

Е. Н. АКСЕНОВА

ОБЩАЯ ФИЗИКА. ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА (ГЛАВЫ КУРСА)

Учебное пособие

Издание второе, исправленное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2018

Аксенова Е. Н.

А 42 Общая физика. Термодинамика и молекулярная физика (главы курса): Учебное пособие. — 2-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 72 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2912-7

Этот курс лекций по общей физике является результатом многолетней преподавательской деятельности доцента, кандидата физико-математических наук Е. Н. Аксеновой при работе со студентами МИФИ. Он создан по просьбе и при технической поддержке самих студентов. Отличительной особенностью этого курса является его интерактивный характер, заключающийся в том, что материал каждой темы в процессе его изложения содержит четко сформулированные качественные вопросы. Они помогают понять физические нюансы изучаемого материала и выработать личное суждение по данному вопросу, а затем сравнить его с приведенным далее правильным ответом. Кроме того, курс ставит своей целью научить читателя пользоваться изложенным материалом применительно к решению задач, построив мостик между «узнал, понял» и «могу использовать, решать». Поэтому каждый раздел содержит параграф, посвященный методике решения задач с последовательным изложением программы практических действий.

Пособие предназначено для студентов вузов всех форм обучения и направлений подготовки, входящих в УГС: «Физика и астрономия», «Электроника, радиотехника и системы связи», «Электро- и теплотехника», «Физико-технические науки и технологии», «Машиностроение», «Технологии материалов», «Авиационная и ракетно-космическая техника» и других физико-математических и инженерно-технических направлений. Книга также будет полезна учителям общеобразовательных школ и учащимся физико-математических классов.

ББК 22.317я73

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2018
© Е. Н. Аксенова, текст,
макет, иллюстрации, 2018
© Издательство «Лань»,
обложка, 2018

1. Суть предмета

1. Молекулярная физика и термодинамика – две науки, дающие в совокупности полную картину изменений состояния вещества (обычно газообразного).

Этот раздел физики занимается описанием:

- состояний вещества;
- их изменений, то есть процессов.

Фундаментальными понятиями термодинамики являются: состояние системы и процесс. Особенность данного раздела состоит в том, что он включает в себя 2 различных, но дополняющих друг друга подхода к анализу и описанию состояния систем: термодинамический и молекулярно-кинетический.

2. История возникновения этого раздела, как и любого другого, началась с экспериментального наблюдения определенного круга физических явлений, установления свойственных этим явлениям закономерностей и оформления их в закон.

Таким основополагающим законом явилась установленная Р. Бойлем в 1661 г. обратно пропорциональная зависимость давления P в газе от занимаемого газом объема V , наблюдаемая при постоянной температуре газа T :

$$P \sim \frac{1}{V} \quad \text{при} \quad T = \text{const}.$$

С этого закона началась современная термодинамика, которая получила активное развитие в XIX в. прежде всего благодаря работам Дж. Джоуля.

Параллельно термодинамике в XVIII–XIX вв. (Д. Бернулли, М. В. Ломоносов, А. Авогадро) развивалась молекулярная физика, заключающая в себе молекулярно-кинетическую теорию (МКТ), способную объяснять и предсказывать термодинамическое состояние системы.

3. Основу молекулярной физики составляют следующие положения:

1) Модельные представления молекулярной физики:

- все тела состоят из молекул;
- все молекулы находятся в постоянном хаотическом движении.

2) Состояние системы задается через $\bar{r}_i$, $\bar{v}_i$ каждой молекулы – это микроскопические характеристики системы.

3) Частицы взаимодействуют по законам классической механики.

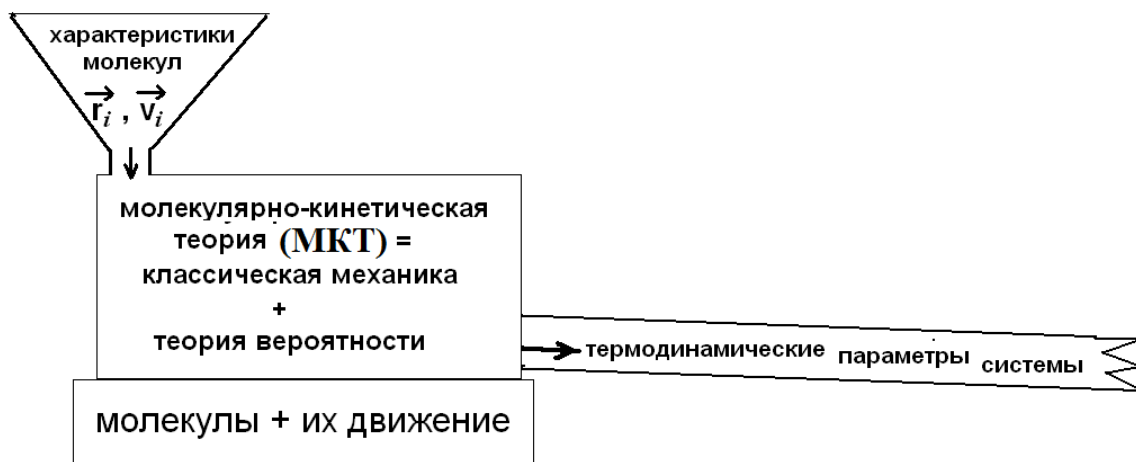
4) Для получения усредненных термодинамических параметров системы используются законы теории вероятности.

1) }
2) }
3) }
4) } \quad \text{дают макроскопические термодинамические параметры системы:}

$$P, V, T, N, U \dots$$



Это выглядит примерно так:



4. Термодинамика.

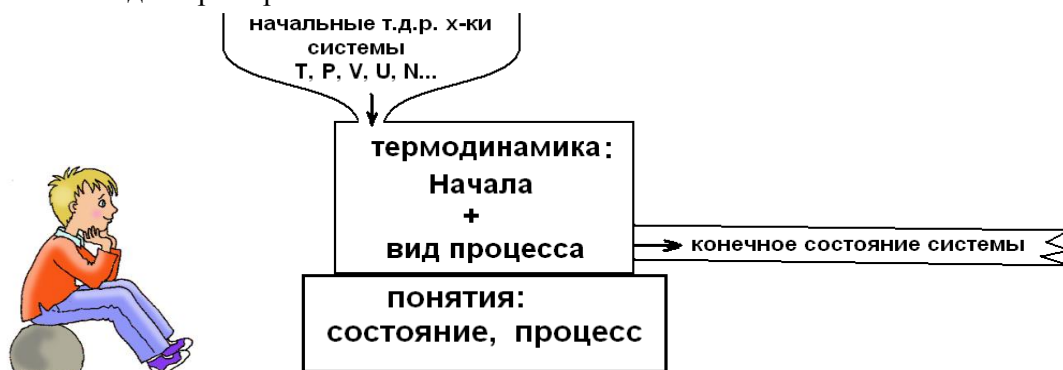
1) Термодинамические равновесные (тдр) параметры системы задают состояние системы.

2) Изменение параметров системы задает процесс, в котором участвует система.

3) Начала (законы) термодинамики определяют собой новое состояние системы:

- 1)
 - 2)
 - 3)
- $\Rightarrow$ конечное состояние системы, то есть P, V, T, U .

Это выглядит примерно так:



2. Молекулярные представления (то, на чем основана МКТ)

1. Все тела состоят из молекул, которые находятся в постоянном движении. Эта идея стара как мир. Лукреций в 80 г. до н. э. так описывал взгляды атомистов (одним из первых среди них был Демокрит IV–V вв. до н. э.):

Телам изначальным, конечно,

Вовсе покоя нигде не дано в пустоте необъятной,

Наоборот: непрерывно гонимые разным движением,

Частью далёко они отлетают, столкнувшись друг с другом,

Частью расходятся врозь на короткие лишь расстояния.

Тех, у которых тесней их взаимная сплоченность, мало

И на ничтожные лишь расстояния, прядая порознь,

Сложностью самих фигур своих спутаны будучи цепко,

Мощные корни камней и тела образуют железа,
Стойкого, так же как всё остальное подобного рода.
Прочие в малом числе, в пустоте необъятной витая,
Прядают прочь далеко и далёко назад отбегают
На промежутки большой. Из них составляется редкий
Воздух...

Однако древние греки высказывали лишь гениальные догадки. Теперь мы располагаем фактическим материалом, полученным в результате научной деятельности XVII–XX вв.

2. Масса и размеры молекул.

Для характеристики масс атомов и молекул применяется атомная единица массы.

Опред. 1 ат. ед. м. = $\frac{1}{12}$ массы атома $^{12}\text{C} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = m_{\text{ед}} = m_1$.

Опред. Относительной молекулярной массой $M_{\text{отн}}$ называется отношение массы данной молекулы к $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C .

Вопрос. Почему углерода?

Ответ. Так как он даёт больше всех соединений, вся органика включает в себя соединения углерода.

Опред. Количество вещества, в котором содержится число частиц (атомов, молекул, ионов и т.д.), равное числу атомов в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C , называется молем.

Перрен в 1909 г. $\rightarrow$ число частиц в 1 моле = $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$.

Масса 1 моля вещества называется молярной массой μ :

$$\mu = N_A \cdot M_{\text{отн}} \cdot m_{\text{ед}} = \frac{0,012 \text{ кг} \cdot M_{\text{отн}} \cdot m_{\text{ед}}}{m_1 \text{ атома } ^{12}\text{C}} = \frac{0,012 \text{ кг}}{12 \cdot m_1} \cdot M_{\text{отн}} \cdot m_{\text{ед}} = 10^{-3} \text{ кг} \cdot M_{\text{отн}}.$$

Таким образом, масса моля любого вещества равна относительной молярной массе вещества, выраженной в граммах.

Оценим средний размер молекул H_2O :

$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г}$ – вес одного моля;

$$V_\mu = \frac{M}{\rho} = 18 \text{ см}^3 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ – объем одного моля воды;}$$

$$V_1 = \frac{V_\mu}{N_A} = \frac{18}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 \text{ – объем}$$

одной молекулы;

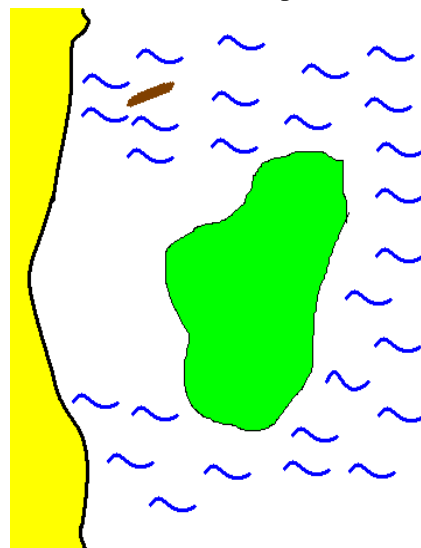
$$d = \sqrt[3]{V_1} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA} \text{ – средний размер молекул } \text{H}_2\text{O}.$$

3. Вопрос. Можно ли увидеть молекулу в видимом свете?

Ответ. Принципиально нет, так как длина волны

видимого света $\lambda = 4000 \div 8000 \text{ \AA}$, а волны могут сделать видимыми препятствия, которые больше или приблизительно равны λ . Если $d \ll \lambda$, то волны просто обтекают препятствия и смыкаются за ними, как будто ничего и не было.

Слепой, бредущий по берегу штормового моря, может почувствовать существование близкого острова, но он ничего не узнает о бревне, плавающем в прибрежных водах.



Ультрафиолет имеет длины волн в интервале $\lambda = 4 \cdot 10^3 \div 10^2 \text{ \AA}$.

Рентгеновское излучение соответствует диапазону длин волн $\lambda = 10^{-1} \div 10^2 \text{ \AA}$. Вообще говоря, рентгеновское излучение могло бы позволить увидеть атом, но рентгеновские лучи фактически не фокусируются, поэтому возможно только теневое изображение, и возникает вопрос, как создать систему увеличения.

Ускоренные электроны ведут себя как волны с приблизительно такой же длиной волны и позволяют наблюдать объекты с размерами $10^{-1} \text{ \AA}$. $\Rightarrow$ Только электронные микроскопы с разрешающей способностью приблизительно несколько $\text{ \AA}$ позволяют наблюдать большие атомы.

3. Модель идеального газа

1. Простейшие модельные представления:

- 1) Молекулы – абсолютно упругие шарики. Их много.
- 2) Молекулы не взаимодействуют на расстоянии, а только абсолютно упруго соударяются.
- 3) Они движутся с равной вероятностью в разных направлениях.



Шотландский ботаник Роберт Броун в начале XIX в. увидел молекулярное движение, а именно столкновения молекул H_2O со взвешенными твёрдыми частицами. Броун свидетельствовал: «Их толкали, как толкали бы слона, окажись он на футбольном поле во время матча». Броуну даже показалось, что эти частицы живые. Характер этого движения можно рассчитать, что и сделали А. Эйнштейн в 1905 г. и М. Смолуховский в 1906 г.

Если бы молекулы были бесконечно малы и их было бы бесконечно много, то никакого движения взвешенных частиц вообще не было бы, так как бомбардировка со всех сторон была бы симметричной. С другой стороны, если бы молекул было мало и они были бы большими, то частицы должны были бы совершать огромные скачки. Истина – посередине. Броун увидел, что с повышением температуры $\uparrow T$ танец убыстряется.

2. Закон Авогадро:

Равные объемы идеальных газов, находящиеся при одинаковом давлении и температуре, содержат одно и то же число молекул. При одинаковых температуре и давлении один моль любого газа имеет одинаковый объем.

3. При нормальных условиях $T = 273 \text{ K} = 0^\circ \text{C}$, $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ 1 моль газа занимает $V_\mu = 22,4 \text{ л}$.

4. Условие идеальности газа $l \gg d$, где l – расстояние между молекулами, d – размер молекул.

Вопрос. Является ли газ в классе идеальным? Какое отношение к реальности имеет модель идеального газа?

Ответ. Оценим расстояние между молекулами газа в классе при нормальных условиях.

$$V_\mu = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ – объем одного моля;}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} \text{ – число молекул в 1 моле;}$$

$$V_1 = \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,7 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 \text{ – объем, приходящийся на 1 молекулу;}$$

$$\langle l \rangle = \sqrt[3]{37 \cdot 10^{-27}} = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 33 \text{ \AA} \gg 3 \text{ \AA} \approx d \Rightarrow \text{газ идеальный.}$$



4. Уравнение состояния идеального газа

1. Из закона Авогадро $\Rightarrow$ при одинаковых температурах $PV = \text{const}$ для одного моля различных идеальных газов:

$$PV = RT.$$

Если газ содержит $\nu = \frac{m}{\mu}$ молей, то уравнение состояния идеального газа:

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

где универсальная газовая постоянная $R = 8,3143 \pm 0,0004 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

1) Другая форма уравнения состояния идеального газа:

$$PV = \nu RT = \frac{m}{\mu} RT = \frac{m_1 \cdot N}{m_1 \cdot N_A} RT = N \frac{R}{N_A} T \Rightarrow$$

$$P = nkT,$$

где $k = \frac{R}{N_A}$, n – число частиц в единице объема.

2. Закон Дальтона

Для смеси газов: пусть в различных одинаковых сосудах объема V заключены различные идеальные газы при одной и той же температуре T с давлениями $p_1, \dots, p_n$:

$$p_i V = \nu_i RT \Rightarrow$$

$\sum$ – смешиваем газы в объеме $V \Rightarrow$

$$PV = \nu RT, \text{ где } P = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \text{ – закон Дальтона.}$$

$$\nu = \sum_{i=1}^n \nu_i \text{ – число молей в смеси.}$$

p_i – парциальные давления газов.

$p_i = \eta P$, если известно, что η – процентное содержание данного i -го газа в смеси.

5. Основное утверждение молекулярно-кинетической теории

Газ состоит из мельчайших упругих частиц, находящихся в быстром движении, а давление газа на стенки есть просто результат бомбардировки их этими частицами.

Возьмём за основу это утверждение + законы ньютоновской механики и вычислим давление газа, но сначала определим область применимости наших результатов, исходя из постановки задачи:

$$\begin{cases} v \ll c \\ T < 10^5 \text{ К (при этих температурах начинается диссоциация молекул).} \end{cases}$$

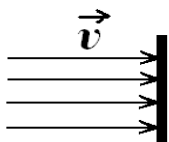
В этих условиях не будут нарушаться наши основные предположения, в рамках которых будем вычислять давление газа, а именно:

- 1) отсутствие взаимодействия на расстоянии;
- 2) абсолютно упругие взаимодействия молекул между собой и со стенками.

К сведению, более высокая температура $T \geq 2 \cdot 10^5 \text{ К}$ соответствует процессам ионизации, $T \approx 10^7 \div 10^8 \text{ К}$ – термоядерным реакциям.

1. Простейший случай.

Все молекулы массой m движутся перпендикулярно стенке с одинаковыми скоростями v , поток молекул характеризуется концентрацией n , молекулы испытывают абсолютно упругие отражения от стенки.



$\Delta p_1 = 2mv$ – импульс, передаваемый стенке 1 молекулой.

Число ударов о площадь S за время τ :

$v_{\text{с}} = v \cdot \tau \cdot S \cdot n$, где $v \cdot \tau \cdot S$ – объем, в котором содержатся те молекулы, которые за время τ подлетают к площади S .

Таким образом, $v_{\text{с}}$ – это число молекул, содержащихся в объеме $v \cdot \tau \cdot S$.

