

с 39(07)  
с - 952



Учебно-  
методические  
пособия  
Учебно-научного  
центра ОИЯИ  
Дубна

УНЦ-2004-26

Е. М. Сыресин

ЛЕКЦИИ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ

*Учебно-методическое пособие*

2004

C39(07)  
C-952

Учебно-научный центр ОИЯИ

Е. М. Сыресин

**ЛЕКЦИИ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ**

*Учебно-методическое пособие*

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА  
Дубна 2004

146489



*Учебное пособие написано профессором базовой кафедры  
дубненского филиала МИРЭА «Электроника физических установок»  
при УНЦ ОИЯИ Е. М. Сыресиным и рекомендовано  
к изданию экспертной комиссией УНЦ ОИЯИ  
и редакционно-издательским советом МИРЭА.*

Рецензент: профессор Э. А. Кураев

**Сыресин Е. М.**

Лекции по молекулярной физике: Учеб.-метод. пособие. — Дубна: ОИЯИ, 2004. — 54 с.

Учебное пособие содержит изложение основ термодинамики и статистической физики. В нем обсуждается статистический подход к теории теплоемкости, а также рассмотрены такие явления, как диффузия, эффузия, вязкость и теплопроводность, относящиеся к разделу физической кинетики.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов технических и физических специальностей.

**Syresin E. M.**

Lectures on the Theory of Molecular Physics: Textbook. — Dubna: JINR, 2004. — 54 p.

The textbook contains a description of molecular physics, the basis of thermodynamic, statistic and kinetic physics.

The book is addressed to the students and doctoral students specialized in engineering and physics.

**Оглавление**

Предисловие	4
Лекция 1. Молекулярно-кинетическая теория, идеальный газ	5
Лекция 2. Термодинамика	10
Лекция 3. Основы статистики, распределение Максвелла - Больцмана	15
Лекция 4. Микро- и макросостояния, распределение Гиббса, статистическая сумма	20
Лекция 5. Флуктуации, энтропия, энтропия идеального газа, свободная энергия	25
Лекция 6. Статистическая сумма и свободная энергия, теория теплоемкости	29
Лекция 7. Термодинамические потенциалы, соотношения Максвелла	33
Лекция 8. Реальные газы, фазовые переходы	37
Лекция 9. Поверхностное натяжение, давление насыщенного пара	44
Лекция 10. Физическая кинетика, явления переноса, диффузия, эффузия, теплопроводность и вязкость	46
Литература	54

## Предисловие

Курс лекций предназначен для студентов инженерно-физических специальностей. В основе курса лежат лекции, прочитанные в первом семестре студентам первого курса Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА), слушателям кафедры "Электроника физических установок", организованной в дубненском филиале МИРЭА при Учебно-научном центре Объединенного института ядерных исследований.

Курс лекций по молекулярной физике включает в себя три раздела: термодинамику, статистическую физику и физическую кинетику. В лекциях даны основы статистических методов, используемые при обсуждении теории теплоемкости, энтропии и теории флуктуаций. Здесь также содержится экскурс в физическую кинетику, рассмотрены явления диффузии, эффузии, теплопроводности и вязкости.

По курсу молекулярной физики опубликовано большое количество учебных пособий и монографий, где значительное внимание уделяется молекулярно-кинетической теории и термодинамике. Цель данного пособия — познакомить читателя как с данными разделами физики, так и с основами статистической физики.

Автор выражает свою благодарность Э.А. Кураеву за ценные замечания, сделанные им при прочтении рукописи.

Автор благодарен Н. С. Сергеевой за помощь в подготовке рукописи к изданию, М. И. Зарубиной — за тщательное редактирование рукописи.

## Лекция 1 Молекулярно - кинетическая теория, идеальный газ

### 1.1. Атомная масса и размер молекул

Молекулярная физика – раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений [1,2]. В соответствии с этими представлениями, все вещества обладают следующими свойствами:

вещества состоят из молекул;

молекулы находятся в хаотическом (броуновском) движении.

Молекулярно-кинетическая теория создана на основе статистических методов, которые позволяют получить средние параметры системы, такие как давление  $P$  и температура  $T$ , исходя из рассмотрения микрохарактеристик частиц и их статистического анализа.

Атомной массой  $A$  химического элемента называется отношение массы атома этого элемента к  $1/12$  массы атома углерода. Атомная единица массы, равная  $1/12$  массы углерода, составляет  $1,6 \cdot 10^{-27}$  кг. Количество вещества, в котором содержится число частиц, равное числу атомов, содержащихся в  $0,012$  кг углерода, называется молем вещества. Число частиц, содержащееся в одном моле вещества, называется числом Авогадро, которое равно  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Масса моля воды  $H_2O$  равна  $m_\mu = 18$  г, а объем, занимаемый им, составляет  $V_{mol} = m_\mu / \rho = 18$  см $^3$ . Тогда объем, приходящий на одну молекулу, равен  $V_{mol} / N_A \approx 3 \cdot 10^{-23}$  см $^3$ . Оценим размер молекулы  $a$ , полагая, что  $a^3 \approx V_{molec}$ . Отсюда получаем характерный размер молекул в веществе  $a \approx \sqrt[3]{V_{molec}} \approx 5 \cdot 10^{-8}$  см =  $5 \text{ \AA}$ . Таким образом, характерный размер молекул составляет несколько ангстрем.

### 1.2. Состояние систем и процессы

Система – это совокупность тел (частиц). Всякая система характеризуется макроскопическими параметрами: такими как давление, температура и объем. Не всегда параметр имеет определенное значение. В этом случае состояние системы называется неравновесным. Элементы системы, обладающие разными параметрами, представляют собой также неравновесную систему. Если тело предоставить самому себе, оно приходит к установившимся (равновесным) параметрам.

Равновесным называется такое состояние, при котором все параметры системы имеют определенное значение, сохраняющееся при неизменных внешних условиях сколь угодно долго. Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется равновесным. Всякий процесс перехода из одного состояния в другое связан с нарушением равновесия систем. Равновесным процессом является лишь бесконечно-медленный процесс. Реальные процессы при их медленном протекании приближаются к равновесным процессам.

Равновесный процесс может быть переведен в обратном направлении, причем система будет проходить через те же состояния, что и в прямом процессе, но в обратной последовательности.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется циклом.

### 1.3 Уравнение состояния идеального газа

Соотношение, определяющее связь между параметрами какого-либо тела, называется уравнением состояния. Рассмотрим уравнение состояния идеального газа. Идеальным газом называется газ, обладающий следующими свойствами:

- взаимодействие между молекулами отсутствует;
- суммарный объем всех молекул много меньше объема сосуда.

Все идеальные газы подчиняются закону Авогадро, в соответствии с которым моли всех газов занимают одинаковый объем при одинаковых условиях. При нормальных условиях, то есть при давлении  $P_n = 760$  мм рт. ст. и температуре  $T_n = 300$  К, объем, занимаемый одним молем, для любого идеального газа один и тот же и равен  $V_n = 22,4$  л. При этом величина  $P_n V_n / T_n$  является константой независимо от сорта газа. Эта константа называется газовой постоянной  $R$ , она одинакова для всех газов [1,2]

$$\frac{PV_{\text{mol}}}{T} = R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Учитывая, что объем  $V$ , занимаемый  $\nu = m/\mu$  молями, для массы газа  $m$  и молекулярной массы  $\mu$  равен  $V = \nu \cdot V_{\text{mol}} = m/\mu \cdot V_{\text{mol}}$ , перепишем уравнение для газовой постоянной в виде

$$\frac{PV}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{PV_{\text{mol}}}{T} = \frac{m}{\mu} R.$$

Полученное уравнение характеризует состояние идеального газа и носит название уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT.$$

Величина  $k$ , равная

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,3810^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}},$$

называется постоянной Больцмана. При постоянной температуре  $T = \text{const}$  и неизменном количестве газа уравнение Менделеева – Клапейрона дает закон Бойля – Мариотта

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

Кривая

$$P(V) = \text{const}/V$$

называется изотермой. При постоянном давлении  $P = \text{const}$  (изобара) уравнение Менделеева–Клапейрона соответствует закону, экспериментально полученному Гей-Люссаком

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2},$$

а при постоянном объеме  $V = \text{const}$  (изохора) - закону, открытому Шарлем:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

Наряду с рассмотренными выше тремя процессами в молекулярной физике и термодинамике часто встречается так называемый адиабатический процесс. Адиабатический процесс происходит в теплоизолированных системах при  $dQ = 0$ . Уравнение состояния газа для адиабатического процесса с показателем адиабаты  $\gamma$  имеет вид (см. вывод в разделе 2.5)

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma.$$

### 1.4 Давление идеального газа

Уравнение Менделеева–Клапейрона может быть представлено в виде  $PV = \nu N_A kT = NkT$ , где  $\nu = m/\mu$  – число молей;  $N$  – число молекул вещества, содержащихся в объеме  $V$ . Вводя плотность молекул газа  $n = N/V$ , найдем давление газа

$$P = nkT.$$

Давление газа определяется его плотностью и температурой. Рассчитаем давление газа на стенку, создаваемое соударяющимися с ней молекулами. Число молекул, соударяющихся со стенкой площадью  $S$  за время  $\Delta t$ , равно

$$N = \frac{n\bar{v}}{6} S \Delta t,$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул,  $n$  – их плотность, множитель  $1/6$  учитывает, что лишь  $1/3$  от полного числа молекул летит по оси  $x$ , сталкиваясь со стенкой. При этом  $1/3$  молекул в среднем движется по оси  $y$  и  $1/3$  по оси  $z$ , не сталкиваясь со стенкой. Половина от числа молекул, движущихся по оси  $x$ , сталкивается со стенкой, а вторая половина из этих частиц, наоборот, улетает от стенки. Найдем силу давления, действующую на стенку площадью  $S$ ,

$$F = 2m\bar{v} \frac{n\bar{v}}{6} \frac{S\Delta t}{\Delta t} = \frac{1}{3} m\bar{v}^2 nS.$$

Величина  $2m\bar{v}$  равна изменению среднего импульса молекул при их абсолютно упругом ударе о стенку. Учитывая, что давление связано с силой соотношением  $P = F/S$ , находим давление молекул газа через их плотность  $n$  и среднеквадратичную скорость  $\bar{v}$

$$P = \frac{1}{3} m\bar{v}^2 n.$$

### 1.5 Внутренняя энергия системы

Внутренняя энергия системы включает в себя кинетическую энергию молекул и потенциальную энергию их взаимодействия. Особенностью идеального газа является отсутствие взаимодействия между молекулами. Молекулы идеального газа участвуют в поступательном движении и обладают лишь кинетической энергией. Средняя кинетическая энергия молекулы идеального газа равна

$$\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle = m\bar{v}^2/2.$$

Тогда давление идеального газа может быть записано в следующем виде

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle.$$

Учитывая, что давление идеального газа также равно  $P = nkT$ , найдем среднюю энергию поступательного движения молекул газа

$$\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Поскольку все три степени свободы  $x$ ,  $y$  и  $z$  равнозначны, то средняя энергия молекулы при ее поступательном движении равна

$$\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle = \langle \varepsilon_x \rangle + \langle \varepsilon_y \rangle + \langle \varepsilon_z \rangle = 3\langle \varepsilon_x \rangle = 3\langle \varepsilon_y \rangle = 3\langle \varepsilon_z \rangle.$$

Средняя энергия молекулы, приходящая на одну степень свободы, равна

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \langle \varepsilon_y \rangle = \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда находим среднеквадратичную скорость молекул

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{2m}.$$

Среднеквадратичная величина компоненты скорости молекул, направленная по оси  $x$ , равна

$$\bar{v}_x^2 = \frac{2\langle \varepsilon_x \rangle}{m} = \frac{kT}{2m}.$$

Числом степеней свободы механических систем называется количество независимых переменных, с помощью которых описывается данная система [1]. В соответствии с законом равнораспределения на каждую степень свободы приходится энергия молекулы

$$\varepsilon_n = \frac{kT}{2}.$$

Для одноатомных молекул существуют три поступательных степени свободы. Энергия одноатомной молекулы равна  $\varepsilon = 3kT/2$ .

