



Министерство общего и профессионального
образования Российской Федерации

ТАГАНРОГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

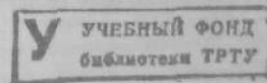
А.С. Укалов

ЛЕКЦИИ ПО ОБЩЕМУ КУРСУ ФИЗИКИ

Часть II

ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Учебное пособие



Таганрог 1999

Уколов А.С. Лекции по общему курсу физики. Ч.П. Элементы молекулярно-кинетической теории и термодинамики: Учебное пособие. Таганрог: Изд-во ТРТУ, 1999. 116 с.

Учебное пособие включает в себя описание и основные применения молекулярно-кинетического и термодинамического методов к системам большого числа частиц, содержит четыре раздела: введение, элементы молекулярно-кинетической теории, статистические законы распределения в МКТ, основы термодинамики. Пособие соответствует рабочей программе курса физики для студентов технических специальностей ТРТУ, обучающихся по системе РИТМ.

Ил. 24.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Таганрогского государственного радиотехнического университета.

Рецензенты:

Кафедра прикладной электродинамики и компьютерного моделирования Ростовского-на-Дону государственного университета.

Ю.М. Вернигоров, д-р техн. наук, профессор кафедры физики Донского государственного технического университета.

© Таганрогский государственный радиотехнический университет, 1999

© Уколов А.С., 1999

1. Введение

1.1. Методы молекулярно-кинетической теории и термодинамики

Молекулярно-кинетическая теория (молекулярная физика) и термодинамика - разделы физики, в которых различными методами изучаются макроскопические свойства физических объектов (тел), состоящих из очень большого числа частиц.

В этом разделе в качестве инструментов исследования используются различные методы: *статистический* и *термодинамический*, которые, несмотря на принципиальные в своей основе различия, взаимно дополняют друг друга.

Статистический (вероятностный) метод исследования в молекулярной физике изучает физические свойства тел или отдельных частей тел, основываясь на знании их конкретных микроскопических характеристик, т.е.

- использует сведения об атомной, молекулярной, ионной и т.д. структуре вещества, входящего в состав данного тела;
- учитывает характер взаимодействия между микроскопическими частицами вещества;
- учитывает особенности микроскопического движения этих частиц.

Следует, конечно, понимать, что все эти сведения можно получить, опираясь на опытные факты, исходя из которых строится *физическая модель данного конкретного тела или системы тел*. Изучение свойств конкретных систем на основе их физической модели и является предметом молекулярно-кинетической теории. Поскольку макроскопические тела состоят из очень большого числа частиц, то основным методом исследования молекулярно-кинетической теории является статистический метод.

Термодинамический метод исследования (*термодинамика*), также как и статистический, изучает макроскопические свойства различных тел и систем. При этом термодинамика не использует сведения об их микроскопическом составе и структуре.

Данный метод содержит в своей основе несколько основных положений (начал термодинамики), которые являются обобщением огромного числа опытных фактов. Поэтому начала термодинамики

имеют очень большую общность и позволяют получать теоретические выводы и практические результаты, применимые к обширному классу макроскопических систем при изучении свойств и явлений в них.

Обоснование законов термодинамики и их внутренняя связь со свойствами частиц и законами их движения дается статистической физикой, при этом одновременно устанавливаются границы применимости термодинамики.

Выводы. Молекулярно-кинетическая теория с помощью статистического метода изучает свойства макроскопических тел, используя их конкретные физические модели, на основе сведений об их макроскопических свойствах.

Термодинамический метод, опираясь на начала термодинамики, изучает общие свойства систем, не интересуясь их индивидуальными (микроскопическими) особенностями.

Оба метода взаимно дополняют друг друга.

Контрольные вопросы.

1.1 Какова сущность статистического и термодинамического методов исследования? В чем проявляется их общность и различие?

1.2. Микро- и макроскопические параметры

В этом пункте введем и поясним физический смысл основных понятий, которые используются в молекулярно-кинетической теории (МКТ).

Любая система тел состоит из отдельных частиц. Свойства и поведение каждой частицы внутри системы описываются физическими величинами, которые называются *микроскопическими параметрами*.

Примерами микроскопических параметров, относящихся к отдельным частицам, являются такие их характеристики как масса, значения координат и импульсов и т.д.

Макроскопическим параметром называется физическая величина, характеризующая какое-либо свойство системы частиц как целого или ее отдельной макроскопической части. Из этого определения следует, что применять понятие макроскопический

параметр можно только в том случае, если значение физической величины для системы как целого будет таким же, как и для любой ее макроскопической части. Поясним это на конкретных примерах. Хорошо известно, что давление атмосферного воздуха уменьшается по мере подъема над поверхностью Земли. Поэтому нельзя говорить о давлении как о макроскопическом параметре атмосферы как целого. Однако любой слой атмосферного воздуха, толщина которого Δh пренебрежимо мала по сравнению с высотой h , на которой этот слой находится ($\Delta h \ll h$), можно характеризовать определенным значением давления. Если же газ находится в некотором сосуде с неизменными внешними условиями, то давление характеризует не только свойства этого газа как целого, но и любой его макроскопической части.

Легко понять, что свойства системы частиц как целого, а следовательно, и значения макроскопических параметров, отражающих эти свойства, зависят от свойств частиц системы, то есть от их микроскопических параметров.

Если бы атомы и молекулы в своем поведении подчинялись законам классической механики, то, казалось бы, принципиально возможно, зная точные значения координат и импульсов частиц, описать поведение системы частиц как целого.

Однако, так как макроскопические тела состоят из огромного числа частиц, точные значения их координат и импульсов не влияют на значения макроскопических параметров. На самом деле, значения координат и импульсов вообще невозможно определить. Главной причиной этого является тот факт, что микрочастицы подчиняются *квантовым* закономерностям, которые в своей физической основе имеют вероятностную (статистическую) природу.

Поскольку макроскопические параметры определяют усредненную картину движения частиц, то они имеют смысл средних значений физических величин.

Пусть имеется некоторая физическая величина X , которая в результате теплового движения принимает случайные значения X_i . Роль величины X может играть скорость частицы, ее импульс, энергия и т.д. Среднее значение величины X определяется как *среднее арифметическое* $\langle x \rangle$ всех возможных значений этой величины, которые она может принимать в процессе теплового движения:

$$\langle x \rangle = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Практически среднее арифметическое значение определяется с помощью вероятности, которая является количественной мерой частоты появления того или иного значения величины $x = x_i$, обозначенную $\omega_i(x_i)$. Среднее значение величины $\langle x \rangle$ в этом случае определяется соотношением

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N x_i \omega_i(x_i), \quad (1.1)$$

где суммирование производится по всем N возможным значениям величины x .

Если же величина x меняется непрерывно, то суммирование заменяется интегрированием по всей области изменения величины x :

$$\langle x \rangle = \int x d\omega(x), \quad (1.2)$$

где $d\omega(x)$ - вероятность обнаружения частицы со значением величины x в интервале от x до $x + dx$.

Вопрос о вычислении вероятности появления того или иного значения величины x будет обсуждаться ниже.

Из сказанного выше следует, что макроскопические параметры системы можно получить статистическим методом с помощью усреднения микроскопических параметров частиц. Поэтому макроскопические параметры имеют смысл средних значений для всей системы частиц или какой-либо ее макроскопической части.

Рассмотрим некоторые из важнейших микроскопических параметров и их связь с усредненными микропараметрами.

Плотность вещества ρ - величина, численно равная массе, приходящейся в среднем на единицу объема системы:

$$\rho = m_0 \langle n \rangle, \quad (1.3)$$

где m_0 - масса одной частицы,

$\langle n \rangle$ - их среднее число в единице объема.

Соотношение (1.3) справедливо для системы, состоящей из частиц одного сорта. Таким образом, *среднее число частиц* в некотором малом, но макроскопическом объеме определяет *плотность вещества* в этом малом объеме.

Средний импульс частиц позволяет определить *давление*.

Давление p - величина, численно равная средней силе, действующей со стороны системы на единичную площадь поверхности, помещенной в эту систему. Эта сила возникает в системе в результате столкновений частиц с поверхностью при их тепловом движении. В твердых телах силы взаимодействия характеризуются механическим напряжением. В жидких или газообразных системах справедливо утверждение о том, что в малой окрестности данной точки давление распределяется во всех направлениях равномерно, т.е. в таких системах частиц давление является скалярной величиной.

Степень нагретости системы определяется макроскопическим параметром - *температурой*, которая является мерой интенсивности теплового движения. В случае классического описания движения частиц системы температура T определяется соотношением

$$\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \langle \epsilon_x \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (1.4)$$

и называется абсолютной. Здесь $\langle \epsilon_x \rangle$ - средняя кинетическая энергия поступательного движения одной частицы; $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{К}$ - постоянная Больцмана.

Из (1.4) видно, что температура, как макроскопический параметр, непосредственно связана со средней кинетической энергией теплового движения одной частицы.

Согласно определению (1.4), абсолютная температура T обращается в нуль, если прекращается тепловое движение. Тем не менее, это не означает прекращения всякого движения. При низких температурах классическое рассмотрение движения отдельных частиц перестает быть справедливым, поэтому необходимо использовать квантовые закономерности.

Все макроскопические параметры испытывают многочисленные относительно малые случайные отклонения от средних значений, называемые *флуктуациями*. В этих случайных отклонениях и проявляется статистический смысл макроскопических параметров.

Отметим здесь, что макроскопические величины, вводимые с помощью усредненных микроскопических характеристик, имеют смысл, если усреднение по некоторому макроскопическому объему дает тот же самый результат, что и усреднение по любой, но макроскопической части этого объема.

Выводы. Все макроскопические параметры, характеризующие свойства макроскопических систем, имеют смысл средних значений и определяются с помощью усреднения соответствующих микропараметров частиц, составляющих данную систему.

Контрольные вопросы.

- 1.2. Дайте определения понятиям микро- и макропараметра системы частиц. Приведите примеры.
- 1.3. Какой статистический смысл имеют макропараметры и почему?
- 1.4. Каким образом проводится усреднение микропараметров по частицам системы?
- 1.5. Почему свойства макроскопических систем нельзя описать, используя закономерности классической механики?

1.3. Состояния и процессы в системах

Состояние системы, состоящей из большого числа частиц, можно описывать двумя способами:

- либо с помощью *полного набора независимых микроскопических параметров* всех частиц системы,
- либо с помощью *небольшого количества независимых макроскопических параметров*, которые в таком случае называются *параметрами состояния*.

В соответствии с этими способами описания различают *микро- и макроскопические состояния* системы. Таким образом,

- *микроскопическое состояние* системы определено, если заданы все независимые микропараметры частиц системы;

- *макроскопическое состояние* системы определено, если задан полный набор независимых макроскопических параметров системы.

Одной из важнейших особенностей микросостояний является то, что различные микросостояния могут при макроскопических измерениях восприниматься *как одно и то же макроскопическое состояние*. Действительно, при случайном изменении координат или импульсов сравнительно небольшого числа частиц системы ее микросостояние изменяется, а макросостояние остается неизменным. В большинстве случаев одно и то же макросостояние может соответствовать огромному числу различных микросостояний.

Введем некоторые важнейшие определения, с помощью которых описывают свойства различных макросостояний системы.

Пусть рассматриваемая система находится во взаимодействии с внешней окружающей средой, свойства которой не меняются. Независимо от своего начального внутреннего состояния система начнет переходить в новое состояние, свойства которого будут определяться не только внутренними свойствами системы, но и внешними условиями. Так как внешние условия постоянны, с течением времени все макроскопические изменения в системе прекратятся, и ее состояние станет *стационарным*. При этом, конечно, система может взаимодействовать с окружающей средой.

Если при неизменных внешних условиях через границы системы не переносится энергия, импульс, вещество и электрический заряд, то *система называется термодинамически изолированной*, и в таком случае она приходит в *состояние теплового или термодинамического равновесия*. Будем такие состояния называть просто *равновесными*.

Итак, состоянием теплового равновесия называется стационарное состояние термодинамически изолированной системы.

Процесс установления равновесного состояния называется *релаксацией*, а характерное время такого перехода - *временем релаксации*. Любые другие состояния, не подчиняющиеся данному определению, называются *неравновесными*.

В силу хаотичности движения частиц системы свойства равновесного состояния совершенно не зависят от характера движения отдельных частиц, а определяются их общим поведением. Поэтому состояние системы описывается небольшим числом физических величин - макроскопических параметров. *В состоянии равновесия*

системы все ее макроскопические параметры постоянны. В неравновесном состоянии, как правило, системе нельзя приписывать определенные значения макроскопических параметров, поскольку в различных точках системы они могут принимать различные и изменяющиеся во времени значения. Если же систему можно в любой фиксированный момент времени разбить на подсистемы, которые при термодинамической изоляции каждой из них будут находиться в равновесии, то состояния таких подсистем можно характеризовать макроскопическими параметрами.

В дальнейшем макроскопическое состояние системы, если не будет оговорено особо, будем называть просто *состоянием*.

Для наглядности *равновесные* состояния изображают на координатной плоскости точкой, где по осям координат откладывают значения каких-либо двух параметров (например, точка А на рис. 1.1) данного состояния. В таком случае говорят о *диаграмме состояний* в соответствующих координатах (на рис. 1.1 изображена диаграмма состояний в координатах p, T).

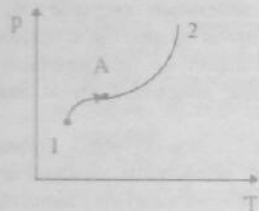


Рис. 1.1

В неравновесном состоянии хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, поэтому оно не может быть изображено на диаграмме.

Переход системы из одного макроскопического состояния в другое называется *процессом*, что обязательно связано с нарушением равновесия, при этом система должна

проходить ряд последовательных *неравновесных* состояний.

В качестве примера рассмотрим процесс сжатия газа, находящегося под поршнем в цилиндрическом сосуде. Равновесие здесь нарушается из-за образования «подушки» давления непосредственно под поршнем. Это нарушение будет тем сильнее, чем быстрее движется поршень. Однако если перемещение поршня происходит достаточно медленно, так что «подушка» давления рассеивается значительно быстрее, чем она образуется за счет движения поршня, то практически в каждый момент времени под поршнем будет наблюдаться усредненное, но изменяющееся со временем давление.

В таком случае можно считать, что в каждый момент времени для каждого положения поршня газ будет находиться в

соответствующем равновесном состоянии, а весь процесс сжатия равновесным.

Реально любой процесс, связанный с нарушением равновесного состояния, является *неравновесным*. *Равновесный* - это идеализированный бесконечно медленный процесс. Практически равновесным считается такой процесс, когда характерное время Δt изменения какого-либо параметра системы значительно больше времени релаксации τ , то есть

$$\Delta t \gg \tau. \quad (1.5)$$

При этом равновесность процесса выполняется тем точнее, чем точнее выполнено условие (1.5).

Итак, *равновесным* (квазистатическим) называется процесс, представляющий собой *непрерывную* последовательность *равновесных* состояний.

На диаграмме состояний равновесный процесс изображается непрерывной кривой (рис. 1.1, кривая 1А2).

С понятием равновесного процесса непосредственно связано другое основное понятие.

Обратимым процессом называется процесс, при котором система может проходить одну и ту же непрерывную последовательность равновесных состояний как в прямом, так и в обратном направлениях.

Здесь следует отметить, что любой равновесный процесс является обратимым. Это непосредственно обусловлено тем, что равновесные состояния системы, из которых состоит равновесный процесс, характеризуются значениями параметров, не зависящими от того, каким путем и из какого предыдущего состояния система перешла в *данное* равновесное состояние.

Важным понятием, которое используется при описании работы различных тепловых машин и т.д., является понятие *кругового* (циклического) процесса.

Круговым (циклическим) процессом называется такой, при котором после каких-либо макроскопических изменений система переходит в исходное состояние.

Циклический процесс на диаграмме состояний изображается замкнутой кривой.

Часто макроскопические системы участвуют в процессах, при которых один из макроскопических параметров системы остается постоянным. Такие процессы называются *изопроцессами*.

Примерами изопроцессов являются: изотермический ($T = \text{const}$), изобарный ($p = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$) и т.д. В дальнейшем будут рассмотрены и другие изопроцессы в макросистемах.

Контрольные вопросы.

1.6. Дайте определения микро- и макросостояния системы. Приведите примеры. Какие физические величины используют для описания микро- и макросостояния?

1.7. Какие состояния называются стационарными?, равновесными? Может ли стационарное состояние быть неравновесным?

1.8. Какая система называется термодинамически изолированной?

1.9. Что такое процесс релаксации? Приведите примеры. Что такое время релаксации? Подумайте самостоятельно, является ли время релаксации одинаковым для различных параметров системы или нет и почему?

1.10. Назовите и дайте определения наиболее важных особенностей процессов? Может ли равновесный процесс быть необратимым? Обратимый процесс неравновесным?

1.4. Функция состояния. Уравнение состояния. Идеальный газ

Одним из главных понятий, с помощью которого описываются процессы в системах, является *функция состояния*.

Функцией состояния системы называется такая ее физическая характеристика, значение которой в данном состоянии определяется только параметрами этого состояния и не зависит от вида процесса, в результате которого система перешла в данное состояние.

В механике мы уже встречались с подобными величинами. Наполним, что механическое состояние системы частиц задается набором их координат и импульсов. Функциями состояния являются также величины, как сила, кинетическая, потенциальная и полная механическая энергии и т.д.

С конкретными функциями состояния, которые будут необходимы для дальнейшего рассмотрения, мы познакомимся ниже.

Здесь только отметим, что наиболее важными являются те функции состояния, которые обладают свойством *аддитивности*. (Подобную роль в механике играют аддитивные интегралы движения).

Состояние равновесия данной системы может характеризоваться определенным набором различных параметров, которые не могут принимать независимых друг от друга значений. *Математическая связь между равновесными значениями параметров называется уравнением состояния.* Так, для газообразных и жидких систем свойства равновесного состояния описываются давлением p , объемом V и температурой T . Уравнение состояния в этом случае формально можно записать в общем виде:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1.6)$$

Задача нахождения явного вида функции состояния для конкретной системы частиц представляется очень сложной для молекулярно-кинетической теории. Решить эту задачу аналитически удастся только для простейших физических моделей систем частиц. В дальнейшем конкретные результаты МКТ будут получены для самой простой газовой модели - *идеального газа*.

Идеальным газом называется система частиц, собственными размерами которых по сравнению со средним расстоянием между ними можно пренебречь и взаимодействие между которыми сводится к упругим столкновениям.

Исходя из определения модели «идеальный газ», не трудно понять, что к реальным газовым системам применять закономерности поведения идеального газа можно, если реальный газ является достаточно разреженным. Это условие математически можно записать, используя понятие *длины свободного пробега*. Назовем длиной свободного пробега частицы λ среднее расстояние, которое она проходит за время между двумя последовательными столкновениями. Условие «идеальности» реального газа можно записать в виде

$$\langle \ell \rangle \ll \lambda \ll L,$$

где $\langle \ell \rangle$ - среднее расстояние между частицами;

L - характерный размер сосуда, в котором заключен газ.

Выводы. Важнейшими понятиями в МКТ и термодинамике являются функция состояния, уравнение состояния.

Особую роль в МКТ играет физическая модель системы частиц - идеальный газ.

Контрольные вопросы.

1.11. Дайте определения понятиям «функция состояния», «уравнение состояния».

1.12. Сформулируйте условия, определяющие физическую модель идеального газа.

2. Элементы молекулярно-кинетической теории

2.1. Основные положения МКТ

Все тела в природе состоят из атомов или молекул.

Это положение, выдвинутое еще в древней Греции, получило прямое экспериментальное подтверждение только на стыке XIX и XX веков. Тела могут состоять как из атомов одного и того же химического элемента, так и из небольшого числа различных сортов атомов, связанные состояния которых называются *молекулами*. В дальнейшем атомы и молекулы будем называть *частицами*.

Тела, доступные непосредственному наблюдению, являются *макроскопическими*, поскольку состоят из очень большого числа частиц.

Наиболее характерной количественной мерой «большого числа частиц» является число Авогадро:

$$N_A = \frac{\mu}{m_0} = 6.02252 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1},$$

где μ - масса одного киломоля вещества (молекулярная масса);

m_0 - масса одной частицы.

Число Авогадро определяет количество частиц в одном киломоле любого вещества, поэтому является универсальной

постоянной. Кроме этого, число Авогадро связывает макроскопическое количество вещества (μ) с микроскопическим параметром (m_0) отдельной частицы.