Импульс, передаваемый площадке S за время τ :

$$\Delta p_{\Sigma \tau, S} = \Delta p_1 \cdot v_{\text{с}} = 2mv^2 n \cdot \tau \cdot S.$$

Импульс, передаваемый единичной площадке в единицу времени:

$$\Delta p_{\Sigma 1, 1} = 2mv^2 n = 2mv \cdot vn = \Delta p_1 v_1,$$

где $v_1 = vn$ – число ударов о единичную площадь в единицу времени.

Таким образом, получили давление $P = 2mv^2 n = 2mv \cdot vn = \Delta p_1 v_1$.



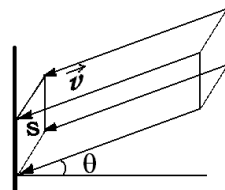
2. Усложняем задачу.

Пусть теперь поток молекул падает под углом θ к нормали.

$\Delta p_1 = 2mv \cos \theta$ – импульс, передаваемый стенке 1 молекулой;

$v_1 = v \cos \theta \cdot n$ – число ударов о единичную площадь в единицу времени;

$P = 2mv^2 \cos^2 \theta \cdot n$ – давление.



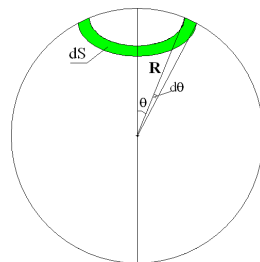
3. Ещё больше приблизимся к реальным условиям.

Пусть существует рассеянный поток частиц, то есть все молекулы летают со скоростью v в разных направлениях.

$$d\Omega = \frac{dS}{R^2} = \frac{2\pi R \cdot \sin \theta \cdot R \cdot d\theta}{R^2} = 2\pi \sin \theta \cdot d\theta,$$

где $d\Omega$ – приращение телесного угла.

Полный телесный угол $\Omega = \int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cdot d\theta = 4\pi$.



$$dw(\theta) = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \text{ – вероятность того, что частица, находящаяся}$$

в некоторой точке, имеет скорость, направление которой лежит в данном телесном угле.

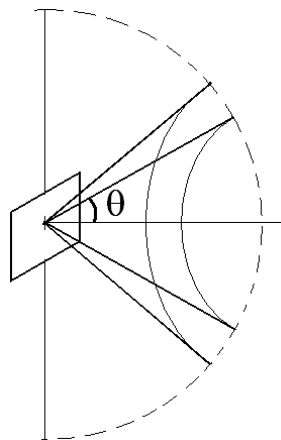
Тогда импульс, который такая частица передаст стенке, $\Delta p_1(\theta) = 2mv \cos \theta$.

Число ударов о единичную площадку в единицу времени со стороны молекул, имеющих направление скорости в интервале углов $(\theta, \theta + d\theta)$: $dv_1 = v \cos \theta \cdot n \cdot dw(\theta)$.

$$v_1 = \int_0^{\pi/2} v \cos \theta \cdot n \cdot \frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta = \frac{vn}{4} \text{ – число ударов молекул в единицу}$$

времени о единичную площадку;

$$P = 2 \int_0^{\pi/2} v m \cos \theta \cdot v \cos \theta \cdot n \cdot \frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta = mv^2 \frac{1}{3} n \text{ – давление на стенку.}$$



4. Следствия из полученных результатов.

Итак, задавшись моделью газа и его микроскопическими характеристиками, одна из которых $|\vec{v}|$ в этом упрощенном случае была одинакова у всех молекул, мы получили термодинамические параметры состояния этого идеального газа.

1) $P = \frac{1}{3}nmv^2$ – давление, результат бомбардировки стенок молекулами, движущимися поступательно со скоростью v .

При этом давление может быть выражено через энергию движения отдельной молекулы $P = \frac{1}{3}nmv^2 = \frac{2}{3}n\frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3}n\varepsilon_1$, где ε_1 – кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.

2) Из уравнения состояния идеального газа $P = nkT = \frac{2}{3}n\varepsilon_1 \Rightarrow \varepsilon_1 = \frac{3}{2}kT$ – энергия поступательного движения одной молекулы, которая является упругим шариком.

$T = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon_1}{k}$ – температура также определяется кинетической энергией движения молекул.

3) Внутренняя энергия газа, обусловленная кинетической энергией движения молекул, $U = N\varepsilon_1 = \frac{3}{2}NkT = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{3}{2}N_AkT = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}PV$.

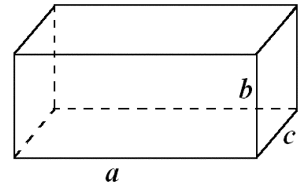
Здесь N – общее число молекул.

Следует помнить, что все результаты получены нами в предположении, что молекулы являются шариками, двигающимися поступательно с одинаковыми по модулю скоростями. Если это так, то наши выкладки точны и газ будет иметь температуру T .

5. Полученную нами формулу $P = \frac{1}{3}\frac{N}{V}mv^2$ можно было получить из следующих рассуждений: пусть газ заключен в ящик с размерами $a \times b \times c$.

Ищем давление на стенку $b \times c$:

1) Пусть внутри N молекул с m, v , которые подразделяются на три группы, двигаясь по трем взаимно перпендикулярным направлениям.



Тогда в создании давления на стенку $b \times c$ участвуют $\frac{1}{3}N$ молекул.

2) Импульс, передаваемый любой молекулой, $2mv$.

3) Между двумя ударами о стенку $b \times c$ молекула летит к противоположной стенке и возвращается через $\tau = \frac{2a}{v} \Rightarrow$ полное число ударов одной молекулы за время t_0 : $\nu_{t_0} = \frac{t_0}{\tau} = \frac{t_0 v}{2a}$.

4) Импульс, переданный одной молекулой за время t_0 : $\Delta p_{1t_0} = 2mv \nu_{t_0} = \frac{mv^2 t_0}{a}$.

Тогда всеми молекулами за время t_0 будет передан импульс: $\Delta p_{\Sigma t_0} = \frac{1}{3}N \frac{mv^2 t_0}{a}$.

В единицу времени стенке $b \times c$ будет передан импульс:

$\frac{\Delta p_{\Sigma t_0}}{t_0} = \frac{1}{3}N \frac{mv^2}{a} = \langle F \rangle$ – средняя сила давления на стенку $b \times c$.

5) Давление $P = \frac{\langle F \rangle}{bc} = \frac{1}{3}N \frac{mv^2}{a \cdot bc} = \frac{1}{3}N \frac{mv^2}{2 \cdot V} \cdot 2 = \frac{2}{3} \frac{N\varepsilon_1}{V} \Rightarrow PV = \frac{2}{3}N\varepsilon_1$.

Приведенный вывод полученного фундаментального соотношения следует воспринимать как свидетельство того, что доказать можно ВСЕ (важно только точно знать, что доказывать). Но шутки в сторону, до сих пор мы считали, что все молекулы движутся с одинаковыми по величине скоростями, а это, разумеется, не соответствует действительности. Но если молекулы двигаются с разными скоростями, то необходимо выяснить смысл скорости, квадрат которой определяет собой термодинамически равновесную температуру газа. Для этого нужно разобраться в вопросе о распределении молекул по скоростям. Однако для изучения этого вопроса нам необходимо познакомиться с некоторыми понятиями теории вероятностей.

6. Элементы теории вероятностей

Цель МКТ (молекулярно-кинетическая теория) – описать термодинамические свойства системы как результат суммарного действия молекул (коллективных действий молекул). При этом все термодинамические параметры являются макроскопическими и имеют смысл средних значений, которые принимают при определённых условиях какие-либо функции микросостояний. Про такие величины говорят, что они носят статистический характер и подчиняются определённым закономерностям, обусловленным массовостью участвующих в их возникновении элементов системы. Эти закономерности называются статистическими или вероятностными и изучаются теорией вероятностей.

Сведения из теории вероятностей.

1. Определения.

Теория вероятностей – алгебра событий.

В теории вероятностей *событие* – это любое явление, относительно которого имеет смысл ставить вопрос, может ли оно происходить.

Достоверное событие – то, которое при данных условиях обязательно происходит.

Если событие произойти не может, оно называется невозможным.

Событие называется случайным, если оно может как произойти, так и не произойти.

Вероятность случайных событий есть количественная мера ожидаемой возможности его появления.

Пусть x может принимать значения $x_1...x_n$. Мы провели N испытаний и получили, что x_i выпало N_i раз. Тогда вероятность того, что x примет значение x_i :

$$p(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} - \text{вероятность того, что } x \text{ принимает значение } x_i.$$

Так как $\sum_{i=1}^n N_i = N$, то $\sum_{i=1}^n p_i = 1$.

Суммарная вероятность выпадения событий нормирована на 1.

У достоверного события $p = 1$. У невозможного события $p = 0$.



Вопрос. Что в случае игры в кости является достоверным событием?

Ответ. Она приземлится на какую-нибудь грань.

Вопрос. А что является невозможным событием?

Ответ. Приземление и остановка на ребре.

В данном случае имеем дискретный спектр равновероятных событий.

Вопрос. Можно ли при изучении падения кости получить непрерывный спектр событий?

Ответ. Да, если организовать её приземление на песок.

2. Суммой двух событий A и B называется событие, состоящее в появлении либо A , либо B .

$p(A+B) = p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$, где $p(A \cap B)$ – вероятность одновременного выполнения A и B .

Пример.

Существует десять шаров, три зеленых + два синих + пять красных. Чему равна вероятность вытащить зеленый или красный шар?

$$p(z + kp) = \frac{3}{10} + \frac{5}{10} = \frac{4}{5} = \left(1 - \frac{2}{10}\right) - \text{вероятность того, что синий шар не достали,}$$

а $\frac{2}{10}$ – вероятность вытащить синий шар.



3. Произведением событий A и B называется событие, заключающееся в одновременном появлении A и B :

$$p(A \cdot B) = p(A \cap B) = p(A) \cdot p(B/A).$$

Условная вероятность $p(B/A)$ – вероятность события B , вычисленная в предположении, что A произошло.

Если A и B – независимые события, то $p(A \cdot B) = p(A) \cdot p(B)$.

Примеры.

1) Некто забыл одну цифру нужного ему номера телефона. Какова вероятность дозвониться с первой или со второй попытки?

$$p = \frac{1}{10} + \frac{1}{9} \cdot \frac{9}{10} = 0.2 - \text{вероятность дозвониться с первой или со второй попытки.}$$

Здесь $\frac{9}{10}$ – вероятность того, что он не дозвонился с первой попытки.

2) Существуют три одинаковых шара с номерами 1, 2, 3. Какова вероятность того, что при вынимании двух шаров они будут иметь номера 1 и 2?

$$p = p(1,2) + p(2,1) = 2p(1,2) = 2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{3}$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 12 & 21 \\ \hline 13 & 31 \\ \hline 23 & 32 \\ \hline \end{array} - \frac{1}{3} \text{ всех комбинаций.}$$

3) Ближе к практике игр. Некто, имея на руках 8 карт, из которых две семерки, надеется получить дополнительно хотя бы одну семерку, вытащив из колоды 2 произвольные карты. Какова вероятность успеха, если всего в колоде 32 карты?

$$p(7) = 1 - \frac{C_{20}^2}{C_{22}^2} = 1 - \frac{19}{21} \cdot \frac{20}{22} \approx 0.18,$$

где $\frac{C_{20}^2}{C_{22}^2}$ – вероятность того, что из двух вытащенных карт нет ни одной семерки.

То есть шесть раз из семи ни одной семерки игрок не получит, на седьмой раз по законам статистики он может рассчитывать получить в прикупе одну семерку, но и это только в среднем при бесконечно большом количестве попыток.

Этот жизненный пример может служить неплохой иллюстрацией и основанием к следующему популярному высказыванию: «Существуют три вида обмана: грубая ложь, не вся правда и математическая статистика».

4. Вычисление средних значений для дискретного спектра $x_1 \dots x_n$:

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \sum_{i=1}^n p_i x_i - \text{математическое ожидание } x.$$

5. Функция распределения:

$$f(x) \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{dp}{dx} - \text{плотность вероятности случайной величины } x.$$

$dp(x_0) = f(x_0) \cdot dx$ – вероятность того, что случайная величина x имеет значение в интервале $(x_0, x_0 + dx)$.

6. Свойства функции распределения:

1) Неотрицательна $f(x) \geq 0$.

2) Размерность $[f(x)] = \frac{1}{[x]}$.

3) Нормировка $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$.

4) Назначение – определение средних значений любых функций $\phi(x)$, зависящих от x :

$$\langle \phi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) f(x) dx.$$



7. Распределение Максвелла: предыстория, суть вопроса и постановка задачи

1. Суть вопроса

В термодинамически равновесном (тдр) газе все направления движения молекул газа равновероятны – газ изотропный, но по модулю скорости молекул разные. Даже если бы в какой-то момент времени случилось так, что скорости у всех молекул стали одинаковыми, то в следующий момент из-за соударений они стали бы разными.

Пример:

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 &= v \cdot \vec{e}_x \\ \vec{v}_2 &= v \cdot \vec{e}_y \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \vec{v}_1' &= v\sqrt{2} \cdot \vec{e} \\ \vec{v}_2' &= 0 \end{aligned}$$

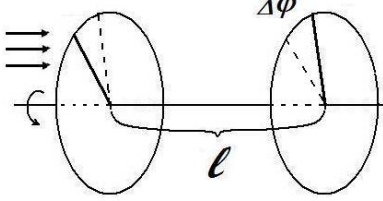
Вопрос. Как распределяются молекулы газа по скоростям, то есть какая доля молекул имеет скорости в интервале $(v, v + dv)$ или какова вероятность того, что произвольно выбранная молекула при данных тдр условиях имеет скорость в интервале $(v, v + dv)$? $\Rightarrow$ Наш интерес сводится к функции распределения молекул тдр газа по скоростям.

2. Предыстория

Функция распределения молекул газа по модулю скорости была получена Максвеллом на кончике пера: $f(v) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$.

И только спустя 60 лет в 1920 г. О. Штерн получил экспериментально качественное подтверждение, а через 9 лет опытом Ламмерта было доказано количественное совпадение экспериментальных результатов с формулой Максвелла.

Опыт Ламмерта:



Вращая диски с разной угловой скоростью ω и замечая время напыления мишени, можно судить о том, какая скорость является наиболее вероятной, то есть какой скоростью обладает наибольшее число молекул:

$$\frac{l}{v} = \frac{\Delta\varphi}{\omega} \rightarrow v = \frac{l\omega}{\Delta\varphi}.$$

При этом было установлено, что $\frac{mv_{\text{ср}}^2}{2}$ не зависит от природы газа, но зависит от температуры.

Максвелл должен быть причислен к числу величайших естествоиспытателей всех времен. В нем соединились редкая проницательность ума с богатой научной фантазией, глубокое знание математики с необыкновенной экспериментальной ловкостью.

Вот краткий список наиболее значительных его работ:

- Учение об электричестве и магнетизме – великий памятник человеческого гения.
- Кинетическая теория газов $\Rightarrow$ распределение молекул по скоростям.
- «О восприятии цветов и их сочетании» – экспериментальная работа.
- «Экспериментальная проверка точности закона Ома». Именно Максвелл установил единицу электрического сопротивления и присвоил ей имя Ома.
- «О черчении овалов и об овалах со многими фокусами» – работа, сделанная им в 15 лет.
- «Элементарная теория тепла».
- «Материя и движение».

А вот весьма поучительная раскладка его достижений по возрастам:

15 лет $\rightarrow$ овалы;

18 лет $\rightarrow$ о равновесии упругих тел $\Rightarrow$ двойное лучепреломление в вязких жидкостях при тангенциальных напряжениях;

25 лет $\rightarrow$ 1) об устойчивости колец Сатурна;

2) работы по изучению восприятия цветов;

3) распределение молекул по скоростям;

4) электромагнитная природа света;

32 года $\rightarrow$ теория электромагнетизма $\Rightarrow$ существование электромагнитных волн.

Этот перечень демонстрирует, как много можно успеть за 30 лет жизни.

Об этом стоит задуматься!

Вернемся к изучению вопроса о распределении молекул газа по скоростям.



3. Точная постановка задачи.

Прежде всего определим, в каком газе ищем распределение молекул по скоростям хаотического движения.

- Газ находится в тдр состоянии, то есть $(T, P, V) = \text{const}$ – газ термодинамически равновесный.
- Хаотическое движение равновероятно по всем направлениям – газ изотропный.
- Молекулы газа не взаимодействуют на расстоянии – газ идеальный.
- Любая молекула может иметь любую скорость с определенной степенью вероятности – газ однородный.
- Газ невырожденный.

Вопрос. Все условия ясны, кроме последнего: что значит невырожденный?

Ответ. Условие невырожденности тождественно применимости классического рассмотрения, а именно: в объеме, определяемом длиной волны, связанной с частицей, должно содержаться среднее число частиц $\ll 1$. Согласно гипотезе де Бройля: «Все тела должны обладать и волновыми, и корпускулярными свойствами».

Волны де Бройля (волны материи) являются краеугольным камнем квантовой теории и лежат в основе разделения систем на классические и квантовые.

$$\frac{h}{p} = \lambda - \text{длина волны де Бройля частицы, имеющей импульс } p.$$

Здесь $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка или квант действия.

$n\lambda^3 \ll 1 \Rightarrow$ Из этого соотношения оценивается температура вырождения системы T_0 .

Оценим температуры вырождения для электронного газа в металле и для одноатомного газа гелия He:

$$T_0 = \frac{h^2}{3km} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = \begin{cases} 6,5 \cdot 10^4 \text{ K для } e \text{ в мет.} \\ 0,05 \text{ K для He} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \text{эл. газ в мет. всегда вырожденный;} \\ \text{газ – невырожден. – классич. система.} \end{cases}$$

Так как электронный газ является вырожденным, то распределение электронов по скоростям и энергиям подчиняется не закону распределения Максвелла, а закону распределения Ферми – Дирака, но этот вопрос является предметом более позднего изучения.