Двухатомные молекулы обладают двумя вращательными степенями свободы и одной колебательной степенью свободы

$$n = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}}.$$

Из курса механики известно, что средняя кинетическая энергия колебательного движения атомов в двухатомной молекуле равна средней потенциальной энергии их взаимодействия. Учитывая, что каждая из этих энергий равна  $kT/2$ , для колебательной степени свободы появляется фактор 2 из-за присутствия потенциальной и кинетической энергии. В итоге, энергия двухатомной молекулы составляет

$$\varepsilon = 7kT/2.$$

Заметим, что число степеней свободы в двухатомной молекуле зависит от температуры (рис.1). При низких температурах колебательные и вращательные степени свободы двухатомной молекулы заморожены (выключены), и ее энергия, определяемая только поступательными степенями свободы, равна  $\varepsilon = 3kT/2$ . При повышении температуры размораживаются сначала две вращательные степени свободы. В результате чего энергия молекулы повышается до значения  $\varepsilon = 5kT/2$ . При дальнейшем повышении температуры двухатомная система обладает и колебательной степенью свободы, так что ее энергия становится  $\varepsilon = 7kT/2$ . Таким образом, при обсуждении энергии двухатомной молекулы в первую очередь необходимо рассмотреть температурный интервал и для него определить количество незамороженных степеней свободы.

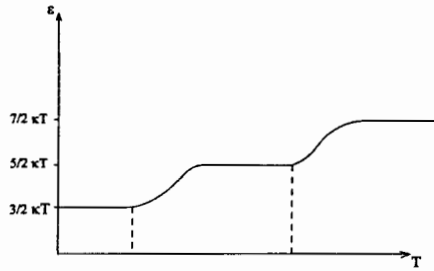


Рис. 1. Зависимость энергии двухатомной молекулы от температуры газа

## Лекция 2. Термодинамика

### 2.1 Работа газа при его расширении

Работа газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем, при расширении газа равна произведению силы давления  $F$  на перемещение поршня  $dl$

$$dA = Fdl.$$

Учитывая связь между силой и давлением  $P = F/S$ , найдем работу газа при его расширении на объем  $dV$

$$dA = PSdl = PdV.$$

Полная работа газа при его расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  равна площади под кривой зависимости давления газа от его объема (рис.2)

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV.$$

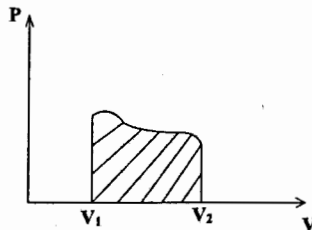


Рис. 2. Зависимость давления газа от его объема

При обратном процессе – сжатии нужна внешняя сила, которая совершает над системой работу  $A_{21} = -A_{12}$ .

### 2.2. Первое начало термодинамики и КПД тепловой машины

Первый закон термодинамики утверждает, что количество тепла, сообщаемое системе, затрачивается на приращение внутренней энергии и совершение системой работы над внешними телами:

$$dQ = dE + PdV.$$

Другое определение первого начала термодинамики: невозможен вечный двигатель первого рода, который совершал бы работу в большем количестве, чем получаемая им извне энергия.

Всякий двигатель представляет собой систему, совершающую многократно круговой процесс (цикл). Разобьем этот цикл на два участка (рис.3).

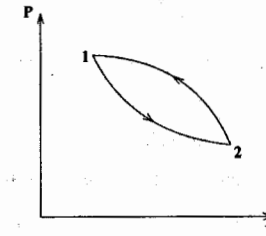


Рис. 3. Зависимость давления от объема для циклического процесса

На первом участке процесса тепло подводится к системе. Подведенное тепло  $Q_1$  равно приращению внутренней энергии  $\Delta E$  и работе  $A_1$ , совершенной телом:

$$Q_1 = \Delta E + A_1.$$

На втором участке тепло забирается у тела, и оно возвращается в исходное состояние, так что приращение внутренней энергии опять равно  $\Delta E$ . Отведенное от тела тепло в этом случае равно

$$Q_2 = \Delta E + A_2,$$

где  $A_2$  – работа, совершаемая над телом на втором участке. Разница между подведенным и отведенным теплом в ходе цикла равно суммарной (совершенной в ходе цикла) работе  $A$

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 = A.$$

Суммарная работа  $A$  равна площади, заключенной внутри цикла, представленного на  $P$ - $V$  диаграмме.

Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины  $\eta$  определяется как отношение совершенной в ходе цикла работы к подведенному количеству теплоты

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

КПД тепловой машины равен отношению разницы подведенного и отведенного тепла к подведенному количеству теплоты

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Холодильная машина имеет обратный цикл по сравнению с тепловой машиной. Она отбирает тепло  $Q_2$  от холодного тела с температурой  $T_2$  и отдает тепло  $Q_1$  телу с более высокой температурой  $T_1$ . Коэффициент полезного действия холодильной машины равен

$$\eta_x = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

где  $A$  – работа, затраченная на приведение в действие холодильной машины.

### 2.3. Второе начало термодинамики, цикл Карно

Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики следующим образом: невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.

Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат (рис.4). Его особенность заключается в том, что он обладает предельным КПД для тепловых машин.

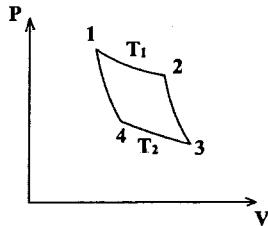


Рис. 4. Зависимость давления от объема для цикла Карно

Для изотермического процесса при переходе из точки 1 в точку 2 выполняется условие

$$P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

а приращение тепла равно работе поскольку нет изменения внутренней энергии газа при  $T = \text{const}$

$$dQ_1 = PdV = \frac{m}{\mu} RT_1 \frac{dV}{V}$$

На участке 1-2 подведенное тепло  $Q_1$  равно

$$Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Аналогично получим отведенное тепло на участке 3-4 для изотермы с температурой  $T_2$

$$Q_3 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Адиабатическим процессом в термодинамике называют процесс, при котором отсутствует подвод или отвод тепла, то есть  $Q_2 = Q_4 = 0$ . Уравнение состояния адиабаты с показателем  $\gamma$  имеет вид [1] (раздел 1.3)

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma; \quad P_1 V_1^\gamma = P_4 V_4^\gamma.$$

Учитывая соотношения для изотерм

$$P_3 V_3 = P_4 V_4, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

найдем соотношения между объемами  $V_4/V_3$  и  $V_1/V_2$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_3} \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma = \frac{P_1}{P_4} \left( \frac{V_2}{V_4} \right)^\gamma \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_4^\gamma V_2^\gamma V_3}{V_1^\gamma V_3^\gamma V_4} \Rightarrow \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

Коэффициент полезного действия для цикла Карно равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

### 2.4. Теплоемкость идеального газа

Теплоемкостью какого-либо тела называется величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один градус по шкале Кельвина:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Теплоемкость зависит от процесса, поскольку определяется величиной подведенного тепла, различного для разных процессов,

$$dQ = dE + PdV.$$

В итоге теплоемкость равна

$$C = \frac{dE}{dT} + P \frac{dV}{dT}$$

Для изохорического процесса при  $V = \text{const}$  теплоемкость определяется соотношением

$$C_v = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} R.$$

Для изобарического процесса при  $P = \text{const}$  теплоемкость равна



$$C_p = C_v + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_p, \quad C_p = C_v + \frac{m}{\mu} R.$$

Подставляя значение теплоемкости при постоянном объеме  $C_v$ , получаем величину теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p = \frac{5}{2} \frac{m}{\mu} R.$$

Для изотермического процесса при  $T = \text{const}$  теплоемкость стремится к бесконечности

$$C_T = \frac{dQ}{dT} \rightarrow \infty.$$

Для адиабатического процесса приращение тепла равно нулю  $dQ = 0$ , и теплоемкость для него также равна нулю

$$C_a = 0.$$

## 2.5. Уравнение адиабаты идеального газа

Адиабатический процесс – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой [1-2]. Приращение тепла в адиабатическом процессе тождественно равно нулю

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_v dT + PdV = 0.$$

Подставляя давление из формулы Менделеева – Клапейрона, приходим к соотношению

$$C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0.$$

Введем параметр  $\gamma$ , так называемый показатель адиабаты, как отношение теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad \gamma - 1 = \frac{R}{C_v}.$$

Решая дифференциальное уравнение

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0,$$

получаем

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

Подставив температуру из уравнения состояния идеального газа

$$PV = \frac{m}{\mu} RT,$$

перепишем уравнение адиабаты в форме, приведенной в разделе 1.3

$$PV^\gamma = \text{const}.$$

## 2.6. Политропические процессы

Политропический процесс – процесс, при котором теплоемкость системы постоянна

$$C = \text{const}.$$

В этом случае первое начало термодинамики имеет вид

$$CdT = dQ = C_v dT + PdV.$$

Запишем уравнения состояния для одного моля вещества  $PV = RT$  в дифференциальной форме

$$PdV + VdP = RdT.$$

Подставим вместо  $dT = (PdV + VdP)/R$  в уравнение первого закона термодинамики и получим

$$\frac{(C - C_v)}{R} (PdV + VdP) = PdV.$$

После преобразований приходим к уравнению

$$(C - C_v - R)PdV = -VdP(C - C_v).$$

Переносим переменные с объемом в левую сторону дифференциального уравнения, а с давлением – в правую сторону, получаем

$$\frac{(C - C_v - R)}{C - C_v} \frac{dV}{V} = - \frac{dP}{P}.$$

После интегрирования приходим к уравнению политропы

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} \ln V + \ln P = 0,$$

которое может быть переписано в виде

$$PV^n = \text{const},$$

где  $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$  – показатель политропического процесса.

