n + P_{n-1,n}x_{n-1}).$$

Как отмечается в [15], если определить такие макроскопические величины, как суммарную внутреннюю энергию $\varepsilon = hv \sum nx_n$ и полное число молекул $N = \sum x_n$ через заселенности x_n , то можно получить *релаксационное уравнение для внутренней энергии* вида (3.64). При этом в [15] приведена полуэмпирическая формула для времени колебательной релаксации τ , полученная на основе анализа многих опытов:

$$\ln(p\tau) = 1,16 \cdot 10^{-3} \sqrt{\mu} \theta^{1/3} (T^{-1/3} - 0,015\mu^{1/4}) - 18,42,$$

где τ – время, с; p – давление, атм; μ – приведенная масса сталкивающихся пар, атом. ед.; θ – характеристическая колебательная температура, К.

Определение вероятностей $P_{kl}^{v\mu}$ (или $a_{kl}^{v\mu}$) является одной из основных задач динамики атомных и молекулярных столкновений. В частности, температурная зависимость вероятности колебательного перехода в гармоническом осцилляторе описывается соотношениями Ландау – Теллера ($\ln P_{10}(T) \sim T^{-1/3}$) [15]. Кроме того, для гармонического осциллятора $P_{n+1,n}(T) = (n+1)P_{10}(T)$.

3.7. H-теорема Больцмана и энтропия

Как известно, движения частиц, согласно законам механики, обратимы во времени. Но кинетическое уравнение Больцмана, основанное на этих обратимых законах, описывает необратимые процессы. Это связано с тем, что при выводе уравнения Больцмана использовались предположения о молекулярном хаосе и неупорядоченности в прицельных расстояниях (см. п. 3.3). H-теорема Больцмана утверждает определенность направления времени. Согласно этой теореме, с увеличением времени энтропия растет при переходе из неравновесного состояния в равновесное.

Приведем доказательство H-теоремы [3]. Введем функцию

$$H(\mathbf{x}, t) = \int f \ln f d\xi,\tag{3.68}$$

которая является Н-функцией Больцмана для единицы объема. Аналогично величину

$$H_D(t) = \int_D H d\mathbf{x} \quad (3.69)$$

называют Н-функцией для области пространства D , по которой ведется интегрирование в (3.69). Умножим уравнение Больцмана (3.31) на $(1 + \ln f)$ и проинтегрируем по ξ^* :

$$\int (1 + \ln f) \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{X_i}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi_i} \right) d\xi = \int (1 + \ln f) J d\xi, \quad (3.70)$$

где J – интеграл столкновений в (3.31). Запишем очевидные соотношения:

$$\begin{aligned} (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (f \ln f), \\ (1 + \ln f) \xi_i \frac{\partial f}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} (\xi_i f \ln f), \\ (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial \xi_i} &= \frac{\partial}{\partial \xi_i} (f \ln f). \end{aligned} \quad (3.71)$$

Кроме того,

$$\int (1 + \ln f) J d\xi = -\frac{1}{4} \int \ln \frac{f f'_1}{f f_1} (f f'_1 - f f_1) g b d b d \psi d \xi d \xi_1. \quad (3.72)$$

Подставляем (3.71) и (3.72) в (3.70), имеем

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial H_i}{\partial x_i} = -\frac{1}{4} \int \ln \frac{f f'_1}{f f_1} (f f'_1 - f f_1) g b d b d \psi d \xi d \xi_1 \equiv I, \quad (3.73)$$

где $H_i = \int \xi_i f \ln f d\xi$, а интеграл от третьего члена левой части уравнения (3.70) равен нулю, так как f достаточно быстро стремится к нулю при $\xi \rightarrow \infty$.

Проинтегрируем (3.73) по области D x -пространства, применяя формулу Гаусса – Остроградского ко второму члену левой части уравнения (3.73). В результате получаем

$$\frac{dH_D}{dt} + \int_{\sigma} H_n d\sigma = \int_D I d\mathbf{x}, \quad (3.74)$$

* По повторяющимся индексам предполагается суммирование.

где интегрирование во втором слагаемом слева ведется по поверхности σ , ограничивающей область D ; H_n – проекции вектора $\mathbf{H} = (H_1, H_2, H_3)$ на внешнюю нормаль.

Для замкнутой (изолированной) области D поверхностный интеграл равен нулю, а интеграл $I \leq 0$, так как $(ff_1' - ff_1)$ и $\ln(ff_1'/ff_1)$ всегда имеют одинаковые знаки. Тогда

$$\frac{dH_D}{dt} \leq 0. \quad (3.75)$$

Таким образом, функция H_D для замкнутой системы убывает со временем и может быть постоянной $\left(\int_D I dx = 0 \right)$, как можно показать, только при максвелловской функции распределения, не зависящей от координат, когда газ находится в равновесии. Неравенство (3.75) выражает основное содержание Н-теоремы Больцмана и выявляет фундаментальное свойство уравнения Больцмана – необратимость.

Вычислим функцию H_D для максвелловской равновесной функции распределения (3.34) при постоянных T и n :

$$H_D = \int f \ln f d\xi dx = \ln \left[n \left(2\pi \frac{k}{m} T \right)^{-3/2} \right] \int f d\xi dx - \left(2 \frac{k}{m} T \right)^{-1} \int c^2 f d\xi dx.$$

Учитывая, что $\int c^2 f d\xi = 3 \frac{k}{m} T n$, имеем

$$H_D = -\frac{3}{2} N_D \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) + \left[-\frac{3}{2} N_D \ln \left(2\pi \frac{k}{m} \right) - \frac{3}{2} N_D \right] = -\frac{3}{2} N_D \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) + \text{const}, \quad (3.76)$$

где N_D – число частиц в объеме D , а постоянная величина в квадратных скобках (3.76) не зависит от состояния газа, определяемого T и n .

Как известно, энтропия S идеального газа для объема D равна [3]

$$S = \frac{3}{2} k N_D \ln \left(\frac{T}{\rho^{2/3}} \right) + \text{const}. \quad (3.77)$$

Таким образом, из формул (3.76) и (3.77) следует

$$H_D = -\frac{S}{k}. \quad (3.78)$$

Выражение (3.78) показывает, что для находящегося в локальном равновесии газа H_D -функция пропорциональна отрицательной энтропии. Однако для неравновесного газа в общем случае H_D -функция непропорциональна энтропии [3]. В то же время в навье-стоксовском приближении, т. е. для состояний, близких к равновесным, энтропия пропорциональна H_D -функции, согласно (3.78), и сохраняет смысл вероятности состояния. Поэтому в термодинамике неравновесных процессов используется предположение о том, что энтропия системы, в которой происходят неравновесные процессы, является той же функцией состояния, что и для равновесной системы.

Таким образом, неравенство (3.75) и формула (3.78), связывающая H_D и энтропию S , позволяют утверждать, что в неравновесном состоянии энтропия газа с увеличением времени растет и с возрастанием времени неравновесное состояние газа релаксирует, приближаясь к равновесному, соответствующему максвелловской функции распределения.

Многие вопросы физической кинетики и статистической механики изложены в монографии [16].

3.8. Процессы переноса в сильно разреженных газах

Сильно разреженными газами будем называть газы, для которых число Кнудсена значительно больше единицы ($Kn \gg 1$). Разрежение газа, при котором средняя длина свободного пробега молекул становится значительно больше размеров содержащего газ сосуда, называется вакуумом [7]. Заметим, что в пористых телах при размерах пор порядка 10^{-5} см уже атмосферное давление можно считать вакуумом, что обуславливает некоторые особенности процессов переноса в пористых средах.

В п. 3.2 показано, что коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности газов зависят от длины свободного пробега молекул, т. е. указанные процессы переноса связаны со столкновениями между молекулами. Поэтому явления в вакууме, когда между молекулами нет столкновений, протекают иначе, чем при больших давлениях.

Молекулярная эффузия. Рассмотрим свободномолекулярное ($Kn \gg 1$) течение газа через малое отверстие в перегородке, разделяющей два объема газа с разными давлениями и температурами. Предполагается, что средняя длина свободного пробега молекул в каждом из объемов мала по сравнению с характерным размером сосуда, но велика по сравнению с размером отверстия, поэтому молекулы из каждого сосуда движутся через отверстие без столкновений.

Поток числа молекул из сосуда с параметрами газа n_1, T_1 через отверстие площадью S равен

$$N_1 = S \int_0^\infty \xi_x d\xi_x \int_{-\infty}^\infty d\xi_y \int_{-\infty}^\infty f_0 d\xi_z = S n_1 \sqrt{\frac{kT_1}{2\pi m}} = S \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k}}.$$

Здесь ось x направлена перпендикулярно площадке S ; n_1 , T_1 – соответственно плотность числа частиц и температура газа; f_0 – максвелловская функция распределения молекул газа по скоростям.

Аналогичным образом определяется поток числа частиц N_2 из второго сосуда с параметрами газа n_2 , T_2 .

Тогда общий поток массы газа через отверстие равен

$$(N_1 - N_2)m = S \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2\pi k}} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right). \quad (3.79)$$

При равновесии поток вещества через отверстие обращается в нуль:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}. \quad (3.80)$$

Таким образом, условие равновесия (3.80) отличается от аналогичного условия в режиме сплошной среды: $p_1 = p_2$.

Свободномолекулярные течения в трубе. Рассмотрим важный для практики случай свободномолекулярного течения газа в цилиндрической трубе (капилляре) радиусом r_0 , когда длина свободного пробега молекул больше поперечных размеров трубы. В таких условиях пренебрегается столкновениями молекул газа друг с другом, а эффектом, определяющим течение газа по трубе, является рассеяние молекул стенками трубы. При выводе выражения для массового расхода газа через трубу в свободномолекулярном режиме будем следовать [11].

Считаем, что стенки трубы отражают попавшие на них молекулы диффузным образом, т. е. функция распределения отраженных молекул имеет максвелловское распределение:

$$f(\xi) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT} \xi^2 \right), \quad (\xi \cdot \mathbf{n}') > 0,$$

где \mathbf{n}' – нормаль к граничной поверхности трубы, T – температура стенок, $n(x)$ – плотность числа частиц (ось x направлена вдоль оси трубы).

Вычислим число частиц, проходящих через площадку dS поперечного сечения трубы в единицу времени в направлении оси x (рис. 3.5).