8. Построение функций распределения молекул по скоростям

1. Повторим еще раз свойства функций распределения $F(x) = \frac{dp_x}{dx}$,

определяющие собой плотность вероятности распределения случайной величины x :

- $F(x) \geq 0 \leftarrow$ неотрицательна.
- $[F(x)] = \frac{1}{[x]} \leftarrow$ размерность.
- $\int_{-\infty}^{\infty} F(x) dx = 1 \leftarrow$ нормировка $\Rightarrow$ ограниченность.
- Основное назначение $F(x): \langle \xi(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \xi(x) \cdot F(x) dx \leftarrow$ вычисление средних значений.

Попробуем построить функцию распределения молекул газа по скоростям, используя:

- а) обозначенные свойства газа;
- б) свойства функции распределения;
- в) здравый смысл.

Необходимо подчеркнуть, что предлагаемая далее цепочка рассуждений не является строгим выводом функции распределения Максвелла, а лишь помогает понять принцип ее построения и взаимосвязь входящих в нее множителей с физическими свойствами рассматриваемой системы.



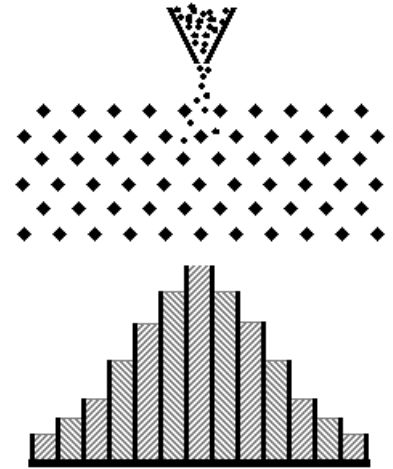
2. Последовательная цепочка рассуждений

2.1. Невырожденность + однородность газа.

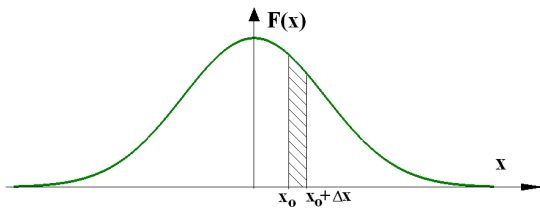
Вследствие однородности и невырожденности газа можно считать, что молекулы распределены по пространству однородно и каждая может иметь любую скорость с какой-то, но одинаковой для всех молекул вероятностью. Следовательно, функции распределения по скоростям не зависят от местоположения молекул, то есть от координат.

2.2. Распределение случайной величины + ограниченность функции распределения.

Прежде всего повторим, что нам требуется найти функцию распределения молекул газа по скоростям хаотического движения молекул, которое является случайным процессом. Для лучшего уяснения статистического характера нашей задачи может быть полезен демонстрационный прибор – доска Гальтона, представленная на рисунке. Это – ящик с прозрачной передней стенкой, в заднюю стенку которого в шахматном порядке достаточно часто вбиты гвозди. Внизу под гвоздями установлены вертикальные перегородки, которые разделяют пространство на равные объемные ячейки. Сверху над гвоздями в средней части доски установлена воронка, из которой на гвозди можно сыпать пшено или мелкие дробинки. В какую именно ячейку попадет отдельная частица, предсказать невозможно, так как при падении она испытывает множество случайных столкновений. Таким образом, насыпая в воронку крупу и наблюдая уровень заполнения ячеек, демонстрируем закон нормального распределения случайной величины, которой в данном случае является не скорость, а координата частицы. Функция нормального распределения представлена на рисунке, она имеет следующий аналитический вид:



$F(x) = Ae^{-x^2}$ – функция нормального распределения Гаусса.



Заштрихованная площадь представляет собой долю частиц, имеющих координату x в интервале $(x_0, x_0 + \Delta x)$, или вероятность того, что произвольно выбранная частица будет иметь координату x в интервале $(x_0, x_0 + \Delta x)$.

Прежде всего обратим внимание на то, что функция распределения по случайным значениям скоростей молекул, имеющая вид $f(v) = A \cdot e^{-\alpha v^2}$, будет удовлетворять условию ограниченности функции распределения для $\alpha \geq 0$.

Посмотрим, удовлетворяет ли подобная экспоненциальная зависимость условиям, наложенным на рассматриваемую нами систему.

2.3. Изотропность газа + независимость движения молекул по разным направлениям.

Выбранная таким образом функциональная зависимость удовлетворяет основополагающему предположению Дж. К. Максвелла о независимости движения молекул по всем направлениям. В этом случае:

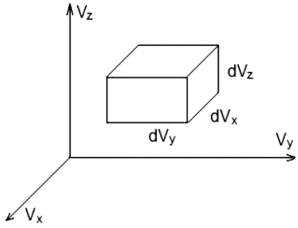
$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = A \cdot e^{-\alpha v_x^2 - \alpha v_y^2 - \alpha v_z^2} = A \cdot e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = A \cdot e^{-\alpha v^2} = f(\vec{v}).$$

Действительно, из физического смысла функций распределения по координатам скорости можем записать, что доля молекул, имеющих соответствующие компоненты скорости:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_{v_x}}{N} &= dp_{v_x} = f_1(v_x) \cdot dv_x \\ \frac{dN_{v_y}}{N} &= dp_{v_y} = f_2(v_y) \cdot dv_y \\ \frac{dN_{v_z}}{N} &= dp_{v_z} = f_3(v_z) \cdot dv_z \end{aligned} \right\} \quad \text{так как газ изотропный, то все направления эквивалент-}$$

$$\text{ны} \Rightarrow f_1 = f_2 = f_3.$$

Так как в соответствии с предположением Максвелла движения молекул по всем направлениям независимы, то $dp(\vec{v}) = dp(v_x) \cdot dp(v_y) \cdot dp(v_z)$.



$$\begin{aligned} \frac{dN_{\vec{v}}}{N} &= f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = dp(\vec{v}) = f_1(v_x) \cdot f_1(v_y) \cdot f_1(v_z) dv_x dv_y dv_z \Rightarrow \\ f(\vec{v}) &= f_1(v_x) \cdot f_1(v_y) \cdot f_1(v_z). \end{aligned}$$

Итак, мы показали, что выбранная нами экспоненциальная зависимость функции распределения $f(v_i) = A \cdot e^{-\alpha v_i^2}$ удовлетворяет следующим условиям:

а) газ – изотропный $\Rightarrow f_1(v_x) = f_1(v_y) = f_1(v_z);$

б) движения молекул по разным направлениям независимы $\Rightarrow f(\vec{v}) = f_1(v_x) \cdot f_1(v_y) \cdot f_1(v_z);$

в) направления движения “+” и “–” равноценны $\Rightarrow f(\vec{v}_i^2).$

2.4. Физический смысл показателя экспоненты.

Придадим физический смысл показателю, заменив v^2 на $\frac{mv^2}{2}$ – кинетическую энергию.

Тогда $f_1(v_x)$ и $f(v)$ примут вид:

$$\left. \begin{aligned} f(v) &= A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2\alpha_1}} \\ f_1(v_x) &= A_1 \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2\alpha_1}} \end{aligned} \right\} \text{, где } \alpha_1 > 0.$$

2.5. Безразмерность показателя экспоненты

Размерность $[\alpha_1] = \text{Дж}$, то есть это какая-то энергия.

Для v_x энергия, приходящаяся на одну степень свободы, $\varepsilon_x = \frac{kT}{2}$, для v^2 энергия поступательного движения молекулы $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$, а коэффициент α_1 должен быть одинаковым для f и f_1 . Обычно истина лежит посередине. Выберем простейшее, что может быть, а именно $\alpha_1 = kT$.

$$\alpha_1 = kT \Rightarrow f = A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}; f_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Впоследствии мы проверим правильность нашей догадки, вычислив с помощью построенных нами функций распределения среднюю энергию поступательного движения молекулы газа и энергию, приходящуюся на одну степень свободы молекулы. Критерием истины

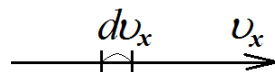
будут являться правильно определяемые средние и вероятные значения скоростей, полученные с помощью построенных нами функций распределения.

2.6. Физический смысл искомых функций распределения.

а) Функция распределения по произвольной компоненте скорости v_x определяется долей молекул, имеющих значения скорости v_x в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$:

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = A_{11} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot dv_x$$
 – доля молекул, имеющих скорость v_x в указанном на рисунке интервале.

Это одномерный случай $n=1$ изменения скорости.



$$n=1 \Rightarrow f_1(v_x) = A_{11} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

б) Функция распределения молекул по модулю скорости $v_{\perp}$ в плоскости, перпендикулярной произвольному направлению, или по модулю скорости двумерного движения определяется долей частиц, обладающих скоростями $v_{\perp}$ в интервале $(v_{\perp}, v_{\perp} + dv_{\perp})$. Пусть частица зажата в ящик, равный по высоте ее размеру, и нас интересует функция распределения таких частиц по модулю скорости $|\vec{v}_{\perp}|$. Как видно из рисунка, интересующая нас доля частиц пропорциональна площади кольца шириной $dv_{\perp}$:

$$\frac{dN_v}{N} = A_{21} \cdot e^{-\frac{mv_{\perp}^2}{2kT}} \cdot 2\pi v_{\perp} \cdot dv_{\perp} \Rightarrow$$

$$\frac{dN_v}{N dv} = f_2(v_{\perp}) = A_{21} \cdot e^{-\frac{mv_{\perp}^2}{2kT}} \cdot 2\pi v_{\perp}.$$

$n=2$ – размерность пространства.

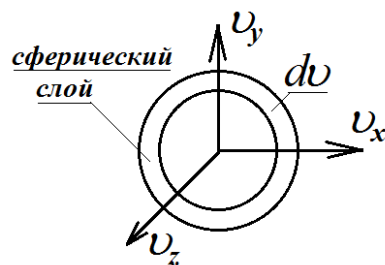
Аналогом этого случая является вращение двухатомной молекулы и

функция распределения по модулю скорости вращения $|\vec{v}_{\text{вращ}}|$ или угловой скорости ω .

в) Функция распределения молекул по модулю скорости v поступательного движения в трехмерном пространстве $n=3$ должна быть пропорциональна объему сферического слоя толщиной dv , показанного на рисунке:

$$\frac{dN_v}{N} = A_{31} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 dv \Rightarrow$$

$$f_3(v) = \frac{dN_v}{N dv} = A_{31} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2.$$



2.7. Размерность функций распределения.

Размерность любой из рассмотренных функций распределения должна быть

$$[f_i] = \frac{1}{[v]} = \frac{1}{\text{м/с}}.$$

Примем во внимание тот факт, что полученные для разных функций предэкспоненциальные коэффициенты имеют размерность $[v^{n-1}]$. Организовать размерность скорости с учетом параметров системы можно так:

$$[v] = \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Тогда функции распределения в зависимости от размерности n пространства скоростей будут иметь следующий вид:

$$f_n = \left. \begin{array}{l} \tilde{A}_1 \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \\ \tilde{A}_2 \left(\frac{m}{kT} \right) \cdot 2\pi\nu \\ \tilde{A}_3 \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi\nu^2 \end{array} \right\} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \tilde{A}_n \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{n/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left(\begin{array}{l} 1 \rightarrow n=1 \\ 2\pi\nu \rightarrow n=2 \\ 4\pi\nu^2 \rightarrow n=3 \end{array} \right).$$

2.8. Нормировка функций распределения.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_n d\nu = 1.$$

Вычислим $\tilde{A}_2$:

$$f_2 = \tilde{A}_2 \cdot \left(\frac{m}{kT} \right) \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 2\pi\nu.$$

Пусть $u = \frac{mv^2}{2kT} \Rightarrow du = \frac{mv}{kT} d\nu \Rightarrow$

$$\tilde{A}_2 \cdot \int_0^{\infty} \frac{m}{kT} \cdot 2\pi\nu \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\nu = \tilde{A}_2 \cdot \int_0^{\infty} 2\pi \cdot e^{-u} du = 2\pi\tilde{A}_2 (-e^{-u}) \Big|_0^{\infty} = 2\pi\tilde{A}_2 = 1 \Rightarrow \tilde{A}_2 = \frac{1}{2\pi}.$$

Аналогично из нормировки функций $f_1(\nu_x)$ и $f_3(\nu)$ получаем:

$$\tilde{A}_1 = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2}; \quad \tilde{A}_3 = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2}.$$

Обобщив полученный результат, имеем $\tilde{A}_n = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{n/2}.$

Окончательно имеем:

$$f_n = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{n/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{n/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left\{ \begin{array}{l} 1 \leftarrow n=1 \\ 2\pi\nu \leftarrow n=2 \\ 4\pi\nu^2 \leftarrow n=3 \end{array} \right\}, \text{ где } n - \text{размерность пространства скоростей.}$$

Следует напомнить, что проведенное нами построение функций распределения молекул газа по скоростям представляет собой лишь цепочку рассуждений, которая не является строгим доказательством. Кратко повторим ее еще раз основные умозаключения, позволившие построить функции распределения Максвелла по скоростям хаотического движения молекул идеального тдр газа.

1. Однородность + невырожденность газа $\Rightarrow$ искомые функции распределения не содержат координатной зависимости.
2. Распределение случайной величины компоненты скорости + ограниченность функции распределения $\Rightarrow f(\nu_x) = A_1 \cdot e^{-\alpha\nu_x^2}, \alpha > 0.$
3. Изотропность газа + независимость движений молекул по разным направлениям $\Rightarrow f(\vec{\nu}) = f_1(\nu_x) \cdot f_1(\nu_y) \cdot f_1(\nu_z) = A \cdot e^{-\alpha\nu^2} = (A_1)^3 \cdot e^{-\alpha(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2)}.$
4. Физический смысл показателя $\Rightarrow f(\vec{\nu}) = A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2\alpha_1}}; \quad f_1(\nu_x) = A_1 \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2\alpha_1}}.$

5. Безразмерность показателя $\Rightarrow \alpha_1 = kT \Rightarrow f = A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$; $f_1(v_x) = A_1 \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$; $A = (A_1)^3$.

6. Физический смысл искомых распределений молекул в пространстве скоростей $\Rightarrow$ пространственный фактор:

$$\begin{cases} 1 \\ 2\pi v \\ 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=1 \\ \begin{cases} 2\pi v \\ 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=2 \\ \begin{cases} 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=3$$

n – размерность пространства скоростей, в котором мы ищем функцию распределения, так что:

$$f_n = A_n e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \begin{cases} 1 \\ 2\pi v \\ 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=1 \\ \begin{cases} 2\pi v \\ 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=2 \\ \begin{cases} 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=3$$

7. Размерность функции распределения $\Rightarrow f_n \Rightarrow A_n = \tilde{A}_n \left(\frac{m}{kT}\right)^{n/2}$.

8. Нормировка функции распределения $\Rightarrow f_n \Rightarrow \tilde{A}_n = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{n/2} \Rightarrow$

$$f_n = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{n/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{n/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \begin{cases} 1 \\ 2\pi v \\ 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=1 \\ \begin{cases} 2\pi v \\ 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=2 \\ \begin{cases} 4\pi v^2 \end{cases} \leftarrow n=3$$



3. Теперь следует проверить, правильно ли был выбран коэффициент $\alpha_1 = kT$ в показателе экспоненты, определив средние значения энергий:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2} \text{ и } \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Согласно рецепту определения средней величины:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \frac{mv_x^2}{2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = I.$$

Замена переменной $\frac{mv_x^2}{2kT} = u^2 \Rightarrow v_x = u \sqrt{\frac{2kT}{m}}; dv_x = du \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}} \Rightarrow$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} \cdot \frac{m}{kT} \cdot dv_x \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot \frac{mv_x^2}{2} = 2 \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} 2udu \cdot \frac{m}{2} u \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cdot e^{-u^2}.$$

Интегрируем по частям:

$$\left. \begin{aligned} dU &= e^{-u^2} \cdot 2udu, & U &= -e^{-u^2} \\ t &= u, & dt &= du \end{aligned} \right\} \Rightarrow I = \int t \cdot dU = t \cdot U - \int U \cdot dt \Rightarrow$$

$$I = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (kT) \cdot 2u^2 \cdot e^{-u^2} du = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} (kT) \cdot ue^{-u^2} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} due^{-u^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} (kT) = \frac{kT}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{kT}{2},$$

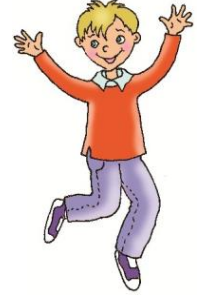
так как $\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$

Получили желаемый результат $\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}$.

Аналогичное интегрирование совместно с функцией распределения по модулю скорости f_3 дает возможность определить среднюю энергию поступательного движения молекулы:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{mv^2}{2} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 dv \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \alpha = kT \text{ был выбран верно!} \Rightarrow$$

$$\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{m}}; \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$



9. Свойства функций распределения Максвелла

1. Исследование функций распределения Максвелла.