За единицу измерения молекулярной массы принимают $1/12$ молекулярной массы изотопа углерода C^{12} (один киломоль изотопа C^{12} имеет массу 12 кг).

Между частицами в телах существуют силы взаимодействия - отталкивания и притяжения.

Силы взаимодействия между частицами по своей физической природе имеют электростатический (кулоновский) характер.

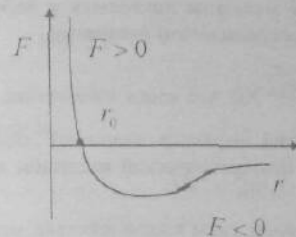


Рис. 2.1

Типичный вид зависимости величины результирующей силы взаимодействия F между двумя соседними частицами в теле от расстояния r между ними представлен на рисунке 2.1, где видно, что

существует равновесное расстояние $r = r_0$, когда эта сила обращается в нуль; для $r < r_0$, $F > 0$ взаимодействие имеет характер отталкивания, а для $r > r_0$, $F < 0$ - характер притяжения.

Частицы вещества находятся в непрерывном хаотическом движении.

Движение частиц может обладать двумя составляющими формами - *упорядоченной и хаотичной*.

Молекулярно-кинетическая теория рассматривает такие свойства тел, которые обусловлены именно полной *хаотичной* (беспорядочной, случайной) формой. Хаотичность такого движения является его отличительной особенностью по сравнению с макроскопическими перемещениями тел или отдельных их частей, изучением которых занимается механика.

Хаотичное движение частиц описывается статистическими (вероятностными) закономерностями и называется *тепловым*.

Характер взаимодействия между частицами и интенсивность их теплового движения определяют внутреннее состояние макроскопических тел.

Выводы. В основе молекулярно-кинетической теории лежат следующие положения:

- все тела состоят из атомов или молекул;
- между ними существуют силы взаимодействия;
- атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом (тепловом) движении.

Контрольные вопросы.

- 2.1. Какой физической параметр связывает между собой макроскопический и микроскопический масштабы вещества и почему?
- 2.2. Какой характер носят силы взаимодействия между двумя частицами при различных расстояниях и почему?
- 2.3. Какова отличительная особенность теплового движения атомов и молекул?
- 2.4. Сформулируйте основные положения молекулярно-кинетической теории.
- 2.5. Приведите опытные факты (примеры), подтверждающие справедливость основных положений молекулярно-кинетической теории.

2.2. Уравнение состояния идеального газа

Уравнение состояния идеального газа можно получить, исходя из некоторых упрощенных соображений (рис. 2.2).

На стенке сосуда, в котором находится идеальный газ, выделим малую площадку ΔS . ось Ox системы отсчета направим перпендикулярно ΔS . Рассмотрим частицы, величина скорости которых заключена в интервале от v до $v + dv$, и пусть число их в единице объема равно dn_v .

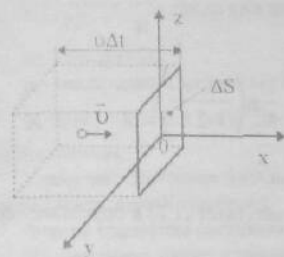


Рис. 2.2

Будем считать, что все частицы движутся только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Следовательно, вдоль оси Ox к площадке ΔS будет двигаться $1/6$ всех частиц. В результате упругих столкновений частиц со стенкой сосуда происходит передача импульса от частицы к стенке. На стенку действует сила, а значит возникает давление. Со стороны одной

молекулы, движущейся вдоль оси Ox со скоростью $v_x = v$, стенка получает импульс

$$\Delta K' = 2m_0 v.$$

За промежуток времени Δt с площадку ΔS ударятся все частицы, находящиеся в объеме $\Delta S v \Delta t$, поэтому площадка получит импульс

$$\Delta K = \frac{1}{6} dn_v \Delta S v \Delta t 2m_0 v.$$

Давление p определим как среднюю силу, действующую на единичную площадку:

$$p = \frac{\langle F \rangle}{\Delta S} = \frac{1}{\Delta S} \left\langle \frac{\Delta K}{\Delta t} \right\rangle = \frac{\langle \Delta K \rangle}{\Delta S \Delta t}. \quad (2.1)$$

Усредняя ΔK по частицам, значения скоростей которых лежат в пределах от 0 до v_{max} , и подставляя $\langle \Delta K \rangle$ в (2.1), получим

$$p = \frac{1}{\Delta S \Delta t} \cdot \frac{1}{3} \cdot m_0 n \Delta S \Delta t \int_0^{v_{max}} v^2 \frac{dn_v}{n}$$

или

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle, \quad (2.2)$$

где $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{v_{max}} v^2 dn_v$ соответствует (1.2) и определяет среднее значение квадрата скорости одной молекулы, а n - полное число частиц в единице объема.

Сравнивая выражения (2.2) и (1.4), получим

$$p = nkT. \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) является уравнением состояния идеального газа и имеет специальное название - основное уравнение молекулярно-кинетической теории для давления идеального газа.

Основному уравнению состояния после несложных преобразований можно придать различные формы. Так как $n = \frac{N}{V}$, где N - полное число частиц идеального газа, то

$$pV = NkT. \quad (2.4)$$

Умножив и разделив правую часть (2.4) на число Авогадро N_A , получим

$$pV = \frac{N}{N_A} N_A kT = \nu RT \quad (2.5)$$

или

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (2.6)$$

где $\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$ - число киломолей газа,

m - масса газа,

μ - масса одного киломоля газа,

$R = N_A \cdot k = 8.31 \cdot 10^3$ Дж / кмоль · К - универсальная

газовая постоянная.

Уравнение состояния идеального газа в виде (2.6) известно как уравнение Менделеева-Клапейрона.

Формы уравнения состояния (2.3)-(2.6) равнозначны.

Рассмотрение более сложной модели взаимодействия частиц идеального газа со стенкой сосуда, учитывающей их полную хаотичность движения, а следовательно, и всевозможные направления подлета частиц к стенке, дают такой же результат для уравнения состояния, как и (2.3).

Непосредственно из уравнения Менделеева-Клапейрона вытекают важные следствия.

1. Закон Дальтона: в равновесии давление смеси идеальных газов равно сумме давлений, которое создает каждый компонент смеси в отдельности.

2. Закон Авогадро: различные газы, находящиеся в одинаковых объемах при равных температурах и давлениях, содержат одинаковое число молекул.

3. Законы Бойля-Мариотта, Шарля и Гей-Люссака получаются непосредственно из (2.6) при постоянных T, V, p , соответственно.

При увеличении плотности газа наблюдаются все большие отклонения свойств реального газа от свойств идеального газа. Уравнение Менделеева-Клапейрона перестает быть справедливым.

В этом случае необходимо учитывать силы взаимодействия между молекулами, а также тот факт, что молекулы обладают собственным объемом. Учет этих факторов приводит к уравнению состояния, которое называется уравнением Ван-дер-Ваальса, рассмотрение которого выходит за рамки данного пособия.

Выводы. Выражения (2.3)-(2.6) представляют собой уравнение состояния идеального газа в различных формах. Это уравнение, как и следствия из него, применимо к реальным газам в той мере, в какой они соответствуют модели идеального газа. В

противном случае необходимо рассматривать более сложные модели газовых систем.

Контрастные вопросы.

2.6. На основе (2.3)-(2.6) подучите какие-либо другие формы уравнения состояния идеального газа.

2.7. Докажите справедливость следствий из уравнения состояния, законов Дальтона, Авогадро, Бойля-Мариотта, Шарля, Гей-Люссака.

2.3. Средняя энергия теплового движения молекул. Степени свободы

Как уже отмечалось выше в п.1.2 (см. (1.4)), степень нагретости макросистемы характеризуется макропараметром - температурой, который непосредственно связан с усредненным микропараметром: средней кинетической энергией поступательного движения одной частицы при ее тепловом движении. Отметим, что тепловое движение, вообще говоря, не ограничивается только поступательным движением. Молекулы системы могут участвовать во вращательном движении, атомы внутри молекулы могут колебаться друг относительно друга. Из сказанного нетрудно понять, что более важную роль в описании свойств и поведения макросистем должен играть усредненный микропараметр: *среднее значение полной энергии теплового движения одной молекулы*.

Как будет показано в дальнейшем, этот усредненный микропараметр непосредственно связан с такой важнейшей характеристикой состояния макросистем, какой является ее *внутренняя энергия*. Обсуждение вопроса о средней энергии теплового движения одной молекулы удобно вести с помощью понятия *числа степеней свободы*.

Числом степеней свободы называется минимальное число физических величин (параметров), которые полностью описывают положение системы в пространстве.

Простейшей системой является свободная материальная точка, положение которой относительно выбранной системы отсчета полностью определяется тремя числами (координатами). Поэтому свободная материальная точка (атом) обладает *тремя* поступательными степенями свободы.

Молекула, состоящая из двух жестко связанных между собой атомов, обладает осевой симметрией и имеет *пять* степеней свободы, так как для определения ее положения необходимо задать три координаты центра ее инерции и два угла, задающие ориентацию ее оси симметрии относительно осей координат системы отсчета.

Трех- и более атомные молекулы с «жесткими» связями между атомами имеют *шесть* степеней свободы: три поступательные, определяющие положение центра инерции, и три вращательные, определяющие ориентацию двух произвольных прямых, жестко связанных с молекулой, относительно осей координат системы отсчета.

Если атомы внутри молекулы могут совершать колебательное движение относительно друг друга под действием каких-либо «упругих» связей, то описание состояния при таком колебательном движении требует по *две дополнительные величины* на каждую «упругую» связь (например, смещение от положения равновесия и скорость относительно его).

Итак, для любой системы молекул ее полное число степеней свободы i может быть представлено в виде суммы:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}} \quad (2.7)$$

где $n_{\text{пост}}$, $n_{\text{вращ}}$ - соответственно, число поступательных и вращательных степеней свободы системы, а $n_{\text{колеб}}$ - число «упругих» связей между частицами системы.

В дальнейшем будет дано объяснение тому факту, что число степеней свободы сложной молекулы зависит от температуры.

Обсудим теперь вопрос об описании с помощью числа степеней свободы среднего значения полной энергии теплового движения одной молекулы. Для этого вначале проанализируем связь между средней кинетической энергией поступательного движения одной молекулы и температурой (1.4), которую представим в виде

$$\langle \epsilon_k \rangle = \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{m_0}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

откуда

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0} \quad (2.8)$$

Среднее значение $\langle v^2 \rangle$ равно

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle,$$

а поскольку тепловое движение в равновесии носит полностью хаотический характер, то

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

$$\text{Следовательно, } \langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = 3\langle v_y^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle$$

Если сравнивать теперь последнее соотношение с (2.8), то получим

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m_0},$$

а значит, в среднем на каждое из трех направлений теплового движения приходится равные кинетические энергии:

$$\left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_0 v_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_0 v_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT.$$

Здесь может возникнуть вопрос: не распространяется ли такое распределение энергии и на другие хаотические виды движения - вращательное и колебательное движения атомов внутри сложной молекулы?

Действительно, в статической физике доказывается положение о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.

На каждую степень свободы одной молекулы при ее тепловом движении приходится в среднем одна и та же энергия, равная

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (2.9)$$

Это положение называется *законом равнораспределения энергии по степеням свободы*.

Теперь, зная число степеней свободы одной молекулы и среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы, легко определить упоминавшийся выше усредненный микропараметр: среднее значение полной энергии теплового движения одной молекулы

$$\langle \varepsilon \rangle = i \langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (2.10)$$

Здесь следует отметить, что значение средней энергии, приходящейся на одну степень свободы, равно $\frac{1}{2} kT$, присуще тепловому движению, если оно описывается на основе *классической* статистики.

Сам закон равнораспределения энергии по степеням свободы имеет очень большую общность. Его действие распространяется на системы с большим числом «частиц» как в макромире (Вселенная), так и в микромире (системы квантовых частиц). При этом необходимо четко представлять, что средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, имеет конкретное значение, присущее данной области исследования.

Выводы. Средняя энергия теплового движения одной молекулы определяется только числом степеней свободы этой молекулы, а также средней энергией, приходящейся на одну степень свободы.

Самая средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, на основании закона равнораспределения энергии равна $\frac{1}{2} kT$.

Контрольные вопросы.

- 2.8. Дайте определение числа степеней свободы. Приведите примеры.
- 2.9. Какое число степеней свободы имеет бусинка, которая может скользить по прямой спице?
- 2.10. Определите число степеней свободы трехатомной молекулы с двумя упругими связями.
- 2.11. Определите полную энергию теплового движения молекул, содержащихся в одном киломоле одно-, двух- и трехатомного идеального газа (связи «жесткие»), при комнатной температуре ($t = 27^\circ \text{C}$).

3. Статистические законы распределения в МКТ

3.1. Некоторые сведения из теории вероятностей

В п.1.2 уже указывалось, что средние значения физических величин для систем с очень большим числом частиц определяются частотой их появления в заданном интервале значений или вероятностью (см. (1.1), (1.2)).

В этом подразделе без доказательства формулируются необходимые для дальнейшего изложения некоторые определения и правила математических операций над вероятностями.

1. *Событием называется любое явление, которое в данных условиях может произойти или не произойти.* Событием будет и значение какой-либо физической величины, полученное при «измерениях» ее в данных условиях. «Измерение» физической величины в теории вероятности называется *испытанием*.

Если при данном испытании событие обязательно произойдет, то оно называется *достоверным*. Если же событие произойти не может, то оно называется *невозможным*. *Случайным называется событие, которое при данном испытании может или произойти, или не произойти.*

2. Пусть имеется некоторая система, характеризуемая величиной x , значение которой каким-либо образом может меняться. Если произвести над величиной x некоторое число испытаний N , то часть из них N_1 даст значение величины $x = x_1$, другая часть N_2 даст значение величины $x = x_2$, часть N_3 даст значение $x = x_3$ и т.д. (очевидно, что $N = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots$). *Отношение N_i / N называется относительной частотой появления значения $x = x_i$.* При стремлении N к бесконечности относительная частота стремится к определенному пределу, значение которого и называется *вероятностью данного события (значения x_i)*:

$$\omega_i(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (3.1)$$

Для достоверного события $N_i = N$, поэтому его вероятность $\omega = 1$.

Для невозможного события $N_i = 0$, и его вероятность равна 0.

Из равенства $N = \sum_i N_i$ непосредственно вытекает, что

$$\sum_i \omega_i(x_i) = 1. \quad (3.2)$$

т.е. *сумма вероятностей всех возможных событий равна единице. Это утверждение носит название условия нормировки.*

3. События называются статистически независимыми, если появление результата $x = x_i$ при некотором испытании не связано с появлением результата $x = x_k$.

Вероятность появления либо результата $x = x_i$, либо $x = x_k$ при одном испытании статистически независимых событий равна сумме вероятностей этих событий:

$$\omega(x_i \text{ или } x_k) = \omega_i(x_i) + \omega_k(x_k). \quad (3.3)$$

Вероятность одновременного появления статистически независимых результатов при сложном событии равна произведению вероятностей этих результатов:

$$\omega_{ik}(x_i, x_k) = \omega_i(x_i) \cdot \omega_k(x_k). \quad (3.4)$$

Анализ статистических закономерностей показывает, что вероятность обнаружить значение величины X (при непрерывном спектре ее значений) в заданном интервале значений от x до $x + dx$ пропорциональна величине самого интервала dx :

$$d\omega(x) = f(x)dx, \quad (3.5)$$

где коэффициент пропорциональности $f(x)$ - функция распределения вероятностей (функция величины X по всему интервалу возможных ее значений).

Отметим здесь, что с математической точки зрения функция распределения имеет смысл плотности вероятности того события, что испытание даст значение величины, равное X . Это утверждение непосредственно вытекает из (3.5):

$$f(x) = \frac{d\omega(x)}{dx}. \quad (3.6)$$

Вероятность ω_{12} обнаружить значение величины X в заданном интервале значений $x_1 \leq x \leq x_2$ определяется интегралом

$$\omega_{12} = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (3.7)$$

В соответствии с (3.2) условие нормировки функции распределения примет вид

$$\int f(x)dx = 1, \quad (3.8)$$

где интеграл берется по всей области возможных значений величины X .

Таким образом, зная функцию распределения величины X , можно в соответствии с (1.1) или (1.2) вычислять средние значения любых величин или функций, зависящих от X , в любом заданном интервале $x_1 \leq x \leq x_2$.

Для среднего значения величины X имеем

$$\langle x \rangle = \int_{x_1}^{x_2} x \cdot f(x)dx, \quad (3.9)$$

для любой функции $\varphi(x)$, зависящей от величины x ,

$$\langle \varphi \rangle = \int_{x_1}^{x_2} \varphi(x) \cdot f(x)dx. \quad (3.10)$$

Выводы. Если некоторая величина X может в некотором интервале принимать случайные значения, то с помощью функции распределения этой величины можно определять:

а) вероятность (относительную частоту) появления любого значения величины X при испытании;

б) средние значения как самой величины X , так и любой функции, зависящей от X .

Контрольные вопросы.

- 3.1. Что называется вероятностью данного события?
- 3.2. Дайте определения понятиям достоверного, невозможного и случайного событий.
- 3.3. Укажите условия, при которых вероятности статистически независимых событий складываются, умножаются. Что эти операции определяют? Приведите примеры.
- 3.4. Что такое функция распределения, как она вводится, каков ее смысл?

3.5. Какие величины и как можно определять с помощью функции распределения?

3.6. Каков смысл условия нормировки функции распределения на основе теории вероятностей?

3.2. Распределение Максвелла частиц по скоростям

В молекулярно-кинетической теории для определения макроскопических параметров системы частиц применяются чаще всего два типа распределений:

- распределения частиц по скоростям хаотического теплового движения и связанные с ними распределения по импульсам, кинетическим энергиям;

- распределения частиц по координатам в пределах объема, в котором находится данная система.

Строгий вывод конкретного вида той или иной функции распределения, описывающей распределение частиц в равновесном состоянии системы, требует использования известного в статистической физике принципа *детального равновесия*.

Сущность этого принципа заключается в том, что если система частиц находится в состоянии термодинамического равновесия, то любые процессы, обусловленные переходом частиц системы из одного микроскопического состояния в другое и обратно, равновероятны.

Принцип детального равновесия в молекулярно-кинетической теории непосредственно связан с полной хаотичностью теплового движения частиц системы и столкновениями между ними.

В дальнейшем, чтобы не усложнять процедуру получения необходимых результатов, мы будем использовать упрощенные выводы.

Одним из самых важных среди статистических распределений является распределение Максвелла (распределение частиц по скоростям). Это распределение проявляется в равновесных состояниях системы с очень большим числом частиц, когда характерным является хаотическое тепловое движение. Важность функции распределения частиц по скоростям хаотического теплового движения определяется тем, что она позволяет найти такие усредненные по частицам микроскопические параметры, как средняя скорость теплового движения (средний импульс), средняя кинетическая

энергия одной частицы и т.д., которые определяют, соответственно, давление и температуру системы частиц - важнейшие параметры равновесного состояния.

И вообще, вопрос о виде распределения частиц по скоростям возникает всегда, когда необходимо описать какое-либо явление, протекание которого определяется характером теплового движения частиц системы.

Поэтому основная задача данного раздела состоит в том, чтобы найти вероятность обнаружения частицы, значение скорости теплового движения v которой было бы заключено в интервале от v до $v + dv$. Этому интервалу в прямоугольной системе координат соответствуют интервалы значений проекций скоростей от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$, от v_z до $v_z + dv_z$.

3.2.1. Вывод вида функции распределения

Мы будем искать функцию распределения для равновесного (стационарного) состояния системы большого числа одинаковых частиц, тепловое движение которых подчиняется законам классической (нерелятивистской) механики.