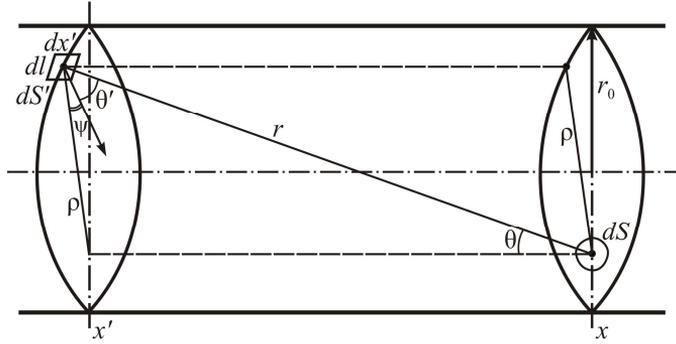


Рис. 3.5. К выводу формулы для свободномолекулярного потока газа в трубе [11]

Прежде всего получим число молекул $dN(S, S', \xi)$ со скоростями в интервале $(\xi, \xi + d\xi)$, прилетевших к площадке dS с элемента поверхности стенки трубы $dS' = dx'dl$ (dl – элемент контура поперечного сечения трубы). Здесь следует заметить, что максвелловская функция (3.34) является распределением по компонентам скоростей (т. е. с учетом их направления). В то же время часто используется функция распределения Больцмана, т. е. функция распределения молекул газа по абсолютной величине скоростей (независимо от направления):

$$f(\xi) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \xi^2 \exp\left(-\frac{m}{2kT} \xi^2 \right). \quad (3.81)$$

Пусть θ – угол между нормалью элемента поверхности поперечного сечения dS и направлением на элемент поверхности трубы dS' , а θ' – угол между тем же направлением и нормалью к dS' (в плоскости поперечного сечения). Тогда

$$dN(S, S', \xi) = \cos \theta' n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \xi^3 \exp\left(-\frac{m}{2kT} \xi^2 \right) d\xi d\sigma dS', \quad (3.82)$$

где $d\sigma$ – элемент телесного угла, под которым видна площадка dS' :

$$d\sigma = \frac{dS}{r^2} \cos \theta, \quad (3.83)$$

r – расстояние между площадками dS и dS' .

Выражение (3.82), полученное умножением изотропного распределения (3.81) на величину $d\sigma/4\pi$, т. е. на отношение элементарного угла к площади поверхности сферы единичного радиуса, представляет собой поток молекул,

пересекающих в единицу времени единицу площади поверхности dS , скорости которых лежат внутри элемента телесного угла $d\sigma$. Если из всех молекул, попадающих в dS , выбрать только те, которые оказались там после отражения от элемента стенки dS' , то величина телесного угла $d\sigma$ определяется согласно (3.83).

Полное число молекул, приходящих с элемента поверхности dS' на всю поверхность dS , находится интегрированием (3.82) по абсолютной величине скорости ξ :

$$dN(S, S') = \frac{\cos\theta \cos\theta'}{r^2} \frac{n}{\pi} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} dS dS'.$$

Поток молекул, проходящих в единицу времени через площадку dS и приходящих со всей поверхности трубы, вычисляется в результате интегрирования по dS' , т. е. по всем значениям l вдоль контура сечения трубы при данном x' и затем по всем значениям x' вдоль оси трубы. Поэтому выразим через x' и переменные, определяющиеся положением площадок dS и dS' . Для этого учтем, что

$$x - x' = r \cos\theta, \quad (3.84)$$

$$r \cos\theta' = \rho \cos\psi, \quad (3.85)$$

где ψ – угол между нормалью к поверхности dS' (в плоскости поперечного сечения трубы) и расстоянием ρ . Тогда выражение для полного числа молекул, проходящих в единицу времени через dS , с учетом (3.84) и (3.85) может быть записано в следующем виде:

$$dN(x, S) = - \int_{-\infty}^{\infty} dx' (x' - x) \frac{n(x')}{\pi} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \oint \frac{\rho \cos\psi dl}{[(x - x')^2 + \rho^2]^2} dS, \quad (3.86)$$

а для полного числа молекул, проходящих в единицу времени через все сечение трубы, получаем

$$N(x) = - \int dS \int_{-\infty}^{\infty} dx' (x' - x) \frac{n(x')}{\pi} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \oint \frac{\rho \cos\psi dl}{[(x - x')^2 + \rho^2]^2}. \quad (3.87)$$

Если считать, что числовая плотность молекул достаточно медленно изменяется по длине трубы, т. е. принять, что

$$n(x') = n(x) + (x' - x) \frac{dn}{dx},$$

где n и dn/dx полагаем постоянными, то выражение (3.86) и (3.87) после интегрирования по x' принимает вид

$$dN(x, S) = -dS \frac{1}{2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{dn}{dx} \oint \cos \psi dl,$$

$$N(x) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{dn}{dx} \int dS \oint \cos \psi dl. \quad (3.88)$$

Здесь принято во внимание, что интеграл с членом, содержащим n , обращается в нуль (нечетная функция на $(-\infty, \infty)$).

Проецируя dl на плоскость, перпендикулярную ρ , можно написать

$$dl \cos \psi = \rho d\varphi,$$

где φ – угол между ρ и некоторой прямой линией фиксированного направления (прямой отсчета), проходящей через центр dS . Тогда из (3.88) имеем

$$N(x) = -\sqrt{\frac{kT}{8\pi m}} \frac{dn}{dx} \int dS \int_0^{2\pi} \rho d\varphi. \quad (3.89)$$

Умножив (3.89) на массу молекулы m и учитывая, что

$$m \frac{dn}{dx} = \frac{m}{kT} \frac{dp}{dx} = \frac{m}{kT} \frac{p_2 - p_1}{L},$$

где L – длина трубы, получаем следующее выражение для массового расхода газа через сечение трубы:

$$J = \frac{p_2 - p_1}{L} \sqrt{\frac{m}{8\pi kT}} \int dS \int_0^{2\pi} \rho d\varphi. \quad (3.90)$$

Заметим, что интеграл $\int_0^{2\pi} \rho d\varphi$ зависит от положения dS , т. е. характеристики потока меняются в зависимости от расстояния до оси трубы. Однако если воспользоваться декартовыми координатами с началом отсчета в центре поперечного сечения трубы, то интегрирование можно выполнить до конца:

$$\int_0^{2\pi} \rho d\varphi = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-r_0}^{r_0} dz \int_{-\sqrt{r_0^2 - z^2}}^{\sqrt{r_0^2 - z^2}} dy \left(\sqrt{r_0^2 - z^2} - y \right) dy = \frac{16\pi r_0^3}{3}.$$

На основании полученного выражения из (3.90) имеем

$$J = \frac{8r_0^3}{3} \sqrt{\frac{m\pi}{2kT}} \frac{p_2 - p_1}{L}. \quad (3.91)$$

Массовый поток газа через единицу поверхности поперечного сечения трубы равен

$$J_0 = \frac{J}{\pi r_0^2} = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}} \frac{p_2 - p_1}{L} = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{m}{kT} \frac{p_2 - p_1}{L} = \frac{2}{3} r_0 v_T \frac{m}{kT} \frac{p_2 - p_1}{L}, \quad (3.92)$$

$v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ – средняя тепловая скорость молекул. Иногда выражение (3.92) записывается в виде

$$J_0 = \frac{2}{3} r_0 v_T \frac{m}{kT} \frac{dp}{dx} = \frac{2}{3} r_0 v_T \frac{d\rho}{dx} = D_{\text{Кн}} \frac{d\rho}{dz}, \quad (3.93)$$

где ρ – плотность газа, а величина

$$D_{\text{Кн}} = \frac{2}{3} r_0 v_T = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (3.94)$$

называется *кнудсеновским коэффициентом диффузии*, который в отличие от (3.23) пропорционален не средней длине свободного пробега молекул l , а радиусу трубы r_0 .

Заметим еще, что массовый расход газа в свободномолекулярном режиме (3.91) пропорционален кубу радиуса трубы, в то время как в течении Пуазейля (в режиме сплошной среды) аналогичная величина пропорциональна r_0^4 .

Следует отметить, что свойства свободномолекулярного течения газов через отверстия и капилляры используются для разделения газовых смесей, так как поток молекул в единицу времени в этих случаях обратно пропорционален квадратному корню из молекулярного веса M (см., например, (3.88), $k/m = \bar{R}/M$, где \bar{R} – универсальная газовая постоянная). Это означает, что на выходе из отверстий или капилляров состав смеси изменится: концентрация легкого компонента будет больше, чем у входа, т. е. смесь обогатится легким компонентом [7]. Данный эффузионный способ применяется (множественно) при разделении изотопов, для которых различие молекулярных весов весьма незначительно, и разделение невозможно обычными химическими методами.

Теплопередача в газах при свободномолекулярном режиме. Как уже отмечалось выше, коэффициент теплопроводности λ при обычных давлениях (см. (3.26)) не зависит от давления. Если же давление газа таково, что средняя

длина свободного пробега молекул становится больше размеров сосуда, то понятие теплопроводности газа теряет смысл, поскольку в этом случае отсутствуют столкновения молекул газа между собой, обуславливающие этот процесс. Аналогично при рассмотренном выше свободномолекулярном течении газа в канале обычное понятие вязкости также теряет свой прежний смысл.

Однако перенос тепла (теплопередача) происходит и в свободномолекулярном режиме. Процесс теплопередачи от более нагретой поверхности к менее нагретой в этом случае осуществляется следующим образом [7]. Молекулы газа при столкновении с более нагретой поверхностью приобретают энергию, соответствующую температуре этой поверхности. После отражения от нее молекулы достигают, не сталкиваясь между собой, более холодной поверхности и передают ей избыток энергии. Количество тепла, переносимого газом, пропорционально числу ударов молекул о стенки, т. е. давлению газа. Например, при передаче тепла в свободномолекулярном режиме между двумя параллельными пластинами, находящимися при температурах T_1 и T_2 соответственно, тепловой поток равен

$$q = \alpha_w p \sqrt{\frac{2k}{mT}} (T_1 - T_2),$$

где p , T – давление и температура газа, α_w – коэффициент аккомодации.

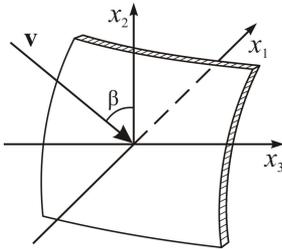


Рис. 3.6

Приведем в краткой форме расчет теплопередачи при обтекании (под углом β) элемента поверхности твердого тела свободномолекулярным потоком газа со скоростью v и температурой T_∞ (рис. 3.6) [17].

Максвелловская функция падающих молекул имеет следующий вид (ось x_1 направлена по внутренней нормали):

$$f = n_\infty \left(2\pi \frac{k}{m} T_\infty \right)^{-3/2} \exp \left\{ - \left[(\xi_1 - v \sin \beta)^2 + (\xi_2 + v \cos \beta)^2 + \xi_3^2 \right] / 2 \frac{k}{m} T_\infty \right\}. \quad (3.95)$$

Поток молекул, падающих на единицу площади элемента поверхности в единицу времени, равен

$$N_1 = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty f \xi_1 d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = n_\infty \sqrt{\frac{kT_\infty}{2\pi m}} \left\{ \exp(-B^2 \sin^2 \beta) + \sqrt{\pi} B \sin \beta [1 + \operatorname{erf}(B \sin \beta)] \right\}, \quad (3.96)$$

где $B = \frac{V}{\sqrt{2 \frac{k}{m} T_\infty}} = \frac{\gamma}{2} M_\infty$, $\operatorname{erfx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – отношение удель-

ных теплоемкостей газа, M_∞ – число Маха.