1) Функция распределения молекул по компоненте скорости:

$$f_1(v_x) = \varphi(v_x) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

Найдем наиболее вероятную скорость $v_{x_{\text{вер}}}$:

$$f_1'(v_x) = -v_x \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \cdot A, \text{ где } A = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2}.$$

$$f_1' = 0 \Rightarrow v_x = 0 \text{ соответствует } \max f_1(v_x), \text{ так как } f_1''(0) < 0.$$

Таким образом, $v_{x_{\text{вер}}} = 0$ – наиболее вероятная скорость движения молекул вдоль оси x .

$$f_{1\text{max}} = f_1(0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \cdot \sqrt{\frac{m}{kT}} \approx 0,4 \sqrt{\frac{m}{kT}} = f_1(v_{\text{вер}}).$$

2) Функция распределения молекул по модулю скорости при двумерном движении (например, по модулю скорости $v_\perp$, перпендикулярной произвольно выбранному направлению):

$$f_2(v) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{m}{kT} \cdot 2\pi v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \frac{mv}{kT} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Найдем наиболее вероятную скорость $v_{\perp_{\text{вер}}}$ в этом случае:

$$f_2' = 0 = \frac{m}{kT} \left[1 - \frac{2v^2 m}{2kT} \right] \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Rightarrow$$

$v_{\perp_{\text{вер}}} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ – наиболее вероятный модуль скорости при рассмотрении двумерного движения;

$$f_2(v_{\perp_{\text{вер}}}) = f_{2\text{max}} = \frac{1}{e^{1/2}} \cdot \frac{1}{v_{\perp_{\text{вер}}}} \approx 0,6 \sqrt{\frac{m}{kT}}.$$

Обратим внимание, что $f_2'(0) = \frac{m}{kT} \neq 0$. Таким образом, чем $\uparrow T$ и $\downarrow m$, тем менее крутой выход графика f_2 из нуля.

3) Функция распределения молекул по модулю скорости трехмерного движения:

$$f_3(v) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Найдем наиболее вероятный модуль скорости трехмерного движения:

$$f'_3 = 0 = A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left[2v - \frac{v^2 \cdot 2mv}{2kT} \right], \text{ здесь } A = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} 4\pi.$$

Решение этого уравнения дают два значения скорости:

$$v_1 = 0, \quad 2 = \frac{mv_2^2}{kT} \rightarrow v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \leftarrow f_{\text{max}}.$$

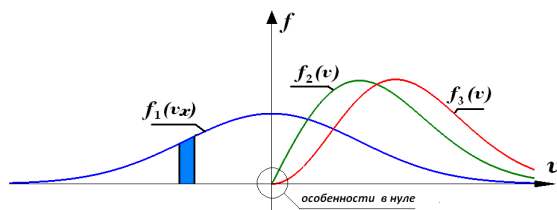
Таким образом, $v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ – наиболее вероятный модуль скорости при трехмерном движении.

$f'_3(0) > 0 \leftarrow \min$ в точке $v=0$, следовательно, график функции $f_3(v)$ должен иметь в 0 касательную, совпадающую с осью x .

$$f_{3\text{max}} = f_3(v_{\text{вер}}) = \frac{4}{\pi^{1/2}e} \cdot \frac{1}{v_{\text{вер}}} = \frac{2^{3/2}}{\pi^{1/2}e} \sqrt{\frac{m}{kT}} \approx 0,6 \sqrt{\frac{m}{kT}}.$$

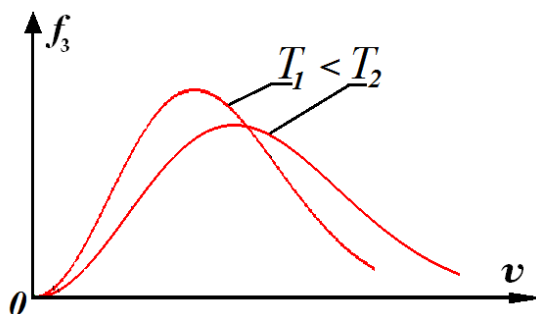
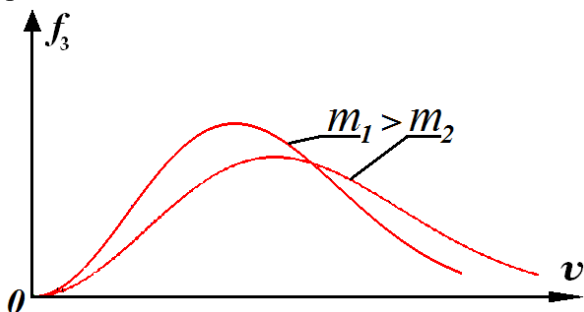
2. Графики функций распределения представлены на рисунке.

Заштрихованная площадь – это доля частиц, которые имеют компоненту скорости v_x в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, или вероятность для любой произвольно выбранной частицы иметь скорость в заданном интервале. Следует обратить внимание на особенности функций f_2 и f_3 при $v=0$:



$f_3(0)$ – это минимум функции, и ее производная равна нулю, f_2 выходит из 0 с конечной не равной нулю производной. Как будет показано в дальнейшем, функция распределения молекул газа по энергиям хаотического поступательного движения молекул имеет бесконечную производную в нуле.

Зависимости функций распределения от массы молекулы m и температуры газа T представлены ниже.



Таким образом, чем выше температура тдр газа $\uparrow T$ и меньше масса его молекул $\downarrow m$, тем меньше $\text{max } f_3$ и, следовательно, тем более равномерно распределяются молекулы по скоростям.

С другой стороны, чем $\uparrow T$ и $\downarrow m$, тем быстрее двигаются молекулы и тем больше их $v_{вер}$; $\langle v \rangle$; $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

3. Другая форма записи распределения по скоростям:

$$k = \frac{R}{N_A}, m \cdot N_A = \mu \Rightarrow f_n = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{n/2} \left(\frac{\mu}{RT} \right)^{n/2} e^{-\frac{\mu v^2}{2RT}} \cdot \begin{cases} 1 & \leftarrow n=1 \\ 2\pi v & \leftarrow n=2 \\ 4\pi v^2 & \leftarrow n=3 \end{cases}, \text{ то есть } \begin{matrix} \mu \Rightarrow R \\ m \Rightarrow k \end{matrix}.$$

4. Сравним две функции распределения по скоростям поступательного движения в трехмерном случае.

1) Если нас интересует распределение по модулю скорости поступательного движения v :

$$f_3(v) = f(v) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}};$$

$\frac{dN_v}{N} = f_3(v) \cdot dv = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv$ – доля частиц, имеющих скорость в сферическом слое.

2) Если интересуемся долей частиц, имеющих компоненты скорости в заданных интервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$, то $\frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N}$ определяет собой долю частиц в параллелепипеде с ребрами (dv_x, dv_y, dv_z) :

$$\frac{dN_{v_x, v_y, v_z}}{N} = dp_{v_x, v_y, v_z} = dp_{v_x} \cdot dp_{v_y} \cdot dp_{v_z} = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \cdot dv_x dv_y dv_z;$$

$$f_3(\vec{v}) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Размерности этих функций распределения отличаются $[f_3(v)] = \frac{1}{[v]}$, $[f_3(\vec{v})] = \frac{1}{[v^3]}$, так как $f_3(\vec{v})$ представляет собой функцию распределения по трем независимым компонентам скорости.

10. Средняя, вероятная и среднеквадратичная скорости поступательного движения молекул

Рассмотрим функцию распределения по модулю скорости:

$$f_3 = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Как нам уже известно, наиболее вероятная скорость $v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$, а среднеквадратичная скорость $v_{ср.кв.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$.

Сравнение наиболее вероятной скорости $v_{вер}$ со среднеквадратичной скоростью $v_{ср.кв.}$ движения молекул показывает, что:

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} < \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Вопрос. Как соотносится средняя скорость $v_{cp} = \langle v \rangle$ с наиболее вероятной и среднеквадратичной скоростями?

Ответ. Чтобы ответить на этот вопрос, вычислим $\langle v \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^\infty v \cdot \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{mv^2}{2kT} \cdot 2 \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \sqrt{2} \cdot v \cdot 4\pi \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv \cdot \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \end{aligned}$$

Введем замену переменных:

$$\frac{mv^2}{2kT} = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot v \Rightarrow dx = \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot dv \Rightarrow$$

$$\langle v \rangle = \frac{2^{3/2} \cdot 4}{2^{3/2} \cdot \pi^{1/2}} \int_0^\infty x^3 \cdot e^{-x^2} dx \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 4 \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_0^\infty x^3 \cdot e^{-x^2} dx.$$

$$\text{Учтем, что } \int_0^\infty x^n \cdot e^{-\beta \cdot x^2} dx = \begin{cases} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} & n=0 \\ \frac{1}{2\beta} & n=1 \\ \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^{3/2}} & n=2 \\ \frac{1}{2\beta^2} & n=3 \end{cases},$$

и получим $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}} = v_{cp}$ – средняя по модулю скорость движения молекул.

Получили, что $v_{вер} < v_{cp} < v_{ср.кв.}$.

Вопрос. Почему так?

Ответ. Так как вклад высокоскоростных молекул в среднеквадратичную скорость больше, чем в среднюю скорость, $v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} < v_{cp} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} < v_{ср.кв.} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$.

11. Функция распределения молекул по энергии поступательного движения

Перейдем от функции распределения молекул по модулю скорости $f(v)$ к функции их распределения по энергии поступательного движения $F(\varepsilon)$.

Энергия поступательного движения одной молекулы $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$.

Найдем долю частиц, имеющих модуль скорости в интервале скоростей $(v; v+dv)$:

$$\frac{dN_v}{N} = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv = f(v) \cdot dv.$$



Выразим скорость v через энергию ε : $\frac{mv^2}{2} = \varepsilon \Rightarrow v^2 = \frac{2\varepsilon}{m} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \Rightarrow dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{m\varepsilon}} \cdot d\varepsilon$.

Найденная доля молекул соответствует относительному числу молекул, имеющих энергию в интервале $(\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon)$, таким образом, можно записать:

$$F(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = \frac{dN_\varepsilon}{N} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \frac{2\varepsilon}{m} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{m\varepsilon}} \cdot d\varepsilon \Rightarrow$$

$F(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{2} \sqrt{\varepsilon} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot (kT)^{-3/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ – функция распределения молекул по энергии поступательного движения.

Исследуем полученную функцию распределения $F(\varepsilon)$. Для этого найдем наиболее вероятную энергию поступательного движения молекул:

$$\varepsilon_{\text{вер}} \Leftarrow F' = 0 = A \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left[\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{kT} \right] \Rightarrow$$

$$\varepsilon_{\text{вер}} = \frac{kT}{2} - \text{наиболее вероятная энергия}$$

поступательного движения молекул.

Обратим внимание на то, что $F'(0) = \infty$, то есть касательная к функции распределения $F(\varepsilon)$ в точке $\varepsilon = 0$ перпендикулярна к оси ε .

Вычисленная при помощи $F(\varepsilon)$ средняя энергия поступательного движения молекул $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$, как и следовало ожидать, совпадает с результатом, полученным с

помощью $f_3(v)$.

Таким образом, мы еще раз убедились в том, что средняя энергия поступательного движения молекулы $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$ и соответствует трем поступательным степеням свободы молекулы, на

каждую из которых приходится энергия, равная $\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{1}{2} kT$.

12. Сравнительная таблица

вер.	$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$	$\varepsilon(v_{\text{вер}}) = kT$ – показатель экспоненты	$\varepsilon_{\text{вер}} = \frac{kT}{2}$
ср.	$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{kT}{m}}$	$\varepsilon(\langle v \rangle) = \frac{4kT}{\pi}$	$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$
ср. кв.	$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$	$\varepsilon(\sqrt{\langle v^2 \rangle}) = \frac{3}{2} kT$	

13. Задачи

1. Оценка $v_{\text{вер}}$:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{2 \cdot 8,3 \cdot 300}{29 \cdot 10^{-3}}} \\ \sqrt{\frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1,5 \cdot 10^3}{0,9 \cdot 10^{-30}}} \end{array} \right\} \approx \left\{ \begin{array}{l} 4,1 \cdot 10^2 \frac{\text{м}}{\text{с}} \text{ молекул воздуха при комн. т-ре;} \\ 2,1 \cdot 10^5 \frac{\text{м}}{\text{с}} \text{ электронов, испускаемых катодом диода.} \end{array} \right.$$

Строго говоря, среднюю скорость хаотического движения электронов в металле так считать нельзя, так как электронный газ в металле всегда вырожденный и к нему неприменим классический подход.

2. Определить с помощью $f_1(v_x)$ давление газа на стенку, если известна температура газа T и концентрация молекул n .

$$f_1(v_x) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \Rightarrow$$

Доля молекул, имеющих x -компоненту скорости на отрезке $[v_x; v_x + dv_x]$, $f_1(v_x)dv_x$.

$dn(v_x) = n \cdot f_1(v_x)dv_x$ – количество частиц в единице объема, имеющих x -компоненту скорости на указанном отрезке.

$dP = 2mv_x \cdot v_x dn(v_x)$ – давление, создаваемое молекулами, имеющими скорости на отрезке $[v_x; v_x + dv_x]$.

$$\begin{aligned} P &= \int_0^\infty 2mv_x \cdot v_x dn(v_x) = \int_0^\infty 2mv_x^2 n \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \\ &= n \int_0^\infty \frac{mv_x^2}{2kT} \cdot kT \cdot \frac{2 \cdot 2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \end{aligned}$$

Введем замену переменных: $\frac{mv_x^2}{2kT} = x^2$ и $dv_x = dx \sqrt{\frac{2kT}{m}} \Rightarrow$

$$P = nkT \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \cdot e^{-x^2} dx = nkT \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = nkT.$$



14. Число степеней свободы многоатомной молекулы

Занимаясь проблемами молекулярно-кинетической теории (МКТ), мы пришли к заключению о том, что энергия хаотического движения молекул непосредственно связана с их числом степеней свободы. До сих пор мы рассматривали молекулы как одноатомные шарики, но многоатомные молекулы сложной формы таковыми не являются. Выясним, как считаются степени свободы многоатомных молекул.

Опред. Число степеней свободы частицы – число независимых переменных, задание которых полностью характеризует положение частицы в пространстве.

1) одноатомная молекула – шарик  $i = i_{\text{поступ}} = 3$;

2) двухатомная молекула – 2 шарика, соединенных пружинкой



$$i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}} = 3 + 2 + 1 \Rightarrow i = 6;$$

3) объемная молекула, состоящая из N атомов

$$i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}} = 3 + 3 + i_{\text{колеб}} = 3N \Rightarrow i_{\text{колеб}} = 3N - 6.$$

15. Гипотеза о равном распределении энергии по степеням свободы

Мы получили выражение для внутренней энергии газа $U = \frac{3}{2}NkT = N\varepsilon$, рассматривая молекулы как одноатомные шарики. При этом энергия одной молекулы $\varepsilon = \frac{3}{2}kT$, где 3 – число энергетических "i" степеней свободы этих молекул, так как одноатомные молекулы имеют только поступательные степени свободы, "i" = 3.

Пусть теперь имеем двухатомную молекулу, которая представляет собой гармонический осциллятор. При этом:

- силы сопротивления отсутствуют;

- колебания малы;

- отсутствует связь между колебательным и вращательным движением, то есть все виды движения независимы.



Тогда полная энергия каждой молекулы ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\text{пост}} + \varepsilon_{1\text{вращ}} + \varepsilon_{1\text{колеб}} = \varepsilon_{1\text{пост}} + \varepsilon_{1\text{вращ}} + U_{1\text{колеб}} + E_{k1\text{колеб}}, \text{ т.к. } \varepsilon_{1\text{колеб}} = U_{1\text{колеб}} + E_{k1\text{колеб}}.$$

Гипотеза о равном распределении энергии по степеням свободы заключается в следующем утверждении:

$$\text{полная механическая энергия молекулы } \varepsilon_1 = \varepsilon = \frac{"i"}{2}kT,$$

где "i" – энергетические степени свободы.

$i = "i"$, если нет колебаний, так как на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится по одной энергетической степени свободы, и при рассмотрении движения молекул газа предполагается отсутствие внешнего потенциального поля.

Таким образом, на каждую колебательную степень свободы приходится по две энергетические степени свободы, так как колебательное движение, в отличие от поступательного и вращательного, не является свободным движением, необходимым условием существования свободных колебаний в системе является наличие поля квазиупругой силы. Поэтому колебательное движение характеризуется не только кинетической энергией, но и связанной с силой упругости потенциальной энергией. $\Rightarrow$ Чтобы вычислять энергию молекулы, необходимо уметь определять число энергетических степеней свободы "i" молекулы.

Рецепт подсчёта "i":

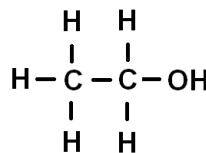
$$"i" = (3N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вращ}}) \cdot 2 + i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 6N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вращ}}.$$

Следовательно, энергия двухатомной молекулы содержит семь слагаемых, причём на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится по одному слагаемому, а на одну колебательную степень свободы $\rightarrow$ два слагаемых.

Пример: C_2H_5OH (ОН считается единым атомом).

Восемь атомов $\rightarrow N = 8 \Rightarrow$

$$"i" = 48 - 6 = 42.$$



Замечание.

Гипотеза о равном распределении энергии работает с оговорками.

Причина заключается в том, что мы имеем дело с квантовыми объектами.

При классическом рассмотрении мы получим непрерывный спектр энергий.

В действительности энергия поступательного движения ограничена соотношением неопределенностей, а для вращательной и колебательной энергии молекул квантовая механика дает дискретный спектр энергий, поэтому



возбуждение различных степеней свободы возникает, начиная с некоторых энергий $\Delta\varepsilon_{\text{пост}} \geq 0$; $\Delta\varepsilon_{\text{вращ}} \geq 0$; $\Delta\varepsilon_{\text{кол}} \geq 0$ и соответствующих этим энергиям температур.