В соответствии со сказанным в п.3.1 вероятность обнаружить частицу со значением проекции скорости v_x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$ может быть записана с помощью функции распределения в виде

$$d\omega(v_x) = f(v_x) \cdot dv_x, \quad (3.11)$$

для v_y в интервале от v_y до $v_y + dv_y$ -

$$d\omega(v_y) = f(v_y) \cdot dv_y, \quad (3.12)$$

для v_z в интервале от v_z до $v_z + dv_z$ -

$$d\omega(v_z) = f(v_z) \cdot dv_z. \quad (3.13)$$

В выражениях (3.11)-(3.13) учтено, что вид зависимостей $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$ одинаков, так как из-за полной хаотичности теплового движения все направления совершенно равноправны. По этой же причине функции распределения по проекциям скоростей не должны зависеть от знака соответствующей проекции, то есть должны зависеть только от v_x^2, v_y^2, v_z^2 , соответственно

$$f(v_x) = \varphi(v_x^2), \quad f(v_y) = \varphi(v_y^2), \quad f(v_z) = \varphi(v_z^2). \quad (3.14)$$

С учетом (3.14) выражения (3.11)-(3.13) примут вид

$$\begin{cases} d\omega(v_x) = \varphi(v_x^2) dv_x, \\ d\omega(v_y) = \varphi(v_y^2) dv_y, \\ d\omega(v_z) = \varphi(v_z^2) dv_z. \end{cases} \quad (3.15)$$

Из-за хаотичности теплового движения события, связанные с обнаружением частицы с проекциями скоростей в указанных интервалах $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y)$ и $(v_z, v_z + dv_z)$, являются статистически независимыми. Поэтому (см. (3.4)) вероятность обнаружить частицу, имеющую одновременно скорость с проекциями v_x, v_y, v_z в заданных интервалах, равна

$$d\omega(v_x, v_y, v_z) = d\omega(v_x) \cdot d\omega(v_y) \cdot d\omega(v_z),$$

или с учетом (3.15)

$$d\omega(v_x, v_y, v_z) = \varphi(v_x^2) \cdot \varphi(v_y^2) \cdot \varphi(v_z^2) dv_x dv_y dv_z. \quad (3.16)$$

Отметим, что в декартовой системе координат интервалу

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

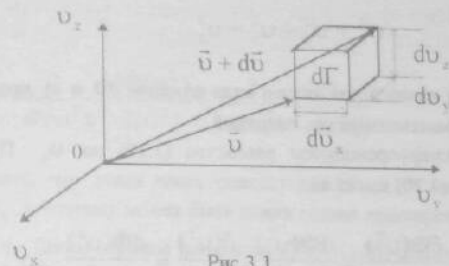


Рис.3.1.

соответствует объем (рис.3.1)

$$d\Gamma = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z. \quad (3.17)$$

Вероятность (3.16) можно определить другим образом: как вероятность обнаружить частицу, имеющую скорость \vec{u} в интервале от \vec{u} до $\vec{u} + d\vec{u}$. Действительно, вектор \vec{u} , имеющий проекции v_x, v_y, v_z , своим концом (рис.3.1) попадает в объем $d\Gamma$ (3.17).

$$d\omega(v_x, v_y, v_z) = d\omega(\vec{u}) = d\omega(v^2). \quad (3.18)$$

Последнее равенство в (3.18) обусловлено тем, что в силу хаотичности теплового движения вероятность и функция распределения не могут зависеть от направления вектора скорости \vec{u} частицы. Согласно (3.5) вероятность (3.18) примет вид

$$d\omega(v^2) = \Phi(v^2) \cdot d\Gamma, \quad (3.19)$$

где $\Phi(v^2)$ - функция распределения.

Сравнив (3.19) и (3.16) с учетом (3.17) и (3.18), получим функциональное равенство

$$\Phi(v^2) = \varphi(v_x^2) \cdot \varphi(v_y^2) \cdot \varphi(v_z^2), \quad (3.20)$$

где

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (3.21)$$

Для нахождения явного вида функций Φ и ϕ проделаем ряд несложных математических операций.

Продифференцируем равенство (3.20) по v_x . Производная левой части (3.20) имеет вид

$$\frac{\partial \Phi(v^2)}{\partial v_x} = \frac{d\Phi(v^2)}{d(v^2)} \cdot \frac{\partial(v^2)}{\partial v_x} = \frac{d\Phi(v^2)}{d(v^2)} \cdot 2v_x, \quad (3.22)$$

где учтено на основании (3.21), что $\frac{\partial(v^2)}{\partial v_x} = 2v_x$. Приравнявая (3.22)

производной по v_x правой части равенства (3.20), получим

$$\frac{d\Phi(v^2)}{d(v^2)} \cdot 2v_x = \frac{d\phi(v_x^2)}{d(v_x^2)} \cdot 2v_x \cdot \phi(v_y^2) \cdot \phi(v_z^2).$$

После сокращения одинаковых множителей и деления обеих частей последнего равенства на (3.20) будем иметь

$$\frac{1}{\Phi(v^2)} \cdot \frac{d\Phi(v^2)}{d(v^2)} = \frac{1}{\phi(v_x^2)} \cdot \frac{d\phi(v_x^2)}{d(v_x^2)}. \quad (3.23)$$

Если продифференцировать равенство (3.20) по v_y и v_z и проделать аналогичные действия, то можно записать еще два равенства, подобные (3.23).

$$\frac{1}{\Phi(v^2)} \cdot \frac{d\Phi(v^2)}{d(v^2)} = \frac{1}{\phi(v_y^2)} \cdot \frac{d\phi(v_y^2)}{d(v_y^2)} \quad (3.24)$$

и

$$\frac{1}{\Phi(v^2)} \cdot \frac{d\Phi(v^2)}{d(v^2)} = \frac{1}{\phi(v_z^2)} \cdot \frac{d\phi(v_z^2)}{d(v_z^2)}. \quad (3.25)$$

Легко видеть, что левая часть равенств (3.23)-(3.25) не зависит от v_x, v_y, v_z , а поэтому может быть равна только некоторой постоянной величине a . Таким образом, равенства (3.23)-(3.25) примут вид

$$\frac{1}{\phi(v_x^2)} \cdot \frac{d\phi(v_x^2)}{d(v_x^2)} = a, \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{\phi(v_y^2)} \cdot \frac{d\phi(v_y^2)}{d(v_y^2)} = a, \quad (3.27)$$

$$\frac{1}{\phi(v_z^2)} \cdot \frac{d\phi(v_z^2)}{d(v_z^2)} = a. \quad (3.28)$$

Уравнения (3.26)-(3.28) легко решаются. Например, для $\phi(v_x^2)$ имеем $\frac{d\phi(v_x^2)}{\phi(v_x^2)} = a \cdot d(v_x^2)$ или после интегрирования

$\ln \phi(v_x^2) = a \cdot v_x^2 + \ln A$, где A - постоянная интегрирования. Из последнего равенства получим

$$\phi(v_x^2) = Ae^{av_x^2}.$$

Функция $\phi(v_x^2)$ не может неограниченно возрастать с ростом величины v_x , так как это означало бы (см. (3.15)) неограниченное возрастание вероятности обнаружить частицу с большими значениями v_x . Поэтому постоянная величина a должна быть отрицательной

($\alpha = -\alpha$). Итак, учтя (3.14), для функции распределения частиц по величине проекции скорости v_x получим

$$f(v_x) = A e^{-\alpha v_x^2} \quad (3.29)$$

Аналогично

$$f(v_y) = A e^{-\alpha v_y^2} \quad (3.30)$$

$$f(v_z) = A e^{-\alpha v_z^2} \quad (3.31)$$

а с учетом (3.20) и (3.21)

$$\Phi(v^2) = A^3 e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = A^3 e^{-\alpha v^2} \quad (3.32)$$

3.2.2. Определение параметров функции распределения

Целью этого пункта является нахождение постоянных величин A и α , входящих в распределения (3.29)-(3.31). Эти величины будем искать для (3.29), используя два уже известных условия.

1) Условие нормировки (3.8), которое для функции $f(v_x)$ примет вид

$$1 \equiv \int_{-v_{x\max}}^{v_{x\max}} d\omega(v_x) = \int_{-v_{x\max}}^{v_{x\max}} f(v_x) dv_x \approx A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \quad (3.33)$$

Здесь значение $v_{x\max}$ меньше скорости света в вакууме c представляет собой ту очень большую величину скорости частицы, которую она «могла» бы приобрести в совершенно маловероятной ситуации, когда все частицы системы остановятся, передав свою энергию теплового движения одной единственной частице. В (3.33) интервал интегрирования от $-v_{x\max}$ до $v_{x\max}$ расширен от $-\infty$ до $+\infty$. Это

не вносит существенной погрешности в окончательный результат из-за характера поведения подынтегральной функции, которая на участках $(-\infty, -v_{x\max})$ и $(v_{x\max}, +\infty)$ почти не отличается от нуля.

2) Второе условие вытекает из закона равнораспределения энергии теплового движения одной частицы по степеням свободы (2.9):

$$\frac{1}{2} kT = \langle \epsilon_1 \rangle = \left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m_0}{2} \langle v_x^2 \rangle.$$

Откуда

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m_0} \quad (3.34)$$

С другой стороны, на основании (3.9) среднее значение $\langle v_x^2 \rangle$ может быть найдено с помощью функции распределения (3.29):

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = A \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x \quad (3.35)$$

Итак, задача нахождения параметров функции распределения сводится к вычислению определенных интегралов в (3.33) и (3.35). Интеграл в (3.33) в математике называется *интегралом Пуассона*, и его значение определяется равенством

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (3.36)$$

Значение интеграла в (3.35) можно легко получить, дифференцируя равенство (3.36) по параметру α :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \alpha^{-3/2} \quad (3.37)$$

Подставляя значения интегралов (3.36) и (3.37) в (3.33) и (3.35), соответственно, с учетом (3.34), получим уравнения относительно параметров A и α :

$$A\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{A}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{kT}{m_0}$$

Откуда искомые выражения примут вид для нормировочного множителя A

$$A = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \quad (3.38)$$

и параметра α

$$\alpha = \frac{m_0}{2kT} \quad (3.39)$$

Запишем теперь окончательный вид функций распределения (3.29)-(3.31):

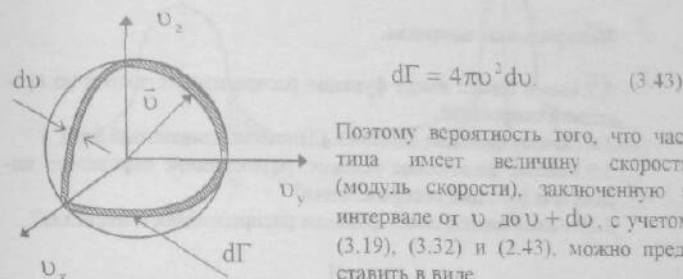
$$f(v_x) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}} \quad (3.40)$$

$$f(v_y) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m_0 v_y^2}{2kT}} \quad (3.41)$$

$$f(v_z) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m_0 v_z^2}{2kT}} \quad (3.42)$$

Отметим здесь, что для частицы, модуль скорости v которой заключен в интервале от v до $v + dv$, конец ее вектора скорости будет

находиться в объеме $d\Gamma$ шарового слоя радиуса v и толщиной dv (рис. 3.2). Легко видеть, что объем этого слоя равен



$$d\Gamma = 4\pi v^2 dv \quad (3.43)$$

Поэтому вероятность того, что частица имеет величину скорости (модуль скорости), заключенную в интервале от v до $v + dv$, с учетом (3.19), (3.32) и (2.43), можно представить в виде

Рис. 3.2

$$d\omega(v^2) = d\omega(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 \cdot dv \quad (3.44)$$

Здесь, кроме того, использованы равенства (3.38) и (3.39). Сравнение (3.44) с (3.5), определяющим вероятность с помощью функций распределения, позволяет заключить, что функция

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 \quad (3.45)$$

представляет собой функцию распределения частиц (молекул) по величинам их скоростей. Эта функция называется распределением Максвелла.

Выводы. Итак, получен явный вид функций распределения частиц по величинам проекций скоростей, на выделенное в пространстве направление, а также функция распределения Максвелла по величинам скоростей частиц. Эти функции описывают

распределение частиц системы в ее равновесном состоянии, при нерелятивистском тепловом движении частиц.

Контрольные вопросы.

- 3.7. Какой смысл имеет функция распределения частиц по проекциям скоростей?
- 3.8. Почему функции (3.40)-(3.42) имеют одинаковый вид?
- 3.9. Каковы физические условия, позволяющие определить параметры функции распределения?
- 3.10. Какой смысл имеет функция распределения Максвелла?

3.2.3. Особенности распределения и характерные тепловые скорости частиц

Рассмотрим вначале свойства функции распределения частиц по проекциям скоростей (3.40).

Функция $f(v_x)$ четная относительно v_x и положительна во всем интервале возможных значений v_x от $-\infty$ до $+\infty$. Она имеет характерный максимум при $v_x = 0$, при этом ее значение равно $f_{\max}(0) = \frac{m_0}{2\pi kT}$. Поэтому значение $v_x = 0$ является наиболее вероятным значением проекции скорости частицы на выделенное направление в равновесном состоянии системы. График этой функции представлен на рис. 3.3,а. Общая площадь, охватываемая кривой $f(v_x)$ и горизонтальной осью координат, равна единице, что непосредственно следует из условия нормировки функции $f(v_x)$ (3.33).

Площадь заштрихованной фигуры определяет вероятность обнаружить частицу, имеющую проекцию скорости v_x в интервале значений от v_{x1} до v_{x2} , а также относительное количество частиц, имеющих проекцию скорости v_x в заданном интервале

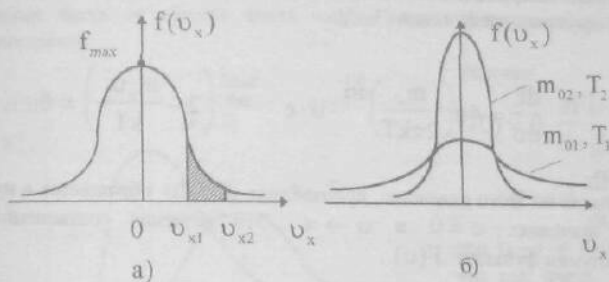


Рис. 3.3

$$\frac{\Delta N_{v_x}}{N} = \omega_{12} \approx \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} f(v_x) dv_x. \quad (3.46)$$

На рис. 3.3,б изображены кривые распределения, соответствующие двум случаям, которые можно объяснить различным образом:

- обе кривые описывают распределения частиц в одной и той же системе ($m_{01} = m_{02}$), находящейся в двух различных равновесных состояниях с температурами $T_1 > T_2$;

- кривые описывают распределения частиц в различных системах ($m_{01} > m_{02}$), находящихся в состояниях с одинаковой температурой $T_1 = T_2$;

- в общем случае эти кривые соответствуют условию

$$\frac{m_{02}}{T_2} > \frac{m_{01}}{T_1}$$

Иследуем теперь поведение функции распределения Максвелла (3.45) во всем интервале значений скоростей $0 \leq v < \infty$. Легко видеть, что при $v = 0$, $F(v) = 0$, при $v \rightarrow \infty$ $F(v) \rightarrow 0$.

Внутри интервала $0 < v < \infty$ функция $F(v)$ везде положительна. Это означает, что она имеет, по крайней мере, один максимум. Как

известно, экстремальные значения определяются условием равенства нулю производной функции (3.45):

$$\frac{dF}{dv} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \left(2 - \frac{m_0 v^2}{kT}\right) = 0.$$

Как видно из этого равенства, производная dF/dv обращается в нуль при значениях $v=0$ и $v \rightarrow \infty$. Эти значения соответствуют минимумам функции $F(v)$.

При значении скорости

$$v = v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}, \quad (3.47)$$

которая называется *наиболее вероятной*, выражение в скобках обращается в нуль, а сама функция $F(v)$ достигает максимума.

$$F_{\text{max}} \Big|_{v=v_{\text{вер}}} = \frac{4}{e} \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2}. \quad (3.48)$$

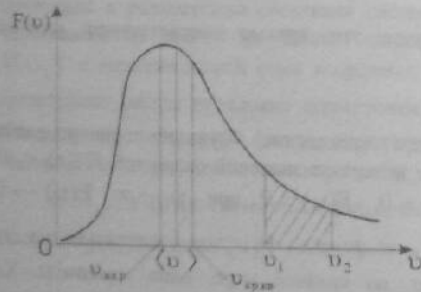


Рис. 3.4

Итак, в соответствии с изложенным, график функции $F(v)$ будет иметь вид, изображенный на рис. 3.4.

Площадь, охватываемая кривой распределения, в соответствии с условием нормировки равна единице. Площадь заштрихованной части в

интервале $v_1 \leq v \leq v_2$ определяет вероятность обнаружить частицу, имеющую скорость в этом интервале значений, а также определяет, какая часть от общего числа частиц имеет скорости в заданном интервале.

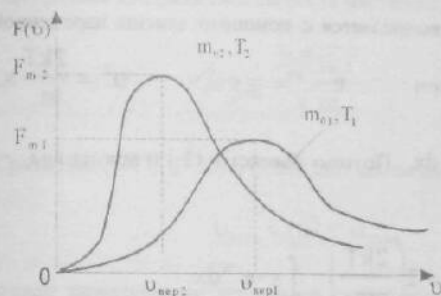


Рис. 3.5

Условия

$$F(0) = 0, \quad \frac{dF}{dv} \Big|_{v=0} = 0$$

$$\text{и } F \rightarrow 0, \quad \frac{dF}{dv} \rightarrow 0$$

при $v \rightarrow \infty$ означают, что как очень малые, так и очень большие значения тепловых скоростей частиц по сравнению с наиболее вероятной скоростью $v_{\text{вер}}$ (3.47)

оказываются маловероятными.

На рис.3.5 изображены графики $F(v)$, соответствующие случаям (рис.3.3,б). Здесь следует отметить, что при повышении температуры системы частиц или для системы частиц с меньшей массой наиболее вероятная скорость смещается в область больших значений, а сам максимум функции $F(v)$ уменьшается. При этом площадь, охватываемая кривой распределения, остается равной единице. Все это свидетельствует о том, что при указанных условиях вырастает доля более «быстрых» частиц.

Ранее уже отмечалось (см.(3.9) и (3.10)), что знание явного вида функции распределения позволяет определять средние значения микроскопических параметров частиц системы. Найдем некоторые из них.

Средняя арифметическая скорость частиц на основании (3.9) определяется с учетом (3.45) равенством

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv. \quad (3.49)$$

Интеграл в (3.49) легко вычисляется с помощью замены переменной

$$x = \frac{m_0 v^2}{2kT}. \quad \text{При этом} \quad e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = e^{-x}, \quad v^2 = \frac{2kT}{m_0} x,$$

$$v \cdot dv = \frac{1}{2} d(v^2) = \frac{kT}{m_0} dx. \quad \text{Поэтому равенство (3.49) примет вид}$$

$$\langle v \rangle = 2 \left(\frac{2kT}{\pi m_0} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} x \cdot e^{-x} dx.$$

Интегрирование по частям дает окончательный результат

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (3.50)$$

Важным средним микроскопическим параметром является *средняя квадратичная скорость* частицы, которая определяется как корень квадратный из среднего значения квадрата скорости частицы:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (3.51)$$

Согласно (3.10), имеем

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv.$$

Вычислять подробно интеграл с учетом (3.45) нет необходимости, так как результат нам фактически уже известен (см. (1.4)) и уже был использован при определении параметров функции распределения в п. 3.2.2. Поэтому, используя (1.4) в виде

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT,$$

для средней квадратичной скорости частиц получим равенство

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (3.52)$$

Сравнение (3.47), (3.50) и (3.52) дает соотношения

$$v_{\text{ср.}} < \langle v \rangle < v_{\text{ср.кв.}} \quad (3.53)$$

между характерными тепловыми скоростями частиц, которые можно представить в другой очевидной форме

$$v_{\text{ср.}} : \langle v \rangle : v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} \approx 1 : 1,13 : 1,22,$$

откуда видно, что характерные тепловые скорости частиц имеют достаточно близкие друг другу значения. Взаимное расположение этих скоростей указано на рис. 3.4.