## Лекция 3. Основы статистики, распределение Максвелла – Больцмана

### 3.1. Вероятность

Рассмотрим систему, которая имеет дискретные значения некоторого параметра  $x$

$$x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_N.$$

Значение  $x_1$  получено в  $N_1$  измерениях, результат  $x_2$  получен в  $N_2$  измерениях и значение  $x_3$  получено в  $N_3$  измерениях. Полное количество измерений равно

$$\sum N_i = N,$$

а относительная частота измерений  $N_i / N$ . Вероятность появления результата  $x_i$  равна

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

Сумма всех вероятностей всегда равна единице

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

Вероятность получить результат  $x_k$  или  $x_i$  равна сумме вероятностей этих событий [5]

$$P = P_i + P_k.$$

Вероятность одновременного появления статистически независимых событий равна произведению вероятностей этих событий [5].

$$P = P_i \cdot P_k.$$

### 3.2. Среднее значение

Средним значением для  $N$  событий называется величина [5], равная

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

Функция распределения вероятности характеризует огибающую кривую гистограммы вероятности при  $\Delta x \rightarrow 0$

$$f = \frac{dP}{dx}.$$

Поскольку сумма всех вероятностей всегда равна единице

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

то получаем условие нормировки для функции распределения

$$\sum dP_i = \int f(x) dx = 1.$$

Для большого числа событий суммирование заменим интегрированием, и условие нормировки для функции распределения будет иметь вид [5]

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

Также при определении средней величины  $\langle x \rangle$  для большого числа событий суммирование по числу событий заменим интегрированием [5]

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

По аналогии определим среднее значение квадрата величины  $\langle x^2 \rangle$ , а также среднее значение некоторой функции  $\phi$  для ансамбля частиц с функцией распределения  $f$  [5]:

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

$$\langle \phi(x) \rangle = \int \phi(x) dP_i = \int \phi(x) dx.$$

### 3.3. Функция распределения Максвелла

Функция распределения Максвелла характеризует распределение частиц в трехмерном пространстве скоростей  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  [1,2]:

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N \cdot f(v) \cdot dv_x dv_y dv_z.$$

Запишем фазовый объем в декартовой и сферической системах координат

$$dV = dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin^2 \theta d\theta d\varphi.$$

Фазовый объем для аксиально-симметричного случая имеет вид  $dV = 4\pi v^2 dv$ . Вероятность нахождения частицы, имеющей модуль скорости  $v$  в интервале  $dv$ , равна

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

Функция распределения равна произведению от трех независимых функций по разным переменным

$$f(v) = \phi(v_x) \cdot \phi(v_y) \cdot \phi(v_z).$$

Взяв логарифм от обеих частей этого равенства, получим

$$\ln f(v) = \ln \phi(v_x) + \ln \phi(v_y) + \ln \phi(v_z).$$

Продифференцируем полученное соотношение по  $v_x$ :

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\phi'(v_x)}{\phi(v_x)}.$$

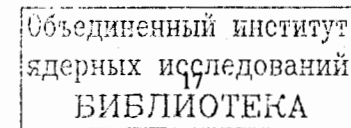
Поскольку  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ , частная производная от  $v$  по  $v_x$  равна

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

Подставив это значение производной и перенеся затем  $v_x$  из числителя левой части в знаменатель правой, приходим к равенству

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{1}{v} = \frac{\phi'(v_x)}{\phi(v_x)} \frac{1}{v_x}.$$

Правая часть этого равенства, а значит и левая часть, не зависит от переменных  $v_y$  и  $v_z$ . Следовательно, она не может зависеть и от  $v_x$  ( $v_x, v_y, v_z$  входят в  $f(v)$  симметрично). Таким образом, каждое из выражений, стоящих слева и справа, равно некоторой константе  $\alpha$ :



146489

$$\frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \frac{1}{v_x} = -\alpha.$$

Интегрирование дает, что

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

где  $A$  – константа. Константу  $\alpha$  находим из соотношения для среднеквадратичной скорости молекул газа  $\langle v_x^2 \rangle = kT/m = \alpha^{-1}$ . В результате получаем одномерную экспоненциальную функцию распределения молекул в пространстве скоростей  $v_x$ :

$$\varphi(v_x) = A e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Константу  $A$  находим из условия нормировки функции распределения

$$A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = 1.$$

Проинтегрировав функцию  $\varphi$ , находим константу  $A$

$$A = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}.$$

В результате, функция распределения Максвелла для одномерного случая имеет вид

$$\varphi(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Трехмерная функция распределения Максвелла равна

$$f = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} - \frac{mv_y^2}{2kT} - \frac{mv_z^2}{2kT}\right).$$

Среднее значение скорости для трехмерной функции распределения равно

$$\langle v \rangle = \int v f(v) d^3v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv.$$

Проинтегрировав по всему пространству скоростей, получаем

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

В 1920 г. Штерн экспериментально показал, что распределение молекул в газе по скоростям подчиняется распределению Максвелла [1]. В его опытах при вращении внешнего цилиндра молекулы перемещаются в азимутальном направлении на расстояние  $\Delta s = \omega R \Delta t$ , где  $\Delta t$  – время пролета молекул от источника до экрана, расположенного на внешнем цилиндре. Оно определяется скоростью частиц  $\Delta t = R/v$ . Штерн

экспериментально подтвердил распределение Максвелла, измерив распределение молекул в зависимости от их азимутальной координаты и выразив скорость через эту координату  $v = \omega^2 R / \Delta s$ .

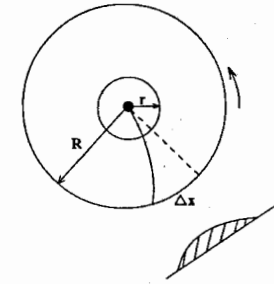


Рис. 5. Схема эксперимента Штерна

### 3. 4. Распределение Больцмана

Давление газа при изменении высоты на  $dh$  изменяется на величину

$$dP = -\rho g dh.$$

Выразим плотность газа через его давление

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}$$

и подставим в формулу  $dP = -\rho g dh$

$$dP = -\frac{P\mu g dh}{RT}.$$

Решив дифференциальное уравнение, находим экспоненциальную зависимость давления газа от высоты

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}.$$

Учитывая, что молекулярная масса равна  $\mu = mN_A$ , а  $R$  и  $k$  (постоянная Больцмана) связаны соотношением  $R = kN_A$ , зависимость давления от высоты перепишем следующей формулой [1,2]

$$P = P_0 e^{-\frac{mgh}{kT}},$$

которая носит название барометрической формулы.

Поскольку давление газа определяется его плотностью и температурой

$$P = nkT,$$

то распределение плотности газа в поле тяжести имеет вид

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

Учитывая, что потенциальная энергия молекул в поле тяжести равна  $\varepsilon_p = mgh$ , получаем общий вид распределения Больцмана для любого потенциального поля с потенциальной энергией молекулы  $\varepsilon_p(x, y, z)$  [1,2]

$$dN = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p(x, y, z)}{kT}} dx.$$

### 3.5. Распределение Максвелла – Больцмана

Перемножая вероятности нахождения частицы в данной точке шестимерного фазового пространства скоростей и координат, приходим к распределению Максвелла-Больцмана [1,2]

$$dN = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p + mv^2/2}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz.$$

## Лекция 4. Микро- и макросостояния, распределение Гиббса, статистическая сумма

### 4. 1. Распределение Гиббса

Давление  $P$  и температура  $T$  характеризуют усредненные параметры системы или так называемые макрохарактеристики. Скорость отдельной молекулы  $v_i$  и ее энергия  $\varepsilon_i$  являются примером микрохарактеристик. Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется статистическим весом. Все микросостояния данной системы равновероятны.

Вспользуемся шестимерным фазовым пространством для каждой частицы при нахождении статистического веса. Разобьем все фазовое пространство на  $m$  элементарных ячеек. Пусть в системе имеется  $N$  частиц. Охарактеризуем некоторое макро состояние следующим образом: в первой ячейке находится  $N_1$  частиц, во второй ячейке находится  $N_2$  частиц и т.д. Тогда число микросостояний, отвечающих рассматриваемому макро состоянию (т.е. статистический вес), равно [4,5]

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!},$$

где  $N!$  – число перестановок для  $N$  частиц между всеми ячейками, а множитель  $N_i!$  в знаменателе характеризует число перестановок внутри  $i$ -й ячейки, которые однако не меняют макросостояния.

Для нахождения наиболее вероятного состояния найдем условия, при которых статистический вес максимален. При этом суммарная энергия молекул газа  $E$  постоянна, и число молекул в газе неизменно и равно  $N$

$$\sum_{i=1}^m E_i N_i = E, \quad \sum_{i=1}^m N_i = N,$$

здесь  $E_i$  – энергия частицы в  $i$  й ячейке. При  $N \gg 1$  из формулы Стирлинга  $N! \approx (N/e)^N$

следует, что  $\ln(N!) \approx N \ln N - N + o(N)$ . Поэтому с учетом  $\sum_{i=1}^m N_i = N$  получаем

$$\begin{aligned} \ln G &\approx [N \ln N - N] - \sum_{i=1}^m [N_i \ln N_i - N_i] = N \ln N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i = \sum_{i=1}^m N_i \ln N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i = \\ &= - \sum_{i=1}^m N_i \ln(N_i / N) \end{aligned}$$

При наиболее вероятном состоянии дифференциал статистического веса равен нулю  $dG = 0$ , или

$$\sum_{i=1}^m (dN_i \ln N_i + dN_i) = 0.$$

При учете сохранения числа частиц  $\sum_{i=1}^m dN_i = 0$  предыдущее уравнение запишем в виде

$$\sum_{i=1}^m (dN_i \ln N_i) = 0.$$

Закон сохранения энергии  $\sum_{i=1}^m E_i N_i = E$  при учете сохранения числа частиц и сохранения энергии частицы в  $i$ -й ячейке  $E_i$  перепишем в виде

$$\sum_{i=1}^m E_i dN_i = 0.$$

Умножим уравнение  $\sum_{i=1}^m dN_i = 0$  на некоторый коэффициент  $\alpha$ , а уравнение  $\sum_{i=1}^m E_i dN_i = 0$  – на коэффициент  $\beta$  и сложим с уравнением  $\sum_{i=1}^m (dN_i \ln N_i) = 0$  (метод множителя Лагранжа)

$$\sum [\ln N_i + \alpha + \beta E_i] \cdot dN_i = 0.$$

Поскольку в последнем уравнении два известных свободных параметра, то две переменные, например  $N_1$  и  $N_2$ , зависимы друг от друга, а остальные величины  $N_i$  являются произвольными. Выберем множители  $\alpha$  и  $\beta$  так, чтобы обратились в нуль коэффициенты при  $dN_1$  и  $dN_2$ . Коэффициенты при них должны обратиться в нуль:

$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$  ввиду произвольности величин  $N_i$ . Отсюда находим число частиц  $N_i$  для микросостояния с энергией  $E_i$

$$N_i = \exp(-\alpha - \beta E_i).$$

Обозначим  $\beta = 1/kT$ ,  $\alpha = -\ln A$  и перепишем уравнение в виде

$$N_i = A \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Распределение числа частиц по энергии носит название распределения Гиббса. Константа  $A$  определяется из условия нормировки:

$$\sum_{i=1}^m N_i = N \Rightarrow A = N \left[ \sum_i \exp(-E_i/kT) \right]^{-1}.$$

Если подсистема обладает одним и тем же значением энергии в разных состояниях, то говорят о явлении вырождения. Число состояний, обладающих одним и тем же значением энергии, называется кратностью вырождения. Обозначая кратность вырождения  $i$ -го уровня символом  $g_i$ , запишем распределения Гиббса [3-5]:

$$N_i = A g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

которое дает вероятность того, что данная подсистема имеет энергию  $E_i$ . Величина  $A$  – нормировочная постоянная, определяемая из равенства  $\sum_i W_i = 1$ , где суммирование производится по всем возможным состояниям подсистемы.

Данная нормировка справедлива, если энергия подсистемы пробегает дискретный набор значений энергии  $\{E_i\}$ . Если энергия подсистемы изменяется непрерывно, то фазовый объем частиц равен  $d\Gamma = dpdq$ , где  $dp$  и  $dq$ , соответственно, произведения дифференциалов всех импульсов и координат частиц, входящих в подсистему. Число микросостояний в этом объеме равно  $dG = d\Gamma / (2\pi\hbar)^{3s}$ , где  $3s$  – число степеней свободы подсистемы,  $s$  – число частиц в подсистеме. В этом случае распределение Гиббса имеет вид [3-5]

$$dW = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}}.$$

Нормировочная константа  $A$  определяется из условия нормировки  $\int dW = 1$

$$A = \left[ \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}} \right]^{-1}.$$

## 4.2. Статистическая сумма

Введем статистическую сумму  $Z$ . Запишем распределение Гиббса в форме [3-5]

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Из условия нормировки  $\sum_i W_i = 1$  находим выражение для  $Z$ :

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Для вырожденной системы с кратностью вырождения  $g_i$  статистическая сумма равна [3-5]

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

где суммирование проводится по различным значениям энергии.