Энергия поступательного движения молекул, падающих в единицу времени на единицу площади элемента поверхности, определяется как

$$E'_i = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{2} \xi^2 \xi_1 f d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \frac{\rho_\infty}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{kT_\infty}{m}} \times \left\{ (B^2 + 2) \exp(-B^2 \sin^2 \beta) + \sqrt{\pi} \left(B^2 + \frac{5}{2} \right) B \sin \beta [1 + \operatorname{erf}(B \sin \beta)] \right\}. \quad (3.97)$$

Другая часть потока энергии падающих молекул, связанная с их внутренней энергией,

$$E''_i = \frac{5 - 3\gamma}{\gamma - 1} \frac{kT_\infty}{m} N_i, \quad (3.98)$$

внутренняя энергия, переносимая каждой молекулой, равна $jkT_\infty/2$, где $j = \frac{5 - 3\gamma}{\gamma - 1}$ – число внутренних степеней свободы молекулы.

Суммарный поток энергии падающих молекул $E_i = E'_i + E''_i$, а плотность потока тепла, отдаваемого поверхностью, определяется как

$$q = E_r - E_i = \alpha_w (E_w - E_i), \quad (3.99)$$

где коэффициент аккомодации

$$\alpha_w = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_w}, \quad 0 \leq \alpha_w \leq 1,$$

E_r – энергия отраженных молекул, а индекс w относится к молекулам, имеющим после отражения максвелловское распределение с температурой поверхности T_w . Показано, что

$$E_w = \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} kT_w N_i. \quad (3.100)$$

Тогда из (3.99) с помощью формул (3.96)–(3.98), (3.100) имеем

$$q = \frac{\alpha_w \rho_\infty}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{kT_\infty}{m} \right)^{3/2} \left\{ \frac{1}{2} \exp(-B^2 \sin^2 \beta) + \left\{ \exp(-B^2 \sin^2 \beta) - \sqrt{\pi} B \sin \beta [1 + \operatorname{erf}(B \sin \beta)] \right\} \left[\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} \frac{T_w}{T_\infty} - B^2 - \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right] \right\}. \quad (3.101)$$

Заметим, что плотность теплового потока q пропорциональна давлению.

3.9. Кинетика испарения в пористых средах

Выбор кинетических методов описания течения газов в пористых средах зависит от используемой модели пористого тела (непересекающихся капилляров, «запыленного газа» и др.).

В случае капиллярной модели расчеты основываются на выражениях, полученных при исследовании течений газов в цилиндрических каналах для различных чисел Кнудсена. В литературе подробно исследовано течение разреженного газа в трубе под действием заданного градиента давления (задача Пуазейля) [3]. Имеются также интерполяционные формулы для плотности массового потока газа через пористое тело, которые дают точные выражения в предельных случаях кнудсеновского режима и режима сплошной среды, а также обеспечивают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными в переходном режиме. Например, в работе [18] переход к пористому телу предлагается осуществить путем умножения формулы Вебера для плотности массового потока j однокомпонентного газа на выходе из капилляра радиусом r_0 на величину ε_T / q :

$$\tilde{j} = \frac{\varepsilon_T}{q} \left\{ D_{\text{Kn}} \frac{\text{Kn}}{1 + \text{Kn}} + \frac{\pi}{4} \frac{D_{\text{Kn}}}{1 + \text{Kn}} + \frac{r_0^2 p}{8\mu} \right\} \frac{m}{kT} \frac{dp}{dz}, \quad (3.102)$$

где ε_T – транспортная пористость, q – коэффициент извилистости, $D_{\text{Kn}} = \frac{2}{3} r_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ – коэффициент кнудсеновской диффузии. В формуле (3.102) первый член в скобках соответствует вкладу кнудсеновского потока в \tilde{j} , второй член отражает наличие скольжения газа у стенок капилляра, а третий член $r_0^2 p / (8\mu)$ описывает вклад вязкого потока. При этом в переходном режиме ($\text{Kn} = 1$) в выражении (3.102) необходимо учитывать все три члена. Имеются также аналогичные выражения для \tilde{j} при фильтрации смеси газов [19]:

$$\tilde{j} = -\rho D_{\text{эф}} \frac{dc}{dz} - w \rho_1,$$

где $c = \rho_1/\rho$ – массовая концентрация пара, ρ_1 – плотность пара. Эффективный коэффициент диффузии может быть представлен в виде

$$D_{\text{эф}} = \frac{\varepsilon_T}{q} D(r_3), \quad D(r_3) = D \left[1 - \exp\left(-\frac{D_{\text{Kn}}(r_3)}{D}\right) \right],$$

а скорость фильтрации

$$W = B_{\text{эф}} \frac{1}{p} \frac{dp}{dz},$$

где

$$B_{\text{эф}} = \frac{\varepsilon_T}{q} \left[D_{\text{Kn}} \frac{\frac{\pi}{4} + \text{Kn}}{1 + \text{Kn}} + \frac{r_3^2 p}{8\mu} \right]$$

– эффективный коэффициент проницаемости, учитывающий различные режимы течения газа, r_3 – радиус эквивалентной поры.

Однако наличие заглубленной зоны испарения в пористых телах (например, в задачах сушки) имеет свои особенности. В частности, в отличие от задачи Пуазейля при испарении в капилляре конечной длины градиенты парциальных давлений не являются заданными величинами, а определяются в процессе решения. Учет подобных факторов проведен [10] на основе решения системы модельных кинетических уравнений.

Испарение в капилляре исследуется с помощью системы двух модельных кинетических уравнений для функции распределения f_i молекул газа по скоростям:

$$\bar{u}_{ri} \frac{\partial f_i}{\partial \bar{r}} + u_{zi} \frac{\partial f_i}{\partial z} = r_0 \sum_{j=1}^2 A_{ij} n_j h_i^{1/2} (f_{0ij} - f_i), \quad (3.103)$$

где $\bar{r} = \bar{R}/r_0$; $\bar{u}_i = \xi_i h_i^{1/2}$; $h_i = m_i/2kT$; $i = 1, 2$;

$$f_{0ij} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_i (\bar{\xi}_i - \bar{v}_{ij})^2}{2kT} \right\}$$

– максвелловская функция распределения, $\bar{v}_{ij} = \bar{m}_i \bar{v}_i + \bar{m}_j \bar{v}_j$, $\bar{m}_i = \frac{m_i}{m_i + m_j}$,

величины A_{ij} характеризуют соударения частиц.

Уравнения (3.103) описывают медленное стационарное течение бинарной парогазовой смеси в цилиндрическом канале, в котором происходит ис-

парение заполнителя (компонента 1) на глубине L . Компонент 2 представляет собой посторонний газ, давление которого в устье канала равно p_{a2} , а $p_{a1} < p_{e1}$. Граничные условия для f_i на боковой поверхности капилляра соответствуют диффузному отражению молекул, а на дне задается односторонняя максвелловская функция распределения молекул испаряющегося компонента 1.

Результаты анализа массопереноса во всем диапазоне изменений числа Кнудсена Kn и отношения парциальных давлений пара и постороннего газа позволили определить пределы применимости выражений, соответствующих закону Фика, стефановскому потоку пара, формуле Герца – Кнудсена.

При $Kn \rightarrow \infty$ величина j стремится к значению, соответствующему свободномолекулярному режиму (3.93). В случае достаточно малых Kn ($Kn < 1.3$) получены приближенные аналитические выражения для j . При $p_{a1} \leq p_{a2}$ величина j как функция $(1/Kn)$ монотонно убывает с уменьшением Kn , а при $p_{a1} \ll p_{a2}$ стремится к выражению, соответствующему закону Фика. Если $p_{a1} \gg p_{a2}$, значение j после прохождения кнудсеновского минимума возрастает, а затем, достигнув некоторого максимума, при дальнейшей уменьшении Kn начинает убывать вследствие сопротивления, оказываемого посторонним газом движению компонента 1. При малых Kn в этом случае формула соответствует выражению для стефановского потока

$$j \approx -D \frac{\rho}{1 - \frac{\rho_1}{\rho}} \frac{d(\rho_1/\rho)}{dz}. \quad (3.104)$$

В предельном случае $p_{a2} = 0$ (однокомпонентное течение) зависимость j от $1/Kn$ при $\frac{8L}{r_0} \ll \frac{\pi^{1/2}}{Kn}$ выходит на постоянное значение (в отличие от задачи Пуазейля), соответствующее испарению со свободной поверхности по формуле Герца – Кнудсена (3.52).

Испарение с внутренней поверхности капилляров находит применение при расчете массопереноса в случае парообразования в неоднородных пористых средах. Например, при наличии в испарительных теплообменных аппаратах на теплоотдающих поверхностях тонких пористых покрытий жидкость по тонким капиллярам подтягивается к крупным порам, на поверхности которых происходит испарение. В этом случае выражение для плотности массового потока пара j на выходе из капилляра при малых Kn (в режиме сплошной среды) имеет вид

$$j = \frac{P_w - P_a}{\sqrt{2\pi \frac{k}{m} T}} \frac{1}{\sqrt{Kn}} \pi^{1/4}. \quad (3.105)$$

Для сравнения отметим, что в упомянутой задаче Пуазейля (без испарения) в данном режиме $j \sim 1/\text{Kn}$, а при испарении заполнителя со дна капилляра длиной L и радиусом r при $8L\text{Kn} / (r_0\sqrt{\pi}) \ll 1$ j принимает, как уже отмечалось, постоянное значение, соответствующее испарению со свободной поверхности (3.52).

Исследование кинетики *интенсивного* массопереноса при испарении – более сложная задача. Как известно [20], при испарении со свободной поверхности в вакуум

$$j \approx 0,8j_0 = 0,8 \frac{P_w}{\sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}}. \quad (3.106)$$

В работе [21] методом прямого статистического моделирования решена задача о сильном испарении в вакуум заполнителя со дна пористого двумерного тела с периодическими каналами, толщина и глубина которых предполагается равными по порядку величины средней длине свободного пробега молекулы. В этом случае плотность потока j меньше величины, соответствующей формуле (3.106). При этом примерно такой же результат получается, если для вычисления j/j_0 использовать приближенную формулу [10]

$$j = \frac{j_0}{1 + \frac{L}{2r_0}}$$

для свободномолекулярного потока частиц при испарении заполнителя из цилиндрического канала. В частности, для $L = 2,5l$ и $r_0 = 0,6\lambda l$ (l – длина свободного пробега молекул) $j/j_0 \approx 0,31$. Однако если испарение имеет место не только со дна, но и с боковых поверхностей таких каналов, то $j \approx j_0$ в режимах, близких к свободномолекулярному. Если будем увеличивать давление паров в канале (уменьшать число Kn), то j будет расти, т. е. $j > j_0$ (по аналогии с (3.105) в случае малоинтенсивных процессов).