В заключение этого пункта отметим, что на практике не всегда удобно пользоваться распределением Максвелла в виде (3.45), так как функция $F(v)$ зависит от двух параметров m_0 и T . Действительно, необходимость сравнения средних значений микроскопических параметров при изменении температуры или для систем, состоящих из различных частиц, связана с повторными вычислениями интегралов типа (3.10). Характер функции $F(v)$ позволяет придать ей универсальный вид, не зависящий ни от каких параметров системы частиц. Найдем этот вид. Для этого в распределении (3.45) перейдем к «безразмерной» скорости частицы

$$u = \frac{v}{v_{\text{ср.}}} \quad (3.54)$$

Вероятность того, что частица имеет скорость, величина которой заключена в интервале от v до $v + dv$, согласно с (3.5) можно представить в виде

$$d\omega(v) = F(v)dv. \quad (3.55)$$

С другой стороны, эта же вероятность для интервала «безразмерной» скорости от u до $u + du$, соответствующего интервалу размерной скорости от v до $v + dv$, можно записать в форме

$$d\omega(v) = d\omega(u) = F_0(u)du. \quad (3.56)$$

Переходя в (3.55) к переменной (3.54), с учетом (3.45), (3.48) и что $dv = v_{\text{ср}} \cdot du$, получим

$$d\omega(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2 du.$$

Сравнение последнего равенства с (3.56) для универсального вида функции распределения Максвелла дает выражение

$$F_0(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2. \quad (3.57)$$

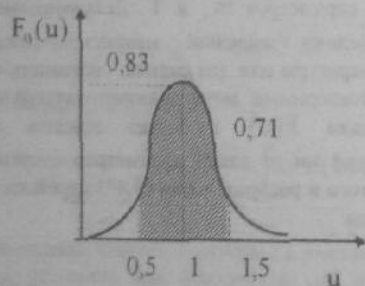


Рис.3.6

График этой функции изображен на рис. 3.6. При этом $F_0(u)$ нормирована на единицу. Характерные безразмерные скорости принимают в этом случае фиксированные числовые значения, соответственно равные:

$$\langle u \rangle = 1,13; \quad u_{\text{ср.кв}} = 1,22.$$

Вид функции $F_0(u)$ позволяет отвечать на многие вопросы не прибегая к сложным вычислениям. Для примера на рис. 3.6 показано, что более 70% всех частиц системы обладают скоростями, отличающимися от наиболее вероятной не более, чем на 50%.

Выводы. *Нерелятивистская функция распределения частиц по скоростям теплового движения в равновесном состоянии системы имеет характерный максимум, положение которого определяется двумя параметрами: массой частицы (микропараметр) и температурой системы (макропараметр). При этом основная часть частиц системы имеет тепловые скорости в сравнительно небольшом интервале в окрестности значения наиболее вероятной скорости.*

Контрольные вопросы.

- 3.11. Каковы особенности функций распределения частиц по проекциям скоростей, по величинам скоростей?
- 3.12. Как определяются с помощью функции распределения Максвелла характерные скорости частиц $v_{\text{ср}}$, $\langle v \rangle$, $v_{\text{ср.кв}}$ и какой смысл они имеют?
- 3.13. Укажите, какие макроскопические параметры системы и как можно определить с помощью $v_{\text{ср.кв}}$?
- 3.14. Как с помощью функции распределения определить долю частиц, имеющих скорости в заданном интервале значений? Имеющих больше (меньше) заданного значения?
- 3.15. Определите наиболее вероятное, среднеарифметическое и среднеквадратичное значения проекции скорости частицы на заданное направление.

3.2.4. Распределение частиц по значениям кинетической энергии теплового движения

Искомую функцию распределения легко найти, используя уже найденную нами функцию распределения Максвелла. Для этого

запишем вероятность обнаружить частицу с кинетической энергией ε_x в интервале значений от ε_x до $\varepsilon_x + d\varepsilon_x$ в виде (3.57):

$$d\omega(\varepsilon_x) = \Phi(\varepsilon_x) \cdot d\varepsilon_x \quad (3.58)$$

Для интервала скоростей $(v, v + dv)$, точно соответствующего интервалу $(\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x)$, эта вероятность (3.58) определяется с помощью функции распределения Максвелла (3.45)

$$d\omega(\varepsilon_x) = d\omega(v) = F(v) \cdot dv$$

при условиях, что

$$\varepsilon_x = \frac{m_0 v^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon_x}{m_0}} \text{ и } dv = \frac{d\varepsilon_x}{\sqrt{2m_0\varepsilon_x}} \quad (3.59)$$

Теперь, учитывая (3.44) и условия (3.59), для вероятности $d\omega(\varepsilon_x)$ получим выражение

$$d\omega(\varepsilon_x) = \frac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}} \varepsilon_x^{1/2} d\varepsilon_x \quad (3.60)$$

Сравнивая последнее выражение с (3.58), для функции распределения по кинетическим энергиям поступательного движения частиц будем иметь

$$\Phi(\varepsilon_x) = \frac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}} \varepsilon_x^{1/2} \quad (3.61)$$

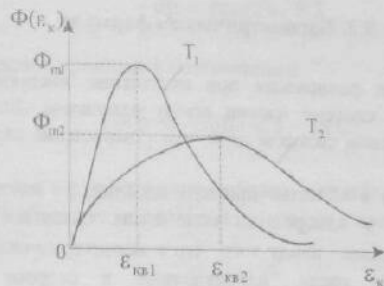


Рис. 3.7

Вид функции (3.61) изображен на рисунке 3.7 для различных значений равновесных температур $T_2 > T_1$, где наиболее вероятное значение кинетической энергии частицы $\varepsilon_{x, \text{ср}}$ и максимальное значение функции распределения определяются, соответственно, выражениями

$$\varepsilon_{x, \text{ср}} = \frac{kT}{2} \text{ и } \Phi_{\text{max}}(\varepsilon_{x, \text{ср}}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{kT} \quad (3.62)$$

Интересно, на наш взгляд, отметить здесь различие значений наиболее вероятной (3.62) кинетической энергии $\varepsilon_{x, \text{ср}}$ и кинетической энергии частицы, соответствующей наиболее вероятной скорости (3.47), которая равна

$$\varepsilon_k(v_{\text{ср}}) = \frac{m_0 v^2}{2} = kT. \quad (3.63)$$

Контрольные вопросы.

- 3.16. Докажите, справедливость выражений (3.62).
- 3.17. Определите с помощью (3.61) среднее значение кинетической энергии поступательного движения одной частицы

3.3. Барометрическая формула

В состоянии равновесия при отсутствии внешних силовых полей давление в системе частиц всюду одинаково. Если система находится во внешнем силовом поле, это утверждение становится не справедливым.

Рассмотрим в качестве примера идеальный изотермический газ, находящийся в однородном поле силы тяжести. Требование $T = \text{const}$ необходимо ввиду того, что в неизотермической системе возникают потоки тепла, направленные в сторону убывания температуры, поэтому состояние системы в таком случае неравновесно.

Давление газа на высоте h обусловлено весом вышележащих слоев газа и равно p , а на высоте $h + dh$ оно равно $p + dp$. При этом, если $dh > 0$ (высота увеличивается), то $dp < 0$ (давление убывает) (рис. 3.8).

Выделим вертикальный столб газа с площадью поперечного сечения S , равной единице.

Тогда перепад давлений между нижним и верхним основаниями слоя dh будет равен весу этого слоя, т.е.

$$p - (p + dp) = \rho g dh, \quad (3.64)$$

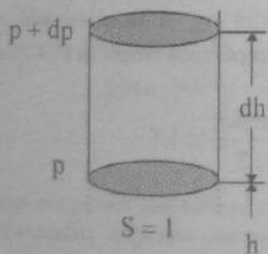


Рис. 3.8

где ρ - плотность газа на высоте h (толщина слоя dh выбирается такой, чтобы плотность газа можно было считать в этом слое постоянной), g - ускорение свободного падения.

Выражая плотность $\rho = m/V = \mu / RT$

из уравнения Менделеева-Клапейрона и подставляя её в (3.64), получим

$$-dp = \mu g dh / RT.$$

Интегрирование приводит к соотношению

$$\ln p = -\mu g h / RT + \ln C,$$

где постоянная интегрирования выбрана в виде $\ln C$ из соображений удобства. После потенцирования полученного выражения будем иметь

$$p = C e^{-\mu g h / RT}$$

Постоянную C определим из условия, что при $h = 0$, $p = p_0$ (p_0 - давление на высоте $h = 0$).

Окончательно для зависимости давления от высоты имеем формулу

$$p = p_0 e^{-\mu g h / RT} \quad (3.65)$$

которая называется *барометрической*.

На рис. 3.9 изображены зависимости давления идеального

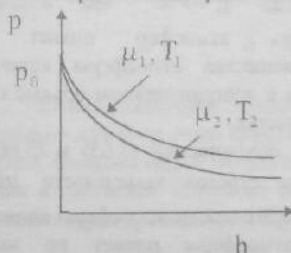


Рис. 3.9

газа от высоты для различных газов $\mu_1 < \mu_2$ ($T_1 = T_2$). Заметим, что эти кривые можно трактовать как соответствующие одинаковым газам ($\mu_1 = \mu_2$), но при различных температурах $T_1 > T_2$.

Барометрическую формулу (3.65) можно записать в другом виде, используя связь

$\mu / R = m_0 / k$, где m_0 - масса одной молекулы:

$$p = p_0 e^{-m_0 g h / RT} \quad (3.66)$$

Из соотношения (3.66) видно, что на распределение давления газа по высоте действуют две тенденции: увеличение силы тяжести приводит к тому, что молекулы стремятся расположиться вблизи $h = 0$, а хаотическое тепловое движение (kT) стремится равномерно распределить молекулы, а следовательно, и давление по всему объему.

Отметим, что в случае смеси газов барометрическая формула (3.66) дает парциальное давление одного из компонентов смеси, а формула (3.65) может описать давление смеси газов, если под μ подразумевать среднее значение массы одного киломоля смеси газов.

Барометрическую формулу можно применять для приближенных расчетов атмосферного давления с учетом высказанных выше ограничений при небольших высотах над поверхностью планеты. Для больших высот необходимо учитывать зависимость $\mu(h)$, поскольку с ростом h происходит относительное обогащение атмосферы более легкими компонентами, кроме того, начинает проявляться неоднородность гравитационного поля планеты $g(h)$, а также неизотермичность атмосферы $T \neq \text{const}$.

Приближенность барометрической формулы следует из возникшего из нее противоречия для атмосфер планет. Из (3.65) и (3.66) имеем, что $p \rightarrow 0$, когда $h \rightarrow \infty$, что означает пространственную неограниченность атмосфер планет. В действительности же количество вещества атмосферы конечно, поэтому она не может распределяться в неограниченном объеме с не равной нулю плотностью во всех его частях.

Таким образом, противоречие соотношений (3.65) и (3.66) с реальной ситуацией даже с учетом строгой зависимости $g(h)$ означает, что предположение об изотермичности атмосферы является несправедливым. Следовательно, атмосферы планет не могут находиться в равновесном состоянии.

Однако соотношения (3.65) и (3.66) позволяют достаточно наглядно перейти к другому, более важному, вопросу о распределении частиц системы в потенциальных полях.

Выводы. Барометрическая формула описывает зависимость давления однокомпонентного идеального газа, находящегося в состоянии равновесия

($T = \text{const}$) в однородном поле силы тяжести ($g = \text{const}$).

Контрольные вопросы.

3.18. Сформулируйте требования, при которых приближенно можно применять барометрическую формулу для определения давления атмосферы в реальных случаях.

3.4. Распределение Больцмана

Нетрудно заметить, что в соотношении (3.66) выражение m_0gh в показателе экспоненты является потенциальной энергией частицы в поле силы тяжести, т.е. $\epsilon_p = m_0gh$. Поэтому, используя уравнение состояния идеального газа $p = nkT$ ($p_0 = n_0kT$), можно получить связь между концентрацией частиц и их потенциальной энергией в этом поле. Заменяя в (3.65) m_0gh , p и p_0 их выражениями, будем иметь

$$n = n_0 e^{-\epsilon_p/kT} \quad (3.67)$$

Больцманом было доказано, что выражение (3.67) справедливо не только для поля силы тяжести, но и для систем с большим числом частиц, находящихся в любых неоднородных потенциальных силовых полях в состоянии теплового равновесия. Поэтому выражение (3.67) называется *распределением Больцмана*. Поскольку

$$n = dN(x, y, z) / dV = dN(x, y, z) / dx dy dz,$$

то распределению (3.67) можно придать другой вид:

$$dN(x, y, z) = n_0 e^{-\epsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz \quad (3.68)$$

Здесь, $dN(x, y, z)$ — число частиц (молекул), попадающих в результате хаотического теплового движения в элементарный объем $dV = dx dy dz$.

Следует, однако, помнить, что размеры элементарного объема dV не могут быть сколь угодно малыми. Этот объем должен удовлетворять двум требованиям: с одной стороны, он должен быть достаточно малым, чтобы его можно было описать математическими бесконечно малыми величинами (т.е. $dV \ll V$, V — объем всей системы); с другой стороны, в пределах объема dV должно находиться достаточно большое число частиц, чтобы можно было применять статистические методы (т.е. движение частиц в этом объеме должно носить случайный характер).

Разделив обе части неравенства (3.68) на полное число частиц системы N , получим

$$dN(x, y, z) / N = (n_0 / N) e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz,$$

где $dN/N = d\omega(x, y, z)$ — вероятность обнаружения частицы (см.(3.1)) с потенциальной энергией ε_p в заданном объеме $dV = dx dy dz$ в окрестности точки с координатами x, y, z . Теперь

$$d\omega(x, y, z) = (n_0 / N) e^{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT} dx dy dz. \quad (3.69)$$

В выражении (3.69) соотношение

$$(n_0 / N) e^{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT} = f(x, y, z)$$

называется *функцией распределения Больцмана* (см. (3.5)).

Поскольку распределения Максвелла и Больцмана статистически независимы, то вероятность обнаружить частицу, обладающую скоростью v из интервала $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$ в объеме $dV = dx dy dz$ в окрестности точки с координатами x, y, z , на основании (3.3) равна

$$d\omega = d\omega(v) d\omega(x, y, z).$$

Подставляя в это выражение (3.44) с учетом равенства $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ и (3.68) получим, что число частиц, имеющих компоненты скоростей v_x, v_y, v_z и находящихся в окрестности точки с координатами x, y, z , равно

$$dN = N d\omega = n_0 (m_0 / 2\pi kT)^{3/2} e^{-\varepsilon / kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz,$$

где $\varepsilon = (m_0 v^2 / 2) + \varepsilon_p$ — полная энергия частицы. Равенство для dN называется *распределением Максвелла - Больцмана*, а функция

$$F(v_x, v_y, v_z, x, y, z) = n_0 (m_0 / 2\pi kT)^{3/2} e^{-\varepsilon / kT} \quad (3.70)$$

— *функцией распределения Максвелла-Больцмана по полной энергии частиц*.

Здесь напомним еще раз, что приведенные в этом разделе распределения справедливы для систем классических частиц, движущихся с нерелятивистскими скоростями.

Для квантовых систем частиц, когда полная энергия может принимать дискретный ряд значений, распределение частиц примет вид

$$N_i = A e^{-\varepsilon_i / kT}, \quad (3.71)$$

где N_i — число частиц, имеющих энергию ε_i , A — нормировочный множитель, определяемый условием

$$\sum_i N_i = A \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT} = N, \quad (3.72)$$

где N – полное число частиц системы, а суммирование ведется по всем возможным состояниям частиц системы. С учетом условия нормировки (3.72) распределение по энергиям (3.71) квантовых частиц примет вид

$$N_i = Ne^{-\epsilon_i/kT} / \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (3.73)$$

Выводы. Получены распределения Больцмана и Максвелла - Больцмана, с помощью которых можно определять число частиц, находящихся в состояниях с заданными значениями потенциальной и полной энергии, соответственно. Характерной особенностью этих распределений является экспоненциальная убывающая зависимость от соответствующей энергии частицы.

Контрольные вопросы.

- 3.19. Запишите выражение, определяющее число частиц в единице объема, потенциальная энергия которых заключена в интервале от ϵ_{p1} до ϵ_{p2} .
- 3.20. Запишите выражение, определяющее среднюю потенциальную энергию частиц, находящихся в заданном объеме пространства.

3.5. Распределение Гиббса

Вопросы, изложенные в этом пункте, выходят за рамки данного курса, однако являются полезными для более глубокого понимания сущности статистического метода исследования систем, состоящих из очень большого числа частиц.

Рассмотренные в предыдущих пунктах распределения Максвелла и Больцмана имеют общее свойство. Они содержат экспоненциальный множитель, зависящий от энергии частицы (соответственно от кинетической и потенциальной энергии). Это

общее свойство оказывается проявлением одного из самых важных статистических законов, установленного Д. Гиббсом.

Пусть система состоит из N частиц. В классической физике состояние такой системы можно задать $3N$ координатами и $3N$ импульсами всех частиц, т.е. $6N$ величинами. В $6N$ - мерной системе отчета каждому состоянию системы соответствует одна точка.

Такое $6N$ - мерное пространство называется фазовым. В квантовой механике доказывается, что каждому состоянию системы N частиц в фазовом пространстве соответствует не точка, а малый, но конечный объем - фазовая ячейка. Объем фазовой ячейки равен $(2\pi\hbar)^i$, где \hbar – постоянная Планка, равная $1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, а i – число степеней свободы системы (см. выражение (2.7)). Пусть в фазовом пространстве состоянием с энергией, заключенной в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, соответствует объем $d\Gamma(\epsilon)$. Тогда число $d\nu$ состояний, заключенное в этом объеме, определится отношением этого объема к объему одной фазовой ячейки:

$$d\nu = \Omega(\epsilon)d\epsilon = d\Gamma(\epsilon)/(2\pi\hbar)^i \quad (3.74)$$

Здесь же учтено, что число состояний $d\nu$ пропорционально величине интервала энергии $d\epsilon$. Коэффициент пропорциональности $\Omega(\epsilon)$ имеет смысл плотности энергетических состояний, т.е. $\Omega(\epsilon)$ равно числу состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в окрестности ее значения, равного ϵ :

$$\Omega(\epsilon) = d\nu(\epsilon)/d\epsilon \quad (3.75)$$

Сформулируем закон, открытый Д. Гиббсом.

Вероятность обнаружить состояние частиц макроскопической системы с полной энергией в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$ при тепловом равновесии зависит только от их полной энергии ϵ и равна

$$d\omega(\epsilon) = (1/Z)e^{-\epsilon/kT}\Omega(\epsilon)d\epsilon \quad (3.76)$$

Этот закон носит название *распределения Гиббса*. Здесь $Z = \text{const}$ - *статистический интеграл* (в квантовой механике Z - *статистическая сумма*, поскольку ϵ принимает дискретные значения), величина которого определяется из условия нормировки:

$$\int_{\epsilon} d\omega(\epsilon) = 1/Z \int_{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon = 1,$$

откуда

$$Z = \int_{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.77)$$

Как и в предыдущих подразделах, выражение

$$f(\epsilon) = d\omega(\epsilon) / d\epsilon = (1/Z) e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon)$$

есть *функция распределения Гиббса*, которая определяет *плотность вероятности*.

Распределение Гиббса является общим. Из него следует, что в состоянии равновесия классической системы частиц координаты и импульсы частиц статистически независимы, а распределение частиц по импульсам и координатам является соответственно максвелловским и бoльцмановским.

В соответствии с общими правилами распределение Гиббса принципиально позволяет вычислить в состоянии теплового равновесия среднее значение любых физических величин X , которые являются функциями энергии состояния:

$$\langle X \rangle = 1/Z \int_{\epsilon} X(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon. \quad (3.78)$$

В п.1.2. уже указывалось, что отклонения от средних значений (флуктуации) при равновесии очень малы. Это положение непосредственно вытекает из распределения Гиббса, поскольку функция распределения имеет чрезвычайно острый максимум, когда энергия ϵ равна внутренней энергии системы U (рис 3.10).

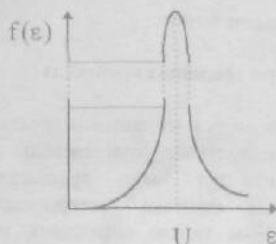


Рис.3.10

Например, для 0.01 моля газа относительное случайное отклонение его энергии от среднего значения в состоянии равновесия в среднем составляет 10^{-17} . Наличие острого максимума у распределения Гиббса подтверждает то, что в равновесии и любые другие физические величины, характеризующие состояние системы, могут испытывать лишь малые отклонения от средних значений. Другими словами, *значительные флуктуации в равновесной системе очень маловероятны*.

4. Основы термодинамики

4. I. О невозможности механического описания тепловых процессов

Одним из основных постулатов (начал) термодинамики является *первое начало, которое устанавливает количественную связь между различными видами энергии при их взаимопревращении в тепловых явлениях*.

В механике эквивалентным является закон сохранения энергии в замкнутой системе тел, если внутри неё действуют только консервативные силы. Если имеются диссипативные силы, то одним из проявлений этих сил является нагревание взаимодействующих тел.

На самом деле, на микроскопическом уровне никаких диссипативных сил в природе нет; все силы взаимодействия консервативны. Закон сохранения энергии в механике остаётся справедливым и для тепловых процессов. Необходимо только учитывать энергию микроскопического движения, что в силу хаотичности этого движения и большого числа частиц сделать практически невозможно.