Для непрерывного спектра энергии статистическая сумма (статистический интеграл) определяется соотношением [3-5]:

$$dW = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}};$$

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3s}}.$$

## 4.3. Средние величины

Средние значения микроскопических параметров находятся на основе статистической суммы. Введя обозначения  $\beta = 1/kT$ , запишем среднее значение энергии [4]:

$$\bar{E} = \sum_i E_i W_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)} = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

Перепишем это выражение в виде [4]

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Найдем средний квадрат энергии [4]

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_i E_i^2 W_i = \frac{\sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \\ &= -\frac{kT^2}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \right) = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial}{\partial T} (\overline{EZ}) = (\overline{E})^2 + kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}. \end{aligned}$$

Последнее выражение представим в следующей форме [4]

$$\overline{E^2} - \overline{E}^2 = kT^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}.$$

#### 4.4. Статистическая сумма для распределений Больцмана и Максвелла

Запишем распределение Больцмана через статистическую сумму  $Z_B$  [3-5]

$$\begin{aligned} dN &= \frac{N_0}{Z_B} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{nom}(r)}{kT}\right] dV, \\ Z_B &= \int \exp\left[-\frac{\varepsilon_{nom}(r)}{kT}\right] dV. \end{aligned}$$

Аналогично запишем распределение Максвелла через статистическую сумму  $Z_M$  [3-5]

$$\begin{aligned} dn_v &= \frac{n}{Z_M} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{кин}(v)}{kT}\right] d^3v, \\ Z_M &= \int \exp\left[-\frac{\varepsilon_{кин}(v)}{kT}\right] d^3v = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Для распределения Максвелла – Больцмана статистическая сумма равна произведению  $Z_M \cdot Z_B$  [3-5]

$$Z = \int \exp\left[-\frac{\varepsilon_{кин}(v) + \varepsilon_{nom}(r)}{kT}\right] dV d^3v = Z_M Z_B.$$

Используя эти выражения, легко вычислять средние значения энергии и некоторых других величин для отдельных частиц. Найдем среднее значение потенциальной энергии молекул газа, находящихся в однородном поле тяжести  $\varepsilon_{nom}(r) = mgz$ . Запишем распределение Больцмана

$$dN = \frac{N_0}{Z_B} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz$$

и найдем для него статистическую сумму

$$Z_B = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = \frac{kT}{mg}.$$

Среднее значение потенциальной энергии молекулы равно [5]

$$\overline{\varepsilon_{nom}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_B}{\partial T} = kT.$$

### Лекция 5. Флуктуации, энтропия, энтропия идеального газа, свободная энергия

#### 5.1. Флуктуации

Флуктуациями называются случайные отклонения физических величин от их средних значений [4, 5]. Для случайной величины  $f$ , имеющей среднее значение  $\bar{f}$ , флуктуация равна  $\Delta f = f - \bar{f}$ . Среднее значение флуктуирующей величины всегда равно нулю  $\overline{\Delta f} = 0$ .

Величина  $\sigma = \sqrt{(\overline{\Delta f^2})}$  называется среднеквадратичным отклонением или дисперсией случайной величины  $\Delta f$ . Величина  $\delta_f$  называется относительной среднеквадратичной дисперсией [4,5]

$$\delta_f = \frac{\sqrt{(\overline{\Delta f^2})}}{f}.$$

Относительная среднеквадратичная дисперсия для  $N$  случайных событий пропорциональна [4,5]

$$\delta_f = \frac{\sqrt{(\overline{\Delta f^2})}}{f} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Во многих случаях флуктуации  $x = \Delta f$  имеют гауссово распределение вероятностей [4]

$$dw(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx.$$

#### 5.2. Корреляции частиц в объеме газа

Пусть газ содержит  $N$  молекул и занимает объем  $V$ . Выделим в нем объем  $v$ . Вероятность попадания молекулы в этот объем равна  $p = v/V$ , так что среднее число молекул в выделенном объеме равно  $\bar{n} = Np$ . При  $p \ll 1$  распределение молекул соответствует распределению Гаусса [4]

$$w(n)dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} \exp\left[-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}}\right],$$

где  $\bar{n} = \nu N / V = pN$  – среднее число молекул в объеме  $\nu$ . Тогда среднеквадратичная дисперсия числа частиц равна [4]

$$\sigma = \sqrt{(\Delta n)^2} = \sqrt{(n - \bar{n})^2} = \sqrt{\bar{n}}.$$

### 5. 3. Энтропия

Статистический вес характеризует число способов, которыми может быть осуществлено данное макросостояние. Энтропия любой системы пропорциональна натуральному логарифму ее статистического веса [1]

$$S = k \ln G.$$

Энтропия любой системы обладает двумя основными свойствами: энтропия изолированной системы при протекании необратимого процесса возрастает (переход из менее вероятного состояния в более вероятное состояние); энтропия системы, находящейся в равновесном состоянии, максимальна.

Энтропия изолированной системы может только возрастать (закон возрастания энтропии эквивалентен второму началу термодинамики)

$$dS > 0.$$

В термодинамике изменение энтропии связано с передачей тепла при данной температуре  $T$

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Изменение энтропии связано с приращением внутренней энергии  $dE$  и с работой, совершенной системой,

$$TdS = PdV + dE.$$

При абсолютном нуле всякое тело находится в основном состоянии со статистическим весом, стремящимся к  $G \rightarrow 1$ . Энтропия всякого тела стремится к нулю при стремлении к нулю температуры (теорема Нерста).

### 5. 4. Энтропия идеального газа

Энтропия системы пропорциональна натуральному логарифму её статистического веса  $S = k \ln G$ . Статистический вес молекул идеального газа равен произведению их статистических весов в пространстве координат и в пространстве скоростей

$$G = G_{\text{коор}} G_{\text{ск}}.$$

Статистический вес  $G_{\text{коор}}$  характеризует количество размещений молекул в пространстве координат, а статистический вес  $G_{\text{ск}}$  – число состояний молекул в

пространстве скоростей. Разобьем объем газа  $V$  на  $r = V/\Delta V$  одинаковых ячеек с объемом  $\Delta V$ . Полное число молекул в газе равно  $N$ . Число перестановок молекул между различными ячейками равно  $N!$ . Пусть  $n_1$  – число молекул в первой ячейке,  $n_2$  – число молекул во второй ячейке и так далее. Число перестановок в первой ячейке равно  $n_1!$ , но эти перестановки одинаковых молекул внутри первой ячейки не меняет макросостояния и статистического веса. Точно также  $n_2!$  – число перестановок во второй ячейке. Эти перестановки также не приводят к изменению макросостояния системы. В результате число состояний, или статистический вес в пространстве координат, равно [1]

$$G_{\text{коор}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

Учитывая, что для всех эквивалентных ячеек с объемом  $\Delta V$  число перестановок в первой ячейке равно числу перестановок молекул во второй ячейке и так далее  $n_1! = n_2! = \dots n_r! \equiv n!$ , получаем выражение для статистического веса в пространстве координат

$$G_{\text{коор}} = \frac{N!}{(n!)^r}.$$

Вспользуемся формулой Стирлинга при  $N \gg 1$   $\ln N! \approx N \ln N - N$ . Прологарифмировав статистический вес с учетом формулы Стирлинга, получаем

$$\ln G_{\text{коор}} = N \ln N - N - r(n \ln n - n).$$

Учтем, что  $rn = V/\Delta V \cdot n = N$

$$\ln G_{\text{коор}} = N \ln N - N \ln n = N \ln(N/n).$$

В результате получаем

$$\ln G_{\text{коор}} = N \ln(V/\Delta V),$$

где  $\Delta V$  – объем одной ячейки.

Для распределения Максвелла плотность распределения по скоростям равна

$$\rho = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Число молекул, движущихся со скоростью  $\nu$  в соответствующей  $n_i$ -ячейке в пространстве скоростей, равно  $n_i = \rho \cdot \Delta \nu$ ,  $\Delta \nu$  – объем  $n_i$ -ячейки в пространстве скоростей. Статистический вес в пространстве скоростей запишем в виде

$$G_{\text{ск}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!}.$$

Число ячеек бесконечно велико в пространстве скоростей, но значение плотности при больших скоростях стремится к нулю  $n_i \rightarrow 0$ . Логарифм статистического веса в пространстве скоростей равен

$$\ln G_{ck} = \ln N! - \sum \ln n_i!$$

С учетом формулы Стирлинга получаем

$$\ln G_{ck} = N \ln N - N - \sum (n_i \ln n_i - n_i).$$

Поскольку сумма всех состояний (ячеек) равна  $\sum n_i = N$ , то логарифм статистического веса имеет вид

$$\ln G_{ck} = N \ln N - \sum n_i \ln n_i,$$

где  $n_i$  – число частиц в ячейке в соответствии с распределением Максвелла

$$n_i = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} \Delta v.$$

Подставив  $n_i$  в предыдущее уравнение для  $G_{ck}$ , получаем

$$\ln G_{ck} = N \ln N - \left( \ln N + \ln(\Delta v) + \frac{3}{2} \ln(m/2\pi kT) - \frac{3}{2} \ln T \right) \sum n_i + \frac{1}{kT} \sum n_i \frac{mv_i^2}{2}.$$

Учитывая, что

$$\sum n_i = N, \quad \sum n_i mv_i^2 / 2 = 3/2 N kT,$$

перепишем  $\ln G_{ck}$  в виде

$$\ln G_{ck} = -N \ln(\Delta v) - \frac{3}{2} N \ln \left( \frac{m}{2\pi k} \right) + \frac{3}{2} N \ln T + \frac{3}{2} N.$$

В итоге после преобразования логарифм статистического веса в пространстве скоростей запишем в виде

$$\ln G_{ck} = \frac{3}{2} N \cdot \ln(T) - N \ln(\Delta v) + \frac{3}{2} N \cdot \left( 1 - \ln \left( \frac{m}{2\pi k} \right) \right).$$

Энтропия равна  $S = k \ln G_{ck} + k \ln G_{вооб}$ . Для одного моля одноатомного газа с числом молекул  $N_A$  ( $kN_A = R$ ) она может быть представлена в виде

$$S = R \ln V + C_v \ln T + S_0,$$

где  $C_v = 3/2R$  – теплоемкость одного моля вещества при постоянном объеме,  $S_0$  – некоторая константа,

$$S_0 = -R \ln(\Delta V \cdot \Delta v) + \frac{3}{2} R \left[ 1 - \ln \left( \frac{m}{2\pi k} \right) \right].$$

Сравним выражение для энтропии, полученное на основе статистических методов, с величиной, найденной из первого закона термодинамики

$$TdS = PdV + C_v dT.$$

Подставив вместо  $P = RT/V$ , получаем

$$TdS = \frac{RT}{V} dV + C_v dT.$$

Энтропия одного моля идеального газа, полученная на основе первого закона термодинамики, равна

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0.$$

Таким образом, как микроскопический подход на основе статистических методов, так и макроскопическое рассмотрение на основе термодинамических уравнений позволяют определить основные макроскопические характеристики систем.