Оценим всё для молекулы азота N_2 , из которого преимущественно состоит наш воздух.

Масса молекулы азота $2m = 28 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \Rightarrow \mu = \frac{m}{2} = 7 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ – приведенная масса

молекулы азота. Здесь $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ – масса одного протона или нейтрона, m – масса атома азота.

$d = 10^{-10} \text{ м}$ – размер молекулы; частота вращения $\omega_0 = 4,45 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Пусть $l = 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ – размер сосуда.

$\hbar = 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-38} \text{ Дж/К}$.

1) Оценим из принципа неопределенности наименьшую температуру $T_{\text{пост}}$, соответствующую поступательному движению молекулы:

$$\begin{cases} \Delta\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{p^2}{2m} \\ p \cdot l \geq \hbar \Rightarrow p^2 \geq \left(\frac{\hbar}{l}\right)^2 \end{cases} \Rightarrow \Delta\varepsilon_{\text{пост}} \geq \frac{\hbar^2}{2ml^2} \Rightarrow \frac{kT_{\text{пост}}}{2} > \frac{\hbar^2}{2ml^2}.$$

Тогда $T_{\text{пост}} = \frac{10^{-68}}{6,5 \cdot 10 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-12}} \approx 10^{-6} \text{ К} \approx 0 \text{ К}$, то есть поступательное

движение существует при любой температуре. Ему соответствуют 3 энергетические степени свободы и поступательная энергия каждой молекулы равна $\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{3kT}{2}$.

2) Оценим наименьшую температуру $T_{\text{вращ}}$, при которой возбуждаются вращательные степени свободы молекул азота. Используем выражение, определяющее собой спектр энергии вращательного движения:

$$\varepsilon_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I_c} j(j+1), \text{ где } j = 0, 1, 2, \dots$$

$$I_c = 2m \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \mu d^2 = 7 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-20} = 1,2 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \text{ где } \mu = 7 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

$$T_{\text{вращ}} > \frac{\hbar^2 \cdot 2}{kI_0} = \frac{10^{-68} \cdot 2}{1,24 \cdot 1,38 \cdot 10^{-46} \cdot 10^{-23}} \approx \frac{48}{4} \text{ К} \approx 12 \text{ К}.$$

Таким образом, при $T_{\text{вращ}} \approx 12 \text{ К}$ возбуждаются вращательные степени свободы молекул азота. То есть при температурах, близких к комнатным, и при нормальных условиях $T=273 \text{ К}$ молекулы азота двигаются поступательно и вращаются.

3) Температуру возбуждения колебательного движения определим из спектра энергий этого движения:

$$\varepsilon_{\text{колеб}} = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \text{ где } \nu = 0, 1, 2, \dots$$

$$T_{\text{колеб}} > \frac{\hbar\omega_0}{k} = \frac{10^{-34} \cdot 4,5 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ К} \leftarrow N_2.$$



	N_2	O_2	Br_2
$\omega_0; 10^{14} \text{ с}^{-1}$	4,5	3,0	0,6
$T_{\text{колеб}}; \text{К}$	$3,2 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^2$

$$T_{\text{колеб}} = \frac{10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{23}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ K} \leftarrow O_2, \quad T_{\text{колеб}} = \frac{10^{-34} \cdot 0,6 \cdot 10^{14}}{1,38 \cdot 10^{23}} = 4,3 \cdot 10^2 \text{ K} \leftarrow Br_2.$$

При нормальных условиях в 1 см^3 содержится $3 \cdot 10^{19}$ молекул N_2 , а колебания возбуждаются у $6 \cdot 10^{14}$ молекул N_2 , то есть у доли молекул $\frac{\Delta N}{N} \leq 10^{-5}$.

При низких температурах колебательные степени свободы “заморожены” и энергия распределяется между поступательными и вращательными степенями свободы.

В дальнейшем будем иметь в виду исключительно энергетические степени свободы, обозначая их i .

Как мы видели, количество возбужденных степеней свободы зависит от температуры газа.

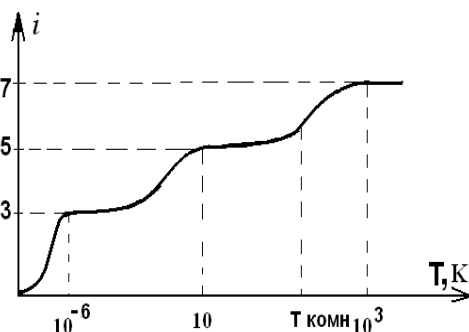


График $i_{\text{эн}}(T)$ для двухатомной молекулы представлен на рисунке.

Наличие нецелого i объясняется неполным возбуждением сначала вращательной, а затем колебательной степени свободы, то есть возбуждением указанных степеней свободы лишь у доли молекул, которая возрастает с ростом температуры.

Теперь надо поправить формулы для внутренней энергии газа, обусловленной хаотическим движением молекул, заменив коэффициент 3 на i :

$$U = \frac{i}{2} NkT = \frac{i}{2} PV \text{ — внутренняя энергия газа, обусловленная хаотическим}$$

движением молекул.

Вопрос. Как изменится внутренняя энергия газа в аудитории, если в холодный зимний день открыть окна?

Ответ. $U = \text{const}$, так как $PV = \text{const}$, но газа станет больше.

16. Распределение Больцмана. Однородное силовое поле. Барометрическая формула

Распределение Больцмана – распределение молекул в силовом потенциальном поле. До сих пор мы рассматривали свободные частицы газа, то есть не подверженные воздействию внешних сил. В этом случае средняя концентрация молекул n в состоянии термодинамического равновесия одинакова по всему объему газа. Этого не будет при наличии силовых полей. Как будет меняться концентрация – в этом и заключается вопрос.

Из изменения $n(\vec{r})$ следует наличие зависимости давления от координат $P(\vec{r})$. Эти зависимости, а также функции распределения молекул термодинамически равновесного газа по координатам в потенциальном поле нам предстоит изучить.

Простейший случай потенциального поля – однородное поле $\equiv$ поле силы тяжести.

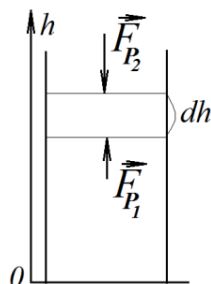
1. Барометрическая формула

Элемент столба воздуха dh находится в равновесии:

$$0 = \vec{F}_P + \vec{F}_P + M\vec{g}.$$

В проекциях на ось h : $0 = -P_2S + P_1S - m \cdot Ng$.

Здесь m – масса 1 молекулы.



$dN = n \cdot S \cdot dh$ – число молекул в рассматриваемом элементе.

$$\begin{cases} -SdP - m \cdot n \cdot Sgdh = 0 \\ P = nkT \rightarrow n = \frac{P}{kT} \end{cases} \Rightarrow -dP = \frac{mg}{kT} P \cdot dh \Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{mgh}{kT} \Rightarrow$$

$$\ln P \Big|_{P_0}^P = -\frac{mgh}{kT} \Rightarrow$$

$$P = P_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} - \text{барометрическая формула} \Rightarrow$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} - \text{зависимость концентрации от высоты.}$$

P_0, n_0 – давление и соответственно концентрация молекул на уровне $h = 0$.

Вопрос. В каком предположении получены зависимости давления и концентрации от высоты?

Ответ. При условии $T = \text{const}$, то есть для изотермической атмосферы.

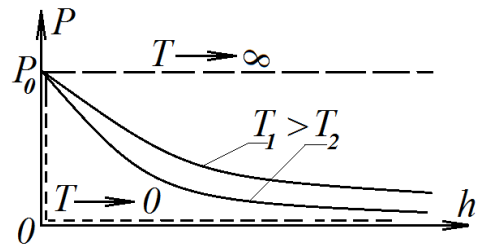
Другая форма записи барометрической формулы $P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$.

Изобразим графики зависимости давления и концентрации молекул от высоты для различных температур атмосферы.



При $T \rightarrow 0$ график $P(h)$ – ступенька.

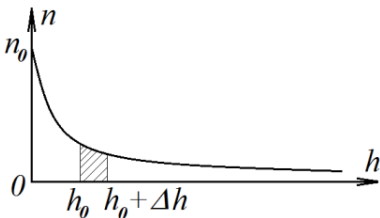
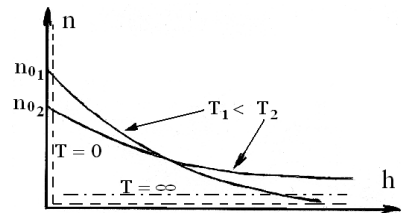
При $T \rightarrow \infty$ $P \rightarrow P_0 = \text{const}(h)$.



Это понятно, если перейти к концентрации газа:

При $T \rightarrow 0$ все молекулы “сидят” на уровне $h = 0$.

При $T \rightarrow \infty$ молекулы распределяются равномерно по высоте.



Вопрос. Что означает заштрихованная площадь?

Ответ. Это число частиц на высоте h_0 в объеме $= 1 \cdot \Delta h$ (м^3)

или в слое с единичным сечением и высотой Δh .

$\int_0^\infty n \cdot dh = N$ – число частиц в столбе воздуха с единичной площадью сечения. Любая точка графика $n(h)$ означает число частиц в единичном объеме на высоте h .

2. Функция распределения частиц по высоте.

а) $f(h) \cdot dh = \frac{dN_{(h, h+dh)}}{N} = \frac{n_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}} \cdot dh}{N}$ – доля частиц, находящихся в столбе с единичным сечением в интервале высот $[h, h+dh]$, от полного числа частиц в этом бесконечном столбе.

$N = \int_0^\infty n_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}} \cdot dh = -\frac{n_0 kT}{mg} \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}} \Big|_0^\infty = \frac{n_0 kT}{mg}$, где N – полное число частиц, которое содержится в бесконечном столбе с единичным сечением.

$N = \frac{n_0 kT}{mg} \Rightarrow$ если известно n_0 , то можно сказать, сколько всего частиц содержится в бесконечном столбе с единичным сечением.

$f(h) = \frac{mg}{kT} \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}} = \frac{\mu g}{RT} \cdot e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$ – функция распределения молекул изотермической атмосферы в поле силы тяжести.

Очевидно, что условие нормировки выполнено.

Проверим размерность

$$[f(h)] = \frac{H}{Дж} = \frac{1}{м} = \frac{1}{[h]}.$$

Выясним смысл коэффициента:

$\frac{mg}{kT} = \frac{\mu g}{RT} = \frac{n_0}{N}$ – это отношение концентрации на уровне $h=0$ к полному числу молекул в бесконечном столбе с единичной площадью.

б) Пусть при температуре T имеем $n(h)$.

Вопрос. Что будет происходить с этим распределением при повышении $\uparrow T$ и постоянном давлении $P_0 = const$?

Ответ. $P_0 = n_{01} k T_1 = n_{02} k T_2 \Rightarrow T_2 > T_1 \quad n_{02} < n_{01}$. Таким образом, концентрация на уровне $h=0$ уменьшается при повышении температуры.

Вопрос. Почему это происходит? Куда исчезают молекулы?

Ответ. С ростом температуры повышается скорость хаотического движения молекул, что приводит к более равномерному распределению молекул по высоте. Это наглядно иллюстрирует рисунок $n(h)$ для различных температур, представленный выше.

Число же молекул N в столбе не изменяется, так как $N = \frac{n_0 kT}{mg} = \frac{P_0}{mg}$.

3. Больцман доказал, что *распределение вида $n = n_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}$ справедливо не только для однородного поля, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения $n = n_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$, где ε_p – потенциальная энергия одной частицы.*



17. Распределение Максвелла – Больцмана частиц по скоростям в потенциальном поле

1. Зададимся вопросом: «Какое количество частиц, находящихся в объеме $dx dy dz$ в окрестности точки с координатами (x, y, z) , имеют значения компонент скорости в интервалах от (v_x, v_y, v_z) до $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$?»

Ответ на этот вопрос заключается в объединении распределения Максвелла и распределения Больцмана:

$$dN_{x,y,z} = n_0 \cdot \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT} + \frac{\epsilon_p}{kT}} \cdot dx dy dz dv_x dv_y dv_z.$$

Попробуем оценить число частиц в ячейке $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$ такого шестимерного пространства:

$$\Delta N = n_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT} + \frac{\epsilon_p}{kT}} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z \approx n_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT} + \frac{\epsilon_p}{kT}} \cdot \left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3,$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq 2\pi\hbar$$

так как в соответствии с соотношением неопределенности: $\Delta y \cdot \Delta p_y \geq 2\pi\hbar$.

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq 2\pi\hbar$$

Таким образом, число частиц ΔN в ячейке рассматриваемого нами шестимерного пространства:

$$\Delta N \approx n_0 \cdot \left(\frac{2\pi\hbar^2}{kTm} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT} + \frac{\epsilon_p}{kT}}.$$

$$\text{Учтем, что } \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

При комнатной температуре $T=300$ К и давлении $P=1,0 \cdot 10^5$ Па

$$n_0 = \frac{10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 0,5 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{м}^3}.$$

$$\text{Масса молекулы азота } m = \frac{\mu}{N_A} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

$$\text{В результате получаем } \Delta N \approx 5 \cdot 10^{25} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot 10^{-68}}{5 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot 10^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{3}{2}} = 3 \cdot 10^{-8} \ll 1.$$

Таким образом, в основном ячейки пустые, а значит, не важно, как эти частицы друг к другу относятся (хорошо – как бозоны с целочисленным спином, или избирательно – как фермионы с полуполым спином). Никакие две частицы в нашем случае не претендуют на одну и ту же ячейку шестимерного $(\vec{r}; \vec{p})$ пространства, что соответствует их классическому распределению по скоростям и координатам – распределению Максвелла – Больцмана.

Если $\Delta N \geq 1$, то газ квантовый, и необходимо учитывать взаимоотношения частиц. В этом случае классическое распределение Максвелла – Больцмана неприменимо и работает распределение Ферми – Дирака для фермионов (в знаменателе знак «+») и распределение Бозе – Эйнштейна для бозонов (в знаменателе знак «-»):

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1}, \text{ здесь } \mu - \text{химический потенциал системы, а не молярная масса.}$$

Статистики Максвелла – Больцмана (М-Б), Ферми – Дирака (Ф-Д) и Бозе – Эйнштейна (Б-Э) отличаются тем, как они определяют микросостояния:

Больцман → частицы принципиально различимы, даже если они абсолютно тождественны, а именно: если частица A находится в состоянии 1, а частица B – в состоянии 2, то A – в 2, B – в 1 представляет собой другое макросостояние.

Ферми – Дирак }
Бозе – Эйнштейн } → перестановка $A \leftrightarrow B$ изменений не дает.

Статистика Ф-Д предполагает, что в каждом квантовом состоянии может быть не более одной частицы. В статистике Б-Э: в каждом квантовом состоянии может существовать любое число частиц.

При $n \ll 1$ оба квантовых распределения Ф-Д и Б-Э переходят в распределение Больцмана:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1} \Rightarrow \text{const} \cdot e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} - \text{распределение Больцмана при } n \ll 1.$$

Итак, когда не важны взаимоотношения частиц, имеем для них классическое распределение Максвелла – Больцмана, которое является классическим приближением квантовых статистик Бозе – Эйнштейна или Ферми – Дирака.

2. В поле силы тяжести распределение М-Б молекул изотермической атмосферы имеет следующий вид:

$$f(h, v) = \frac{mg}{kT} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\left(\frac{mv^2}{2} + mgh\right) / kT}.$$

18. Задачи

1. Пусть потенциальная энергия системы с N частицами имеет не непрерывный, а дискретный спектр $E_1 \dots E_n$.

Определить число частиц на i -м уровне и полную энергию системы.

Решение.

Число частиц на i -м уровне $N_i = A \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$.

Зная полное число частиц $N = \sum_{i=1}^n N_i = A \cdot \sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}}$, находим A :

$$A = \frac{N}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}}} \Rightarrow$$

$$N_i = \frac{N \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}}};$$

$$E = \sum_{i=1}^n N_i E_i = N \cdot \frac{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}} \cdot E_i}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}}} - \text{полная энергия системы.}$$



2. Известна зависимость концентрации $n(r)$ в объеме V .

Найти функцию распределения молекул по координатам в объеме V .

Решение.

Доля частиц в сферическом слое $(r; r + dr)$:

$$\frac{dN(r)}{N} = f(r) \cdot dr = \frac{n(r) \cdot 4\pi r^2 dr}{N} \Rightarrow f(r) = \frac{n(r) \cdot 4\pi r^2}{N}.$$

Полное число частиц в объеме V : $N = \int_V n(r') \cdot 4\pi r'^2 dr' \Rightarrow$

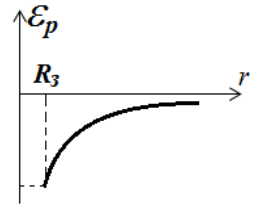
$$f(r) = \frac{n(r) \cdot 4\pi r^2}{\int_V n(r') \cdot 4\pi r'^2 dr'} - \text{искомая функция распределения.}$$

3. Может ли планета бесконечно долго удерживать изотермическую атмосферу?

Решение.