Поэтому для макроскопического описания тепловых процессов силы взаимодействия дополняют диссипативными, а микроскопические формы движения описывают, вводя *понятие внутренней энергии*.

4.2. Первое начало термодинамики

4.2.1. Макроскопическая работа при тепловых процессах

Тепловые процессы часто сопровождаются изменением объема системы частиц, что обусловлено взаимодействием этой системы с окружающими телами. Очевидно, что при таких процессах, сопровождающихся изменением объема системы, совершается макроскопическая работа. Величину работы можно определить из достаточно простых соображений.

Пусть в системе частиц происходит какой-либо равновесный термодинамический процесс, сопровождающийся изменением объема системы (рис. 4.1).

В этом случае малое перемещение $d\ell_i$ участка dS_i поверхности системы сопровождается работой сил давления

$$\delta A_i = d\vec{F}_i \cdot d\ell_i = p dS_i d\ell_i = p dV_i,$$

где p – равновесное значение давления в системе, dV_i – элементарно малое приращение объема системы в результате перемещения элемента ее поверхности dS_i . Суммируя по всем элементам поверхности системы, получим выражение для элементарной работы

$$\delta A = \sum \delta A_i = \sum p dV_i = p \sum dV_i = p dV. \quad (4.1)$$

Здесь dV – общее элементарное приращение объема системы (на рис. 4.1 – заштрихованная область).

Отметим, что при увеличении объема системы $dV > 0$ и $\delta A > 0$. В этом случае система совершает работу над окружающими ее телами. В противоположном случае, когда $dV < 0$, то $\delta A < 0$, окружающие систему тела совершают над ней работу.

Для того, чтобы определить значение работы при конечном изменении объема системы от величины V_1 до V_2 , необходимо выражение (4.1) проинтегрировать в этих пределах

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (4.2)$$

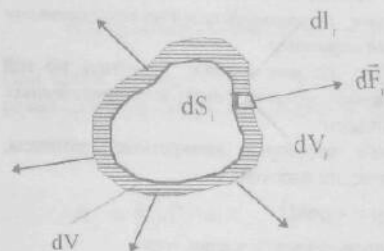


Рис. 4.1

Очевидно, что для выполнения интегрирования необходимо знать зависимость давления от объема системы $p(V)$ для данного равновесного процесса. Поэтому конкретное выражение для определения величины работы существенно образом зависит от вида термодинамического процесса, а знак работы – от направле-

ности этого процесса.

Соотношение (4.2) позволяет интерпретировать значение работы геометрически на диаграмме состояний p, V (рис. 4.2).

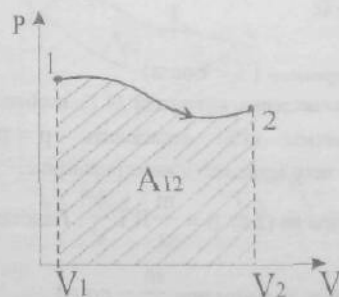


Рис. 4.2

Площадь, ограниченная кривой процесса на диаграмме (p, V) численно равна работе, совершаемой системой.

Отмеченное выше означает, что работу в общем случае нельзя представить в виде разности двух величин, определяемых только параметрами состояний 1 и 2. Это нашло свое отражение в формуле (4.1): элементарная работа не является полным дифференциалом. В связи с этим макроскопическая работа не является функцией состояния системы (см. п. 1.4).

С подобной ситуацией мы уже встречались в механике. Зависимость величины механической работы при перемещении

материальной точки из начального в конечное положение от формы траектории являлась признаком действия непотенциальных (диссипативных) сил. Проводя аналогию со свойствами макроскопической работы при термодинамических процессах, можно утверждать, что *силы давления в термодинамической системе частиц имеют диссипативный характер.*

Эту особенность интересно, на наш взгляд, отметить по той причине, что силы давления являются проявлением *консервативных* сил взаимодействия между частицами.

Для примера рассмотрим некоторые конкретные процессы, сопровождающиеся макроскопической работой.

а) *Изобарный процесс* ($p = \text{const}$).

В этом случае из (4.2) непосредственно видно, что

$$A_p = p(V_2 - V_1). \quad (4.3)$$

б) *Изохорный процесс* ($V = \text{const}$).

$$A_V = 0.$$

в) *Изотермический процесс* ($T = \text{const}$).

В этом случае для вычисления интеграла (4.2) необходимо из уравнения состояния системы (1.6) определить $p = p(V, T)$, подставить его в (4.2), после чего произвести интегрирование.

Так, для идеального газа из (2.6) $p = \frac{m}{\mu} RT \frac{1}{V}$. Подставляя это

выражение в (4.2) и интегрируя, получим при $\frac{m}{\mu} = \text{const}$

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

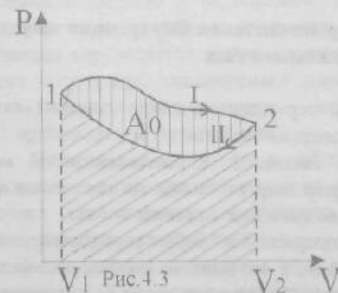
или

$$A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.4)$$

г) *Циклический (круговой) процесс.*

При таком процессе (см. рис. 4.3) макроскопическая работа численно равна площади, охватываемой кривой процесса:

$$A_o = \oint pdV = A_{112} + A_{211} = \int_{(112)}^{V_2} pdV + \int_{(211)}^{V_1} pdV \neq 0.$$



Отличие от нуля интеграла

$\oint pdV$ обусловлено

тем, что, как уже указывалось,

$\delta A = pdV$ не

является полным дифференциалом.

Работа при круговом процессе

положительна, если процесс на диаграмме

(p, V) (рис. 4.3)

совершается в направлении по часовой стрелке, и отрицательна в противном случае.

Выводы. *Макроскопическая работа, совершаемая системой частиц при равновесном термодинамическом процессе существенным образом зависит от вида этого процесса, поэтому не является функцией состояния. Работа положительна на тех участках процесса, где объем*

системы возрастает, и отрицательна при уменьшении объёма.

Контрольные вопросы.

4.1. Укажите причину, в связи с которой макроскопическая работа не является функцией состояния системы.

4.2. Каков геометрический смысл макроскопической работы на диаграмме состояний (p, V) ? Сохраняется ли этот смысл на других диаграммах состояний?

4.3. Можно ли использовать (4.2) для вычисления работы при неравновесных процессах и почему?

4.4. Запишите другие (отличные от (4.3) и (4.4)) выражения для работы идеального газа при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, используя уравнение состояния.

4.2.2. Внутренняя энергия системы. Внутренняя энергия идеального газа

Дальнейшим развитием термодинамических понятий является введение понятия внутренней энергии системы.

Внутренней энергией системы U называется её полная энергия без учёта кинетической энергии системы как одного целого и её потенциальной энергии во внешних силовых полях.

Такое определение содержит в себе некоторый элемент неопределённости. Действительно, в это понятие необходимо включать кинетическую энергию теплового движения частиц, потенциальную энергию их взаимодействия и, вообще говоря, все виды энергии, связанные с внутренним «элементарным» строением этих частиц. Нет никаких оснований считать, что нам известны все виды энергии, обусловленные микроскопическим движением частиц. В этом и состоит неопределённость конкретного содержания понятия внутренней энергии. Эту неопределённость можно обойти только в рамках конкретной модели системы частиц, например, идеального газа. Однако всё это не мешает определить некоторые общие свойства внутренней энергии. Далее будем считать, что система как одно целое покоится и внешние силовые поля отсутствуют, в этом случае внутренняя энергия системы равна её полной энергии.

Перечислим свойства внутренней энергии:

1) В состоянии равновесия частицы системы движутся так, что их полная энергия остаётся равной внутренней энергии системы.

Это свойство следует из относительной малости флуктуаций.

2) Внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий отдельных её частей (свойство аддитивности).

Отдельные части системы взаимодействуют между собой через частицы, находящиеся в поверхностных слоях этих частей. Таких частиц мало по сравнению с общим количеством частиц. Поэтому их энергией взаимодействия можно пренебречь с высокой степенью точности.

3) Непосредственно из определения следует, что внутренняя энергия является функцией состояния.

Действительно, интенсивность хаотического движения определяется температурой, а энергия взаимодействия частиц — давлением в системе и её объёмом. Таким образом, если система находится в равновесном состоянии, то внутренняя её энергия однозначно определяется только параметрами данного состояния и не зависит от пути перехода системы в данное состояние.

4) Внутренняя энергия определена с точностью до произвольной постоянной.

Это связано с тем, что в действительности мы имеем дело с разностями энергий при переходах из одного состояния в другое, это позволяет произвольную постоянную в некотором определённом состоянии выбрать равной нулю.

Здесь следует отметить, что в случае идеального газа а конкретное содержание понятия внутренней энергии будет входить только суммарная кинетическая энергия хаотического теплового движения составляющих этот газ частиц. Поэтому следует ожидать (и это подтверждается опытом), что внутренняя энергия U идеального газа зависит только от температуры T :

$$U = CT, \quad (4.5)$$

где C — коэффициент пропорциональности, смысл которого будет разъяснён ниже. Зависимость внутренней энергии газовой системы только от температуры остаётся справедливой в достаточно широком диапазоне температур, пока можно пренебречь взаимодействием между

частицами. В противном случае внутренняя энергия системы частиц зависит и от её объёма, т.е.

$$U = U(T, V). \quad (4.6)$$

Легко установить справедливость (4.5). Действительно, для идеального газа

$$U = N \cdot \langle \varepsilon \rangle, \quad (4.7)$$

где N – полное число частиц, а $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$ – средняя энергия (2.10) теплового движения одной частицы (молекулы). Поэтому равенству (4.7) можно придать другой вид

$$U = N \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu RT. \quad (4.8)$$

Сравнение (4.8) с (4.5) устанавливает вид коэффициента пропорциональности C :

$$C = \frac{i}{2} \nu R.$$

Для внутренней энергии (4.8) с помощью уравнения состояния (2.5) запишем ещё одно выражение:

$$U = \frac{i}{2} pV. \quad (4.9)$$

Отметим, что в соответствии с вышеперечисленными свойствами внутренней энергии для идеального газа имеем при $\nu = \text{const}$:

Приращение внутренней энергии определяется формулой

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1). \quad (4.10)$$

В частности, для изотермического и кругового процессов $\Delta U = 0$.

Внутренняя энергия идеального газа обращается в нуль при $T = 0$, когда прекращается тепловое движение частиц. Следует, однако, помнить, что в этом случае физическая модель «идеальный газ» перестаёт быть справедливой.

Коэффициент пропорциональности в (4.8) в разных диапазонах температур имеет различное значение из-за изменения числа степеней свободы многоатомной молекулы. Объяснение этому факту дано ниже при обсуждении вопроса о теплоёмкости идеального газа.

Выводы. Одной из важнейших функций состояния системы частиц является её внутренняя энергия, которая для конкретного идеального газа при неизменном его количестве зависит только от температуры.

Контрольные вопросы.

- 4.5. Дайте определение внутренней энергии системы частиц.
- 4.6. В каких случаях и какими факторами определяется конкретное содержание понятия внутренней энергии системы?
- 4.7. Перечислите и поясните основные свойства внутренней энергии, как функции состояния.
- 4.8. Какими параметрами состояния определяется значение внутренней энергии идеального газа?

4.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики

Пусть мы имеем некоторую систему, в которой протекает некоторый термодинамический процесс без совершения макроскопической работы. В этом случае, если отдельные части такой системы имеют разную степень нагретости, то внутренние энергии этих частей будут изменяться за счет перехода энергии от более нагретых частей к менее нагретым.

Обмен внутренними энергиями различных тел без совершения макроскопической работы называется теплообменом, а энергия, полученная какой-либо частью системы в результате теплообмена, называется количеством теплоты Q .

При строгом рассмотрении введение понятия количества теплоты не является необходимым, поскольку это только *части внутренней энергии*, которыми обмениваются тела при различных

термодинамических процессах. Однако это вспомогательное понятие оказывается очень полезным и позволяет не рассматривать процессы, происходящие в тех телах, которые обмениваются внутренними энергиями с рассматриваемой системой.

Напомним, что с подобной ситуацией мы уже встречались в механике, когда механическое взаимодействие исследуемого объекта с окружающими телами заменяется эквивалентной силой и при этом не описывается поведение окружающих тел.

В общем случае произвольного равновесного процесса внутренняя энергия какой-либо системы может изменяться как за счёт теплообмена с окружающей средой, так и за счёт совершения системой макроскопической работы.

Количественная связь при равновесных процессах теплообмена между количеством теплоты Q , макроскопической работой A и изменением внутренней энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ устанавливается в общем случае с помощью одного из постулатов термодинамики - *первого начала* -

$$Q = U_2 - U_1 + A, \quad (4.11)$$

которое читается следующим образом: *количество теплоты, переданное системе окружающей средой, тратится на приращение внутренней энергии этой системы и на совершение ею макроскопической работы.*

В случае элементарного равновесного процесса, когда параметры системы получают элементарно малые приращения, равенство (4.11) имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4.12)$$

Поэтому, поскольку работа не является функцией состояния, то и *количество теплоты не является функцией состояния*, то есть зависит от вида процесса. Это свойство отражено в равенстве (4.12) обозначением δQ . Другими словами, δQ не является полным дифференциалом, а означает элементарно малое количество теплоты.

Справедливость первого начала термодинамики можно проиллюстрировать на простом примере (рис. 4.4). Пусть имеется некоторая система, состоящая из частей I и II, находящихся в теплопроницаемой оболочке. Часть I системы отделена от части II теплопроводящей жёсткой перегородкой АВ и не может совершать макроскопическую работу. Часть II системы может совершать работу по перемещению поршня. Пусть эта составная система перешла из начального состояния () в (), при этом совершена работа над поршнем

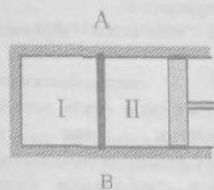


Рис. 4.4

$$A = (U_I + U_{II})' - (U_I + U_{II})'' = A_{II}. \quad (4.13)$$

Так как эту работу совершила часть II системы, то (4.13) можно записать в виде

$$A_{II} = U_I' - U_I'' + (U_{II}' - U_{II}'') \quad (4.14)$$

Но при этом часть I системы работы не совершила, поэтому убыль её внутренней энергии равна количеству тепла, отданному частью I и полученному частью II:

$$Q_{II} = U_I' - U_I'' = -\Delta U_I. \quad (4.15)$$

Теперь, (4.14) с помощью (4.15) можно переписать в виде

$$Q_{II} = A_{II} + \Delta U_{II}.$$

Поскольку, вообще говоря, термодинамическая система и её составные части выбраны произвольно, то в последнем соотношении индекс II можно опустить, тогда придём к математической формулировке первого начала термодинамики (4.11).

Приведённые выше рассуждения не являются доказательством первого начала термодинамики. Его справедливость устанавливается на основе многочисленных опытных данных.

Выводы. Количество теплоты является вспомогательной величиной, характеризующей обмен частью внутренней энергии между телами при различных термодинамических процессах.

Количество теплоты не есть функция состояния системы.

Первое начало термодинамики устанавливает только количественную связь между различными видами энергии при её взаимопревращениях в различных термодинамических процессах и по сути является следствием более общего закона сохранения энергии для тепловых процессов

4.3. Следствия из первого начала термодинамики

4.3.1. Применение первого начала к некоторым процессам

В этом пункте рассмотрим на основе первого начала термодинамики взаимные превращения энергии при различных процессах, в которых может участвовать термодинамическая система.

а) Изохорический процесс: $V = \text{const}$, $A = 0$. Поэтому на основании (4.11) будем иметь

$$Q_V = U_2 - U_1.$$

В частности, для идеального газа с учётом (4.10)

$$Q_V = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (p_2 - p_1) V \quad (4.16)$$

или

$$\delta Q_V = dU = \frac{i}{2} \nu R dT, \quad (4.17)$$

т.е. при изохорическом процессе всё количество теплоты тратится на приращение внутренней энергии.

б) Изобарический процесс: $p = \text{const}$.

Здесь, с помощью (4.3) и (4.11), получим

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) \quad (4.18)$$

или для элементарного процесса

$$\delta Q = dU + p dV \quad (4.19)$$

Тепло, подводимое к системе, идёт на приращение её внутренней энергии и совершение работы.

Для идеального газа, учитывая (4.10) и (2.5), из (4.18) будем иметь

$$Q_p = \frac{i+2}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{i+2}{2} p (V_2 - V_1) = \frac{i+2}{2} A_p. \quad (4.20)$$

в) Изотермический процесс: $T = \text{const}$. Для идеального газа $\Delta U_T = 0$, поэтому имеем с учётом (4.4)

$$Q_T = A_T = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.21)$$

или для элементарного процесса

$$\delta Q_T = \delta A_T = p dV,$$

т.е. все подводимое к идеальному газу тепло тратится на совершение работы, но это не является единственным результатом процесса, так как изменяется объём газа. Здесь следует отметить, что для произвольной системы внутренняя энергия при изотермическом процессе может изменяться.

г) Круговой или циклический процесс: в результате такого процесса любая система возвращается в исходное состояние ($U_2 = U_1$), поэтому равенство (4.11) примет вид

$$Q_c = A$$

д) *Адиабатический процесс* – процесс в термодинамической системе, происходящий без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$), а поэтому

$$A_Q = -\Delta U = U_1 - U_2$$

или для элементарных процессов

$$\delta A_Q = -dU.$$

Таким образом, при адиабатическом процессе система может совершить работу над внешними телами только за счёт убыли её внутренней энергии.

Более подробно свойства адиабатического процесса будут рассмотрены ниже.

е) *Вечный двигатель первого рода*. Интересно с точки зрения первого начала термодинамики рассмотреть возможность гипотетического кругового процесса, в результате которого система совершала бы работу над внешними телами, не обмениваясь при этом теплом с окружающей средой.

Так как процесс круговой ($U_2 = U_1$) и система теплоизолирована ($Q = 0$), то на основании первого начала термодинамики (4.11) с необходимостью следует $A = 0$.

Таким образом, адиабатический круговой процесс невозможен, а следовательно, невозможен вечный двигатель первого рода.

4.3. 2. Теплоемкость системы частиц

Теплоемкостью некоторой системы C_o называется величина, численно равная количеству теплоты δQ , сообщённому системе, которое вызывает единичное приращение температуры этой системы. По определению теплоёмкость равна

$$C_o = \frac{\delta Q}{dT} \quad (4.22)$$

и измеряется в джоулях на кельвин (Дж/К).

Часто пользуются понятиями удельной теплоемкости C (теплоёмкость единицы массы вещества) и теплоёмкости одного киломоля вещества C_μ . Между теплоёмкостями существует простое соотношение

$$C_o = \nu \cdot C_\mu = m \cdot C, \quad (4.23)$$

где $\nu = \frac{m}{\mu}$ – масса одного киломоля вещества; m – масса системы.

Из определения теплоёмкости (4.22) и первого начала термодинамики в применении к различным процессам (см. п.4.3.1) следует, что величина теплоёмкости существенным образом зависит от условий теплообмена, т.е. определяется процессом, в котором участвует система.

Так, например:

при изотермическом процессе $T = \text{const}$, $C_{от} = \pm \infty$ (знак $C_{от}$ зависит от знака δQ_T , т.е. от того, отдаёт или получает система тепло);

при адиабатическом процессе $\delta Q = 0$, $C_{оQ} = 0$;

при изохорическом процессе $V = \text{const}$, поэтому $\delta Q_V = dU$, а значит

$$C_{оV} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.24)$$

Здесь индекс V подчёркивает тот факт, что дифференцирование внутренней энергии по T необходимо производить при постоянном V ;

при изобарическом процессе $p = \text{const}$, поэтому $\delta Q_p = dU + p dV$ и для теплоёмкости системы получим

$$C_{оp} = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.25)$$

Здесь дифференцирование U и V по T необходимо производить при постоянном p .

Выводы. Теплоёмкость системы частиц есть величина, устанавливающая связь между количеством теплоты, полученным системой, и вызванным этим количеством теплоты приращением температуры системы.

Теплоёмкость зависит от вида процесса теплообмена, а поэтому не является функцией состояния.

Для определения конкретных соотношений для теплоёмкости данной системы необходимо знать зависимость внутренней энергии этой системы от её параметров, а также уравнение состояния данной системы частиц.