### 5.5. Изменение энтропии тела при нагреве и плавлении

Найдем изменение энтропии тела, обладающего постоянной теплоемкостью  $C$ , при его нагревании [1]

$$dS = \frac{dQ}{T} = C \frac{dT}{T}.$$

Энтропия тела логарифмически растет с ростом температуры

$$S = C \ln T + const.$$

Изменение энтропии при плавлении тела с удельной теплотой плавления  $q_{пл}$  равно [1]

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_m^{m_{пл}} dQ = \frac{q_{пл} m}{T}.$$

## Лекция 6. Статистическая сумма и свободная энергия, теория теплоемкости.

### 6.1. Статистическая сумма и свободная энергия

Найдем связь между статистической суммой и свободной энергией. Вероятность нахождения системы с заданной энергией  $E_i$  в соответствии с распределением Гиббса равна [3,5]

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp \left( -\frac{E_i}{kT} \right).$$

Энтропия системы определяется ее статистическим весом  $S = k \ln G$ . Величина статистического веса равна (раздел 5.4)



$$G = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!}$$

Подставив статистический вес в формулу для энтропии, получаем

$$S = k \ln G = -kN \sum \frac{n_i}{N} \ln \left( \frac{n_i}{N} \right) = -kN \sum W_i \ln W_i.$$

Перепишем формулу для энтропии в виде

$$S = -k \sum_{i=1}^m W_i \ln W_i = k \sum_{i=1}^m \left[ \ln Z + \frac{E_i}{kT} \right] W_i = k \ln Z + \frac{E}{T},$$

где  $E$  – внутренняя энергия рассматриваемого тела,  $E = \sum_{i=1}^m E_i W_i$ . Введем свободную энергию  $F$  как функцию статистической суммы [3,4]

$$F = -kT \ln Z = E - TS.$$

Выражая статистическую сумму через свободную энергию  $Z = \exp(-F/kT)$ , перепишем распределение Гиббса в виде

$$W_i = \frac{N_i}{N} = \exp \left( \frac{F - E_i}{kT} \right).$$

Полученная связь между статистическими и термодинамическими характеристиками системы является основой для многих термодинамических приложений. В качестве примера получим уравнение состояния идеального одноатомного газа. Пользуясь распределением Максвелла, найдем статистическую сумму газа. При вычислении статистической суммы необходимо учитывать только различные состояния газа. Состояния, получающиеся путем перестановки одинаковых частиц, физически эквивалентны. Для исключения повторяющихся слагаемых нужно разделить полученную статистическую сумму на число возможных перестановок атомов  $N!$ . Таким образом, находим

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \frac{d^{3N} v d^N V}{(2\pi\hbar)^{3N}} = Z_1^N,$$

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}.$$

Разложив в знаменателе для выражения  $Z$   $N! \cong (N/e)^N$  в соответствии с формулой Стирлинга ( $e = 2,71$ ), найдем статистическую сумму одного атома  $Z_1$

$$Z_1 = \frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N} \int \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) d^3 v = \frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2},$$

Зная статистическую сумму, рассчитаем свободную энергию

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln Z = -\frac{1}{2} NkT \ln(AV^2 T^3),$$

где

$$A = \left( \frac{e}{N} \right)^2 \left( \frac{k}{2\pi m \hbar^2} \right)^3.$$

Найдем давление газа, воспользовавшись соотношением  $dF = -PdV - SdT$  [4]

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}.$$

В результате получаем уравнение состояния идеального газа.

## 6.2. Теплоемкость кристаллов

Расположение частиц в узлах кристаллической решетки отвечает минимуму их взаимной потенциальной энергии. При смещении частиц из положения равновесия в любом направлении появляется сила, стремящаяся вернуть частицу в первоначальное положение, вследствие чего возникают колебания частицы. Колебания вдоль произвольного направления можно представить как наложение колебаний вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Поэтому каждой частице в кристалле следует приписывать три колебательные степени свободы.

Следовательно, на каждый атом в решетке приходится в среднем энергия, равная  $3kT$ . Энергию моля вещества в кристаллическом состоянии можно найти, умножив среднюю энергию одной частицы на число частиц, помещающихся в узлах кристаллической решетки. Число частиц совпадает с числом Авогадро  $N_A$  только в случае химически простых веществ. Для внутренней энергии моля химически простых веществ в кристаллическом состоянии можно написать выражение

$$E_\mu = 3kT \cdot N_A = 3RT.$$

Приращение внутренней энергий при повышении температуры на один кельвин равно теплоемкости при постоянном объеме. Следовательно, теплоемкость при постоянном объеме для кристаллических веществ равна  $c_v = 3R$ . Поскольку объем твердых тел при нагревании меняется мало, их теплоемкость при постоянном давлении незначительно отличается от теплоемкости при постоянном объеме, так что можно положить  $c_p = c_v$  и говорить просто о теплоемкости твердого тела. Итак, теплоемкость моля химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова и равна  $3R$ . Это утверждение составляет содержание закона Дюлонга и Пти, установленного опытным путем. Этот закон хорошо выполняется при высоких температурах  $T \geq 300$  К.

### 6.3. Теория теплоемкости в модели Эйнштейна

Для одного моля вещества на каждую степень свободы молекулы приходится теплоемкость, равная  $R/2$ . Для газа, состоящего из двухатомных молекул, теплоемкость складывается из поступательной, вращательной и колебательной компонент [1] (см. раздел 1.5)

$$C_V = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + \left(\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R\right) = \frac{7}{2}R.$$

Это соотношение справедливо при высоких температурах (см. раздел 1.5). При понижении температуры до  $T \approx 10^3 + 10^4$  К «замораживаются» колебательные, а затем при температуре  $T \approx 10^2$  К и вращательные степени свободы. При более низких температурах молекула обладает только поступательными степенями свободы. Двухатомную молекулу можно рассматривать как одномерный гармонический осциллятор. Согласно квантовой механике энергия гармонического осциллятора с частотой  $\omega$  может принимать только дискретный набор энергий [3]

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n=0, 1, 2, \dots$$

В соответствии с распределением Гиббса вероятность того, что молекула обладает энергией  $\varepsilon_n$ , равна (модель Эйнштейна) [3]

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right).$$

Найдем статистическую сумму  $Z$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n) = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)},$$

где величина  $\beta = 1/kT$ . Зная величину  $Z$ , рассчитаем среднюю энергию молекулы

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n w_n = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right\} = \frac{1}{2}\hbar\omega \cdot \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

Энергия одного моля равна  $E = N_A \bar{\varepsilon}$ , а молярная теплоемкость составляет [3]

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = R \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(\hbar\omega/2kT)}.$$

В твердом теле каждый атом может рассматриваться как трехмерный осциллятор, обладающий тремя колебательными степенями свободы. Поэтому, утроив полученный результат, найдем выражение для теплоемкости твердого тела:

$$C_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(\hbar\omega/2kT)}.$$

При высоких температурах  $kT \gg \hbar\omega$  теплоемкость стремится к постоянному пределу, равному  $C_V = 3R$ , что согласуется с законом Дюлонга – Пти. При низких температурах она экспоненциально стремится к нулю

$$C_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right).$$

Экспоненциальное снижение теплоемкости при низких температурах связано с дискретностью энергетических уровней осциллятора. В этом случае тепловая энергия молекул мала по сравнению с расстоянием между энергетическими уровнями  $kT \gg \hbar\omega$ . И лишь незначительная часть молекул, пропорциональная  $w \approx \exp(-\hbar\omega/kT)$ , вовлечена в колебательное движение. В области низких температур теоретическая модель Эйнштейна имеет лишь качественное согласие с экспериментальными результатами. Более корректной является модель, предложенная Дебаем. Согласно этой модели, при низких температурах теплоемкость изменяется по закону  $C_V = aT^3$ . При высоких температурах, когда  $kT \gg \hbar\omega$ , квантовые эффекты не проявляются и система ведет себя в соответствии с классическими законами.

По мере роста температуры кроме колебательных степеней свободы возбуждаются и вращательные. Согласно квантовой механике линейная молекула имеет серию вращательных уровней [3]:

$$\varepsilon_{sp} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l=0, 1, 2, \dots$$

где  $I$  – момент инерции молекулы. Вращательные степени свободы молекулы возбуждаются при температуре  $kT \gg \hbar^2/2I$ .

## Лекция 7. Термодинамические потенциалы, соотношения Максвелла

### 7.1. Термодинамические потенциалы

Для описания систем в термодинамике применяются термодинамические потенциалы, такие как внутренняя энергия, свободная энергия, энтальпия и потенциал Гиббса. В соответствии с первым законом термодинамики дифференциал внутренней энергии равен

$$dE = TdS - PdV.$$

Зная внутреннюю энергию системы, как функцию энтропии и объема, найдем температуру и давление в системе через частные производные от внутренней энергии

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

Использование внутренней энергии наиболее удобно, когда параметры системы заданы через переменные энтропии и объема.

Свободная энергия равна работе над системой при постоянной температуре  $T = \text{const}$  [1]

$$dA = -dE + TdS = -d(E - TS).$$

Свободная энергия равна

$$F = E - TS.$$

В дифференциальной форме свободная энергия выражается через дифференциалы объема и температуры

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT.$$

Энтропия и давление могут быть найдены через частные производные от свободной энергии

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

Использование свободной энергии наиболее удобно, когда параметры системы заданы через переменные температуры и объема.

Энтальпия (тепловая функция) равна приращению тепла, полученного при постоянном давлении в системе  $P = \text{const}$  [1],

$$dQ = dE + PdV = d(E + PV).$$

Энтальпия равна

$$H = U + PV.$$

В дифференциальной форме энтальпия может быть представлена в виде

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

Объем и температура определяются через частные производные от энтальпии

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V.$$

Использование энтальпии наиболее удобно в переменных энтропии и давления. При постоянном давлении  $P = \text{const}$  приращение тепла равно изменению энтальпии  $dQ = dH$ .

Соответственно, теплоемкость при постоянном давлении определяется соотношением

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Теплоемкость при постоянном объеме определяется изменением внутренней энергии

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

Термодинамический потенциал Гиббса [1] равен

$$\Phi = H - TS = E + PV - TS.$$

В дифференциальной форме он может быть записан через дифференциалы давления и температуры

$$d\Phi = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT.$$

Зная зависимость потенциала Гиббса от давления и температуры, найдем объем и энтропию системы

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

Использование потенциала Гиббса наиболее удобно в переменных давления и температуры.

Химический потенциал  $\mu$  — это величина, характеризующая изменение энергии системы при изменении числа частиц на одну частицу вещества [4]

$$dE = TdS - PdV + \mu dN.$$

Также справедливо соотношение для термодинамического потенциала Гиббса

$$d\Phi = VdP - SdT + \mu dN.$$

При наличии в системе частиц различного сорта вводятся химические потенциалы для каждого из них. Химический потенциал равен термодинамическому потенциалу Гиббса в расчете на одну частицу

$$\mu = \Phi / N.$$

Воспользовавшись последними двумя соотношениями для связи химического потенциала и термодинамического потенциала Гиббса, найдем дифференциал химического потенциала

$$d\mu = -sdT + vdP,$$

где  $s = S / N$  и  $v = V / N$  — энтропия и объем одной частицы.

## 7.2. Соотношение Максвелла

Из независимости смешанных производных от порядка дифференцирования для внутренней энергии  $E$ , энтальпии  $H$ , свободной энергии  $F$  и потенциала Гиббса  $\Phi$  следуют тождества (соотношения Максвелла) [2,5]

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Запишем дифференциал внутренней энергии в соответствии с первым законом термодинамики

$$dE = TdS - PdV.$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P.$$

С учетом соотношения Максвелла  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ , получим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

Для идеального газа ( $PV = \nu RT$ ) имеем  $(\partial E/\partial V)_T = 0$ , то есть внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема:  $E = E(T)$ .

### 7.3. Разность теплоемкостей $C_p - C_v$

Рассматривая внутреннюю энергию  $E$  как функцию переменных  $T$  и  $V$ , запишем первое начало термодинамики в форме [2,5]

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

Заменяя здесь производную  $(\partial E/\partial T)_V$  на  $C_v$  и полагая  $C = C_p$ , получим

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Подставляя сюда выражение для производной  $(\partial E/\partial V)_T$ , находим

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T}.$$

Здесь использовано тождество

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Для идеального газа выполнены соотношения  $E = E(T)$ ,  $PV = \nu RT$  и из формулы для разности  $C_p - C_v$  вытекает соотношение Майера  $C_p - C_v = \nu R$  (см. раздел 2.4).

## Лекция 8. Реальные газы, фазовые переходы

### 8.1. Уравнение состояния реального газа

Идеальные газы обладают двумя свойствами: отсутствует взаимодействие между молекулами; объем, занимаемый молекулами, пренебрежимо мал по сравнению с объемом газа. Уравнение состояния одного моля идеального газа описывается уравнением Менделеева – Клапейрона.