Если нас интересует потенциальное поле планеты на больших расстояниях от нее, то вместо поля силы тяжести необходимо рассматривать гравитационное поле, в котором потенциальная энергия молекул

$$\varepsilon_p = -\gamma \frac{mM_3}{r} \quad (\text{см. рисунок}), \quad \text{тогда концентрация молекул } n(r) = n_0 \cdot e^{\gamma \frac{mM_3}{kTr}}.$$



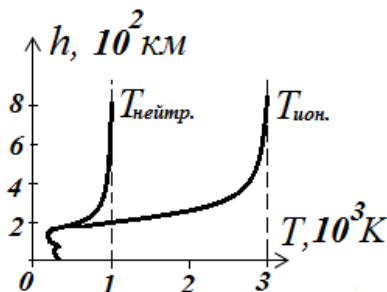
При $r \rightarrow \infty$ $n(\infty) = n_0$, то есть атмосфера будет терять частицы (убегающие частицы $v \geq v_H$). Будет происходить рассеяние атмосферы.

Возраст Земли $\sim 4 \cdot 10^9$ лет. Рассеяние атмосферы происходит по закону $N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$. Легким молекулам убежать проще, поэтому наша атмосфера и лишена H_2 и He , а остаться без H_2O и O_2 нам не грозит.

В таблице приведены температуры для различных газов, при которых возникает рассеяние атмосферы Земли за время $\tau_1 = 10^{10}$ лет и $\tau_2 = 10^8$ лет.

T, K	H_2	He	H_2O	O_2
$\tau = 10^8$	396	792	3560	6340
$\tau = 10^{10}$	454	908	4090	7240

Качественная зависимость температуры T атмосферы от высоты h над поверхностью Земли представлена на рисунке. До высоты 80 км температура атмосферы колеблется в интервале $T = 200 \div 300 K$, а на больших высотах в термосфере температура нейтральной части атмосферы растет до 1000 К.



4. Потенциальная энергия газа в некотором поле $U = ar^2$, $a > 0$. Температура газа T , концентрация в центре n_0 .

Найти:

а) Число молекул в интервале расстояний $(r, r + dr)$:

$$dN = n_0 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{kT}} \cdot dr.$$

б) Относительное число всех молекул в этом слое:

$$\frac{dN}{N} = \frac{n_0 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{kT}} \cdot dr}{N}.$$

Полное число молекул:

$$\frac{ar^2}{kT} = x^2; \quad dr = \sqrt{\frac{kT}{a}} dx \Rightarrow$$

$$N = \int_0^\infty n_0 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{kT}} \cdot dr = n_0 \cdot \int_0^\infty 4\pi \cdot \frac{ar^2}{kT} \cdot \frac{kT}{a} \cdot \sqrt{\frac{kT}{a}} \cdot dx \cdot e^{-x^2} = n_0 \cdot 4\pi \left(\frac{kT}{a}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = n_0 \left(\frac{\pi kT}{a}\right)^{3/2}.$$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{a}{\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{kT}} \cdot dr = f(r) \cdot dr \Rightarrow$$

$$f(r) = \left(\frac{a}{\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{kT}} - \text{полученная функция распределения}$$

частиц в пространстве вполне аналогична функции распределения молекул по $|\vec{v}|$. Не хватает только двойки в знаменателе коэффициента и показателя экспоненты, но это из-за отсутствия двойки в потенциальной энергии $U = ar^2$, в отличие от кинетической.



в) Во сколько раз изменится n_0 при понижении температуры $\downarrow T$ в η раз?

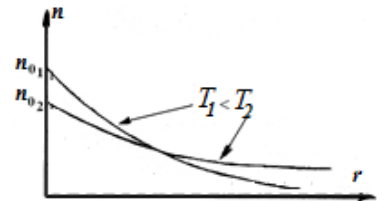
Концентрация n_0 повысится в $\eta^{3/2}$, так как полное число частиц не изменяется

$$N = n_0 \left(\frac{\pi kT}{a}\right)^{3/2} = \text{const}, \Rightarrow n_{01} T_1^{3/2} = n_{02} T_2^{3/2} \Rightarrow \frac{n_{02}}{n_{01}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} = \eta^{3/2}.$$

г) Наиболее вероятное расстояние молекул от центра поля:

$$f(r) = A \cdot r^2 e^{-br^2} \Rightarrow$$

$$f' = A e^{-br^2} [2r - 2r^2 b] \Rightarrow \begin{matrix} r_1 = 0 \\ r_{2\text{веп}} = \sqrt{\frac{kT}{a}} \end{matrix}$$



д) Найдем число молекул с потенциальной энергией в интервале $(U, U + dU)$.

Получим функцию распределения частиц по их потенциальной энергии $F(U)$:

$$f(r) = \left(\frac{a}{\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{kT}}; \quad ar^2 = U; \quad dr = \frac{dU}{2\sqrt{aU}} \Rightarrow$$

$$\frac{dN_r}{N} = \frac{dN_U}{N} = \left(\frac{a}{\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \frac{ar^2}{a} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot \frac{dU}{2\sqrt{aU}} \Rightarrow$$

$F(U) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{U} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \leftarrow$ точно такая же функция распределения, как по кинетической энергии поступательного движения.

$$\frac{N}{(kT)^{3/2}} = n_0 \cdot \frac{\pi^{3/2}}{a^{3/2}} \Rightarrow$$

$dN_U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot (kT)^{-3/2} \cdot \sqrt{U} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot dU \cdot N = \frac{2\pi n_0}{a^{3/2}} \cdot \sqrt{U} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} dU$ – число молекул с потенциальной энергией в интервале $(U, U + dU)$.

е) Найдем наиболее вероятную потенциальную энергию $U_{вер}$:

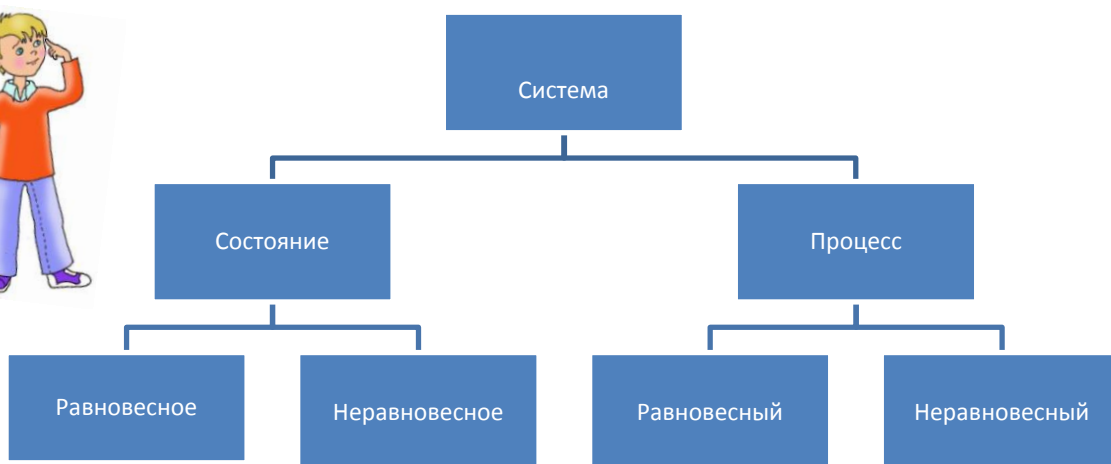
$$F'(U) = 0 = A \left[\frac{1}{2\sqrt{U}} - \frac{\sqrt{U}}{kT} \right] \Rightarrow U_{вер} = \frac{kT}{2}.$$

$U(r_{вер}) = kT$ – точно так же, как кинетическая энергия поступательного движения $\varepsilon(v_{вер}) = kT$.

19. Основные понятия и определения термодинамики

До сих пор мы занимались МКТ. Как было показано, задавшись моделью газа и его микроскопическими характеристиками, можно получить термодинамические параметры состояния этого идеального газа, а именно температуру T , давление P , внутреннюю энергию U , то есть макроскопические параметры системы. В отличие от МКТ, термодинамика занимается изучением макроскопических параметров систем и их изменением.

С точки зрения термодинамики система характеризуется: 1) состоянием; 2) процессом.



Опред. Равновесным называется состояние, при котором все макроскопические параметры системы (T, P, V, U) имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго. Это означает, что в различных точках объема термодинамические параметры T, P, U должны быть одинаковы и постоянны во времени.

$T, P, U = \text{const} \neq f(\vec{r}, t)$, так как в противном случае будет идти процесс изменения (выравнивания) T, P, U внутри системы.

Равновесное состояние может быть представлено в виде точки на диаграммах (P, V) , (P, U) , (V, T) и так далее.

Неравновесным называется состояние, которое не может быть представлено в виде точки на соответствующей диаграмме, так как параметры системы изменяются от одной точки пространства к другой и во времени.

Опред. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется релаксацией. Время, затрачиваемое на этот процесс, называется временем **релаксации** τ_p .

Опред. Равновесным процессом называется процесс, при котором система проходит через последовательность равновесных состояний.

Равновесный процесс и только он может быть изображен линией на соответствующих диаграммах (P, V) , (P, U) , (V, T) и т. д.

Чтобы процесс был равновесным, он должен быть очень (бесконечно) медленным.

Вопрос. Очень медленный по сравнению с чем?

Ответ. По сравнению со временем релаксации системы τ_p .

$\tau_{\text{проц}} \gg \tau_p \Rightarrow$ равновесный $\equiv$ квазистатичный $\equiv$ обратимый – это синонимы.

Равновесный процесс называется обратимым, так как он может быть проведен в обратном направлении, причем система будет проходить через те же равновесные состояния, только в обратном порядке.

Неравновесный процесс выражается через последовательность неравновесных состояний.

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

Все количественные выводы термодинамики строго применимы только к равновесным состояниям и обратимым процессам.

20. I начало термодинамики

Количество теплоты, сообщенное системе, идет на приращение ее внутренней энергии и работу, совершаемую системой над внешними телами:

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

I начало термодинамики выражает принцип сохранения энергии для тех явлений, в которых одним из существенных параметров, определяющих состояние тел, является температура.

Его открытие относится к 40 гг. XIX в., когда было установлено, что теплота – не вещество, а какое-то внутреннее движение тела.

Это утверждение выдержало длительную борьбу с теорией теплорода.

«Если бы Бог держал в своей правой руке всю истину, а в левой – только вечное стремление её отыскать с условием, что при этом всегда будут неизбежные ошибки, и сказал бы: “Выбирай!” – я смиренно указал бы на левую руку и сказал бы: “Создатель! отдай мне то, что находится в этой руке, абсолютная истина существует лишь для одного тебя.» (Лессинг, 1778)

В 1750 г. Джозеф Блейк провел четкую грань между количеством тепла и температурой и выдвинул теорию теплоты как жидкости.

Теория теплорода:

Температура – это степень нагретости по определенной шкале.

Теплота – это то, что делает предметы горячее, расплавляет твердые вещества и испаряет жидкости. Сама теплота – некая жидкость, которая может без потерь перетекать от горячих тел к холодным. Даже когда кажется, что теплота исчезает при плавлении или испарении, она просто прячется и может быть выделена в обратном процессе.



К 1800 г. теория теплорода казалась хорошо экспериментально обоснованной. Считалось, что у одних веществ (имеющих большую теплоемкость, например H_2O) между атомами много места, а у других (Pb – свинец) – мало, поэтому возникает разное расширение при нагревании. Это утверждение высмеивал М.В. Ломоносов.

Были споры о весе теплорода. Теория теплорода объясняла нагревание тел при трении так: матрос, соскальзывающий по канату, выжимает из него теплоту.

Бенжамин Томсон, как и М.В. Ломоносов, усомнился в существовании теплорода и доказал, что выделение тепла безгранично: в частности, оно зависит от времени работы лошадей, приводящих в движение сверло для рассверливания бронзовых пушек. Сам Б. Томсон кипятил при этом на стволах котлы с водой и таким образом доказал, что теплород невесомый.

Дж. Джоуль, пивовар из Манчестера, – ученый-любитель. Он поставил целью своей жизни доказать, что теплота – это энергия. Джоуль внес решающий вклад в развитие термодинамики, за что был избран членом Лондонского королевского общества, а единице энергии и работы в системе СИ присвоено его имя.

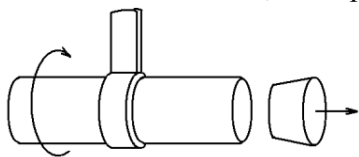


Необходимо было проверить следующие обстоятельства: теплота – это механическая энергия, а механическая энергия – это теплота. При этом нужно было доказать, что в любом акте обмена должен действовать один и тот же обменный курс. И этот обменный курс был установлен $1 \text{ кал} = 4200 \text{ Дж}$.

Совокупность микроскопических процессов, приводящих к передаче энергии от тела к телу, называется теплопередачей.

Пример.

Пробирка с парами спирта приводится во вращение и затем тормозится при обжимании её войлочными обкладками, что приводит к «выстреливанию» пробки.



Физика процесса такова: сила трения совершает работу, изменяя кинетическую энергию вращения пробирки и превращая её во внутреннюю энергию паров спирта, заполняющих пробирку, что сопровождается повышением давления в пробирке, и пробка выстреливает. Таким

образом, внутренняя энергия паров переходит в кинетическую энергию пробки. Итак, наблюдаем переход:

нагревание стенок → теплопередача → повышение внутренней энергии газа → повышение давления → кинетическая энергия поступательного движения пробки.

Обратный с энергетической точки зрения процесс: свинцовая пуля попадает в стенку, в результате чего большая часть ее богатого запаса кинетической энергии превращается в энергию колебания отдельных атомов свинца и стенки. Этот процесс можно сравнить с тем, как энергия обученной армии превращается в беспорядочную толчею толпы.

В первой части опыта мы были свидетелями того, как беспорядочная толчея толпы мобилизовала и бросила в бой армию.



Вывод. Внутренняя энергия может изменяться за счет сообщения системе тепла или совершения над ней работы:

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

Работа внешних тел над системой A' равна работе самой системы над внешними телами A , взятой с противоположным знаком:

$$A' = -A.$$

Повторим еще раз первоначальную формулировку I начала термодинамики:

$Q = A + U_2 - U_1$ – количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение ее внутренней энергии и на совершение системой работы над внешними телами.

Иногда приходится разбивать процесс на несколько частей. Тогда для любой части:

$\delta Q = \Delta U + \delta A$ или $\delta Q = dU + \delta A$, где δ – не приращение, а элементарная теплота и работа.

При интегрировании уравнения по всему процессу

$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 \delta A \rightarrow$ имеем $Q = \Delta U + A$, а не $Q_2 - Q_1 = \Delta Q$ и $A_2 - A_1 = \Delta A \leftarrow$ это неверно, так

как Q и A – функции процесса перехода из состояния 1 в состояние 2, а не функции состояния.

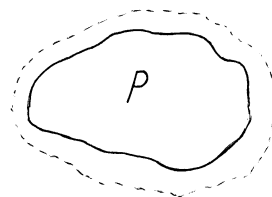
21. Работа, совершаемая телом при изменении объема

Элементарная работа при расширении $\delta A = \vec{F} d\vec{h} = PdSdh = PdV$.

Работа $A = \int_1^2 PdV$ – алгебраическая величина, функция процесса.

При сжатии газа вектор $d\vec{h}$ антипараллелен силе давления:

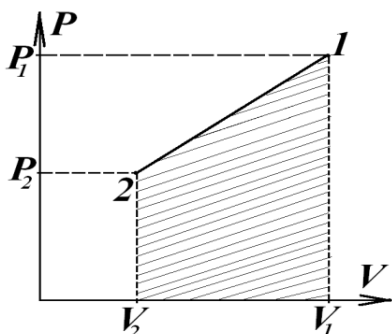
$$d\vec{h} \uparrow \downarrow \vec{F} \Rightarrow \delta A < 0 \Rightarrow A < 0.$$



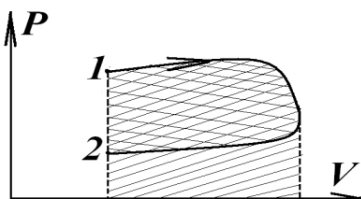
Подведенная к системе теплота $\delta Q = dU + PdV$.

По той причине, что $\delta A = PdV$, координаты (P, V) являются наиболее удобными (в сравнении с координатами (T, P) и (V, T)) для графического изображения равновесных процессов, так как в (P, V) площадь под кривой всегда представляет собой работу газа в процессе, изображенном данной кривой.

Примеры.



$$1) A = \frac{(P_2 + P_1)}{2} \cdot (-V_1 + V_2) < 0.$$



$$2) A > 0, \text{ так как } S_1 > S_2. \\ A = S_1 - S_2.$$



22. Теплоемкость идеального газа



1) Теплоемкость системы $C_\varphi \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_\varphi$ – отношение элементарной теплоты, которую надо сообщить системе в процессе φ , чтобы изменить температуру системы на dT .

(Теплоемкость в процессе φ – это отношение δQ к dT , а не производная!)

$$\delta Q = dU + PdV \Rightarrow C_\varphi = \frac{dU}{dT} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_\varphi. \text{ Теплоемкость – функция процесса.}$$

2) Если процесс таков, что $V = \text{const}$, то $C_V = \frac{dU}{dT}$, процесс называется *изохорическим*.

Внутренняя энергия $U = \frac{i}{2} NkT \Rightarrow C_V = \frac{i}{2} Nk$ – теплоемкость при изохорическом процессе.

Теплоемкость одного моля называется *молярной*.

$$C_{\mu_V} = \frac{i}{2} N_A k = \frac{i}{2} R \Rightarrow U_\mu = \frac{i}{2} RT = C_{\mu_V} T.$$

Для любого газа $U = C_V T$.

Изохорический процесс является одним из множества политропических процессов.

3) Политропический процесс – процесс, имеющий уравнение вида $PV^n = \text{const}$, где n – любое действительное число (л.д.ч.).

Теплоемкость при политропических процессах не зависит от температуры $C_n = \text{const}(T)$.