Контрольные вопросы.

- 4.9. Дайте определение теплоёмкости системы частиц.
 4.10. Докажите справедливость соотношений (4.23).
 4.11. Пусть термодинамическая система состоит из двух частей (подсистем), состоящих из различных веществ. Являются ли в этом случае аддитивными теплоёмкость системы, её удельная и kilomольная теплоёмкости?

4.3.3. Теплоёмкость идеального газа и её связь с внутренней энергией

Внутренняя энергия идеального газа с произвольной массой m в соответствии с (4.5) зависит только от температуры. Поэтому в выражениях (4.24) и (4.25) можно перейти от частных производных U по T к полным производным, одновременно опуская индексы p и V этих производных, тогда

$$C_{pV}(T) = \frac{dU}{dT}. \quad (4.26)$$

Здесь формально учтено, что теплоёмкость C_{pV} может в общем случае зависеть от температуры.

$$C_{op}(T) = \frac{dU}{dT} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.27)$$

Соотношение (4.26) можно проинтегрировать:

$$U = \int_0^T C_{pV}(T) dT,$$

и в случае постоянства $C_{pV}(T) \approx C_{pV} = \text{const}$ будем иметь

$$U = C_{pV} T. \quad (4.28)$$

Из сравнения (4.5) и (4.28) следует, что коэффициент пропорциональности C в выражении (4.5) приобретает смысл теплоёмкости произвольной массы идеального газа при постоянном объёме, т.е. $C \approx C_{pV}$.

Объединяя соотношения (4.26) и (4.27) и вычисляя $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{R}{p}$ с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона, получим

$$C_{op} = C_{pV} + \frac{m}{\mu} R.$$

Если теперь использовать соотношение (4.23) и перейти к kilomольным теплоёмкостям, то будем иметь выражение, определяющее смысл универсальной газовой постоянной R :

$$C_{op} = C_{\mu V} + R. \quad (4.29)$$

Из (4.29) следует, что универсальная газовая постоянная R численно равна работе, которую совершает один kilomоль идеального газа при постоянном давлении и при возрастании его температуры на один кельвин:

$$R = \left(\frac{\delta A_{\text{кмоль}}}{dT} \right)_p \quad (4.30)$$

Выражение (4.29) носит название *уравнения Р. Майера*. Теперь, учитывая (4.8) и (4.28), для киломолярной теплоёмкости $C_{\mu V}$ идеального газа запишем равенство

$$C_{\mu V} = \frac{i}{2} R, \quad (4.31)$$

а используя уравнение Р. Майера (4.29),

$$C_{\mu p} = \frac{i+2}{2} \cdot R. \quad (4.32)$$

Отношение

$$\gamma = \frac{C_{\mu p}}{C_{\mu V}} = \frac{i+2}{i}, \quad (4.33)$$

которое называется *показателем адиабаты*, является характерной для данного газа величиной, играющей важную роль при описании свойств идеального газа. Легко видеть, что для любых идеальных газов значение параметра γ заключено в интервале

$$1 < \gamma \leq \frac{5}{3}, \quad (4.34)$$

так как $\infty > i \geq 3$.

Использование (4.33) позволяет записать некоторые выражения, полезные в практических случаях. Например,

$$C_{\mu V} = \frac{1}{\gamma - 1} R, \quad (4.35)$$

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} \nu RT = \frac{1}{\gamma - 1} pV. \quad (4.36)$$

Из уже изложенных в этом пункте теоретических соображений следует, что *киломолярная теплоёмкость идеального газа независимо от его природы должна быть постоянна и кратна $R/2$* . Кроме

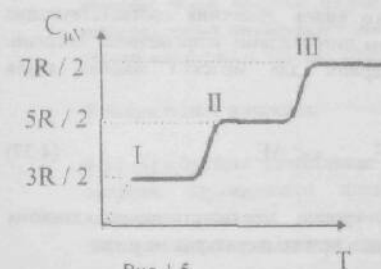


Рис. 4.5

того, для газов, у которых молекулы состоят из одинакового числа различных атомов, теплоёмкости должны быть одинаковы. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что имеются отличия от значений, предсказываемых классической теорией. Причём эти отличия

превышают возможные погрешности измерений.

Особенно сильно эти отличия проявляются при рассмотрении зависимости теплоёмкости от температуры. Характерный экспериментальный вид такой зависимости для двухатомного газа $C_{\mu V}(T)$ представлен на рис. 4.5, из которого видно, что $C_{\mu V}$ не зависит от температуры только в определенных интервалах температур (участки кривой I, II, III). В широком же интервале температур $C_{\mu V}$ изменяется. Экспериментальные значения теплоёмкости киломоля

газа $\frac{3}{2}R$; $\frac{5}{2}R$; $\frac{7}{2}R$ в различных диапазонах температур

свидетельствуют о том, что двухатомная молекула имеет в соответствующих диапазонах различное число степеней свободы ($i = 3, 5, 7$). Другими словами, *правильная* теория теплоёмкости должна учитывать факт зависимости числа степеней свободы молекулы от температуры и объяснять физическую причину этой зависимости.

Последовательная количественная теория теплоёмкости может быть развита только в рамках квантовой механики представлений. Здесь будет изложена только качественная картина.

Согласно квантовой механике, системы, состоящие из микроскопических (квантовых) частиц, не могут иметь произвольных значений энергии. Поэтому энергия отдельных частиц (молекул) может

меняться лишь скачкообразно от одного возможного значения к другому (эти значения энергии называются энергетическими уровнями).

Энергетические уровни разделены между собой энергетическими интервалами ΔE запрещённых энергий. Примем, для поступательного, вращательного и колебательного видов движения соответствующие энергетические уровни разделены интервалами запрещённых энергий, которые находятся в характерном для молекул многих газов соотношении:

$$\Delta E_{\text{пост}} \ll \Delta E_{\text{вращ}} \ll \Delta E_{\text{колеб}} \quad (4.37)$$

Поэтому энергетические уровни, соответствующие данному движению, возбуждаются в среднем при температурах не ниже

$$T_{\text{пост}} = \frac{\Delta E_{\text{пост}}}{k}, \quad T_{\text{вращ}} = \frac{\Delta E_{\text{вращ}}}{k}, \quad T_{\text{колеб}} = \frac{\Delta E_{\text{колеб}}}{k},$$

которые находятся в таком же соотношении, что и энергетические интервалы:

$$T_{\text{пост}} \ll T_{\text{вращ}} \ll T_{\text{колеб}}$$

Теперь становится понятна «ступенчатая» зависимость $C_{M, \nu}(T)$ (см. рис. 4.5). При малых температурах $T \sim T_{\text{пост}}$ могут быть возбуждены только поступательные степени свободы. Газ ведёт себя при этом как одноатомный (участок I). При повышении температуры одновременно с увеличением интенсивности поступательного движения (возбуждаются «поступательные» уровни с большими значениями энергии) начинают возбуждаться вращательные уровни энергии (сравнительно плавный переход от участка I к участку II). Когда температура повысится до значений, при которых почти все вращательные уровни энергии возбуждены, теплоёмкость газа снова становится постоянной и соответствует двухатомному газу с «жесткими» молекулами (участок II). При дальнейшем повышении температуры аналогичная ситуация реализуется для колебательных уровней энергии.

Выводы. Согласно классической теории, теплоёмкость идеального газа не зависит от температуры и природы атомов, составляющих молекулы газа, а определяется только числом степеней свободы молекулы. Поэтому выводы этой теории могут быть использованы только в определенных интервалах температур с соответствующим этому интервалу числом степеней свободы.

Контрольные вопросы.

4.12. Изобразите качественно график зависимости внутренней энергии двухатомного идеального газа от температуры, используя выводы классической теории теплоёмкости и экспериментальные данные (рис. 4.5).

4.3.4. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона

Понятие теплоёмкости позволяет достаточно просто получить уравнение равновесного адиабатического процесса для идеального газа. Так как в этом случае теплообмен с внешней средой отсутствует $\delta Q = 0$, то в соответствии с первым началом термодинамики

$$\delta A = -dU. \quad (4.38)$$

Элементарная работа равна $\delta A = pdV$, а приращение внутренней энергии dU найдём, продифференцировав выражение (4.36):

$$dU = \frac{1}{\gamma - 1} (pdV + Vdp).$$

Подставляя δA и dU в (4.38), получим после элементарных преобразований

$$\gamma pdV = -Vdp$$

или, разделяя переменные, будем иметь

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (4.39)$$

Уравнение (4.39) интегрируется

$$\ln p = -\gamma \cdot \ln V + \ln(\text{const}),$$

где постоянную интегрирования выбрали в виде $\ln(\text{const})$ - для удобства. Потенцируя последнее равенство, получим

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad (4.40)$$

что и представляет собой уравнение Пуассона для адиабатического процесса. Выражению (4.40) можно придать другой вид, исключая из него либо p , либо V с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$TV^{\gamma-1} = (\text{const})_1 \quad (4.41)$$

или

$$p^{\gamma-1}V^{-\gamma} = (\text{const})_2 \quad (4.42)$$

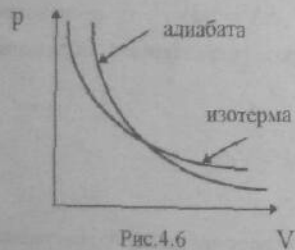


Рис.4.6

Отметим, что из (4.41) следует, поскольку $\gamma > 1$, что газ *охлаждается при адиабатическом расширении и нагревается при адиабатическом сжатии.*

Кроме того, интересно сравнить уравнения изотермического и адиабатического процессов, иллюстрируя это на

диаграмме состояний p, V (рис. 4.6). Из уравнения изотермы ($pV = \text{const}$), дифференцируя, можно получить

$$Vdp + pdV = 0$$

или

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p}{V}.$$

Для адиабаты из (4.39) имеем

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_Q = -\gamma \frac{p}{V}.$$

Если сравнить последние выражения для изотермы и адиабаты, то получим

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_Q = \gamma \left(\frac{dp}{dV}\right)_T,$$

а так как $\gamma > 1$, то это означает, что тангенс угла наклона адиабаты в γ раз больше, чем у изотермы на диаграмме p, V (см. рис. 4.6). У

производных $\frac{dp}{dV}$ поставлены индексы Q и T , отмечающие принадлежность величины соответственно адиабате и изотерме.

Заметим, что применять уравнение Пуассона к реальным процессам следует осторожно из-за взаимно исключающих друг друга требований:

1) процесс должен быть достаточно медленным, чтобы быть практически равновесным;

2) процесс должен быть достаточно быстрым, чтобы его можно было считать адиабатическим, так как только в этом случае теплообмен реальной системы с окружающей средой можно пренебречь. Поэтому скорость процесса должна иметь промежуточное значение, чтобы удовлетворялись оба требования. Здесь, собственно, сформулирован критерий применимости уравнений адиабаты (4.40) - (4.42).

Для более полной характеристики адиабатического процесса вычислим работу, совершаемую идеальным газом. Поскольку при любом равновесном процессе

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

то, воспользовавшись уравнением адиабаты (4.40), в форме $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$, после интегрирования получим

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (4.43)$$

Это выражение можно представить в другой форме. Так как параметры идеального газа в любом состоянии связаны между собой уравнением Менделеева-Клапейрона $p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1$, то получим другое выражение для работы при адиабатическом процессе:

$$A = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (4.44)$$

Выводы. Параметры идеального газа при равновесном адиабатическом процессе связаны между собой уравнением Пуассона. Характер этой связи существенным образом зависит от показателя адиабаты.

Применимость уравнения Пуассона к процессам в реальных газах ограничивается весьма «жесткими» требованиями на скорость протекания этих процессов.

Контрольные вопросы.

4.13. Сравните на диаграмме наклоны графиков адиабатических процессов для одно-, двух- и трёхатомных идеальных газов.

4.14. Сформулируйте и поясните условия применимости уравнения Пуассона к процессам в реальных газах.

4.15. Запишите другие выражения для работы идеального газа при адиабатическом процессе, отличающиеся от (4.43) и (4.44).

4.4. Второе начало термодинамики.

4.4.1. Второе начало и понятие энтропии

Как уже указывалось в п. 4.1, первое начало термодинамики устанавливает только количественную связь во взаимопревращениях энергии при различных тепловых процессах. В этом постулате не содержится никакой информации о том, в каких направлениях могут протекать процессы в термодинамических системах.

Ответ на этот вопрос содержится в другом постулате термодинамики, который называется *вторым началом*.

Исторически сложилось так, что второе начало термодинамики имеет различные формулировки. Здесь приведем без подробного обсуждения лишь две первые наиболее известные.

1) Формулировка Р.Клаузиуса.

Невозможны термодинамические процессы, при которых тепло самопроизвольно переходит от менее нагретых тел к более нагретым.

Это утверждение настолько «очевидно» с точки зрения общечеловеческого опыта, что, казалось бы, не требует никаких комментариев. Однако здесь не следует забывать, что использованное в формулировке понятие теплоты должно опираться не на интуитивные, бытовые соображения, а на четкое физическое содержание этого понятия.

2) Формулировка У. Томсона (Кельвина).

В природе невозможны процессы, единственным результатом которых было бы совершение механической работы, только за счет охлаждения какого-либо тела.

Эта формулировка не столь «очевидна», как формулировка Р. Клаузиуса. Мы не будем обсуждать пока эквивалентность этих утверждений. Отметим лишь, что использование в них понятия количества теплоты не очень удобно. Причина неудобства заключается в том, что, как уже отмечалось выше (см п. 4.2.3), количество теплоты, полученное системой, не является функцией состояния и сильно зависит от вида процесса, происходящего в системе.

Система, переходя из одного состояния в другое в результате различных равновесных (обратимых) процессов, получает различные количества теплоты. Поэтому эта величина не может быть единственным критерием, позволяющим сравнивать направленность даже обратимых процессов, не говоря уже о необратимых процессах.

На основании сказанного, возникает вопрос: «Существует ли такая физическая характеристика термодинамической системы, с помощью которой можно было бы установить *единый критерий* направленности как обратимых, так необратимых процессов?»

При этом уже здесь можно указать, что если такая характеристика есть, то она должна быть *аддитивной функцией состояния системы*.

Впервые такую функцию состояния из термодинамических соображений ввел Р. Клаузиус в 1865 году.

Он показал, что отношение количества теплоты δQ , переданного системе при любом элементарном процессе, к температуре при которой этот теплообмен произошел, является полным дифференциалом некоторой функции:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.45)$$

Функцию S , введенную таким способом, Клаузиус назвал *энтропией*, а отношение $\frac{\delta Q}{T}$ — *приведенным количеством теплоты*.

Равенство (4.45) следует считать термодинамическим определением энтропии произвольной термодинамической системы.

Строгое доказательство того факта, что приведенное количество теплоты является полным дифференциалом, а энтропия — функцией состояния, выходит за рамки данного курса.

4.4.2. Энтропия как функции состояния

Отметим здесь, что содержание этого пункта можно опустить при изучении второго начала термодинамики, за исключением самих результатов, начиная с (4.53) и ниже.

Доказательство того, что $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом, а следовательно, определяет некоторую функцию состояния, проведем на основе статистических закономерностей. При этом будем следовать соображениям, изложенным в книге А.В. Астахова, «Курс физики», (т. I, М., 1977).

Для классической системы частиц в соответствии с (3.75) и (3.77) внутренняя энергия системы определяется соотношением

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \int \varepsilon d\omega(\varepsilon). \quad (4.46)$$

Для малого равновесного приращения внутренней энергии системы будем иметь

$$\delta U = \delta \left[\int \varepsilon d\omega(\varepsilon) \right] = \int \delta \varepsilon d\omega(\varepsilon) + \int \varepsilon \delta [d\omega(\varepsilon)]. \quad (4.47)$$

Здесь и ниже для малого приращения величин применяется знак δ . В окончательном же результате для функций состояния он будет заменен на знак полного дифференциала d .

Последнее слагаемое в выражении (4.47) определяет изменение внутренней энергии за счет изменения распределения вероятностей различных значений энергии системы, это может происходить только в результате теплообмена между различными частями системы. Поэтому, в соответствии со сказанным выше (см. п. 4.2.1.), это слагаемое равно количеству тепла:

$$\delta Q = \int \varepsilon \delta [d\omega(\varepsilon)]. \quad (4.48)$$

Теперь равенство (4.47) с учетом (4.48) и (3.75) можно записать в виде

$$\delta Q = \delta U - \frac{1}{Z} \int \delta \epsilon \cdot e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.49)$$

Дифференцирование статистического интеграла (3.76) по переменным ϵ и T показывает, что число состояний $\Omega(\epsilon)d\epsilon$ для данной системы в заданном интервале энергий постоянно:

$$\delta Z = -\frac{1}{kT} \int \delta \epsilon \cdot e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon + \frac{\delta T}{kT^2} ZU, \quad (4.50)$$

где учтено, что

$$\int \epsilon \cdot e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon = ZU$$

в соответствии с (3.77)

Выражая из (4.50) интеграл и подставляя его в (4.49), получим

$$\delta Q = \delta U + kT \frac{\delta Z}{Z} - \frac{\delta T}{T} U = kT \delta \left(\frac{U}{kT} + \ln Z \right). \quad (4.51)$$

Теперь необходимо вычислить значение статистического интеграла Z , что в общем случае очень сложная задача, поскольку неизвестна плотность состояний $\Omega(\epsilon)$ произвольной системы. Однако из-за очень острого максимума у распределения Гиббса при значении $\epsilon = U$ основной вклад в значение статистического интеграла Z дают состояния системы частиц с энергией $\epsilon \approx U$, поэтому с точностью до флуктуаций имеем

$$Z = \int e^{-\epsilon/kT} \Omega(\epsilon) d\epsilon = e^{-U/kT} \Omega(U). \quad (4.52)$$

Подставляя теперь (4.52) в (4.51), получим

$$\delta Q = T \delta [k \ln \Omega(U)] = T d[k \ln \Omega(U)]. \quad (4.53)$$

Поскольку выражение $k \ln \Omega(U)$ является функцией состояния, в (4.53) произведен обратный переход от δ к d . Обозначим эту функцию состояния как

$$S = k \ln \Omega(U) \quad (4.54)$$

В соответствии с (4.53) приращение величины S при малом отклонении от равновесного состояния определяется через термодинамические величины δQ и T соотношением

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

что полностью совпадает с введенным Клаузиусом термодинамическим определением энтропии (4.45).

Причем, (4.54) следует считать статистическим (микроскопическим), а (4.45) — термодинамическим (макроскопическим) определением энтропии.

Соотношение (4.54) называется формулой Больцмана для энтропии, которая определяется через $\Omega(U)$ — число микроскопических состояний системы, наблюдаемых при измерениях как одно макроскопическое состояние системы со значением внутренней энергии U . Число $\Omega(U)$ называется статистическим весом системы частиц.

4.4.3. Свойства энтропии

На основании макроскопического определения энтропии и первого начала термодинамики можно получить важные свойства энтропии как термодинамической функции состояния.

Из (4.45) вытекает, что энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость.

Используя (4.45), выражение первого начала термодинамики (4.12) можно записать в виде

$$dU = TdS - pdV. \quad (4.55)$$

Из выражения (4.45) следует, что с помощью энтропии можно столь же успешно характеризовать состояние системы, как и через внутреннюю энергию U и термодинамические параметры p , V и T . Однако понятие энтропии менее привычно и наглядно. Рассмотрим некоторые важнейшие свойства энтропии.

1. Пусть некоторая произвольная система равновесно переходит из состояния 1 с параметрами p_1, T_1 в состояние 2 с параметрами p_2, T_2 . Тогда на основании (4.45) конечное приращение энтропии выразится при переходе 1→2 через интеграл

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (4.56)$$

В (4.56) приращение энтропии не зависит от вида равновесного процесса, а определяется только начальными и конечными состояниями системы. Этот результат непосредственно обусловлен тем, что энтропия является функцией состояния.

2. Энтропия системы равна сумме энтропий отдельных частей этой системы (свойство аддитивности энтропии).

Поскольку в состоянии равновесия температура T и давление p во всех частях системы одинаковы, то для отдельной части системы с номером i в соответствии с (4.55) имеем

$$dU_i = TdS_i - pdV_i,$$

а для всей системы

$$dU = TdS - pdV.$$

Поскольку внутренняя энергия и объем системы аддитивны, т.е.

$$dU = \sum_i dU_i, \quad dV = \sum_i dV_i, \quad \text{то}$$

$$TdS - pdV = \sum_i (TdS_i - pdV_i).$$

После элементарных преобразований получим

$$dS = \sum_i dS_i,$$

Оказывается, что свойство аддитивности справедливо и в неравновесных состояниях, что непосредственно следует из (4.54).