При рассмотрении реального газа необходимо учитывать, что объем, занимаемый всеми молекулами, есть некоторая конечная величина  $b$ . В результате в уравнении состояния реального газа величина объема  $V$  трансформируется в  $V-b$ . Взаимодействие между молекулами реального газа приводит к добавке давления газа, пропорциональной  $a/V^2$ . В результате уравнение Менделеева – Клапейрона  $pV = RT$  трансформируется в уравнение состояния для одного моля реального газа [5]

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

Для  $\nu$ -молей уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса) имеет вид [5]

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

Зависимость давления от объема при постоянной температуре  $T = \text{const}$  (изотерма реального газа) имеет неоднозначный вид (рис. 6). При данной температуре, существует критический объем, начиная с которого увеличение объема газа ведет к росту давления, то есть  $dP/dV > 0$ . Это неустойчивая область давлений, и она не реализуется в природе. В результате давление остается постоянным  $P = \text{const}$  (пунктирная линия на рис.6). В этом случае неоднозначность функции давления от объема исчезает (рис.7). Над пунктирной линией (рис. 7) при определенных условиях может находиться пересыщенный пар, а соответственно, под пунктирной линией – перегретая жидкость.

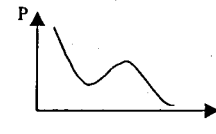


Рис. 6. Изотерма газа Ван-дер-Ваальса

Чтобы получить пересыщенный пар или перегретую жидкость, должна быть произведена специальная очистка вещества, при которой минимизируется количество примесей, являющихся центрами конденсации пузырьков жидкости или центрами парообразования.

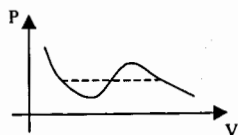


Рис. 7. Изотерма реального газа

Найдем внутреннюю энергию одного моля реального газа. Для идеального газа с молярной теплоемкостью  $c_V$  внутренняя энергия одного моля газа равна  $E = c_V T$ . Для реального газа учтем работу силы, связанной с взаимодействием между молекулами газа и приводящей к дополнительному внутреннему давлению  $\delta P = a/V^2$ . Изменение внутренней энергии за счет внутреннего давления газа равно [5]

$$\delta \varepsilon = \int \delta P dV = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}.$$

В результате внутренняя энергия одного моля реального газа равна [5]

$$E = -\frac{a}{V} + c_V T.$$

### 8.2. Свободное расширение реального газа, эффект Джоуля – Томсона

Рассмотрим свободное расширение от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ ,  $V_2 > V_1$ . Считая, что сосуд с газом окружен теплоизолирующей оболочкой, найдем изменение температуры газа после установления равновесия. Поскольку приток тепла в газ отсутствует и при свободном расширении газ не совершает работу, то внутренняя энергия газа не меняется  $E_1 = E_2$ . Так как для газа Ван-дер-Ваальса внутренняя энергия при температуре  $T_1$  и объеме  $V_1$  равна  $E_1 = c_V T_1 - a/V_1$ . При температуре  $T_2$  и объеме  $V_2$  она составляет  $E_2 = c_V T_2 - a/V_2$ . Из условия сохранения внутренней энергии следует снижение температуры реального газа по мере его свободного расширения

$$T_2 - T_1 = -\frac{a}{c_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) < 0.$$

Объяснение этого эффекта состоит в том, что при расширении газа совершается работа против сил притяжения молекул. Эта работа производится за счет кинетической энергии молекул и, следовательно, сопровождается охлаждением газа.

Эффектом Джоуля – Томсона называется изменение температуры газа при адиабатическом дросселировании – медленном протекании реального газа под действием постоянного перепада давления сквозь дроссель (пористую перегородку). Эффект Джоуля – Томсона называется положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается ( $\Delta T < 0$ ), и отрицательным, если газ нагревается ( $\Delta T > 0$ ).

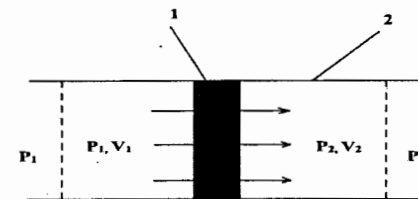


Рис. 8. Адиабатическое дросселирование газа: 1 – дроссель, 2 – адиабатическая камера

Поскольку в процессе дросселирования давление газа понижается  $P_2 < P_1$ , то знак эффекта совпадает со знаком величины  $(\Delta T / \Delta P)_H$ , рассчитанной при постоянной энтальпии  $H$ . При постоянных  $P_1$  и  $P_2$  работа по вытеснению газа объемом  $V_1$  есть  $A_1 = P_1 V_1$ , а в результате дросселирования газ приобретает объем  $V_2$  и совершает работу  $A_2 = P_2 V_2$ . При отсутствии теплообмена изменение внутренней энергии равно  $E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$ . Следовательно, энтальпия сохраняется при данном процессе  $H = E + PV = const$ .

Для идеального газа  $dH = c_p dT$ , и условие  $dH = 0$  дает  $dT = 0$ , то есть в процессе дросселирования температура идеального газа не меняется. В случае, если при параметрах  $P_1$  и  $V_1$  газ является газом Ван-дер-Ваальса, а при параметрах  $P_2$  и  $V_2$  – идеальным газом, то условие сохранения энтальпии для одного моля газа имеет вид

$$c_V T - a/V_1 + P_1 V_1 = c_V T_2 + P_2 V_2 = (c_V + R) T_2.$$

Из этого соотношения находим разность температур газа

$$T_2 - T_1 = \frac{(bRT_1/V_1 - b) - (2a/V_1)}{c_V + R}.$$

Температура газа при дросселировании будет понижаться, если начальная температура  $T_1$  ниже температуры инверсии  $T_{ин}$ :

$$T_{ин} = \frac{2a(V_1 - b)}{RbV_1}.$$

При начальной температуре выше температуры инверсии  $T_1 > T_{ин}$  газ нагревается при дросселировании.

### 8.3. Равновесие жидкости и насыщенного пара

При малых объемах и больших давлениях система находится в жидком состоянии (рис. 9). При больших объемах и малом давлении реальный газ находится в парообразном состоянии. Существует область (пунктирная линия на рис. 9), где жидкость находится в равновесии со своим паром.

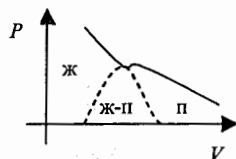


Рис. 9. Две фазы вещества

Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным. Давление, при котором наблюдается равновесие между жидкостью и паром, называется давлением насыщенного пара. Давление насыщенного пара зависит от температуры (рис.10).

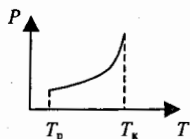


Рис.10. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Существует максимальная критическая температура  $T_{кр}$ , выше которой не существует равновесия между насыщенным паром и жидкостью (рис.11). При критической температуре исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром. При температуре выше  $T_{кр}$  система находится всегда в газообразном состоянии. При температуре выше критической понятие насыщенного пара теряет смысл. При такой температуре никаким сжатием не может быть осуществлено сжижение вещества. С ростом температуры  $T_1 > T_2 > T_3$  (рис.11) область (пунктирная линия на рис. 11), где существует равновесие между жидкостью и газом, уменьшается. С ростом температуры критическое давление жидкой фазы падает, а газообразной – растет (рис. 12).

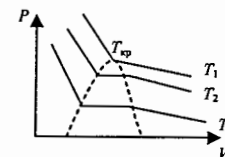


Рис. 11. Изотермы реального газа. Пунктирная линия – область равновесия между жидкостью и газом

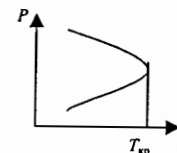


Рис. 12. Зависимость критического давления для жидкой и газообразной фазы от температуры

Рассмотрим жидкость, находящуюся в равновесии со своим паром. Найдем объемы жидкости  $V_ж$  и насыщенного пара  $V_п$  для термодинамического равновесия (рис. 13). Введем удельные объемы пара и жидкости, равные  $V_п' = V_п / M$ ,  $V_ж' = V_ж / M$ , где  $M$  – масса вещества. Объем, занимаемый жидкостью и паром, равен

$$V = V_ж' m_ж + V_п' m_п.$$

Перепишем это соотношение в виде

$$V = V_ж \frac{m_ж}{m_ж + m_п} + V_п \frac{m_п}{m_п + m_ж}.$$

После преобразования получаем

$$V = V_ж + (V_п - V_ж) \frac{m_п}{m_ж + m_п}.$$

Отсюда находим соотношение между массами пара и жидкости при их равновесии

$$\frac{m_п}{m_ж + m_п} = \frac{V - V_ж}{V_п - V_ж}.$$

Окончательное отношение между массами жидкости и пара имеет вид

$$\frac{m_ж}{m_п} = \frac{V_п - V}{V - V_ж}.$$

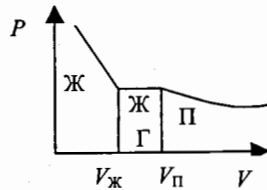


Рис. 13. Равновесие между жидкостью и паром

### 8.3 Фазовые переходы

Фаза – совокупность однородных по своим свойствам частей системы (Рис.14).

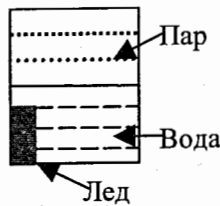


Рис. 14. Равновесие между жидкой и газообразной фазами, твердой и жидкой фазами

Разные фазы одного вещества могут находиться в равновесии друг с другом при определенном давлении, зависящем от температуры  $p = f(T)$  (рис. 15).

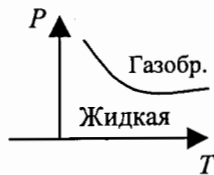


Рис. 15. Зависимость критического давления от температуры при равновесии двух фаз

Три фазы в равновесии могут быть лишь в тройной точке. Переход из одной фазы в другую обычно сопровождается поглощением или выделением некоторого количества тепла, которое называется теплотой перехода. Такие переходы называются фазовыми переходами первого рода. Существуют переходы из одной кристаллической модификации в другую без поглощения или выделения тепла – так называемые фазовые переходы

второго рода. Примерами фазового перехода первого рода являются испарение и конденсация.

Испарением называется переход жидкости в газообразное состояние. Быстрые молекулы преодолевают притяжение соседних молекул и переходят из жидкого состояния в газообразное. Удельная теплота испарения – количество тепла, которое необходимо сообщить жидкости, чтобы превратить ее в пар, находящийся при той же температуре, что имело вещество до испарения. При конденсации тепло, затраченное на испарение жидкости, передается обратно от пара к жидкости.

Переход твердого тела в газообразное состояние называется сублимацией. При испарении и сублимации тело покидают наиболее быстрые молекулы вещества, средняя энергия оставшихся молекул уменьшается, и тело охлаждается.