Докажем это, рассмотрев 1 моль идеального газа.

$$C_n = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT};$$

$$\begin{cases} PV = RT \\ PV^n = \alpha = \text{const} \end{cases} \Rightarrow RTV^{n-1} = \alpha \Rightarrow TV^{n-1} = \alpha - \text{другой вид уравнения политропы};$$

$$T = \frac{\alpha}{R} \cdot \frac{1}{V^{n-1}} \rightarrow \frac{dT}{dV} = \frac{-\alpha}{R} \cdot \frac{(n-1)}{V^n} \rightarrow \frac{dV}{dT} = -\frac{R}{\alpha} \cdot \frac{V^n}{(n-1)} \Rightarrow$$

$C_{n_\mu} = \frac{i}{2} R + \frac{-R}{\alpha} \frac{pV^n}{(n-1)} = \frac{i}{2} R - \frac{R}{n-1} = R \left(\frac{i}{2} - \frac{1}{n-1} \right)$ – молярная теплоемкость системы при политропическом процессе с показателем политропы n .

Вывод. Теплоемкость при политропическом процессе $C_{n_\mu} = R \left(\frac{i}{2} - \frac{1}{n-1} \right)$ не зависит от температуры.

Так как для изохорного процесса $C_{V_\mu} = R \frac{i}{2} \Rightarrow$ для изохорного процесса $n = \pm \infty$.

4) Пусть процесс идет без теплообмена с внешней средой. Обозначим для этого случая показатель политропы $n = \gamma$. Для этого процесса $\delta Q = 0 \Rightarrow C_\gamma = 0$, и процесс называется *адиабатическим*, если он идет без теплообмена с внешней средой.



Выясним, чему равен показатель адиабаты γ . Подставим γ в выражение для теплоемкости: $C_\gamma = 0 = \frac{i}{2} - \frac{1}{\gamma-1} \rightarrow \frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma-1} \rightarrow \gamma = \frac{i+2}{i}$.

Вопрос. В каких пределах может изменяться γ ?

Ответ. $3 \leq i < +\infty \Rightarrow \frac{5}{3} \geq \gamma > 1$.

$pV^\gamma = \text{const}$ – уравнение адиабаты.

При адиабатическом процессе работа совершается газом за счет убыли внутренней энергии идеального газа, а рост энергии возможен за счет сжатия газа.

5) Более удобная запись выражения теплоемкости:

$$C_{n_\mu} = R \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{n-1} \right).$$

При изохорическом процессе $C_{V_\mu} = \frac{R}{\gamma-1}$ для $n = \pm\infty$.

6) Изобарический процесс $P = \text{const}$.

$$C_{P_\mu} = \frac{R}{\gamma-1} + P \frac{dV}{dT} = \frac{R}{\gamma-1} + R \Rightarrow C_{P_\mu} > C_{V_\mu}, \text{ так как при изобарическом подводе тепла часть}$$

подведенной теплоты идет на совершаемую газом положительную работу, а при изохорическом процессе работа газа равна 0, и вся подведенная теплота расходуется на повышение внутренней энергии газа, то есть его температуры.

$C_{P_\mu} = C_{V_\mu} + R$ – соотношение Майера для одного моля идеального газа.

$$C_{P_\mu} = R \left(\frac{i}{2} + 1 \right) = R \frac{i+2}{2} = R \frac{i+2}{2} \cdot \frac{i}{i} = \frac{i}{2} R \frac{i+2}{i} = C_{V_\mu} \cdot \frac{i+2}{i} \Rightarrow \gamma = \frac{C_{P_\mu}}{C_{V_\mu}} = \frac{i+2}{i}.$$

Найдем показатель политропы для изобарического процесса:

$$C_{n_\mu} = R \left(\frac{i}{2} + 1 \right) = R \left(\frac{i}{2} - \frac{1}{n-1} \right) \Rightarrow n = 0.$$

Таким образом, для изобарического процесса $n = 0$.

Вопрос. Как изменится вид полученных выражений для ν молей?

Ответ.

$$\begin{cases} C_p - C_v = \nu R \\ \frac{C_p}{C_v} = \gamma \end{cases}.$$



Так как $C_v < C_p$ и экспериментально сложно измеримо, то в эксперименте измеряют C_p и, зная γ , находят C_v .

7) Изотермический процесс: $T = \text{const} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow C_T = \pm\infty$ в зависимости от того, подводится (с плюсом) или отводится (с минусом) тепло в изотермическом процессе.

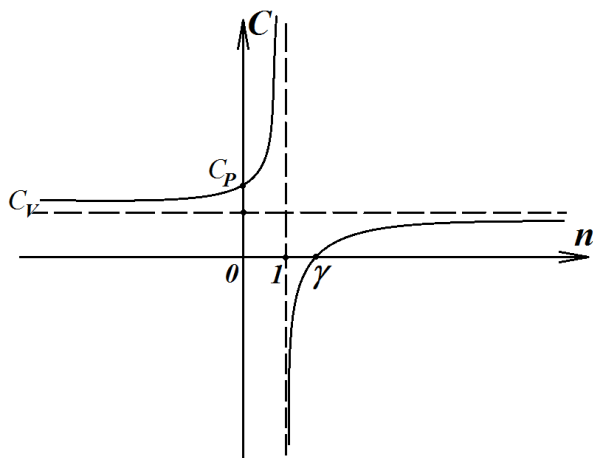
$C_n = \pm\infty$ при $n = 1$ – показатель политропы изотермического процесса.

$PV = \text{const}$ – уравнение изотермы.

8)

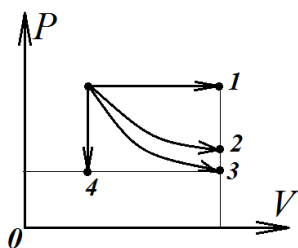
	Изохорический	Изобарический	Адиабатический	Изотермический
n	$\pm \infty$	0	γ	1
C_n	$\frac{i}{2}R = \frac{R}{\gamma-1}$	$R\left(\frac{i}{2}+1\right)$	0	$\pm \infty$

Построим график $C(n)$.



$PV^n = \alpha_1$ или $TV^{n-1} = \alpha_2$ – уравнения политропических процессов.

9) Вид политропических процессов в различных координатах.



1 – изобара $n=0$, $P = const$;

2 – изотерма $n=1$, $P = \frac{\alpha}{V}$;

3 – адиабата $n=\gamma$, $P = \frac{\alpha}{V^\gamma}$;

4 – изохора $n=\infty$, $V = const$.

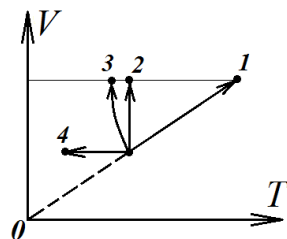
2 – изотерма $T = const$;

4 – изохора $V = const$;

1 – изобара $V = \alpha \cdot T$;

3 – адиабата

$$TV^{\gamma-1} = \alpha \rightarrow T^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V = \alpha_1 \rightarrow V = \frac{\alpha_1}{T^{\frac{1}{\gamma-1}}}; \left(\frac{1}{\gamma-1}\right) > 1.$$



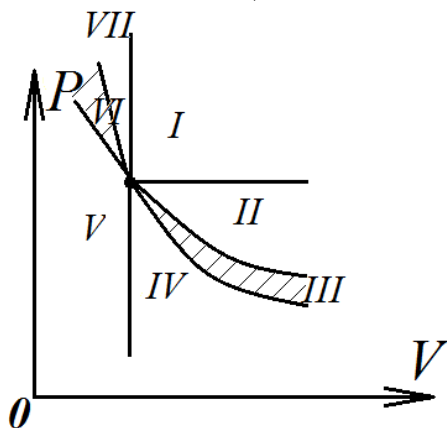
10) Вопрос. Можно ли организовать политропический процесс с отрицательной теплоемкостью $C_n < 0$?

Ответ. Из графика $C(n)$ видно, что при $1 < n < \gamma$ теплоемкость $C_n < 0$.

Вопрос. Но какая физика заключена в таком необычном явлении и с чем оно связано?



Ответ. Действительно, получается, что в процессе, организованном таким образом, подвод тепла к системе сопровождается понижением ее температуры, а отнимание у системы теплоты приводит к ее нагреванию. Для ответа на эти вопросы выясним, как должен быть организован этот процесс, изобразив на диаграмме уже известные нам процессы.



Обозначив цифрами I–VII области, на которые делят координатную плоскость изображенные процессы, определим знаки приращения внутренней энергии газа и его температуры, а также работы газа, теплоты и теплоемкости в этих областях.

Чтобы определить, как изменилась температура газа в результате процесса, то есть знак ΔT системы, достаточно провести изотермы через точки, соответствующие начальному 1 и конечному 2 состояниям системы. Та изотерма, которая будет расположена дальше от начала координат, соответствует большей температуре.

Чтобы определить, получает или отдает система теплоту в результате проведенного процесса, то есть знак Q , достаточно провести адиабаты через точки, соответствующие начальному 1 и конечному 2 состояниям системы. Если адиабата 1 лежит ближе к началу координат, чем адиабата 2, то система теплоту получила ($Q > 0$), если наоборот, то система в данном процессе теплоту отдала ($Q < 0$).



Обратимся к рисунку и заполним таблицу, определив для каждой обозначенной области знак приращения внутренней энергии системы ΔU , приращения температуры ΔT , работы газа A , теплоты, подведенной к системе, Q и теплоемкости системы C при условии, что процесс начинается в общей для всех областей точке, а протекает и заканчивается в данной области.

	ΔU	ΔT	A	Q	$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$
I	+	+	+	+	+
II	+	+	+	+	+
III	–	–	+	+	–
IV	–	–	+	–	+
V	–	–	–	–	+
VI	+	+	–	–	–
VII	+	+	–	+	+

Как видно из таблицы, интересующими нас областями являются области III и VI.

Физически отрицательная теплоемкость означает, что на сообщение ему тепла газ реагирует столь бурным расширением, что его внутренняя энергия падает (подобно человеку, который, найдя 100 рублей, на радостях истратит 500 рублей). Если процесс идет в области VI, то, наоборот, на отвод тепла газ реагирует столь сильным сжатием, что его внутренняя энергия, а значит, и температура увеличивается. (Наиболее понятная аналогия на примере с деньгами выглядит так: человека оштрафовали в автобусе на 100 рублей, и он с досады стал ходить пешком, в результате чего сэкономил на проезде 300 рублей.)

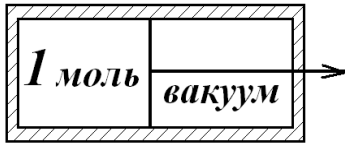


11) Вопрос. Почему при адиабатическом расширении газ остывает?

Ответ. Объяснение 1 уже было дано: так как работа совершается газом за счет убыли внутренней энергии (за счет внутренних ресурсов) – это термодинамическое объяснение.

Объяснение 2 – молекулярно-кинетическое: при ударе о покоящуюся стенку $\langle v \rangle = const$, а если стенка отъезжает, то $\langle v \rangle \downarrow$ уменьшается, подобно удару мяча о кузов удаляющейся машины.

12) Задача о теплоизолированном цилиндре с перегородкой.



Дано: μ , $\frac{V}{2}$, T_1 , цилиндр теплоизолирован.

Перегородку убрали.

Найти: параметры конечного состояния и изобразить его на диаграмме (P, V) .

Решение.

Начальное состояние: $P_1 \frac{V}{2} = RT_1 \Rightarrow P_1 = \frac{2RT_1}{V}$.

Конечное состояние: $P_2 V = RT_2$.

Процесс идет так:

$Q = 0$, так как система теплоизолирована;

$A = 0$, так как газ расширяется в пустоту $\Rightarrow$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow T_2 = T_1 \Rightarrow P_2 = \frac{RT_1}{V}.$$

Точки 1 и 2 лежат на одной изотерме, но процесс изобразить нельзя, так как он необратим, то есть неравновесный, хотя и адиабатический.



Понятие “адиабатический” используется в физике в двух смыслах:

- очень быстрый процесс;
- в термодинамике адиабатическим называется процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой. Он может быть равновесным и неравновесным.

Уравнение адиабаты $PV^\gamma = const$ выполняется только в случае равновесного процесса.

Если цилиндр теплоизолирован, а поршень быстро выдвигается, то $PV^\gamma \neq const$, так как при быстром выдвигении поршня, если $v_{поршня} > \langle v \rangle_{молек} \Rightarrow$ молекулы не могут догнать поршень и газ расширяется в пустоту, таким образом $A = 0$, $Q = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$, то есть $P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV = const \Rightarrow PV^\gamma \neq const$.

При одном и том же адиабатическом увеличении объема $\uparrow V$ газа уменьшение его температуры $T \downarrow$ – max максимально при квазистатическом процессе.

Равновесная адиабата получается при очень медленном выдвигении поршня из теплоизолированного цилиндра (точка 2' на графике).

23. Работа газа при политропическом процессе

$$A = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{\alpha}{V^n} dV = -\frac{\alpha}{V^{n-1}} \cdot \frac{1}{n-1} \Big|_1^2 \Rightarrow PV^n = \alpha \rightarrow \frac{\alpha}{V^{n-1}} = PV \Rightarrow$$

$$A_n = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1} - \text{работа газа в любом политропическом процессе, кроме изотермического}$$

с $n=1$.

Для изотермического процесса работу надо вычислить отдельно:

$$PV = \alpha \Rightarrow P = \frac{\alpha}{V};$$

$$A_1 = \int_1^2 \frac{\alpha}{V} dV = \alpha \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = NkT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} - \text{работа газа в изотермическом процессе.}$$

Вернёмся к формуле работы, полученной для $n \neq 1$:

$$P_1 V_1 = \nu RT_1; P_2 V_2 = \nu RT_2 \Rightarrow$$

$$A_n = \frac{\nu RT_1 - \nu RT_2}{n-1},$$

$$\text{но } \nu RT \cdot \frac{i}{2} = U = \frac{1}{\gamma-1} \cdot \nu RT \Rightarrow$$

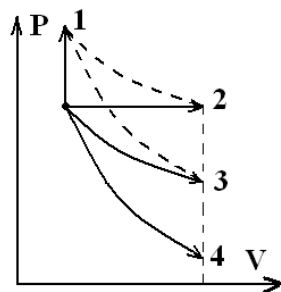
$$A_n = \frac{U_1(\gamma-1) - U_2(\gamma-1)}{n-1} = \frac{\gamma-1}{n-1} (U_1 - U_2) - \text{для всех политропических процессов, кроме}$$

изотермического.

Работа прямо пропорциональна убыли внутренней энергии:

$$Q_n = A + \Delta U = \frac{\gamma-1}{n-1} (U_1 - U_2) + U_2 - U_1 = (U_2 - U_1) \cdot \left(1 - \frac{\gamma-1}{n-1}\right) =$$

$$= \frac{n-1-\gamma+1}{n-1} \cdot (U_2 - U_1) = \frac{n-\gamma}{n-1} \cdot (U_2 - U_1) = \frac{-n+\gamma}{\gamma-1} A_n.$$



Вывод. В любом политропическом процессе, кроме изотермического, приращение внутренней энергии, подведенное количество теплоты и работа газа над внешними телами прямо пропорциональны друг другу:

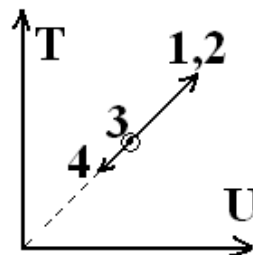
$$A_n = \frac{\gamma-1}{\gamma-n} Q_n = \frac{\gamma-1}{n-1} (U_1 - U_2);$$

$$U_2 - U_1 = \frac{n-1}{n-\gamma} Q_n = -\frac{n-1}{\gamma-1} A_n;$$

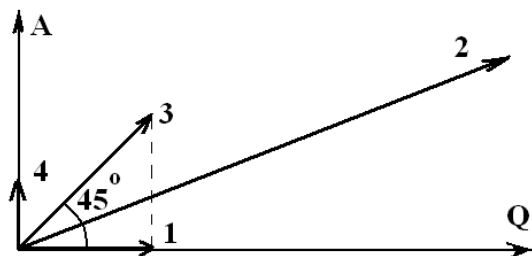
$$Q_n = \frac{n-\gamma}{n-1} (U_2 - U_1) = \frac{\gamma-n}{\gamma-1} A_n.$$

Изобразим процессы в различных координатах, перейдя от координат (P, V) к координатам (A, Q) и (T, U) .

- 1) точки 2, 3, 4 лежат на одной изохоре;
- 2) точки 1, 2 лежат на одной изотерме;
- 3) точки 1, 3 лежат на одной адиабате.



$$\text{Для одного моля } U = \frac{R}{\gamma-1} T.$$



$$A_n = \frac{\gamma - 1}{\gamma - n} Q_n$$



24. Зависимость теплоемкости от температуры (классическая теория теплоемкости идеальных газов)

Для одного моля идеального газа были получены следующие выражения для теплоемкостей:

при постоянном объеме $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ и при постоянном давлении $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Через энергетические степени свободы показатель адиабаты γ выражается так: $\gamma = \frac{i + 2}{i}$.

Чтобы сравнить теорию и эксперимент, достаточно сравнить экспериментальное $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ и

теоретическое значения $\gamma = \frac{i + 2}{i}$.