3. При равновесных адиабатических процессах энтропия системы остается постоянной. Это свойство очевидно. Действительно, при адиабатическом процессе теплообмен системы с окружающей средой отсутствует, т.е. $\delta Q = 0$, поэтому из определения (4.45) следует, что $dS = 0$, а значит $S = \text{const}$. Поэтому адиабатические равновесные процессы называются изэнтропическими.

4. При изохорических процессах ($V = \text{const}$) энтропия системы является монотонно возрастающей функцией внутренней энергии.

При $V = \text{const}$, ($dV = 0$) из (4.55) имеем $dS = dU/T$, откуда в силу того, что $T > 0$, приращения dS и dU имеют одинаковые знаки, т.е. с ростом внутренней энергии растет энтропия системы.

5. Энтропия как функция состояния определена с точностью до произвольной постоянной.

Пусть имеем какое-либо произвольное состояние системы "0", характеризуемое каким-то значением энтропии S_0 . В соответствии с (4.56) энтропия в состоянии "1" выразится соотношением

$$S_1 = S_0 + \int_0^1 \frac{\delta Q}{T},$$

а в состоянии "2" — выражением

$$S_2 = S_0 + \int_0^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Тогда разность энтропий в состояниях "2" и "1"

$$S_2 - S_1 = \int_0^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_0^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

не зависит от S_0 , что и доказывает последнее свойство.

Отметим, что неоднозначность величины энтропии устраняется условным (по согласованию) выбором нулевого значения энтропии системы в каком-нибудь определенном состоянии.

6. В соотношении (4.52), определяющем зависимость внутренней энергии от четырех величин p , V , T и S , независимыми являются только две.

Так, например, *зависимость внутренней энергии от энтропии системы и ее объема полностью определяет состояние однородной системы.*

Дифференцируя $U = U(S, V)$, получим

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV, \quad (4.57)$$

где индексы V и S означают, что при дифференцировании объем и энтропия остаются постоянными.

Из сравнения выражений (4.55) и (4.57) имеем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (4.58)$$

т.е. действительно, зависимость $U = U(S, V)$ позволяет с помощью (4.55) определить остальные два термодинамических параметра системы (T и p). Причем, первое равенство (4.58) определяет температуру как классических, так и квантовых систем.

Отметим еще, что описание состояния системы с помощью функции $U = U(S, V)$ является более содержательным по сравнению с уравнением состояния $F(p, V, T) = 0$, поскольку в последнем не содержится информации о структуре частиц системы. Так, например, параметры состояния одноатомного и двухатомного газов, состоящих

из одного числа молекул, удовлетворяют одному и тому же уравнению состояния, но при одинаковой температуре T имеют разные значения внутренней энергии (4.36).

7. Теорема Нернста. При стремлении температуры к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0$) энтропия системы также стремится к нулю ($S \rightarrow 0$).

В самом деле, если температура системы убывает, то убывает и ее внутренняя энергия, а по свойству "4" при $V = \text{const}$ должна убывать и энтропия. При абсолютном нуле внутренняя энергия принимает минимальное значение. Такое равновесное состояние можно реализовать одним единственным способом, т.е. при $T \rightarrow 0$ плотность состояний $\Omega(U) \rightarrow 1$, и из (4.54) следует, что $S \rightarrow 0$. Для классических систем такое состояние может быть обеспечено лишь при полном прекращении движения всех частиц, при этом они должны занять строго определенные положения, отвечающие минимуму энергии взаимодействия. Для квантово-механических систем движение частиц при $T \rightarrow 0$ полностью не прекращается, однако при этом система приходит в состояние с минимально возможным значением внутренней энергии, а значит, и минимальным значением энтропии. Это не противоречит теореме Нернста, поскольку данное минимальное значение энтропии в соответствии со свойством "5" можно положить равным нулю. Таким образом,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (4.59)$$

Отметим, что это утверждение носит название третьего закона термодинамики.

Выводы. Энтропия как аддитивная функция состояния термодинамической системы позволяет описывать состояние с большим количеством информации, чем дает уравнение состояния.

Контрольные вопросы.

4.16. Перечислите с необходимыми обоснованиями основные свойства энтропии.

4.4.4. Энтропия идеального газа

Проще всего можно доказать для идеального газа, что приведенное количество теплоты $\frac{\delta Q}{T}$ является функцией состояния. Для этого рассмотрим некоторый произвольный обратимый процесс, в результате которого газ переходит из равновесного состояния 1 с параметрами V_1, p_1, T_1 в равновесное состояние 2 с параметрами V_2, p_2, T_2 .

На каждом из элементарных участков такого процесса газ обменивается с окружающей средой теплом, которое определяется на основании первого начала термодинамики (4.12):

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV.$$

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона $\left(p = \frac{\nu RT}{V}\right)$, а также выражение (4.8) с учетом (4.31), это равенство перепишем в виде

$$\frac{\delta Q}{T} = \nu C_{\mu V} \cdot \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя левую и правую части, получим

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \nu C_{\mu V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{или}$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \left(\nu \cdot C_{\mu V} \cdot \ln T_2 + \nu R \ln V_2 \right) - \left(\nu \cdot C_{\mu V} \cdot \ln T_1 + \nu R \cdot \ln V_1 \right). \quad (4.60)$$

Результат интегрирования в правой части последнего равенства не зависит от вида процесса, а определяется только параметрами

идеального газа в конечном (T_2, V_2) и начальном (T_1, V_1) состояниях. Поэтому подынтегральное выражение в левой части равенства (4.60) является полным дифференциалом некоторой функции S :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.61)$$

Следовательно,

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (4.62)$$

Введенная в случае идеального газа с помощью равенства (4.61) величина S называется *энтропией*.

Сравнивая выражения (4.60) и (4.62), получим для энтропии идеального газа в состояниях 2 и 1, соответственно, соотношения

$$S_2 = \nu C_{\mu V} \ln T_2 + \nu R \ln V_2 + S_0,$$

$$S_1 = \nu C_{\mu V} \ln T_1 + \nu R \ln V_1 + S_0,$$

где S_0 - некоторая постоянная величина. Так как состояния 1 и 2 были выбраны произвольно, то опуская индексы 1 и 2, для значения энтропии в состоянии, характеризуемом параметрами (V, T) , запишем

$$S = \nu C_{\mu V} \cdot \ln T + \nu R \ln V + S_0. \quad (4.63)$$

Константа S_0 определяется значениями параметров V_0, T_0 , которые отделяют область, где остаётся справедливой модель идеального газа. При описании процессов имеют дело не с самой величиной энтропии, а с её приращением, поэтому знание точного значения константы S_0 несущественно.

Мы не будем здесь обсуждать свойства энтропии идеального газа так как они не отличаются от свойств этой функции для произвольной системы классических частиц.

Выводы. Для идеального газа найдена функция состояния, названная энтропией. Получено выражение, определяющее значение энтропии через параметры данного состояния идеального газа.

Контрольные вопросы.

- 4.17. Запишите, используя уравнение Менделеева-Клапейрона, выражения для энтропии идеального газа, содержащие другие параметры состояния: (p, V) и (p, T) .
- 4.18. Докажите, что энтропия идеального газа – аддитивная функция состояния.

4.4.5. Второе начало термодинамики и его статистический смысл

В пункте 4.2.3. было сформулировано первое начало термодинамики. Как уже указывалось, оно устанавливает количественную связь между различными видами энергии при тепловых процессах в системе. Однако в первом начале ничего не говорится о направленности таких процессов, т.е. в нем нет ответа на вопрос: «Какие тепловые процессы возможны и в каком направлении они, в принципе, могут протекать?» Ответ на этот вопрос дает второе начало термодинамики. Прежде чем сформулировать его, напомним, что обратимыми или равновесными процессами являются бесконечно медленные процессы (это идеализация). Реальные процессы протекают с конечными скоростями, поэтому применять к ним понятие обратимости можно только с определенной степенью точности. Следует помнить, что под физическим лоятием обратимости следует понимать формулировку, данную в п.1.3. Чтобы процесс был обратимым, совершенно недостаточно, чтобы система могла быть переведена любым способом в исходное состояние.

Второе начало термодинамики устанавливает количественное условие направленности любых необратимых тепловых процессов в термодинамически изолированных системах, причем, это условие

определяется изменением только одной единственной величины – энтропии. Здесь как раз и проявляется вся важность введенной в п.4.4.1 и п.4.4.2. этой термодинамической функции состояния.

Итак, сформулируем *второе начало термодинамики (закон возрастания энтропии)*.

В любой термодинамически изолированной макроскопической системе при любых реальных процессах энтропия не убывает, т.е.

$$\Delta S \geq 0 \quad (4.64)$$

Для обратимых процессов энтропия постоянна с той точностью, с которой процесс обратим:

$$\Delta S = 0. \quad (4.65)$$

При необратимых неравновесных процессах в термодинамически изолированной системе энтропия всегда возрастает

$$\Delta S > 0, \quad (4.66)$$

а её приращение является количественной мерой степени необратимости процесса. При этом система переходит в равновесное состояние, энтропия в котором принимает максимальное значение. В равновесном состоянии никакие микроскопические процессы невозможны.

Для того чтобы применить второе начало к изолированным системам, необходимо рассматривать эту систему со всей совокупностью тел, для которых условие изолированности будет выполнено.

С законом возрастания энтропии связан «парадокс о тепловой смерти Вселенной», который обусловлен неверным применением второго начала термодинамики. Действительно, если считать, что Вселенная – изолированная система, то со временем на основании второго начала она должна прийти в равновесное состояние, и всякие макроскопические процессы должны в ней прекратиться, т.е. наступит «тепловая смерть Вселенной».

Однако современные данные показывают, что нет никаких оснований считать Вселенную изолированной. Оказывается, что в

масштабах Вселенной огромную роль играют гравитационные поля, которые формируют свойства пространства и времени. Пространство и время играют для вещества Вселенной роль внешних условий, которые, в свою очередь, не являются стационарными. Поэтому условия изоправности для Вселенной не выполняются, а следовательно, второе начало не применимо ко всей Вселенной.

Кроме того, как уже указывалось, термодинамические закономерности имеют статистический характер. Следовательно, не исключается вероятность того, что ко Вселенной можно подходить как к одной из гигантских флуктуаций, которые время от времени могут происходить (так называемая «флуктуационная гипотеза», на рассмотрении которой мы не будем останавливаться).

Следует помнить, что второе начало термодинамики — это закон, являющийся обобщением огромного числа опытных фактов, некоторые из которых совершенно очевидны. Однако его современная формулировка, основанная на поведении функции состояния — энтропии, не столь очевидна. Это связано с тем, что *второе начало (закон возрастания энтропии) — вероятностный (статистический) закон. Он отражает одно из основных свойств явлений в природе, заключающееся в том, что макроскопические процессы в изолированной термодинамической системе идут в направлении, которое ведет к установлению равновесного состояния.* В связи с этим можно утверждать, что *равновесное состояние является наиболее вероятным.* Теперь становится понятной качественная взаимосвязь между поведением энтропии и вероятностью состояния системы.

Так как, согласно (4.66), энтропия в термодинамически изолированной системе, находящейся в равновесном состоянии максимальна, то максимальны статистический вес Ω системы (4.54) и вероятность этого равновесного состояния.

Легко показать, что между вероятностью данного макроскопического состояния ω_i и его статистическим весом Ω_i существует прямая пропорциональная зависимость.

Обозначим через Ω_0 общее число микроскопических состояний, в которых может находиться система частиц, что соответствует всем возможным макроскопическим состояниям системы.

Данное макроскопическое состояние системы можно реализовать числом способов Ω_i , которое, как уже указывалось, называется статистическим весом системы.

Поэтому, в соответствии с общим определением, вероятность данного макроскопического состояния

$$\omega_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_0}, \quad (4.67)$$

т. е. действительно ω_i и Ω_i пропорциональны.

Утверждение, что равновесное состояние является наиболее вероятным, эквивалентно тому, что неравновесное состояние менее вероятно. Чтобы подчеркнуть, что вероятность состояния с увеличением отклонения от равновесного резко уменьшается, и представить масштабы этого отклонения, приведем шуточный пример.

Пусть мы имели бы гипотетическую возможность собрать вместе всех обезьян, когда-либо живших на Земле, посадить их за пишущие машинки и дать им возможность нажимать на клавиши. Вероятность того, что они за промежуток времени, равный времени существования Земли, напечатают роман А. Н. Толстого «Война и мир», оказывается намного больше, чем вероятность того, что молекулы газа, находящегося в нормальных условиях в теплоизолированном сосуде объемом в 1 см³, самопроизвольно соберутся в результате теплового движения в одной из половинок этого сосуда.

Цель этого примера, подчеркнуть тот факт, что значительные самопроизвольные отклонения системы от равновесного состояния в термодинамически изолированной системе принципиально возможны, но вероятность таких отклонений настолько мала, что практически они не наблюдаются.

В заключение этого пункта отметим, что равновесные состояния являются наиболее хаотичными. Это проявляется в том, что макроскопические параметры любых малых, но макроскопических, частей системы близки к их средним значениям, а заметные отклонения от средних значений маловероятны.

В связи с этим говорят об энтропии как количественной мере хаотичности состояния системы.

Выводы. Приращение энтропии в термодинамически изолированной системе однозначно определяет наиболее вероятные направления протекания как обратимых, так и необратимых процессов. В этом

проявляется статистический смысл второго начала термодинамики.

Контрольные вопросы.

- 4.19. Сформулируйте закон возрастания энтропии. Поясните статистический смысл этого закона.
- 4.20. Объясните взаимосвязь между приращением энтропии и изменением вероятности макросостояния при различных процессах.
- 4.21. Как с помощью приращения энтропии можно охарактеризовать направленность термодинамических процессов.

4.5. Следствия из закона возрастания энтропии

4.5.1. Формулировка Р. Клаузиуса второго начала термодинамики

Невозможен процесс, при котором тепло самопроизвольно переходит от тел менее нагретых к телам более нагретым.

Рассмотрим изолированную систему двух тел, каждое из которых находится в равновесном состоянии, но при различных температурах. Такая система в целом неравновесна. Будем считать, что объемы тел останутся при теплообмене постоянными.

В силу аддитивности внутренней энергии и энтропии всей системы равны соответственно

$$U = U_1 + U_2, \quad S = S_1 + S_2.$$

Так как система в целом изолирована, то $dU = dU_1 + dU_2 = 0$ или $dU_1 = -dU_2$, а приращение энтропии равно

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial U_2} \right)_{V_2} dU_2 > 0.$$

Здесь использован закон возрастания энтропии и тот факт, что при $V = \text{const}$ энтропия является функцией только внутренней энергии системы.

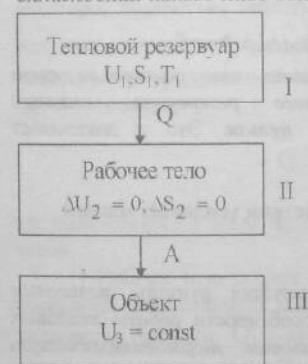
Используя $dU_1 = -dU_2$ с учетом равенства (4.58), получим

$$dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Если $T_1 < T_2$, то $dU_1 > 0$, т.е. первое тело получило энергию от более нагретого второго тела. Поскольку $V = \text{const}$, то это тепло может быть передано только путем теплообмена. Этим доказывается формулировка Р. Клаузиуса.

4.5.2. Формулировка Д. Томсона (Кельвина) второго начала термодинамики

Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счет охлаждения какого-либо одного тела.



Пусть имеем замкнутую систему трех тел (рис. 4.7). Одно из них является тепловым резервуаром с очень большой теплоемкостью и находится в состоянии равновесия с внутренней энергией U_1 , энтропией S_1 , температурой T_1 и с постоянным объемом V_1 . Второе тело является рабочим, и его состояние меняется по замкнутому циклу, поэтому внутренняя энергия U_2 и энтропия S_2 этого тела не дают вклада в изменение полной внутренней энергии и энтропии всей системы. Третье тело является объектом, над которым

Рис. 4.7

совершает работу по перемещению его в пространстве второе тело. При этом внутреннее состояние третьего тела не изменяется. В таком случае изменение энтропии всей системы обусловлено изменением энтропии теплового резервуара, т.е. $\Delta S = \Delta S_1$, а полная работа, совершаемая системой, равна работе второго тела над третьим: $A = A_2$.

Если за один цикл рабочему телу передается относительно малая доля энергии теплового резервуара, то его температура практически не изменяется, т.е. $T_1 = \text{const}$. Так как $V_1 = \text{const}$, то $A_1 = 0$, и из первого начала термодинамики для теплового резервуара имеем с учетом (4.55)

$$Q_1 = \Delta U_1 = T_1 \Delta S_1 = T_1 \Delta S.$$

Для рабочего тела аналогично получим $Q_2 = A_2 = A$, где учтено $\Delta U_2 = 0$. Так как $Q_2 = -Q_1$, то

$$A = -T_1 \Delta S.$$

На основании второго начала $\Delta S > 0$, поэтому $A < 0$.

Последнее неравенство означает, что только за счет тепла, получаемого от теплового резервуара, никакой положительной работы совершить нельзя. Это и доказывает формулировку Д. Томсона.

4.5.3. Коэффициент полезного действия тепловых машин

Вопросы, изложенные в предыдущих пунктах, позволяют исследовать некоторые очень важные особенности работы тепловых машин. *Тепловой машиной мы назовем термодинамическую систему, многократно повторяющую какой-либо круговой процесс и совершающую при этом работу за счет тепла, получаемого извне.*

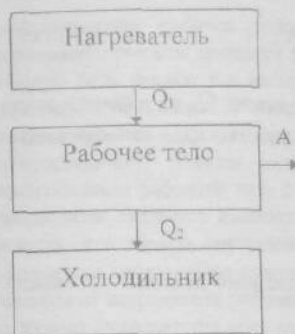


Рис.4.8

Одним из наиболее интересных и важных с практической точки зрения является вопрос о коэффициенте полезного действия тепловой машины.

Здесь следует отметить, что для принципиальной возможности совершать работу за счет тепла, полученного извне, кроме нагревателя, необходим еще один тепловой резервуар - *холодильник*, которому рабочее тело должно отдавать количество тепла, которое невозможно превратить в работу. Это условие второго начала термодинамики в формулировке Томсона (Кельвина) (см. п.4.5.2.).

Опишем работу произвольной тепловой машины подробнее (рис.4.8).

В результате теплообмена нагреватель отдает рабочему телу некоторое количество теплоты Q_1 . При этом его внутренняя энергия получает приращение ΔU_1 . Поскольку сам нагреватель механической работы не совершает, то на основании первого начала термодинамики можно записать

$$-Q_1 = \Delta U_1, \quad (4.68)$$

где знак «минус» в левой части обусловлен тем, что нагреватель отдает тепло.

Рабочее тело за счет части тепла, полученного от нагревателя, совершает механическую работу над внешними телами, остальное же количество теплоты Q_2 , которое невозможно превратить в работу, тело отдает холодильнику. Так как по завершении одного цикла рабочее тело возвращается в исходное состояние, его внутренняя энергия принимает прежнее значение, т.е. $\Delta U_{1,м} = 0$. Поэтому для рабочего тела по первому началу термодинамики будем иметь

$$Q_{\text{пол}} = Q_1 - Q_2 = A. \quad (4.69)$$

Холодильник за один цикл получает тепло Q_2 от рабочего тела, для этого не совершая механической работы. Для холодильника получим

$$Q_2 = \Delta U_2.$$

Теперь, по определению коэффициента полезного действия η , можно записать

$$\eta = \frac{A}{E}.$$

где E - полная энергия, затраченная на производство полезной работы A . В нашем случае E равна, очевидно, убыли внутренней энергии нагревателя, т.е. $(-\Delta U_1)$. С учетом этого для η получим

$$\eta = \frac{A}{(-\Delta U_1)} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (4.70)$$

Здесь, кроме того, учтено (4.68) и (4.69). Выражение (4.70) можно записать в виде

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (4.71)$$

из которого следует, что поскольку $Q_2 \neq 0$, то КПД тепловой машины принципиально не может быть равен единице. Заметим, что последнее утверждение непосредственно следует из второго начала термодинамики в формулировке Томсона (Кельвина).