### 8.4. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Две фазы вещества находятся в равновесии лишь при определенном давлении, величина которого зависит от температуры (рис. 12). Найдем зависимость давления от температуры для фазового перехода [1]. Рассмотрим цикл Карно (рис. 4) для системы, состоящей из находящихся в равновесии двух фаз вещества. На изотермических участках цикла Карно с температурой, соответственно,  $T$  и  $T - \Delta T$  приращение энтропии равно

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T} - \frac{Q_2}{T - \Delta T}.$$

Поскольку энтропия не изменяется на участках адиабат, то полное приращение энтропии за цикл равно нулю

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.$$

Отсюда получаем

$$(Q_1 - Q_2)T = Q_1 \Delta T,$$

где  $Q_1 - Q_2$  – совершенная за цикл работа, равная площади под кривой цикла

$$Q_1 - Q_2 \approx m(V_2' - V_1')\Delta p.$$

Учитывая, что тепло при фазовом переходе равно  $mq_{12}$ , получаем

$$m(V_2' - V_1')T\Delta p \approx mq_{12}\Delta T.$$

В итоге мы приходим к дифференциальному уравнению, которое носит название уравнение Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(V_2' - V_1')}.$$

## Лекция 9. Поверхностное натяжение, давление насыщенного пара

### 9.1 Поверхностное натяжение, формула Лапласа

Выделим на поверхности жидкости прямоугольник со сторонами  $dx$  и  $dy$ . Равнодействующая сил, приложенных к сторонам прямоугольника с длиной  $dx$ , направлена по радиусу и равна

$$dF_1 = 2\sigma dx \sin \frac{\varphi}{2} \approx \sigma \varphi dx, \quad \varphi = \frac{dy}{R_1},$$

где  $R_1$  – радиус кривизны поверхности (вдоль дуги  $dy$ ). Поэтому дифференциал силы равен

$$dF_1 = \frac{\sigma}{R_1} dx dy = \frac{\sigma}{R_1} d\Pi.$$

Сила, приложенная к сторонам с длиной  $dy$ , равна

$$dF_2 = \frac{\sigma}{R_2} dx dy = \frac{\sigma}{R_2} d\Pi.$$

Сумма сил составляет  $dF = dF_1 + dF_2 = \sigma K d\Pi$ , где  $K = R_1^{-1} + R_2^{-1}$ . Отсюда следует формула Лапласа [1]

$$P^{(i)} - P^{(e)} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где  $P^{(i)}$  – давление в жидкости под поверхностью,  $P^{(e)}$  – давление в газе над поверхностью.

### 9.2. Давление насыщенного пара над кривой поверхностью

Рассмотрим каплю жидкости, находящуюся в равновесии и имеющую форму шара радиуса  $r$ . Разность давлений в жидкости  $P_{\text{ж}}$  и в паре  $P_{\text{п}}$  уравнивается силой поверхностного натяжения

$$P_{\text{ж}} - P_{\text{п}} = 2\sigma/r.$$

При термодинамическом равновесии химические потенциалы жидкости и пара равны (раздел 7.1)

$$\mu_{\text{ж}}(P_{\text{ж}}, T) = \mu_{\text{п}}(P_{\text{п}}, T).$$

Для плоской поверхности раздела двух фаз условие равновесия имеет вид  $\mu_{\text{ж}}(P_0, T) = \mu_{\text{п}}(P_0, T)$ , где  $P_0$  – давление насыщенного пара над поверхностью.

Воспользовавшись этими соотношениями, приходим к результату

$$\mu_{\text{ж}}(P_{\text{ж}}, T) - \mu_{\text{ж}}(P_0, T) = \mu_{\text{п}}(P_{\text{п}}, T) - \mu_{\text{п}}(P_0, T)$$

Считая разности  $P_{\text{ж}} - P_0$  и  $P_{\text{п}} - P_0$  малыми, получаем

$$(P_{\text{ж}} - P_0) \left( \frac{\partial \mu_{\text{ж}}}{\partial P} \right)_T = (P_{\text{п}} - P_0) \left( \frac{\partial \mu_{\text{п}}}{\partial P} \right)_T.$$

Поскольку дифференциал химического потенциала равен  $d\mu = -sdT + v dP$  (раздел 7.1), то величина  $(\partial \mu / \partial P)_T = v$  равна числу молей при  $T = \text{const}$ . Отсюда находим

$$(P_{\text{ж}} - P_0) v_{\text{п}} = (P_{\text{ж}} - P_0) v_{\text{ж}},$$

$$P_{\text{ж}} - P_{\text{п}} = \frac{2\sigma}{r}.$$

Из этих соотношений при  $v_{\text{п}} \gg v_{\text{ж}}$  получаем [4]

$$P_{\text{ж}} - P_0 = \frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{r} \approx \frac{2\sigma}{r};$$

$$P_{\text{п}} - P_0 = \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{r} \approx \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}}} \frac{2\sigma}{r}.$$

Давление пара внутри пузырька в жидкости получается формальной заменой  $r \rightarrow -r$ :

$$P_{\text{п}} = P_0 - \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{r} < P_0.$$

В случае, когда разность давлений  $P_{\text{п}} - P_0$  не мала, модифицируем полученные выше формулы. Рассмотрим пузырек пара в жидкости. Пар будем считать идеальным газом, подчиняющимся уравнению состояния  $v = RT/P$  ( $v$  – объем одного моля). Поскольку дифференциал химического потенциала равен  $d\mu = -sdT + v dP$ , то при  $T = \text{const}$  находим

$$\mu_{\text{п}}(P_{\text{п}}, T) - \mu_{\text{п}}(P_0, T) = RT \ln \frac{P_{\text{п}}}{P_0}$$

Учитывая, что  $P_{\text{п}} - P_{\text{ж}} = (P_{\text{п}} - P_0) - (P_{\text{ж}} - P_0) = \frac{2\sigma}{r}$ , получаем уравнение, описывающее поведение давления пара  $P_{\text{п}}$  в зависимости от параметров системы [4]

$$RT \ln \frac{P_{\text{п}}}{P_0} = v_{\text{ж}} \left( P_{\text{п}} - P_0 - \frac{2\sigma}{r} \right).$$

При  $P_{\text{п}} - P_0 \ll 2\sigma/r$  из последней формулы находим

$$P_{\text{п}} = P_0 \exp \left[ -\frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{RT r} \right].$$

Заменяя  $RT$  приближенно на  $P_0 v_{\text{п}}$ , получаем

$$P_{\text{п}} = P_0 \exp \left[ -\frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{P_0 r v_{\text{п}}} \right].$$



**Лекция 10. Физическая кинетика, явления переноса, диффузия, эффузия, теплопроводность и вязкость**

**10.1 Явления переноса**

Физическая кинетика – раздел физики, изучающий неравновесные процессы. Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков частиц, физическая кинетика исследует явления переноса частиц.

Молекулы вещества, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом. Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении молекулы, называется эффективным диаметром молекул  $d$ . Величина  $\sigma = \pi d^2$  называется эффективным сечением молекулы. Средняя длина пробега молекулы определяется ее средней тепловой скоростью  $\langle v \rangle$  и частотой столкновения  $\nu$  [1]

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

Частота столкновений определяется числом молекул, находящихся в цилиндрическом объеме радиусом  $d/2$  в единицу времени

$$\nu' = \pi d^2 \langle v_{отн} \rangle n,$$

где  $n$  – концентрация молекул вещества,  $\langle v_{отн} \rangle$  – относительная скорость молекул.

Относительная скорость двух сталкивающихся молекул равна  $v_{отн} = v_2 - v_1$ . Отсюда находим значение среднеквадратичной относительной скорости

$$\langle v_{отн}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle v_1 v_2 \rangle.$$

При усреднении по всем направлениям сталкивающихся частиц скалярное произведение равно нулю, и в результате получаем  $\langle v_{отн}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$ , где  $\langle v \rangle$  – среднеквадратичная тепловая скорость молекулы. Таким образом, относительная скорость равна  $\langle v_{отн} \rangle = \sqrt{2}\langle v \rangle$ , а частота столкновений может быть представлена в виде

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

Средняя длина пробега молекул при хаотическом (броуновском) движении равна

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}.$$

Длина пробега падает с ростом концентрации частиц  $\lambda \sim 1/n$ . Она составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  см при нормальных условиях (давление газа – 1 атмосфера и температура газа –  $273^0$  К).

**10.2. Броуновское движение**

Рассмотрим случайные одномерные движения частицы [4]. За один шаг частица смещается на расстояние  $h$  от своего начального положения. Смещение за один шаг есть случайная величина  $\xi$ , принимающая значение  $+h$  и  $-h$ . Частица с вероятностью  $p$  смещается в положительном направлении и с вероятностью  $q = 1 - p$  в отрицательном. Найдем величину смещения частиц за  $N$  шагов. Сделав  $N$  шагов, частица смещается  $n$  раз вправо, а влево –  $(N - n)$  раз. Тогда суммарное смещение частицы составляет

$$x = nh + (N - n)(-h) = (2n - N)h.$$

Отсюда находим среднее и среднеквадратичное смещение частицы

$$\bar{x} = (2\bar{n} - N)h, \quad \overline{x^2} = (2\bar{n} - N)^2 h^2 = (N^2 - 4N\bar{n} + 4\bar{n}^2)h^2.$$

Величины  $\bar{n}$  и  $\bar{n}^2$  подчиняются закону биномиального распределения вероятности (см. раздел 5.2)

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}.$$

Находим среднее и среднеквадратичные значения для биномиального распределения (см. раздел 5.2)

$$\bar{n} = Np, \quad \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = Np(1-p).$$

Подставив  $\bar{n}$  и  $\overline{n^2}$ , находим среднее и среднеквадратичное смещение частицы

$$\bar{x} = (2p - 1)Nh, \quad \overline{x^2} = [N^2 - 4N^2 p + 4N^2 p^2 + 4Np(1-p)]h^2.$$

Смещение частицы как влево, так и вправо равновероятно, то есть  $p = 1/2$ . Среднее и среднеквадратичное смещение частицы в этом случае равно

$$\bar{x} = 0, \quad \overline{x^2} = Nh^2.$$

Среднее смещение частицы обращается в нуль. Среднеквадратичное смещение линейно растет с числом шагов  $N$ , так что

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{N}h.$$

Таким образом, диффузионное смещение при броуновском движении всегда пропорционально  $\sqrt{N}$ .

Перепишем выражение для среднеквадратичного смещения в другой форме. Для промежутка времени между шагами  $\tau$   $N$  шагов будет сделано за время  $t = N\tau$ . Введем

коэффициент диффузии  $D = h^2 / 2\tau$ . Среднеквадратичное смещение броуновской частицы в этом случае равно (закон Эйнштейна – Смолуховского)

$$\overline{x^2} = 2Dt.$$

Пусть теперь шаги вправо более предпочтительны, т.е.  $p > 1/2$ . Среднее смещение оказывается ненулевым и растет линейно со временем, если вероятность смещения частицы вправо будет больше  $p > 1/2$

$$\bar{x} = (2p-1)\frac{ht}{\tau}.$$

В этом случае имеет место дрейф с постоянной скоростью. Для среднеквадратичного смещения в этих условиях находим

$$\overline{x^2} = (Vt)^2 + 8p(1-p)\frac{h^2t}{2\tau}.$$

Рассмотрим перенос вещества для неоднородного распределения плотности газа по оси  $x$ . Поток вещества через площадку сечением  $S$  вправо и влево, соответственно, равен

$$J_1' = \frac{1}{6}n_1'\langle v \rangle S, \quad J_2'' = \frac{1}{6}n_1''\langle v \rangle S.$$

Тогда разность потоков в правую и в левую сторону (рис. 16) составляет

$$J = \frac{1}{6}\langle v \rangle S [n_1(x-\lambda) - n_1(x+\lambda)],$$

где  $n_1(x-\lambda)$  и  $n_1(x+\lambda)$  – концентрации частиц в точках  $x \pm \lambda$ . Раскладывая функции концентраций в ряд Тейлора по малому параметру  $\lambda$ , получаем

$$n_1(x-\lambda) - n_1(x+\lambda) = -\frac{dn_1}{dx} 2\lambda.$$

Таким образом, поток молекул равен

$$J = -\left(\frac{1}{3}\langle v \rangle \lambda\right) \frac{dn_1}{dx} S.$$

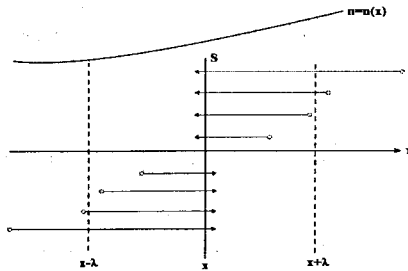


Рис. 16. Зависимость концентрации от координаты, приводящей к диффузионному потоку