В работе [22] предложена модель массопереноса в пористых средах под действием лазерного излучения в режиме сплошной среды с использованием некоторых результатов кинетической теории испарения. Поток паров из пор рассмотрен для двух предельных случаев. Для материалов с высокой проницаемостью истечение паров из поры происходит быстрее по сравнению со скоростью нарастания давления (модель «песка»). В модели «песка» предполагается, что структура пор в материале обладает высокой проницаемостью и давление в порах не возрастает настолько, чтобы подавить испарение с внутренней поверхности пор. Утверждается, что внутреннее испарение приводит к увеличению общей потери массы и $j \approx 1,8j_0$.

В другом предельном случае в порах происходит рост давления (модель «дерева»). В модели «дерева» мельчайшие ветви ведут себя так, как если бы они были отсечены, а основной вклад в вынос пара дают те поры, в которых реализуется режим быстрого разлета паров.

Испарение в вакуум с заглубленной поверхности в высокопористом слое глобулярной структуры (модель «запыленного газа») рассмотрено в работе [23]. Показано, что плотность пара в пористом слое резко падает, а за пористым телом имеет место медленное убывание плотности газа. Скорость газа внутри пористого тела является достаточно малой и почти постоянной величиной, однако у границы раздела пористое тело – газ скорость резко возрастает. Поэтому закон Дарси, строго говоря, в рассматриваемом случае не выполняется. Наличие поверхностей в пористом слое приводит к значительному уменьшению скорости и потока молекул на выходе из пористого тела по сравнению со случаем испарения с открытой поверхности, т. е. j_0 , даже для очень тонких слоев ($L \approx 3-5l$).

Если испарение происходит *по всему объему внутри пористого тела*, то задачу двухфазной фильтрации с учетом испарения в пористом теле можно сформулировать следующим образом.

Пусть θ_g – насыщенность пористого тела газом (объем пор, занятых газом, в единице объема порового пространства). Тогда $\theta_g + \theta_f = 1$. Уравнения неразрывности для газовой и жидкой фаз (в одномерном случае) имеют вид

$$\varepsilon \frac{\partial \theta_g \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_g W_g)}{\partial z} = J_{fg}, \quad \varepsilon \frac{\partial \theta_f \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_f W_f)}{\partial z} = -J_{fg}.$$

Интенсивность испарения J_{fg} , как уже отмечалось выше, может быть записана на основании формулы типа Герца – Кнудсена (для достаточно интенсивного испарения):

$$J_{fg} \approx \frac{\left\{ p_w(T) \exp \left[-\frac{p_\sigma m}{kT \rho_f} \right] - p_g \right\}}{\sqrt{2\pi \frac{kT}{m}}} \varepsilon \frac{\partial \theta_g}{\partial z}, \quad (3.107)$$

где множитель $\varepsilon \partial \theta_g / \partial z$ представляет собой приближенное выражение для удельной поверхности испарения [24]. Если испарение в пористом теле неинтенсивное, то в математическую модель добавляется уравнение диффузии для пара:

$$\varepsilon \frac{\partial (\theta_g \rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_1 W_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_g D_{эф} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\rho_1}{\rho_g} \right) \right] + J_{fg},$$

где

$$J_{fg} = -D \frac{\rho_g}{1 - \frac{\rho_1}{\rho_g}} \frac{\partial \left(\frac{\rho_1}{\rho_g} \right)}{\partial z} - \varepsilon \frac{\partial \theta_g}{\partial z} \quad (3.108)$$

вместо (3.107). В этом случае выражение (3.108) необходимо использовать также и в уравнениях неразрывности. Выражение (3.108) отражает наличие стефановского потока пара на границах испарения (жидкость – газ). В этом случае $\rho_g = \rho_1 + \rho_2$, ρ_1, ρ_2 – плотности пара и воздуха соответственно.

Уравнения для скоростей фильтрации:

$$\vec{W}_g = -\frac{K_0 K_g}{\mu_g} \nabla p_g; \quad \vec{W}_f = -\frac{K_0 K_f}{\mu_f} \nabla p_f,$$

где K_g, K_f – относительные проницаемости газовой и жидкой фаз, для которых, например, предлагаются зависимости $K_f = \theta_f^3$; $K_g = (1 - \theta_f)^2$; K_0 – коэффициент проницаемости пористой среды.

Давления в газовой и жидкой фазах в реальном пористом теле связаны через капиллярное давление p_σ соотношением

$$p_g - p_f = p_\sigma = 2\sigma \cos \bar{\theta} \sqrt{\frac{\varepsilon}{K_0}} f(\theta_f),$$

где $\bar{\theta}$ – краевой угол смачивания, σ – поверхностное натяжение, $f(\theta_f)$ – функция Леверетта (например, $f(\theta_f) \approx \theta_f^{-1/2} - 1$) [25]. Кроме того, необходимо использовать уравнение состояния для пара.

Уравнения энергии в предположении, что температура твердой фазы T_s отлична от температуры газовой и жидкой фаз T , имеют вид

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial T_s}{\partial z} \right] - \alpha_v (T_s - T), \\ \varepsilon \left[\theta_g \rho_g C_{pg} + \theta_f \rho_f C_{pf} \right] \frac{\partial T}{\partial t} &+ \left[\rho_g W_g C_{pg} + \rho_f W_f C_{pf} \right] \frac{\partial T}{\partial z} + J_{fg} Q = \\ &= \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda_{f\text{эф}} \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \alpha_v (T_s - T), \end{aligned}$$

где α_v – коэффициент внутреннего теплообмена; Q – теплота фазового перехода; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; $\lambda_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент теплопроводности.

Граничные условия к данной системе уравнений зависят от конкретной задачи.

Необходимо также определить эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ и коэффициент внутреннего теплообмена α_v . По данному вопросу опубликовано большое количество работ. В частности, в работе [26] для пористого тела, моделируемого системой сферических частиц диаметром d_s , предлагается применять следующие выражения для $\alpha_{\text{эф}}$ и λ_v :

$$(\lambda_{\text{эф}})_z = \lambda_f (\varepsilon \theta_f + 0,5 \text{Pe}) \quad (\text{в направлении фильтрации}),$$

$$(\lambda_{\text{эф}})_y = \lambda_f (\varepsilon \theta_f + 0,1 \text{Pe}), \quad \alpha_v = \alpha S_{\text{уд}} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_s^2} \text{Nu} \lambda_f,$$

где $\text{Nu} = \alpha d_s / \lambda = 2 + 1,1 \text{Pr}^{1/3} \text{Re}_d^{0,6}$ – число Нуссельта, $\text{Re}_d = \rho_f w_x / d_s$ – критерий Рейнольдса, $\text{Pr} = \mu_f C_{pf} / \lambda_s$ – критерий Прандтля, $\text{Pe} = \text{Pr} \text{Re}_d = w_x d_s C_{pf} / \lambda_f$ – критерий Пекле, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность.

Эффективный коэффициент диффузии равен

$$D_{\text{эф}} = D \varepsilon \theta_g + 0,5 d_s w_g.$$

Литература

1. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
2. Румер Ю. В., Рывкин Н. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972.
3. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967.
4. Бринь А. А., Фисенко С. П., Шнип А. И. Броуновское осаждение наночастиц из ламинарного газового потока // ЖТФ. 2008. Т. 28, № 9. С. 41–45.
5. Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972.
6. Михалевич А. А., Фисенко С. П. Стохастическое прогнозирование энергобезопасности страны // Вестник фонда фундаментальных исследований РБ. 2009. №. 4. С. 93–98.
7. Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. М.: ГИФМЛ, 1963.
8. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Репке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. М.: Физматлит, 2002.
9. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.

10. Павлюкевич Н. В., Горелик Г. Е., Левданский В. В., Лейцина В. Г., Рудин Г. И. Физическая кинетика и процессы переноса при фазовых превращениях. Минск: Наука и техника, 1980.
11. Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971.
12. Малкин О. А. Релаксационные процессы в газе. М.: Атомиздат, 1971.
13. Жданов В. М., Алиевский М. Я. Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах. М.: Наука, 1989.
14. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: ГИФМЛ, 1963.
15. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977.
16. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976.
17. Шидловский В. П. Введение в динамику разреженного газа. М.: Наука, 1965.
18. Fott P., Petrini G. Determination of transport parameters of porous catalysts from permeation measurements // *Applied Catalysis*. 1982. No. 2. Pp. 367–378.
19. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
20. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970.
21. Абрамов А. А. Сильное испарение заполнителя из пористого тела с плоской поверхностью // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1986. № 2. С. 130–134.
22. Хастингс Д. Э., Ригос А. А. Внутреннее испарение пористых материалов при лазерном облучении // *Аэрокосмическая техника*. 1989. № 5. С. 139–144.
23. Gorelik O., Pavlyukevich N., Zalenskiy S., Radev S., Stefanov S. Kinetic of intense evaporative mass transfer a porous layer // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 1993. Vol. 36, No. 13. Pp. 3369–3374.
24. Шабуня С. И. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 1985.
25. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Теория нестационарной фильтрации жидкости и газа. М.: Недра, 1972.
26. Amiri A., Vafai K. // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 1994. Vol. 37, No. 6. Pp. 939–954.

Задачи

1. ТЕРМОДИНАМИКА

Задача 1.1. Для небольших приращений количества тепла $dQ = TdS$, для циклического процесса $\oint dQ/T = 0$. Когда справедливы эти выражения? [1].

Задача 1.2. Вывести выражение для разности $C_p - C_V$ для ван-дер-ваальсова газа, выбрав переменные по своему усмотрению [1].

Решение. Уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 кмольа газа имеет вид $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. Три величины (p, V, T) , каждую из которых можем считать функцией двух других, всегда удовлетворяют соотношению

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1. \quad (*)$$

Используя дифференциальное выражение для второго закона и соотношение (*), можно получить

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Тогда из уравнения Ван-дер-Ваальса и соотношения (*) найдем

$$C_p - C_V = \frac{-T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{R^2 T V^3}{R T V^3 - 2a(V-b)^2}.$$

Задача 1.3. КПД двигателей внутреннего сгорания, циклы которых очень далеки от идеального квазистатического процесса, достигает 40%,

тогда как у лучших паровых машин, которые ближе к квазистатическим, КПД не составляет и половины этого значения. Как можно объяснить это обстоятельство? [1].