4.5.4. Цикл Карно и его коэффициент полезного действия

В предыдущем пункте было показано, что для работы тепловой машины необходимо, чтобы при теплообмене с нагревателем и

холодильником рабочее тело участвовало в некотором замкнутом термодинамическом процессе (цикле). Как будет ясно из дальнейшего, важную роль играют так называемые обратимые циклы, состоящие из обратимых процессов. В замкнутый цикл, кроме процессов, которые сопровождаются теплообменом рабочего тела с нагревателем и холодильником, должны входить процессы, не сопровождающиеся теплообменом рабочего тела с нагревателем и холодильником. Такими процессами являются адиабатические процессы. Для простоты будем считать, что запасы внутренней энергии нагревателя и холодильника бесконечно велики. Это означает, что передача конечного количества теплоты от нагревателя рабочему телу и от рабочего тела холодильнику не меняет температуры этих тепловых резервуаров. Не трудно показать, что единственно возможным обратимым процессом, сопровождающимся теплообменом между тепловым резервуаром и рабочим телом, является изотермический процесс, т.е. когда теплообмен происходит при одинаковых температурах резервуара и рабочего тела. Действительно, если температура резервуара T_p и температура

рабочего тела T_r при теплообмене не равны между собой ($T_p \neq T_r$), то самопроизвольная передача тепла возможна только от более нагретого тела к менее нагретому. В обратном направлении самопроизвольный процесс невозможен (см. формулировку Р.Клаузиуса второго начала термодинамики). Таким образом, при $T_p \neq T_r$ процесс теплообмена необратим. *Обратимым же является процесс теплообмена, когда $T_p = T_r$, т.е. изотермический теплообмен.*

Итак, можно сделать заключение, что *обратимый цикл может состоять из двух изотермических и двух адиабатических процессов. Такой циклический процесс называется циклом Карно* в честь французского инженера Садри Карно, который впервые рассмотрел такой цикл.

Рассмотрим тепловую машину, в которой рабочим телом является идеальный газ, совершающий цикл Карно, и определим его коэффициент полезного действия. Для этого опишем диаграмму цикла Карно в координатах p, V , изображенную на рис. 4.9

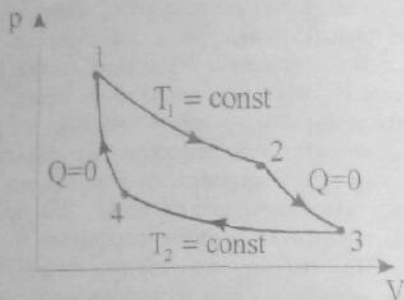


Рис.4.9

Рабочее тело (идеальный газ), которое находится в состоянии I с температурой T_1 , равной температуре нагревателя, вступает с последним в тепловой контакт. В результате идеальный газ получает при изотермическом расширении до состояния 2 некоторое количество теплоты Q_1 от нагревателя и совершает работу A_1 (4.4)

$$A_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (4.72)$$

при этом его внутренняя энергия остаётся неизменной ($U_1 = \text{const}, \Delta U_1 = 0$). На основании первого начала термодинамики для перехода I→2 имеем

$$Q_1 = A_1. \quad (4.73)$$

По выходе из теплового контакта с нагревателем идеальный газ адиабатически ($Q_{II} = 0$) переходит, расширяясь, из состояния 2 в состояние 3, при этом его температура понижается до температуры холодильника T_2 . В этом процессе на основании первого начала термодинамики

$$0 = \Delta U_{II} + A_{II} \text{ или } \Delta U_{II} = -A_{II}. \quad (4.74)$$

Далее, в состоянии 3 с температурой T_2 идеальный газ приводится в тепловой контакт с холодильником и при изотермическом ($T_2 = \text{const}$) сжатии до состояния 4, лежащего на той же адиабате, что и состояние I, отдаёт неиспользованное количество теплоты Q_{III} холодильнику (при этом $\Delta U_{III} = 0$, так как $T_2 = \text{const}$) и совершает работу A_{III} . Для процесса III по первому началу термодинамики имеем

$$-Q_{III} = A_{III}, \quad (4.75)$$

где знак « минус » в левой части обусловлен тем, что рабочее тело отдаёт тепло. Работа на основании (4.4) в этом процессе равна

$$A_{III} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.76)$$

Из состояния 4 в исходное состояние I идеальный газ переводится адиабатическим сжатием ($Q_{IV} = 0$), поэтому

$$0 = \Delta U_{IV} + A_{IV} \text{ или } \Delta U_{IV} = -A_{IV}. \quad (4.77)$$

Поскольку в результате цикла идеальный газ вернулся в исходное состояние I, то его внутренняя энергия не изменилась, т.е.

$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} + \Delta U_{IV} = 0$, а так как $\Delta U_I = \Delta U_{III} = 0$, то $\Delta U = \Delta U_{II} + \Delta U_{IV} = 0$, что с учетом (4.74) и (4.77) дает $A_{II} + A_{IV} = 0$. Таким образом, участвуя в адиабатических процессах, рабочее тело суммарной полезной работы не совершает.

Коэффициент полезного действия цикла Карно можно теперь определить, воспользовавшись (4.70). Действительно, подставив (4.73) и (4.75) в (4.70), с учетом (4.72) и (4.76) получим

$$\eta_0 = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1} = \frac{A_1 + A_3}{A_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (4.78)$$

Параметры состояний 1 и 2 связаны между собой соотношением $T_1 = \text{const}$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (4.79)$$

Параметры состояний 2 и 3 на основании уравнения Пуассона для адиабатического процесса (4.40) – соотношением

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \quad (4.80)$$

Параметры состояний 3 и 4 ($T_2 = \text{const}$) – соотношением

$$p_3 V_3 = p_4 V_4 \quad (4.81)$$

а параметры 4 и 1 (адиабатический процесс) – соотношением

$$p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma \quad (4.82)$$

Перемножив левые и правые части равенств (4.79) – (4.82) и проводя элементарные преобразования, получим

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Подставляя последнее равенство в (4.78), окончательно для коэффициента полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, у которой рабочим телом является идеальный газ, получим соотношение

$$\eta_0 = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4.83)$$

Выводы. Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно, у которой рабочим телом является идеальный газ, определяется только значениями абсолютных температур нагревателя и холодильника.

Контрольные вопросы.

4.22. Изобразите цикл Карно на диаграмме (S, T).

4.5.5. Теорема Карно

Результат (4.83), полученный в предыдущем пункте, имеет значительно большую общность. Как впервые показал Карно, коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, вообще не зависит от природы рабочего тела, а определяется только температурами нагревателя и холодильника. Это утверждение носит название *теоремы Карно*. Докажем его.

Пусть имеем тепловую машину с произвольным рабочим телом, совершающую обратимый цикл Карно. Будем считать, что тепловые резервуары (нагреватель и холодильник) обладают очень большими теплоемкостями, такими, что при теплообмене рабочего тела с нагревателем и холодильником температуры последних (T_1 и T_2 , соответственно) остаются постоянными, причём $T_1 > T_2$. Кроме того, поскольку работу совершает рабочее тело, объемы V_1 и V_2 нагревателя и холодильника остаются постоянными, т.е. $V_1 = \text{const}$ и $V_2 = \text{const}$.

Для такой тепловой машины приращение энтропии ΔS за один цикл будет складываться из приращений энтропии нагревателя ΔS_1 и холодильника ΔS_2 . Рабочее тело не дает вклада в общее приращение

итронии, так как при завершении цикла возвращается в исходное состояние, поэтому

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

Поскольку вся тепловая машина представляет собой изолированную систему трёх тел, совершающую обратимый процесс, то на основании второго начала термодинамики (4.65) $\Delta S = 0$, поэтому

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0. \quad (4.84)$$

По изложенным выше соображениям и на основании первого начала термодинамики, можно записать:

- для нагревателя

$$-Q_1 = \Delta U_1 \quad (V_1 = \text{const}), \quad (4.85)$$

где знак «минус» в левой части обусловлен тем, что нагреватель отдает тепло рабочему телу:

- для холодильника

$$Q_2 = \Delta U_2 \quad (V_2 = \text{const}), \quad (4.86)$$

- для рабочего тела

$$Q = Q_1 - Q_2 = A, \quad (4.87)$$

где учтено, что приращение внутренней энергии рабочего тела по завершении цикла равно нулю.

Теперь из (4.85) и (4.86) с учетом (4.87) получим полное приращение внутренней энергии тепловой машины после завершения одного цикла:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -A. \quad (4.88)$$

По условию, теплообмен рабочего тела с нагревателем и холодильником происходит при постоянных параметрах

T_1, T_2, V_1, V_2 , поэтому на основании (4.55) $\Delta U_1 = T_1 \Delta S_1$, а $\Delta U_2 = T_2 \Delta S_2$. Выразив отсюда ΔS_1 и ΔS_2 и подставляя в (4.84), получим

$$\frac{\Delta U_1}{T_1} + \frac{\Delta U_2}{T_2} = 0. \quad (4.89)$$

Исключим из (4.88) и (4.89) ΔU_2 и выразим работу A через приращение внутренней энергии нагревателя, а также T_1 и T_2 :

$$A = (-\Delta U_1) \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (4.90)$$

Из равенства (4.90) непосредственно можно получить коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно. Действительно, представляя равенство (4.90) в виде

$$\frac{A}{(-\Delta U_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

и сравнивая его с (4.70), получим

$$\eta_0 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (4.91)$$

Поскольку никаких предположений о природе рабочего тела при получении (4.91) не делалось, этот результат и доказывает теорему Карно. Тепловую машину, работающую по обратимому циклу Карно, в дальнейшем назовем идеальной тепловой машиной.

Выводы. Коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины не зависит от природы рабочего тела, определяется только температурами тепловых резервуаров.

4.5.6. Сравнение КПД произвольной и идеальной тепловых машин

Для ответа на вопрос, в каком соотношении находятся коэффициенты полезного действия произвольной тепловой машины, работающей по некоторому замкнутому циклу, и идеальной тепловой машины, работающей с теми же тепловыми резервуарами, необходимо привести практически те же рассуждения, что и в предыдущем параграфе. Опуская их, укажем только на моменты отличия.

Поскольку цикл произволен, то он может быть необратимым, а поэтому приращение энтропии машины за один цикл на основании второго начала термодинамики определяется неравенством (4.64):

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

Сравните с соответствующим результатом (4.84) предыдущего параграфа. Далее рассуждения остаются теми же с заменой в соответствующих местах знаков равенства знаками неравенства. В результате получим следующее соотношение:

$$\eta = \frac{A}{(-\Delta U_1)} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_0. \quad (4.92)$$

Последнее выражение означает, что коэффициент полезного действия любой тепловой машины, работающей с теми же нагревателем и холодильником, что и идеальная машина, имеет в качестве естественной верхней границы коэффициент полезного действия идеальной машины.

Выводы. Идеальная тепловая машина, работающая с данными нагревателем и холодильником, имеет максимально возможный КПД, а следовательно, она производит максимально возможную полезную работу по сравнению с любой другой машиной, работающей с теми же нагревателем и холодильником.

4.5.7. Понятие о термодинамической шкале температур

В п.4.5.5. была доказана теорема Карно о том, что коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины не зависит от выбора рабочего тела, а зависит только от температур нагревателя и холодильника. Это утверждение позволяет ввести температурную шкалу, свойства которой не зависят от выбора термометрического тела. Введенная с помощью цикла Карно температурная шкала носит название термодинамической шкалы температур. Обозначим температуру по неизвестной нам пока температурной шкале через τ . Тогда, на основании теоремы Карно, КПД идеальной тепловой машины

$$\eta_0 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

а следовательно, и отношение $\frac{Q_2}{Q_1}$ зависят только от температур нагревателя τ_1 и холодильника τ_2 и является некоторой универсальной функцией этих температур, т.е.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\tau_1, \tau_2).$$

Нетрудно показать, что отношение количества тепла, которыми обменивается рабочее (термометрическое) тело с нагревателем и холодильником, определяется соотношением

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta(\tau_2)}{\Theta(\tau_1)}, \quad (4.93)$$

где $\Theta(\tau)$ также является универсальной функцией температуры τ . Мы не будем здесь доказывать соотношение (4.93), укажем лишь на тот факт, что теплообмен в цикле Карно осуществляется при изотермических обратимых процессах, поэтому нет никаких оснований считать, что количество тепла, переданное при теплообмене, может

зависеть от температуры каких-либо других тел, не участвующих в теплообмене, и что функциональная зависимость $\Theta(\tau)$ принимает различный вид для холодильника и нагревателя.

Высказанные соображения позволяют в качестве количественной меры температуры тела выбрать количество тепла, переданное этим телом рабочему (термометрическому) телу в цикле Карно.

Таким образом, для количественного сравнения температур некоторых двух тел необходимо осуществить между ними обратимый цикл Карно, как между нагревателем и холодильником, и сравнить количества тепла, переданные телами в этом цикле термометрическому телу. Из выражения (4.83), в котором температура соответствует абсолютной газовой шкале, с помощью (4.71) получим:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.94)$$

а из (4.93) и (4.94) окончательно следует, что

$$\frac{\Theta(\tau_2)}{\Theta(\tau_1)} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Выводы. Величину $\Theta(\tau)$ можно выбрать количественной мерой температуры по шкале, свойства которой не зависят от свойств термометрического тела. Кроме того, соответствующим выбором размера градуса термодинамической шкалы $\Theta(\tau)$ устанавливается её полная идентичность с идеальной газовой шкалой температур — шкалой Кельвина.

5. Ответы на контрольные вопросы

Элементы молекулярно-кинетической теории

2.9. $i=1$.

2.10. $i=10$.

$$2.11. \quad W = N\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} \nu RT. \quad W_1 = 3,74 \text{ МДж};$$

$$W_2 = 6,22 \text{ МДж}; \quad W_3 = 7,48 \text{ МДж}.$$

Статистические законы распределения в МКТ

$$3.12. \quad v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \text{ определяется из условия } \frac{dF(v)}{dv} = 0;$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \text{ из условия } \langle v \rangle = \int_0^{\infty} vF(v)dv;$$

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \text{ из условия } \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v)dv.$$

$$3.14. \quad \text{Для } v_1 \leq v \leq v_2, \quad \frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} F(v)dv;$$

$$\text{Для } v > v_1, \quad \frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{\infty} F(v)dv;$$

$$\text{Для } v < v_1, \quad \frac{\Delta N}{N} = \int_0^{v_1} F(v)dv.$$

$$3.15. \quad v_{\text{вер}} = \langle v_x \rangle = 0, \quad v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\frac{kT}{m_0}}.$$

$$3.16. \quad \text{Из условия } \frac{d\Phi(\varepsilon_k)}{d\varepsilon_k} = 0 \text{ (см. (3.61)) находим}$$

$\epsilon_{\text{квср}} = \frac{kT}{2}$. Подставляя $\epsilon_{\text{квср}}$ в (3.61), получим

$$\Phi_{\text{max}}(\epsilon_{\text{квср}}) = \sqrt{\frac{2}{\pi e}} \frac{1}{kT}$$

$$3.17. \langle \epsilon_x \rangle = \int_0^{\infty} \epsilon_x \Phi(\epsilon_x) d\epsilon_x = \frac{3}{2} kT.$$

3.18. $T \neq T(h)$; $g \neq g(h)$. Газ однокомпонентный.

$$3.19. n = n_0 \int_{\epsilon_{p1}}^{\epsilon_{p2}} e^{-\epsilon_p/kT} d\epsilon_p.$$

$$3.20. \langle \epsilon_p \rangle = \frac{n_0}{N} \int_V e^{-\epsilon_p(x,y,z)/kT} \cdot \epsilon_p \cdot d\epsilon_p.$$

Основы термодинамики

4.3. Нет, так как при неравновесном процессе систему нельзя характеризовать величиной p .

4.4. При $p = \text{const}$, $A_p = \nu R(T_2 - T_1)$.

При

$$T = \text{const}, A_T = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

и т.д.

4.10. Справедливость (4.23) следует непосредственно из равенства $\delta Q = C_0 dT = \nu C_{\mu} dT = m C dT$.

4.11. Теплоемкость системы аддитивна, так как

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \Rightarrow C_0 dT = C_{01} dT + C_{02} dT \Rightarrow C_0 = C_{01} + C_{02}.$$

Удельные и kilomольные теплоемкости не аддитивные величины.

4.13.

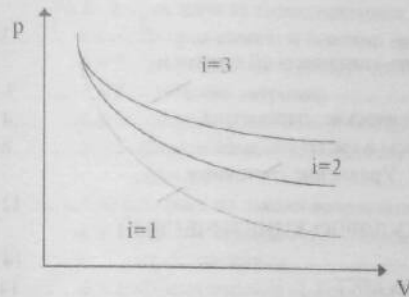


Рис.5.1

$$4.15. A = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

4.22

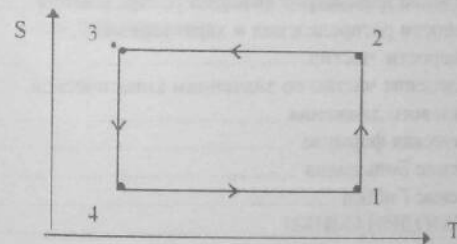


Рис.5.2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.1. Методы молекулярно-кинетической теории и термодинамики.....	3
1.2. Микро- и макроскопические параметры.....	4
1.3. Состояния и процессы в системах.....	8
1.4. Функция состояния. Уравнение состояния. Идеальный газ.....	12
2. ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ.....	14
2.1. Основные положения МКТ.....	14
2.2. Уравнение состояния идеального газа.....	16
2.3. Средняя энергия теплового движения молекул. Степени свободы.....	20
3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В МКТ.....	24
3.1. Некоторые сведения из теории вероятностей.....	24
3.2. Распределение Максвелла частиц по скоростям.....	28
3.2.1. Вывод вида функции распределения.....	29
3.2.2. Определение параметров функции распределения.....	34
3.2.3. Особенности распределения и характерные тепловые скорости частиц.....	38
3.2.4. Распределение частиц по значениям кинетической энергии теплового движения.....	45
3.3. Барометрическая формула.....	48
3.4. Распределение Больцмана.....	51
3.5. Распределение Гиббса.....	54
4. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	57
4.1. О невозможности механического описания тепловых процессов.....	57
4.2. Первое начало термодинамики.....	58
4.2.1. Макроскопическая работа при тепловых процессах.....	58
4.2.2. Внутренняя энергия системы. Внутренняя энергия идеального газа.....	62
4.2.3. Количество теплоты. Первое начало термодинамики.....	65
4.3. Следствия из первого начала термодинамики.....	68
4.3.1. Применение первого начала к некоторым процессам.....	68
4.3.2. Теплоемкость системы частиц.....	70
4.3.3. Теплоемкость идеального газа и ее связь с внутренней энергией.....	72

4.3.4. Адиабатический процесс. Уравнение Пуассона.....	77
4.4. Второе начало термодинамики.....	81
4.4.1. Второе начало и понятие энтропии.....	81
4.4.2. Энтропия как функция состояния.....	83
4.4.3. Свойства энтропии.....	85
4.4.4. Энтропия идеального газа.....	90
4.4.5. Второе начало термодинамики и его статистический смысл.....	92
4.5. Следствия из закона возрастания энтропии.....	96
4.5.1. Формулировка Р.Клаузиуса второго начала термодинамики.....	96
4.5.2. Формулировка Д.Томсона (Кельвина) второго начала термодинамики.....	97
4.5.3. Коэффициент полезного действия тепловых машин.....	98
4.5.4. Цикл Карно и его коэффициент полезного действия.....	100
4.5.5. Теорема Карно.....	105
4.5.6. Сравнение КПД произвольной и идеальной тепловых машин.....	108
4.5.7. Понятие о термодинамической шкале температур.....	109
5. ОТВЕТЫ НА КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	111
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	114

Уколов Александр Сергеевич

Лекции по общему курсу физики
Часть II

Элементы молекулярно-кинетической теории
и термодинамики

Ответственный за выпуск Уколов А.С.
Редактор Монахова Е.Л.
Корректор Проценко И.А.

ЛР № 020565
Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная.
Печать офсетная.
Тираж 1500

Подписано к печати 10.09.99

Усл.п.л.-7,1 Уч.-изд.л.-7,0

Заказ 347

«С»

Издательство Таганрогского государственного радиотехнического
университета
ГСП17А, Таганрог, 28, Некрасовский, 44
Типография Таганрогского государственного радиотехнического
университета
ГСП17А, Таганрог, 28, Энгельса, 1