Величина  $D = \langle v \rangle \lambda / 3$  называется коэффициентом диффузии. Коэффициент диффузии пропорционален

$$D \propto \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

### 10.3. Уравнение диффузии

Рассмотрим поток частиц вдоль оси  $x$ . Число частиц в объеме  $dV = dSdx$  равно  $dN_1 = n_1 dV$ , где  $n_1 = n_1(x, t)$  – плотность частиц в момент времени  $t$ . Число частиц, приходящих в объем  $dV$  в единицу времени, равно

$$\partial(dN)/\partial t = [j_1(x, t) - j_1(x + dx, t)]dS = -\frac{\partial j_1}{\partial x} dV,$$

где  $j_1 = j_1(x, t)$  – плотность потока частиц. Таким образом, приходит к уравнению непрерывности

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial j_1}{\partial x} = 0.$$

Подставив сюда выражение для плотности потока частиц  $j_1 = J_1/S$  (раздел 10.2), получим уравнение диффузии:

$$\frac{\partial(n_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right).$$

Когда диффузия происходит одновременно со сносом (конвекцией), происходящим со скоростью  $u$ , плотность потока частиц равна

$$j_1 = \left( -D \frac{\partial n_1}{\partial x} + nu \right).$$

Подставив поток в уравнение непрерывности, получаем

$$\frac{\partial(n_1)}{\partial t} + \frac{\partial(n_1 u)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right).$$

### 10.4. Эффузия разреженного газа

Эффузия – это медленное течение газа через малые отверстия [4]. Истечение газа характеризуется числом Кнудсена  $K_n = \lambda / L$ , где  $L$  – размер отверстия;  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул. При  $K_n \gg 1$  столкновениями между молекулами можно пренебречь. Такое течение называется свободным молекулярным течением.

Рассмотрим газ с плотностью  $n$ , находящийся в сосуде, в стенке которого имеется малое отверстие площадью  $S$ . Эффузионный поток через отверстие равен

$$J = \frac{1}{4} S n \bar{v} = S n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Сосуд разделим на две половины  $A$  и  $B$  перегородкой с отверстием. Поток молекул из  $A$  в  $B$  равен  $J_{A \rightarrow B} = n_A \bar{v}_A S / 4$ . Обратный поток из  $B$  в  $A$  составляет  $J_{B \rightarrow A} = n_B \bar{v}_B S / 4$ . В состоянии равновесия число молекул, покидающих секцию  $A$ , совпадает с числом молекул, возвращающихся в нее:  $J_{A \rightarrow B} = J_{B \rightarrow A}$ . Поскольку  $P = nkT$  и  $\bar{v} \approx \sqrt{T}$ , то

$$\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{P_B}{\sqrt{T_B}}.$$

При разных температурах в секциях устанавливается разное давление (эффект Кнудсена).

### 10.5. Уравнение теплопроводности

Разность потоков тепла через площадку сечением  $S$  в правую и в левую сторону составляет (рис. 17) [1]

$$q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \left( \frac{i}{2} k T_1 - \frac{i}{2} k T_2 \right) = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \frac{i}{2} k (T_1 - T_2),$$

где  $T_1(x-\lambda)$  и  $T_2(x+\lambda)$  – температура частиц в точках  $x \pm \lambda$ ;  $i$  – число степеней свободы молекулы.

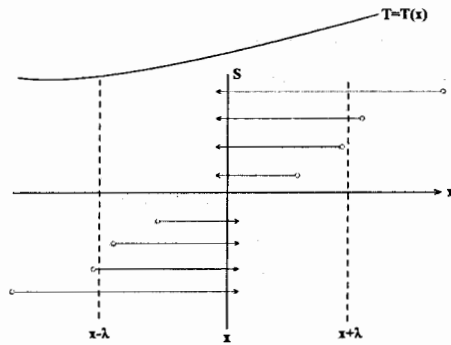


Рис. 17. Распределение температуры вдоль оси  $x$  и поток теплопроводности через площадь  $S$

Раскладывая функцию температуры в ряд Тейлора по малому параметру  $\lambda$ , получаем

$$T(x-\lambda) - T(x+\lambda) = -\frac{dT}{dx} 2\lambda.$$

Таким образом, поток тепла равен

$$q = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle S \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx} 2\lambda = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \left( \frac{i}{2} kn \right) \frac{dT}{dx} S.$$

Введем коэффициент теплопроводности  $\chi$ , характеризующий связь между потоком тепла и градиентом температуры (закон Фурье)

$$q = -\chi \frac{dT}{dx} S,$$

$$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \left( \frac{i}{2} kn \right).$$

Учитывая, что  $ikn/2 = \rho \cdot \tilde{c}_v$ , перепишем выражение для  $\chi$  в виде

$$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho \tilde{c}_v,$$

где  $\tilde{c}_v$  – удельная теплоемкость;  $\rho$  – массовая плотность среды. Коэффициент теплопроводности прямо пропорционален  $T^{1/2}$

$$\chi \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n\sigma} \cdot in = \frac{i}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Уравнение теплового баланса имеет вид, аналогичный уравнению непрерывности (раздел 10.3)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial q_1}{\partial x} = 0,$$

где  $\varepsilon = \rho \tilde{c}_v T$  – плотность внутренней энергии молекул газа с массовой плотностью  $\rho$  и температурой  $T$ ;  $q_1 = q/S$  – поток тепла на единицу площади. Подставив сюда выражение для плотности потока тепла  $q$ , получим уравнение теплопроводности для одномерного случая:

$$\rho \tilde{c}_v \frac{\partial(T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \chi \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

В качестве примера найдем стационарное распределение температуры газа, заключенного между двумя плоскостями при  $x=0$  и  $x=d$ . Температура первой плоскости равна  $T_1$ , второй –  $T_2$ . Учитывая, что коэффициент теплопроводности пропорционален  $\chi \propto T^{1/2}$ , запишем уравнение теплопроводности в стационарном случае

$$\frac{d}{dx} \left( T^{1/2} \frac{dT}{dx} \right) = 0.$$

Производная по  $x$  обращается в ноль, если  $T^{1/2} dT/dx = \alpha = \text{const}$ . Интегрируя это уравнение по координате, получаем

$$\frac{2}{3} T^{3/2} = \alpha x + \beta,$$

где константы  $\alpha$  и  $\beta$  находятся из граничных условий температуры:  $T_1$  при  $x=0$  и  $T_2$  при  $x=d$ . В результате распределение температуры газа имеет вид

$$T(x) = \left[ T_1^{3/2} + \frac{x}{d} \cdot (T_2^{3/2} - T_1^{3/2}) \right]^{2/3}.$$

### 10.6. Ламинарное и турбулентное течения

Наблюдается два вида течения газа (или жидкости): ламинарное и турбулентное. При ламинарном течении слои жидкости скользят друг относительно друга, не перемешиваясь. При увеличении скорости или поперечных размеров потока газа характер течения существенным образом изменяется. Возникает его перемешивание, такое течение называется турбулентным. При турбулентном течении скорость частиц в каждом данном месте все время изменяется беспорядочным образом — течение не стационарно. Характер течения зависит от значения безразмерной величины (число Рейнольдса):

$$Re = \frac{\rho u l}{\eta},$$

где  $\rho$  — плотность жидкости (или газа);  $u$  — средняя скорость потока;  $\eta$  — коэффициент вязкости жидкости;  $l$  — характерный размер поперечного сечения. При малых значениях числа Рейнольдса наблюдается ламинарное течение. Начиная с некоторого определенного значения  $Re$ , называемого критическим, течение приобретает турбулентный характер.

### 10.7. Вязкость

Разность потоков импульса через площадку сечением  $S$  в правую и в левую сторону равна

$$K = J \cdot (m u_1 - m u_2),$$

где  $J = n \langle v \rangle S / 6$  — средний поток частиц в одном направлении. Подставляя значение потока молекул  $J$ , получаем

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m (u_1 - u_2),$$

где  $u_1(x-\lambda)$  и  $u_2(x+\lambda)$  — скорости частиц в точках  $x \pm \lambda$ . Раскладывая функцию скорости частиц в ряд Тейлора, находим поток импульса частиц

$$K = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S m [u(x-\lambda) - u(x+\lambda)] = -\frac{1}{6} n \langle v \rangle S m \frac{du}{dx} 2\lambda.$$

Поток импульса частиц пропорционален градиенту их скоростей

$$K = -\left( \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho \right) \frac{du}{dx} S,$$

коэффициент пропорциональности характеризует вязкость жидкости

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho.$$

Коэффициент вязкости пропорционален  $T^{1/2}$

$$\eta \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \cdot \frac{1}{n \sigma} \cdot n m = \frac{\sqrt{m T}}{\sigma}.$$

Передача импульса из одного слоя газа в другой приводит к возникновению внутренней силы трения между слоями

$$F = -\eta \frac{du}{dx} S.$$

В качестве примера вязкого движения потока газа рассмотрим его ламинарное изотермическое течение в цилиндрической трубе радиуса  $R$ . Выделим цилиндрический объем жидкости радиуса  $r$  и длины  $l$ . При стационарном течении в трубе постоянного сечения скорости молекул газа остаются неизменными, а сумма внешних сил, приложенных к любому объему газа, равна нулю. Перепад давления на длине  $l$  приводит к возникновению силы  $(p_1 - p_2) \pi r^2$ . На боковую поверхность цилиндра действует сила трения, равная  $\eta \cdot |du/dr| \cdot 2\pi r l$ . Условие стационарности течения газа имеет вид

$$(p_1 - p_2) \pi r^2 = -\eta \cdot du/dr \cdot 2\pi r l.$$

Разделив переменные, получим уравнение

$$du = -\frac{p_1 - p_2}{2\eta l} r dr.$$

Интегрирование дает, что

$$u = -\frac{p_1 - p_2}{4\eta l} r^2 + C.$$

Постоянную интегрирования  $C$  выбираем так, чтобы направленная скорость газа обращалась в нуль на стенках трубы при  $r=R$ . Из этого условия следует, что  $C = R^2 \cdot (p_1 - p_2) / 4\eta l$ . Подстановка значения  $C$  приводит к формуле

$$u(r) = \frac{p_1 - p_2}{4\eta l} (R^2 - r^2).$$

Таким образом, при ламинарном течении скорость изменяется с расстоянием от оси трубы по параболическому закону. Полагая течение ламинарным, вычислим поток газа  $Q$ , протекающий через поперечное сечение трубы за единицу времени:

$$Q = \int_0^R u_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) 2\pi r dr = \frac{1}{2} \pi R^2 u_0.$$

где  $u_0 = R^2 \cdot (p_1 - p_2) / 4\eta l$  – направленная скорость потока газа на оси цилиндра.

Подставив значение для  $u_0$ , получим для потока формулу (формула Пуазейля)

$$Q = \frac{(p_1 - p_2) \pi R^4}{8\eta l}.$$

Поток газа пропорционален перепаду давления на единице длины трубы, четвертой степени радиуса трубы и обратно пропорционален коэффициенту вязкости жидкости.

### Литература

1. Савельев И. В. Курс общей физики. М: Наука, 1998.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М: Наука, 1990.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч.1 М: Наука, 1995.
4. Кириченко Н.А. Термодинамика, статистическая физика и молекулярная физика, М: МФТИ, 2003.
5. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М: Наука, 1977.

Получено 27 декабря 2004 г.

Учебное издание

Сыренин Евгений Михайлович

Лекции по молекулярной физике

Редактор *М. И. Зарубина*

Получено 27.12.2004. Подписано в печать 28.06.2005.  
Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 3,56. Уч.-изд. л. 4,21. Тираж 200 экз.  
Заказ № 54954.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.  
E-mail: [publish@pds.jinr.ru](mailto:publish@pds.jinr.ru)  
[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)