Решение. КПД двигателей внутреннего сгорания (η) велик за счет большой разности температур $T_{\max} - T_{\min}$:

$$\eta = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \approx 0.9,$$

так как $T_{\max} \approx 3000$ °С. Практически КПД двигателя примерно вдвое меньше из-за необратимости его цикла. Для паровой машины разность $T_{\max} - T_{\min}$ такова, что $\eta < 0.4$, даже если бы она совершала идеальный цикл Карно.

Задача 1.4. Пусть свободная энергия (энергия Гельмгольца) F системы известна как функция V и T . Привести математические формулы, позволяющие вычислить из F значения E , H , C_V , S , p [1].

Решение. Известно, что $F = E - TS$, $dF = -SdT - pdV$, поэтому $S = -(\partial F / \partial T)_V$; соотношение $p = -(\partial F / \partial V)_T$ фактически является уравнением состояния, так как определяет давление p через V и T . Энтальпия $H = E + pV = F + TS + pV = F - T(\partial F / \partial T)_V - V(\partial F / \partial V)_T$. Внутренняя энергия $E = F + TS = F - T(\partial F / \partial T)_V$. Из дифференциального выражения для второго закона термодинамики $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$ имеем $H = E + pV = F + TS + pV = F - T(\partial F / \partial T)_V - V(\partial F / \partial V)_T$,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \text{т. е.} \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V.$$

Таким образом, зная одну характеристическую функцию – свободную энергию как функцию T и V , можно непосредственно вычислить все другие термодинамические величины системы.

Задача 1.5. Два одинаковых медных шара с массами \bar{m} имеют начальные температуры $T_1 \neq T_2$. Их удельную теплоемкость можно считать постоянной. Система из двух шаров термически изолирована. Путем соприкосновения шаров друг с другом между ними установлен тепловой контакт. Вычислить увеличение энтропии ΔS системы после установления термического равновесия. Обратит внимание на зависимость ΔS от разности $T_1 - T_2$ [1].

Решение. $\Delta S = 2\tilde{m}c \int_a^b \frac{dT}{T}$, где c – удельная теплоемкость; a – начальное

состояние системы из двух шаров; b – конечное состояние. В состоянии b температура системы равна $(T_1 + T_2)/2$. Тогда

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2\tilde{m}c \ln T \Big|_a^b = \tilde{m}c \left[2 \left(\ln \frac{T_1 + T_2}{2} \right) - (\ln T_1 + \ln T_2) \right] = \\ &= \tilde{m}c \cdot 2 \left[\left(\ln \frac{T_1 + T_2}{2} \right) - \ln(T_1 T_2) \right] = \tilde{m}c \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = \tilde{m}c \ln \left[1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right]. \end{aligned}$$

Задача 1.6. Для снабжения большого комплекса тепловой энергией конструируется тепловой насос мощностью 1000 кВт. При этом требуется поддерживать температуру 100 °С при наружной температуре 0 °С. Вычислить необходимую для этого механическую мощность. Чему равен коэффициент преобразования теплового насоса? [2].

Решение. В случае теплового насоса пусть система проходит цикл Карно в положительном в математическом смысле направлении, т. е. в обратном направлении по сравнению со случаем теплового двигателя (рис. 1).

Во время изотермического ($dE = 0$) сжатия 1–0 при более высокой температуре T_1 система отдает количество тепловой энергии Q_{10} , равное, согласно первому закону термодинамики, полученной работе:

$$Q_{10} = \int_1^0 p dV = RT_1 \int_1^0 \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

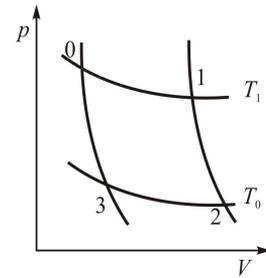


Рис. 1. Циклический процесс

Это количество тепла поступает потребителю. Аналогично во время расширения 3–2 у окружающей среды с $T_2 < T_1$ отнимается количество теплоты, эквивалентное совершаемой над этой средой механической работе,

$$Q_{32} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3}.$$

Так как разность $Q_{10} - Q_{32}$ равна совершенной над газом работе W , то коэффициент преобразования (холодильный коэффициент) η равен

$$\eta = \frac{Q_{10}}{W} = \frac{Q_{10}}{RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3}}.$$

Обратимся к адиабатам:

$$dQ = 0, \quad \text{т. е.} \quad dE + pdV = dE + RT \frac{dV}{V} = 0.$$

Тогда имеем

$$\int_2^1 \frac{dE}{T} + R \int_2^1 \frac{dV}{V} = \int_2^1 \frac{dE}{T} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.$$

Аналогично

$$\int_0^3 \frac{dE}{\theta} + R \ln \frac{V_3}{V_0} = 0.$$

Так как E зависит только от температуры, т. е. $\int dE/dT$ определяется только температурой начального и конечного состояний и пределы интегрирования в интегралах одинаковы, то

$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_3}{V_0} \quad \text{или} \quad R \ln \frac{V_2}{V_3} = R \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

Тогда

$$\eta = \frac{RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}}{R \ln \frac{V_1}{V_0} (T_1 - T_2)} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Подставляя численные значения, находим $\eta = 373/(373 - 273) = 3.73$. Таким образом, для работы теплового насоса мощностью 1000 кВт требуется механическая мощность $W = Q_{10}/\eta = 1000/3.73 = 268$ кВт.

Задача 1.7. При расширении 6 л гелия, имеющего температуру 350 К, давление падает с 40 до 1 атм. Расширение происходит адиабатически, т. е. газ не отдает тепла и не получает его. Вычислить объем и температуру в конечном состоянии и сравнить их с результатами при изотермическом расширении [2].

Решение. При адиабатическом (квазистатическом) процессе $\delta Q = TdS = 0$, т. е. энтропия остается постоянной. Из двух форм записи второго закона термодинамики

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad \text{и} \quad dS = \frac{C_v}{T} dT - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{C_V}{C_p} \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(\partial p / \partial T)_V}.$$

Из соотношения (*) получаем

$$\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial V / \partial T)_p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{C_V}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_V}.$$

Тем самым свели адиабатическое расширение к изотермическому.

Для изотермического процесса $pV = p_0V_0$, где p_0 и V_0 – давление и объем в исходном состоянии. Тогда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{p_0V_0}{p^2} = -\frac{V}{p}.$$

Выше определили, что связь между давлением и объемом в адиабатических процессах имеет вид

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\kappa} \frac{V}{p}.$$

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\kappa \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}, \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\kappa \frac{\ln V}{V_0} = \ln \left(\frac{V_0}{V}\right)^\kappa$$

или $pV^\kappa = p_0V_0^\kappa$ – уравнение адиабаты

Подставим численные значения для гелия при адиабатическом расширении

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.66, \quad V = V_0 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\kappa} = \left(\frac{40}{1} \right)^{0.6} \cdot 6 = 54.9 \text{ л.}$$

В изотермическом случае объем равен $V = p_0 V_0 / p = 40 \cdot 6 / 1 = 240$ л.

Используя исходные данные и уравнение состояния идеального газа ($pV = n_\mu RT$, n_μ – число киломолей газа), получаем

$$n_\mu = \frac{p_0 V_0}{RT_0}, \quad T = \frac{pV}{n_\mu R} = \frac{pV}{p_0 V_0} T_0.$$

Тогда для температуры в конечном состоянии имеем

$$T = \frac{1 \cdot 54.9}{40 \cdot 6} \cdot 350 = 80 = -193^\circ \text{C}.$$

Таким образом, при адиабатическом расширении газ охлаждается до -193°C .

Задача 1.8. Для сравнения тепловых двигателей рассматриваются идеальные обратимые круговые циклы. Найти мощность и КПД идеального двигателя внутреннего сгорания. Объем камеры сжатия $V_c = 500 \text{ см}^3$, объем цилиндра $V_z = 8000 \text{ см}^3$. Температура в камере сгорания $T_1 = 1800 \text{ К}$, температура выхлопных газов $T_2 = 650 \text{ К}$. Предполагается, что рабочим веществом служит воздух с незначительным добавлением газообразных продуктов сгорания ($\kappa = C_p/C_V = 1.4$). Максимальное давление продуктов сгорания $p_c = 80 \text{ атм}$, число оборотов равно 1200 мин^{-1} [2].

Решение. Будем рассматривать процесс как обратимый круговой процесс (см. рис. 1), состоящий из двух изотерм (0–1 и 2–3) и двух адиабат (1–2 и 3–0). $dF = -SdT - pdV$. В изотермических процессах $-(dF)_T = (pdV)_T$, т. е. механическая работа равна изменению свободной энергии. Для адиабатических процессов $-dE = (pdV)_s$.

При изотермическом расширении 0–1 объем сжатого газа возрастает от $V_0 = V_c$ до V_1 . Тогда работа, совершенная в первом рабочем такте, равна

$$W_{01} = \int_{V_0}^{V_1} pdV = -\Delta F.$$

Знаем из статистической физики, что

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left[\ln \frac{eV(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^2} \right].$$

В результате

$$W_{01} = -\Delta F = -[F(T_1, V_1) - F(T_1, V_0)] = NkT \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

Во время последующего адиабатического расширения объем увеличивается от V_1 до $V_2 = V_z$, а температура понижается до T_2 . Для вычисления объема V_1 воспользуемся уравнением адиабаты (см. задачу 1.7) в переменных T и V : $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$. Тогда

$$V_1 = V_2 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = 8000 \left(\frac{650}{1800} \right)^{2.5} \text{ см}^3 = 626.7 \text{ см}^3,$$

а работа, совершаемая во время второго такта, равна

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \Delta E = E(T_2) - E(T_1) = \frac{3}{2} Nk(T_2 - T_1).$$

Во время третьего такта происходит сжатие, так что объем при постоянной T_2 уменьшается с V_2 до V_3 . Поэтому по аналогии с вычислением W_{01} имеем $W_{23} = NkT_2 \ln(V_3/V_2) < 0$.

Цикл завершается процессом адиабатического сжатия 3–0, во время которого объем уменьшается с V_3 до $V_0 = V_c$, а температура возрастает от T_2 до T_1 . Тогда (по аналогии с W_{12}) имеем $W_{30} = 3/2 Nk(T_1 - T_2) = -W_{12}$, т. е. адиабатические части работы взаимно сокращаются.

Для объема V_3 с помощью уравнения адиабаты получаем

$$\frac{V_3}{V_0} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_0}{V_1}.$$

Таким образом, полная работа, совершенная во время цикла, равна

$$W = \oint p dV = W_{01} + W_{12} + W_{23} + W_{30} = W_{01} + W_{23} = Nk(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

Вычислим Nk , используя уравнение состояния идеального газа ($pV = RTN/N_A = NkT$), величину максимального давления p_c и температуру T_1 :

$$Nk = \frac{p_c V_c}{T_1} = \frac{80 \cdot 9.81 \cdot 10^4 \cdot 500 \cdot 10^{-6}}{1800} = 2.18 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \left[1 \text{ атм} \left(1 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} \right) = 9.81 \cdot 10^4 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right].$$

Следовательно, работа, совершенная за один цикл,

$$W = Nk(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_0} = 2.18 \cdot 1150 \cdot \ln \frac{626.7}{500} = 566.4 \text{ Дж}.$$

Число оборотов равно $1200 \text{ мин}^{-1} = 20 \text{ с}^{-1}$. Вычисляя работу, совершенную мотором за 1 с, получаем мощность

$$\dot{W} = 20 \cdot 566.4 \text{ Дж/с} = 11.38 \text{ кВт}.$$

Во время изотермического расширения 0–1 необходимо подвести эквивалентное совершенной работе количество тепловой энергии

$$Q = Q_{01} = W_{01} = NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

Тогда КПД идеального двигателя внутреннего сгорания

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{1800 - 650}{1800} = 0.639.$$

Заметим, что выделяющееся при изотермическом сжатии 2–3 количество тепла $Q_{23} = NkT_2 \ln(V_2/V_3)$ теряется системой.

Задача 1.9 Эффект Джоуля – Томсона в газе Ван-дер-Ваальса. Трубка, заполненная кислородом, разделена пористой перегородкой на две камеры (рис. 2). С помощью равномерного перемещения поршней в левой камере поддерживается давление p_A , а в правой $p_B < p_A$. При этом газ перетекает из левой камеры в правую через пористую перегородку. Сначала объем левой камеры равен V_A , а объем правой – нулю. В конце процесса объем правой камеры становится равным $V_B > V_A$, а объем левой – равным нулю. Система теплоизолирована. Вычислить изменение температуры при следующих начальных значениях параметров: $p_A = 250 \text{ атм}$, $p_B = 1 \text{ атм}$, $T_A = 273 \text{ К}$. Считать используемый газ – кислород – газом Ван-дер-Ваальса. Для поправок Ван-дер-Ваальса использовать значения: $a = 1.4 \text{ атм} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 0.032 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ [2].

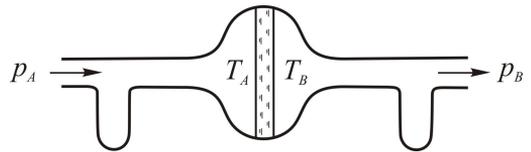


Рис. 2. К эффекту Джоуля – Томсона

Решение. Речь идет о нестационарном процессе, при котором сохраняется энтальпия. Над газом, находящимся слева, производится работа $p_A V_A$, а газ,

находящийся справа, производит работу $p_B V_B$. В результате внутренняя энергия возрастает на величину $p_A V_A - p_B V_B$, т. е. $E_B = E_A + p_A V_A - p_B V_B$.

Уравнение состояния реального газа иногда представляют в виде вириальной формы

$$pV = n_\mu RT \left(1 + \frac{n_\mu B}{V} + \frac{n_\mu^2 C}{V^2} + \dots \right).$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно считать частным случаем вириального уравнения состояния. Если учесть только поправку первого порядка, то $B = b - a/RT$. Заметим еще, что свободная энергия реального газа равна

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{n_\mu^2 RBT}{V}.$$

Тогда энтальпия 1 кмоль ($n_\mu = 1$) реального газа равна

$$H = E + pV = E_{\text{ид}} + RT - \frac{RT^2}{V} \frac{\partial B}{\partial T} + RT \frac{B}{V} = H_{\text{ид}} + p \left(B - T \frac{\partial B}{\partial T} \right),$$

где

$$E = F + TS, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad H_{\text{ид}} = E_{\text{ид}} + (pV)_{\text{ид}} = RT \left(\frac{f}{2} + 1 \right)$$

(для двухатомных молекул $f=5$). Здесь сразу отметим, что для идеального газа при $H_{\text{ид}} = \text{const}$ температура $T = \text{const}$.

Однако для реального газа в процессе Джоуля – Томсона будет наблюдаться понижение температуры. Действительно,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = B - T \frac{\partial B}{\partial T} = b - \frac{2a}{RT}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \approx \frac{7}{2} R.$$

Тогда

$$C_p dT + \left(b - \frac{2a}{RT} \right) dp = 0, \quad dT = \frac{dp}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right).$$

Для малых Δp и ΔT в последнем уравнении можно заменить дифференциалы приращениями Δp и ΔT :

$$\Delta T = \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \frac{\Delta p}{C_p}.$$

Подставим численные значения (1 атм = $9.81 \cdot 10^4$ Н/м²):

$$\Delta T = \left(\frac{2 \cdot 1.4 \cdot 9.81 \cdot 10^4}{8.31 \cdot 10^3 \cdot 273} - 0.032 \right) \frac{-249 \cdot 9.81 \cdot 10^4}{3.5 \cdot 8.31 \cdot 10^3} \text{ К} = -75 \text{ }^\circ\text{С}.$$

Таким образом, расширение реального газа через пористую перегородку, при котором его давление падает с 250 до 1 атм, сопровождается понижением температуры на 75 °С.

Задача 1.10. В пароаккумуляторе содержится вода при температуре 250 °С, а над водой – насыщенный пар при давлении $p_0 = 40.56$ атм. Отводимый пар совершает работу и после конденсации снова возвращается в аккумулятор. В результате этого процесса температура пароаккумулятора падает до 150 °С, а давление p – до 4.85 атм. Вычислить, какая часть x воды в пароаккумуляторе снова переходит в пар (теплота испарения \bar{Q} при 150 °С составляет 504 ккал/кг \approx 2107 кДж/кг) [2].

Решение. Рассмотрим 1 кмоль воды с массой $M_B = 18$ кг/кмоль. Удельную теплоемкость воды будем считать постоянной и равной $c = 1$ ккал/(кг·К). Тогда изменение энтропии $S_0 - S$ при охлаждении воды с T_0 до T равно

$$S_0 - S = -M_B C \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -M_B C \ln \frac{T}{T_0} = +18 \cdot 1 \cdot \ln \frac{523}{423} = 3.82 \frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} = 16.0 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

Вместо отведенного пара после охлаждения образуется новое количество пара. Напомним, что при переходе из одного агрегатного состояния в другое

$$S_2 - S_1 = \frac{H_2 - H_1}{T} = \frac{\bar{Q}}{T},$$

т. е. теплота перехода есть не что иное, как разность энтальпий в обеих фазах. Тогда в результате испарения энтропия 1 кмоль возрастает на величину

$$\frac{\bar{Q} M_B}{T} = \frac{18 \cdot 504}{T} = 21.4 \frac{\text{ккал}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} = 89.6 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

Пусть из 1 кмолья воды, находящейся в пароаккумуляторе, образуется x кмоль пара. Тогда для адиабатического процесса получится следующий баланс энтропии:

$$S_0 - S = x \frac{\bar{Q}}{T},$$

т. е.

$$x = \frac{T(S_0 - S)}{\bar{Q}} = \frac{16.0}{89.6} = 0.178.$$

Таким образом, в пар переходит 17.8% имеющейся воды.

2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Задача 2.1. Показать, что каноническое распределение Гиббса для систем с очень большим числом частиц ($N \rightarrow \infty$) переходит в микроканоническое [3].

Решение. Отклонение энергии подсистемы от среднего значения характеризуется квадратичной флуктуацией (или дисперсией)

$$\overline{(\Delta H)^2} = \overline{(H - \bar{H})^2} = \overline{H^2} - \bar{H}^2.$$

Показано, что

$$\overline{(\Delta H)^2} = \theta^2 \frac{\partial H}{\partial \theta} = kT^2 \frac{\partial H}{\partial T}, \quad \theta = kT.$$

Так как $C_V = \frac{\partial H}{\partial T}$, то $\overline{(\Delta H)^2} = kT^2 C_V$. Тогда относительная флуктуация δ_H равна

$$\delta_H = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta H)^2}}}{\bar{H}} = \frac{\theta}{\bar{H}} \sqrt{\frac{\partial H}{\partial \theta}}.$$

Поскольку $\bar{H} \sim N$ и $\partial \bar{H} / \partial \theta \sim N$, то

$$\delta_H \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \delta_H \sim \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{N}} = 0,$$

т. е. во всех практически важных случаях ($N_A \sim 10^{23}$ 1/моль) δ_H очень мала, что приводит к термодинамической эквивалентности результатов, получаемых с помощью канонического и микроканонического распределений.

Задача 2.2. Вычислить флуктуацию энергии в идеальном газе [3].

Решение. Как следует из задачи 2.1, $\sqrt{(\Delta E)^2}/E = \sqrt{kT^2 C_V}/E$. Для одноатомного идеального газа $E = 3NkT/2$. Для 1 моля газа, когда $N = N_A$ (N_A – число Авогадро), $E = 3RT/2$ (R – универсальная газовая постоянная), а $C_V = 3R/2$. Тогда

$$\frac{\sqrt{(\Delta E)^2}}{E} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\frac{3}{2}RT} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}kR}}{\frac{3}{2}R} = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{\frac{3}{2}R}} = \sqrt{\frac{2}{3N_A}}, \quad R = N_A k.$$

Задача 2.3. На какой высоте при 0 °С давление воздуха уменьшится втрое? [3].

Решение. Используем барометрическую формулу

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

Тогда

$$z = \frac{kT}{mg} \ln 3 = 8.6 \text{ км},$$

где $m = M_B/N_A$, $M_B = 29$ кг/кмоль – молекулярный вес воздуха, $N_A = 6.02 \cdot 10^{26}$ 1/кмоль – число Авогадро.

Задача 2.4. Найти число возможных размещений N объектов по m нумерованным ячейкам с числами заполнения n_1, n_2, \dots, n_m [3].

Решение. В классической статистике микросостояние определяется только числом частиц и совершенно не важно, какими молекулами осуществляется это распределение. Из N молекул может быть получено всего $N!$ перестановок, однако в эти перестановки вошли $n_1!$ перестановок в первой ячейке, $n_2!$ перестановок во второй ячейке и т. д., которые не дадут нового микросостояния. Поэтому, чтобы найти число перестановок только между ячейками, т. е. число микросостояний, нужно полное число перестановок $N!$ разделить на число перестановок внутри ячеек. Таким образом, число возможных распределений N частиц по ячейкам будет определяться числом

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_m!}.$$

Задача 2.5. В цилиндр объемом $V = 5$ л выпускается гелий и его температура доводится до 400 К. Масса введенного гелия $\bar{m} = 1$ г. 1. С помощью статистического интеграла Z определить свободную энергию F , внутреннюю энергию E , энтропию S , а также энтальпию H и энергию Гиббса G . 2. Какое количество энергии будет отнято у системы, если при обратимом изотермическом процессе объем газа удвоится? [2].

Решение. 1. Статистический интеграл одноатомного газа равен

$$Z = \frac{\exp(N)V^N}{h^{3N} N^N} (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Тогда

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left[\frac{\ln(V(2\pi mkT)^{3/2})}{Nh^3} + 1 \right].$$

Число частиц

$$N = \frac{N_A \bar{m}}{M_r} = \frac{6.02 \cdot 10^{26} \cdot 10^{-3}}{4.003} = 1.5 \cdot 10^{23},$$

$$F = -1.5 \cdot 10^{23} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \times \left[\ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1.5 \cdot 10^{23}} + \frac{3}{2} \ln \frac{2 \cdot 3.14 \cdot 4.003 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6.02 \cdot 10^{26} (6.62 \cdot 10^{-34})^3} + 1 \right] = -11.52 \text{ кДж}.$$

Для вычисления внутренней энергии воспользуемся соотношениями $E = F + TS$, $S = -(\partial F / \partial T)_V$. Подставляя в них выражение для F , получаем $E = 3NkT/2$, что находится в соответствии с классическим законом равнораспределения. При заданных числовых величинах $E = 3/2 \cdot 1.5 \cdot 10^{23} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \times 400 = 1242$ Дж.

Теперь определим энтропию:

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{1242 + 11520}{400} = 31.9 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.$$

Вычислим давление

$$p = \frac{n_\mu RT}{V}, \quad n_\mu = \frac{N}{N_A} = \frac{\bar{m}}{M_r}, \quad p = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4.003} \frac{8.314 \cdot 10^3 \cdot 400}{5 \cdot 10^{-3}} \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = 1.69 \text{ атм}.$$

Энтальпия H и энергия Гиббса G определяются выражениями

$$H = E + pV, \quad G = H - TS.$$

При заданных числовых значениях $H = 2070$ Дж, $G = 642$ Дж.

2. Если при постоянной температуре объем удваивается, то изменение свободной энергии равно

$$F(2V, T) - F(V, T) = -NkT \ln 2,$$

а изменение энтропии

$$S(2V, T) - S(V, T) = Nk \ln 2.$$

В то же время внутренняя энергия идеального газа остается неизменной: $E(2V, T) - E(V, T) = 0$.

Как известно, для изотермических процессов $(dF)_T = -pV$, так как $dF = -pV - SdT$. При обратимом изотермическом процессе совершенная против внешних сил работа равна уменьшению свободной энергии. Таким образом, подставляя заданные числовые значения $\Delta F = -NkT \ln 2 = -574$ Дж и $\Delta S = Nk \ln 2 = -1.44$ Дж/К, получаем, что при изотермическом расширении газа, в результате которого его объем увеличивается вдвое, система совершает работу 574 Дж, ее энтропия возрастает, а внутренняя энергия остается постоянной.

Задача 2.6. Осмотическое давление. Найти осмотическое давление в растворе, если в 4 л растворителя при температуре 75 °С растворены 10 г гликоля $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ($M_r = 62$) и 15 г метилового спирта CH_3OH ($M_m = 32$) [2].

Решение. Осмотическое давление определяется по формуле Вант – Гоффа, которая подобна уравнению идеального газа:

$$p_{\text{осм}} = \frac{n_{\mu} RT}{V} = \frac{\bar{m}}{M} \frac{RT}{V},$$

где n_{μ} , \bar{m} – число киломолей и масса растворенного вещества соответственно. Таким образом, осмотическое давление равно давлению газа, которое имело бы место, если бы молекулы растворенного вещества в виде газа заполняли объем, равный объему раствора. В рассматриваемом случае число растворенных киломолей равно

$$n_{\mu} = \frac{\bar{m}_r}{M_r} + \frac{\bar{m}_{\mu}}{M_m} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{62} + \frac{15 \cdot 10^{-3}}{32} = 0.63 \cdot 10^{-3}.$$

Тогда

$$p_{\text{осм}} = \frac{0.63 \cdot 10^{-3} \cdot 8.314 \cdot 10^3 \cdot 348}{4 \cdot 10^{-3}} = 456 \cdot 10^3 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}.$$

Так как $1 \text{ атм} = 9.81 \text{ Н/см}^2 = 9.81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$, то $p_{\text{осм}} = 4.65 \text{ атм}$.

Задача 2.7. Броуновское движение молекул. Исследуется диффузия золота в свинец при температуре 160°C . Наблюдения показывают, что за 25 дней атомы золота проникают в среднем на 4.5 мм. Вычислить коэффициент диффузии [2].

Решение. Коэффициент броуновской диффузии в твердом теле равен $D = \overline{x^2}/(2t)$, где $\overline{x^2}$ – средний квадрат смещения частицы. Тогда

$$D = \frac{(4.5 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 25 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} = 4.7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Для сравнения отметим, что коэффициент диффузии молекул газа в воздухе при нормальных условиях имеет порядок величины $10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ (см. задачу 2.16).

Задача 2.8 Вычислить число столкновений молекул водорода при температуре -20°C и давлении 0.5 атм. Чему равна средняя длина свободного пробега l ? Найти полное число столкновений в 1 кмолье водорода. Молекулы рассматривать как невзаимодействующие твердые шары, движущиеся с одинаковыми скоростями. Газодинамический эффективный диаметр принять равным $d_s = 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [2].

Решение. Как известно, число столкновений в единицу времени пробной молекулы, движущейся по отношению к другим молекулам с относительной скоростью v_r , равно

$$\zeta = \pi d_s^2 v_r n = \sigma v_r n,$$

где $\sigma = \pi d_s^2$ – сечение столкновения, n – число молекул в 1 м^3 .

Рассмотрим две частицы, которые движутся со скоростями \vec{v}_1 и \vec{v}_2 . Угол между векторами этих скоростей равен θ . Тогда, считая $v_1 = v_2 = v$, имеем

$$v_r = \sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2} = \sqrt{v_1^2 v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \theta} = v \sqrt{2(1 - \cos \theta)} = 2v \sin \frac{\theta}{2}.$$

Усреднение по всем направлениям дает

$$\bar{v}_r = 2v \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \frac{\theta}{2} \sin \theta d\theta d\varphi = 4v \int_0^{\pi/2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4}{3}v.$$

В этом случае число столкновений одной пробной молекулы составляет $\zeta = 4\pi d_s^2 nv/3$. В качестве скорости v используем среднюю тепловую скорость

$v_T = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$. Величину n найдем из уравнения состояния $n = pV/(kT)$ для $V = 1 \text{ м}^3$. Тогда

$$\zeta = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8\pi N_A}{MkT}} p d_s^2.$$

В рассматриваемой модели средняя длина свободного пробега

$$l = \frac{v}{\zeta} = \frac{3}{4\pi d_s^2 n} = \frac{3kT}{4p\pi d_s^2}.$$

В 1 кмоль содержится N_A молекул. Полное число столкновений, происходящих в 1 кмоль за 1 с, составляет $z = N_A \zeta / 2$. Подставив численные значения, получим

$$\zeta = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot 3.14 \cdot 6.02 \cdot 10^{26}}{2.02 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 253}} 0.5 \cdot 9.81 \cdot 10^4 (2.7 \cdot 10^{-10})^2 = 7 \cdot 10^9 \text{ 1/с},$$

$$l = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ м}, \quad z = 3.01 \cdot 10^{26} \cdot 7 \cdot 10^9 = 2.1 \cdot 10^{36} \text{ 1/с}.$$

Задача 2.9. Число столкновений для смеси двух различных газов. Смесь из 3 л водорода и 1 л азота находится при нормальных условиях. Найти число столкновений между молекулами в 1 с. Чему равны средние длины пробега между соударениями различных частиц (диаметр газокинетического эффективного сечения составляет $d_{s1} = d_{\text{H}_2} = 2.75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $d_{s2} = d_{\text{N}_2} = 3.75 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $M_1 = M_{\text{H}_2} = 2.02$, $M_2 = M_{\text{N}_2} = 28.02$)? [2].

Решение. Эффективный диаметр сечения столкновения между молекулами различных газов равен сумме обоих радиусов: $d_{s1}/2 + d_{s2}/2 = d_s$. Тогда за 1 с частица 1 испытывает ζ_{12} столкновений с частицами 2:

$$\zeta_{12} = \pi d_s^2 \bar{v}_{12} n_2.$$

Средняя относительная скорость равна

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}.$$

Тогда

$$\zeta_{12} = \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left(\frac{d_{s1}}{2} + \frac{d_{s2}}{2} \right)^2} n_2.$$

Аналогично получим число столкновений одной частицы 2 с частицами 1: $\zeta_{21} = \zeta_{12} n_1 / n_2$. Полное число соударений частиц 1 и 2 в объеме 1 м^3

$$z_{12} = \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left(\frac{d_{s1}}{2} + \frac{d_{s2}}{2} \right)^2} n_1 n_2.$$

Тогда число столкновений между частицами двух сортов в объеме $V = 4 \text{ л} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ равно при заданных числовых значениях

$$Vz_{12} = V \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left(\frac{d_{s1}}{2} + \frac{d_{s2}}{2} \right)^2} \frac{p_1 p_2}{k^2 T^2} = 3.1 \cdot 10^{32} \text{ л/с}$$

($p_1 = 0.75 \cdot 1.033 \text{ атм}$, $p_2 = 0.25 \cdot 1.033 \text{ атм}$).

Средняя длина свободного пробега частицы 1 между столкновениями с частицами 2 составляет

$$l_{12} = \frac{\bar{v}_1}{\zeta_{12}} = \frac{1}{\pi \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{d_{s1}}{2} + \frac{d_{s2}}{2} \right)^2} n_2} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ м}, \quad \bar{v}_1 = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}}, \quad n_2 = \frac{p_2 V}{kT}.$$

Для средней длины свободного пробега молекул азота между столкновениями с молекулами водорода имеем

$$l_{21} = l_{12} \frac{\sqrt{1 + \frac{2.02}{28.02} \cdot 0.25}}{\sqrt{1 + \frac{28.02}{2.02} \cdot 0.75}} = 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Задача 2.10. Частица массой m_1 движется в газе молекул массой m_2 . Показать, что если $m_1 \leq m_2$, то для длины свободного пробега этой частицы справедлива оценка $l \sim 1/(n_2\sigma)$, а если $m_1 \gg m_2$, то длина свободного пробега уменьшится в $\sqrt{m_1/m_2}$ раз [4].

Решение. Ответ следует из выражения для l_{12} задачи 2.9.

Задача 2.11. Определить скорость, соответствующую максимуму плотности распределения для водорода и гелия при температуре 0°C ($M_{\text{H}_2} = 2.016, M_{\text{He}} = 4.003$) [2].

Решение. Как известно, максвелловское распределение молекул газа по скоростям имеет вид

$$f_0(\xi) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT} \xi^2 \right).$$

Используется также распределение абсолютной величины скорости $v = \sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}$. Если разбить пространство скоростей на сферические слои, то объем сферического слоя, имеющего радиус v и толщину dv , равен $4\pi v^2 dv$. Тогда для числа молекул со скоростью v в интервале dv

$$\frac{dn}{n} = f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)}{\left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2}} dv.$$

Для определения максимума функции плотности распределения вероятностей необходимо продифференцировать ее по скоростям и приравнять первую производную к нулю:

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} 2v \left(1 - \frac{mv^2}{2kT} \right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) = 0.$$

Отсюда получаем

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

Подставив заданные числовые значения, имеем для водорода $v_{\max \text{H}_2} = 1500$ м/с, для гелия

$$v_{\max \text{ He}} = v_{\max \text{ H}_2} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{He}}}} = 1064 \text{ м/с}.$$

Заметим, что v_{\max} отличается от средней тепловой скорости молекул

$$v_T = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}},$$

которая для водорода при 0 °С равна 1694 м/с.

Задача 2.12 Найти число молекул азота, сталкивающихся с площадкой в 1 см^2 за 1 с при нормальных условиях, принимая максвелловское распределение скоростей f_0 [3].

Решение. Искомый поток молекул N_M определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} N_M &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_x \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_y \int_0^{\infty} \xi_z f_0(\vec{\xi}) d\xi_z = \\ &= n \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_x \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_y \int_0^{\infty} \xi_z \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2) \right] d\xi_z = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{-\exp \left(-\frac{m}{2kT} \xi_z^2 \right)}{2 \frac{m}{2kT}} \Bigg|_0^{-\infty} = \frac{n}{2\sqrt{\pi} \frac{m}{2kT}} = \frac{nv_T}{4}. \end{aligned}$$

Со стенкой сталкиваются только те молекулы, которые двигаются к стенке со стороны газа, т. е. имеют проекцию скорости ξ_z в пределах $(0, -\infty)$.

При нормальных условиях $n = 2.69 \cdot 10^{19}$, средняя тепловая скорость азота $v_T = 450 \text{ м/с}$. Таким образом, за 1 с с поверхностью стенки площадью 1 см^2 сталкивается примерно $3.5 \cdot 10^{23}$ молекул. Заметим, что найденное значение потока молекул $N_M = nv_T/4$ играет важную роль в кинетической теории газов.

Задача 2.13. Найти среднее расстояние между молекулами в воздухе при нормальных условиях [3].

Решение. Известно, что $2.69 \cdot 10^{19}$ молекул воздуха занимают объем 1 см^3 . Следовательно, на одну молекулу в среднем приходится объем $V = \frac{1}{2.69 \cdot 10^{19}} \text{ см}^3 = 35 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Предполагая, что расстояние между молекулами равно корню кубическому из объема одной молекулы, получаем

$$l_0 \approx \sqrt[3]{V} = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Заметим, что расстояние между молекулами значительно меньше длины свободного пробега молекул l , т. е. $l_0 \ll l$ ($l \approx 10^{-7}$ м, см. задачу 2.8).

Задача 2.14. Найти долю молекул, имеющих модуль скорости меньше средней скорости v_T .

Решение. Будем использовать функцию распределения абсолютной величины скорости $f(v)$ (см. задачу 2.11). Чтобы определить число молекул, скорость которых меньше v_T , необходимо проинтегрировать это распределение по всем скоростям от 0 до v_T :

$$n(v \leq v_T) = \int_0^{v_T} f(v) dv = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}} \int_0^{v_T} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

Введем новую переменную $\zeta = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v$. Тогда

$$\frac{n(v \leq v_T)}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{1.13} \zeta^2 \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad \left(v_T \approx 1.13 \sqrt{\frac{2kT}{m}} \right).$$

Проинтегрировав его по частям, сведем к интегралу ошибок:

$$\frac{n(v \leq v_T)}{n} = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left[-\zeta \frac{\exp(-\zeta^2)}{2} \right]_0^{1.13} + \frac{1}{2} \int_0^{1.13} \exp(-\zeta^2) d\zeta = -0.39 + \Phi(1.13).$$

Определяя значение интеграла ошибок по таблицам, окончательно получаем

$$\frac{n(v \leq v_T)}{n} = -0.39 + 0.89 = 0.5, \text{ т. е. } 50\%.$$

Задача 2.15. Определить (по порядку величины) коэффициент термодиффузии, согласно выражению для диффузионного потока молекул

$$N_T = -n \frac{D_T}{T} \frac{dT}{dx},$$

при диффузии легкого газа в тяжелом ($m_1 \ll m_2$) [4].

Решение. Можно считать, что тяжелый газ остается в состоянии статистического равновесия, так как ввиду большой массы молекул тяжелого газа приобретаемая ими в столкновениях с легкими молекулами направленная скорость (вдоль оси x) мала. Кроме того, полагаем, что концентрация $c_m = n_1/n \ll 1$ ($n = n_1 + n_2 \approx n_2$).

Искомый диффузионный поток равен

$$N_T = n_1 [v_T(x-l) - v_T(x+l)] \sim -ln_1 \frac{dv_T}{dx} \sim -ln_1 \frac{dv_T}{dT} \frac{dT}{dx} \sim -ln_1 \frac{v_T}{T} \frac{dT}{dx}$$

(в данном случае вдоль оси x меняется средняя тепловая скорость молекул легкого газа v_T , так как она зависит от меняющейся температуры). Здесь производная dv_T/dT оценочно заменена отношением v_T/T . При такой замене можно ошибаться в числовом множителе, но не в зависимости от температуры T .

Сравнивая приведенные выше выражения для N_T , находим оценку для коэффициента термодиффузии D_T :

$$D_T \sim c_m l v_T \sim c_m D \sim \frac{c_m}{n\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

(см. задачу 2.8). Таким образом, в отличие от коэффициента диффузии коэффициент термодиффузии зависит от концентрации молекул легкого газа.

Приведем более точную оценку коэффициента термодиффузии (при любых отношениях m_1 и m_2):

$$D_T \sim \sqrt{\frac{3kT}{m_1 m_2}} (l_2 \sqrt{m_1} - l_1 \sqrt{m_2}) c_{m1} c_{m2}.$$

Задача 2.16. Показать, что коэффициент диффузии молекул в воздухе при нормальных условиях имеет порядок величины 10^{-5} м²/с [4].

Решение. Известно, что $D = l v_T / 3$, $v_T \approx 450$ м/с (см. задачу 2.12); $l = 10^{-7}$ м (см. задачу 2.8). Тогда

$$D \approx \frac{1}{3} 10^{-7} \cdot 450 \approx 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Задача 2.17. С помощью средней длины свободного пробега определить вероятность того, что частица гелия пройдет отрезок $x = 1$ мм, не испытывая столкновений. Температуру гелия считать равной 273 К, давление 1 мбар. Диаметр газокинетического эффективного сечения для гелия при 0 °С составляет $d_s = 2.18 \cdot 10^{-10}$ м [2].

Решение. Если через сечение x проходит поток молекул со скоростью ξ , равной $J = n\xi$, то через сечение $x + dx$ – поток $N_M(1 - l^{-1}dx)$, т. е. $dJ_M = J l^{-1}dx$ молекул уходит из первоначального пучка в результате столкновений. Тогда

$$dJ_M = -J_M \frac{dx}{l} \quad \text{или} \quad J_M = J_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right),$$

где J_0 – поток молекул через сечение $x = 0$. Число частиц, испытавших столкновения между x и $x + dx$, равно

$$dJ_M = J_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \frac{dx}{l},$$

т. е. вероятность того, что молекула пройдет без столкновений расстояние x и столкнется в элементе dx , равна произведению вероятностей

$$W = \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \frac{dx}{l}.$$

Таким образом, искомая вероятность того, что частица пройдет отрезок x без столкновений,

$$W_0 = \exp\left(-\frac{x}{l}\right).$$

Согласно уравнению состояния, число частиц $n = 1,81 \cdot 10^{22} \text{ 1/м}^3$, а длина свободного пробега $l = \frac{1}{\pi d_s^2 n} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,3 \text{ мм}$. Тогда

$$W_0 = \exp\left(-\frac{10^{-3}}{0,3 \cdot 10^{-3}}\right) = \exp(-3,33) \approx 0,035.$$

Таким образом, хотя средняя длина свободного пробега $l \approx 0,3 \text{ мм}$, примерно 3,5% атомов гелия проходят путь $x = 1 \text{ мм}$ без столкновений.

Задача 2.18. Два сосуда содержат газ при различных температурах, отличающихся одна от другой на δT . Сосуды соединены длинной трубкой. В результате теплового скольжения устанавливается определенная разность давлений δp между газами в обоих сосудах (так называемый термомеханический эффект). Показать, что оценка этого эффекта имеет вид

$$\frac{\delta p}{p} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{\delta T}{T},$$

где r – радиус трубки, соединяющей сосуды [4].

Решение. В разреженных газах при наличии градиента температуры вдоль границы со стенкой dT/dx (x – координата вдоль стенки) скорость скольжения $v_x = \mu_T dT/dx$. Для сохранения размерности коэффициент теплового скольжения $\mu_T \sim lv_T/T$. Тогда

$$v_x \sim \frac{lv_T}{T} \frac{dT}{dx}.$$

С другой стороны, скорость газа в трубе по закону Пуазейля равна

$$v_x \sim \frac{r^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{L}.$$

Поэтому можно записать

$$\frac{r^2}{8\eta} \frac{\delta p}{L} = \frac{lv_T}{T} \frac{\delta T}{L}.$$

Коэффициент вязкости $\eta \sim \rho lv_T$. Тогда

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{lv_T}{T} \frac{8\rho lv_T}{r^2} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{8v_T^2 \rho}{T} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{64RT\rho}{T\pi M} \sim 64 \frac{l^2}{r^2} \frac{\rho}{T\pi},$$

т. е.
$$\frac{\delta p}{p} \sim \frac{l^2}{r^2} \frac{\delta T}{T} \frac{64}{\pi}.$$

Таким образом, термомеханический эффект имеет второй порядок малости по параметру l/r (числу Кнудсена).

Литература

1. Де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М.: ИЛ, 1962.
2. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976.
3. Ноздрев В. Ф., Сенкевич А. А. Курс статистической физики. М.: Высшая школа, 1969.
4. Крайнов В. П. Качественные методы в физической кинетике и гидрогазодинамике. М.: Высшая школа, 1989.

Научное издание

Байков Валентин Иванович
Павлюкевич Николай Владимирович

ТЕПЛОФИЗИКА

Том 1

**ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Редактор Т. Г. Михалёва
Корректор В. И. Царькова

Подписано в печать 18.05.2013.
Формат 70×100 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура «Times New Roman»
Усл. печ. л. 32,25. Уч.-изд. л. 27,46.
Тираж 200 экз. Заказ 24.

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси. 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15.
ЛИ № 02330/0549415 от 08.04.2009.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. 220072, г. Минск,
ул. П. Бровки, 15.