1) Для одноатомных газов

$i = 3$ $\gamma = 1,666$

Газ	Hg	He	Ne	Ar
T, K	527	290 93	292	292 288 98
$\gamma_{\text{эксп}}$	1,666	1,660 1,673	1,64	1,64 1,65 1,69

2) Для двухатомных газов при комнатной температуре

$i = 5$ $\gamma = 1,4$

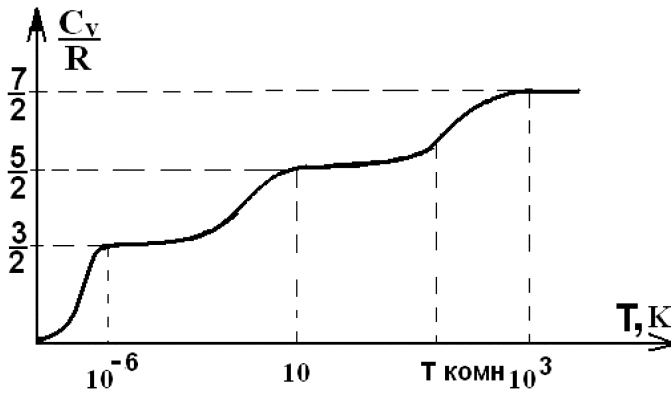
Газ	H ₂	N ₂	O ₂
T, K	280	293 92	293 197 92
$\gamma_{\text{эксп}}$	1,407	1,398 1,419	1,398 1,411 1,404

3) Для многоатомных молекул при $T = 292$ K

Газ	CH ₄	SO ₂
i	6	6
$\gamma_{\text{теор}}$	1,33	1,33
$\gamma_{\text{эксп}}$	1,32	1,26

Причина небольших различий экспериментальных и теоретических значений γ заключается в постепенном возбуждении колебательных и вращательных степеней свободы.

Температурная зависимость теплоемкости газа, состоящего из двухатомных молекул, представлена на рисунке.



При температурах $T \geq 10^3 - 10^4 \text{ K}$ начинается диссоциация молекул (энергия диссоциации молекул:

$$\varepsilon_{O_2} = 5,1 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_{N_2} = 9,8 \text{ эВ}).$$

При температурах порядка 10^5 K происходит ионизация (потенциалы ионизации $\varphi_{O_2} = 14 \text{ эВ}$, $\varphi_{N_2} = 16 \text{ эВ}$).

Температура плазмы $10^7 - 10^8 \text{ K}$ (низкотемпературная плазма $\rightarrow 10^3 - 10^6 \text{ K}$).

Классическая теория теплоемкости твердых тел основана на рассмотрении простейшей модели, включающей в себя следующие положения.

1. Твердое тело имеет правильную кристаллическую решетку, в узлах которой помещаются атомы, принимаемые за материальные точки.

2. Атомы могут колебаться, и любой из них имеет 3 колебательные степени свободы $\Rightarrow$ шесть энергетических колебательных степеней свободы приходятся на каждый атом. Если колебания малы, то они будут гармоническими.

3. Вращаться и двигаться поступательно атомы в твердом теле не могут.

В рамках этой модели энергия, приходящаяся на один атом, $\varepsilon_1 = i_1 \cdot \frac{kT}{2} = 3kT$.

Тогда внутренняя энергия моля такого твердого тела $U_\mu = 3kT \cdot N_A = 3RT$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \leftarrow \text{когда возбуждены все степени свободы.}$$

В 1819 г. Дюлонг и Пти установили закон теплоемкости для твердых химических элементов:

Произведение удельной теплоемкости C_1 химического элемента в твердом состоянии на его атомную массу μ приблизительно одинаково для

всех элементов и составляет $3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$.

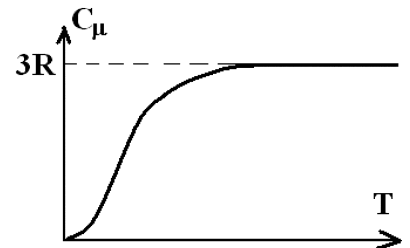
Закон Джоуля (1841) – Коппа (1864):

$$C_{\mu \text{ соед}} = \sum_{i=1}^n C_{\mu_i} \nu_i \leftarrow \text{доля } i\text{-й компоненты в моле вещества, } C_{\mu \text{ соед}} - \text{молярная теплоемкость}$$

соединения, равная сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит.

Классическая теория не дает объяснения зависимости $C(T)$. Частично можно было бы объяснить эту зависимость ангармонизмом, но основное объяснение заключается в том, что эффективный вклад в теплоемкость вносят не все, а только некоторые степени свободы. Чем выше температура, тем чаще дискретный колебательный спектр и тем более оправдана классическая гипотеза о равном распределении энергии по степеням свободы.

Зависимость $C(T)$ твердого тела не имеет ступенек, как температурная зависимость теплоемкости газа, так как в твердом теле нет поступательного и вращательного движения молекул.



Первым человеком, который во всеуслышание заявил о недостаточности классического подхода к вопросам теплоемкости, был Джеймс Клерк Максвелл, им же в 1859 г. была сделана первая работа по динамической теории газов, с результатами которой мы уже познакомились.

25. Микро- и макросостояния. Статистический вес

Состояние тела или системы, включающей в себя огромное число молекул, может быть охарактеризовано с помощью V , P , T , U и других макроскопических параметров. Состояния, охарактеризованные таким образом, называются макроскопическими.

Итак: состояние тела или системы, состоящей из огромного числа молекул, которое охарактеризовано с помощью макроскопических параметров V , P , T , U и др., называется макроскопическим.

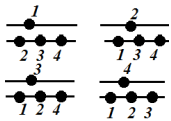
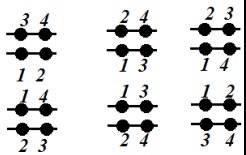
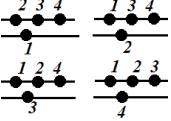
Состояние, охарактеризованное таким образом, что оказываются заданными состояния всех молекул – микрочастиц, называется микросостоянием.

Пример.

Пусть система состоит из четырех молекул и любая имеет два энергетических уровня $\varepsilon_1 = 1 \text{ эВ}$ и $\varepsilon_2 = 2 \text{ эВ}$. Сколько макросостояний может иметь система? Каким количеством микросостояний реализуется каждое из макросостояний?

Вопрос. Чем характеризуется макросостояние?

Ответ. Энергией ε : 4, 5, 6, 7, 8 эВ (всего пять макросостояний).

Макро	Микро	Ω – термодин. вер. сост. $\equiv$ статвес	вер. математическая
4 эВ		1	$\frac{1}{16}$
5 эВ		4	$\frac{1}{4}$
6 эВ		6	$\frac{3}{8}$
7 эВ		4	$\frac{1}{4}$
8 эВ		1	$\frac{1}{16}$

Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется статистическим весом (статвесом) Ω , или термодинамической вероятностью макросостояния.

$$\Omega_i = \sum_j \text{микросост.}_j \geq 1.$$

$$\frac{\Omega_i}{\sum_i \Omega_i} = w_i - \text{вероятность реализации данного макросостояния.}$$

$1 \geq w_i \sim \Omega_i$, то есть вероятность реализации данного макросостояния пропорциональна его статистическому весу.



26. Свойства статистического веса

1. *Статистический вес – функция состояния.*

2. *Мультипликативность.*

Если система состоит из двух или более невзаимодействующих частей, то $\Omega_{\text{сист}} = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \cdots \Omega_n$, то есть её статистический вес = произведению чисел микросостояний, которыми может быть реализовано состояние каждой части. Это неудобно $\rightarrow$ лучше иметь аддитивные, а не мультипликативные величины.

3. Ω – число микросостояний чудовищно велико:

$$\Omega \approx N! \approx N^N \cdot e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad (\text{это формула Стирлинга}), \quad N \approx 10^{24}.$$

$$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 3 \end{array} \right\} \Rightarrow S = k \ln \Omega - \text{формула Больцмана, определяющая статистическую энтропию } S.$$

27. Энтропия (статистическая) и её свойства

1. S – функция состояния, мост между микро- и макромиром.

2. S – аддитивна, то есть если система состоит из двух невзаимодействующих частей, то $S = S_1 + S_2$.

3. Энтропия изолированной системы не убывает.

Рассмотрим изолированную систему, то есть систему, не подверженную внешнему воздействию. Очевидно, что система, предоставленная себе самой, будет переходить из менее вероятного состояния в более вероятное. Этот процесс будет сопровождаться ростом статвеса системы $\uparrow \Omega$ и, как следствие, ростом ее энтропии $\uparrow S$.

4. Энтропия системы в равновесном состоянии $\max$.

Вспомним, что *равновесное состояние* – это состояние, в котором система, не подверженная внешним воздействиям, может существовать бесконечно долго.

$$3 + 4 \Rightarrow dS \geq 0 - \text{II начало термодинамики} - \text{статистическая}$$

изолир. сист..

формулировка.

$dS = 0$ в равновесном состоянии.

$dS > 0$ при переходе из неравновесного в равновесное состояние, так как за каждым состоянием системы будут следовать состояния не менее, а более вероятные.

Это статистическая формулировка II начала термодинамики.

Клаузиус, рассматривая всю Вселенную как замкнутую систему, свёл содержание II начала термодинамики к утверждению “энтропия Вселенной стремится к максимуму”, когда этот максимум будет достигнут, возникнет состояние, названное тепловой смертью Вселенной. По Клаузиусу, это состояние окончательное.

Больцман критиковал это утверждение с позиции статистики. Согласно статистике, отступления от термодинамически равновесного (тдр) состояния, которые называются флуктуациями, не только возможны, но и неизбежны. Больцман считал, что неравновесное состояние Вселенной, в котором она сейчас существует, – это гигантская флуктуация. Эта флуктуация должна исчезнуть. Тогда наступит состояние тепловой смерти Вселенной. Однако это состояние временное. Спустя некоторое время снова может возникнуть аналогичная гигантская флуктуация и Вселенная выйдет из состояния тепловой смерти.

Однако на самом деле шанс, оставленный Больцманом для выхода из состояния тепловой смерти, практически ничего не дает, так как время жизни флуктуации гораздо меньше времени



между флуктуациями Вселенной, и это фактически означает, что Вселенная постоянно пребывает в состоянии тепловой смерти.

Наиболее конструктивной критикой гипотезы тепловой смерти является следующее рассуждение: закон возрастания энтропии получен путём обобщения опытных фактов, относящихся к ограниченным системам. Распространять их на Вселенную нет оснований.

Вселенная в целом может эволюционировать непрерывно и монотонно, никогда не приходя в состояние термодинамического равновесия, то есть тепловой смерти. Такая возможность допускается общей теорией относительности: благодаря наличию гравитационных полей гигантские космологические системы могут непрерывно эволюционировать в сторону возрастания энтропии, никогда, однако, не приходя в состояние с максимальной энтропией, так как такого состояния вообще не существует.

Мораль. Для распространения на Вселенную II начала термодинамики (даже в статистической форме) нет достаточных оснований.

Чтобы выяснить, как ведет себя энтропия неизолированной системы, надо установить связь между приращением энтропии dS и количеством сообщенного системе тепла δQ .

28. Энтропия идеального газа (термодинамический и статистический вывод)

1. Термодинамический вывод энтропии.

Введем энтропию как термодинамическую функцию состояния, определив ее изменение при равновесном процессе в виде $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Тогда можно определить S из I начала термодинамики. Для одного моля:

$$\delta Q = dU + PdV \Rightarrow$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \Rightarrow$$

$$\int_{S_0}^S dS = C_v \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} \Rightarrow S - S_0 = C_v \ln T + R \ln V \Rightarrow$$

$$S = S_0 + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V \underset{T = \frac{PV}{R}}{=} S_{01} + C_v \ln P + C_p \ln V.$$

Приращение энтропии идеального одноатомного газа при обратимом (равновесном) процессе $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Вопрос. Где используется условие обратимости?

Ответ. При подстановке уравнения состояния идеального газа.

При необратимом процессе энтропия газа будет возрастать как в результате подвода тепла, так и вследствие необратимости процесса (раз процесс необратимый, значит, он идет в более вероятном направлении, следовательно, при этом возрастает статвес газа и соответственно энтропия).

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ при необратимом процессе.}$$

$$\text{В любом процессе } dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Вопрос. Почему приращение энтропии $dS \sim \frac{1}{T}$?



Ответ. Энтропия – степень беспорядка в системе. Чем выше температура, тем активнее хаотическое движение и тем сложнее сделать систему еще более беспорядочной в результате подведения к ней тепла.

2. Статистический вывод энтропии.

1) Постановка задачи:

- газ – одноатомный;
- газ – идеальный;
- газ – термодинамически равновесный (известны V, T, N);
- силовых полей нет.

Характеристики макросостояния: V, T, N .

Характеристики микросостояния: для всех молекул $i = 1, \dots, N$ $\vec{r}_i, \vec{v}_i$ известны.

Количество различных размещений молекул в пространстве определяет собой пространственную составляющую статвеса Ω_{np} .

Количество различных размещений молекул в пространстве скоростей определяет собой скоростную составляющую статвеса $\Omega_{ск}$.

Так как распределения молекул по координатам и скорости независимы, то статвес:

$$\Omega = \Omega_{np} \cdot \Omega_{ск}.$$

В этом случае энтропия газа:

$$S = k \ln \Omega_{np} + k \ln \Omega_{ск}.$$

2) Вычислим пространственный статвес.

Разобьем объем V на кубические ячейки ΔV таким образом, чтобы число ячеек r было много меньше числа частиц N , то есть $r = \frac{V}{\Delta V} \ll N$.

Пусть на каждую i -ю ячейку для $i = 1, \dots, N$ приходится n_i молекул:

ячейки	$1 \dots r$	}	пространственное макросостояние.
число молекул	$n_1 \dots n_r$		

Заметим, что отдельные микросостояния отличаются перестановками молекул, попадающих в разные места своей ячейки, что соответствует одному и тому же макросостоянию. В первой ячейке может быть $n_1!$ способов перестановки молекул, в i -й ячейке их будет $n_i!$, и все эти перестановки будут соответствовать одному и тому же макросостоянию. При этом вероятность реализации каждого конкретного микросостояния, соответствующего закреплению частиц на своих местах, кроме частиц в i -й ячейке пропорциональна $\sim \frac{1}{n_i!}$. Учитывая, что полное число

перестановок N частиц по N местам равно $N!$, получим статвес указанного пространственного макросостояния с конкретным числом молекул в каждой ячейке:

$$\Omega_{np} = \frac{N!}{n_1! \dots n_r!}.$$

Пусть $n_1 = n_2 = \dots = n_r = \frac{N}{r} = n$, тогда $\Omega_{np} = \frac{N!}{(n_1!)^r} = \frac{N!}{(n!)^r}$.

Воспользуемся формулой Стирлинга:

$$N! = \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N \Rightarrow \ln N! = N \ln N - N$$

и вычислим энтропию, связанную с пространственным распределением молекул:

$$S_{np} = kN(\ln N - 1) - rkn \cdot (\ln n - 1) = kN \ln N - kN - kN \ln n + kN = kN \ln \frac{V}{\Delta V}, \text{ так как } r = \frac{V}{\Delta V} = \frac{N}{n}.$$

3) Вычислим теперь статвес в пространстве скоростей Ω_{ck} .

Точно так же разобьем пространство скоростей на ячейки равного объема:

$$\Delta\Lambda = \Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z.$$

Аналогично пространственному статвесу скоростной статвес:

$$\Omega_{ck} = \frac{N!}{n_1! \dots n_r!}.$$

Разница между пространственным и скоростным статвесом заключается в том, что:

- а) для скорости число ячеек $r \rightarrow \infty$;
- б) в пространстве скоростей n_i задается распределением Максвелла:

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

Отметим, что для любого i $\Delta\Lambda_i = \text{const}$, но при $v \rightarrow \infty$ $n_i \rightarrow 0$, поэтому можно считать пространство скоростей ограниченным так же, как и объем.

По формуле Стирлинга:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{ck} &= \ln N! - \sum_{i=1}^{\infty} \ln n_i! = N \ln N - N - \sum_{i=1}^{\infty} (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - N - \sum_{i=1}^{\infty} n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \\ &= N \ln N - \sum_{i=1}^{\infty} n_i (\ln N + \ln \Delta\Lambda - \frac{mv_i^2}{2kT} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT}). \end{aligned}$$

Учтем, что $\sum_{i=1}^{\infty} \frac{mv_i^2}{2kT} \cdot n_i = \frac{3}{2} kT \cdot N \cdot \frac{1}{kT}$, и получим энтропию, связанную с распределением молекул по скоростям поступательного движения:

$$S_{ck} = \frac{3}{2} kN + \frac{3}{2} kN \ln T - kN \ln \Delta\Lambda - \frac{3}{2} kN \ln \frac{m}{2\pi k}.$$

4) Теперь можем вычислить энтропию газа:

$$S = k(\ln \Omega_{np} + \ln \Omega_{ck}) = S_{np} + S_{ck} = kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln T - kN \ln(\Delta\Lambda \cdot \Delta V) - \frac{3}{2} kN \ln \frac{m}{2\pi k} + \frac{3}{2} kN.$$

$$\text{Обозначим } S_0 = -kN \ln(\Delta\Lambda \cdot \Delta V) - \frac{3}{2} kN \ln \frac{m}{2\pi k} + \frac{3}{2} kN = \frac{3}{2} kN - kN \ln \left[\left(\frac{m}{2\pi k} \right)^{3/2} \cdot \Delta\Lambda \cdot \Delta V \right].$$

Тогда энтропия одноатомного идеального газа:

$$S = S_0 + kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln T, \text{ где } S_0 = \frac{3}{2} kN - kN \ln \left[\left(\frac{m}{2\pi k} \right)^{3/2} \cdot \Delta\Lambda \cdot \Delta V \right].$$

Для одного моля газа:

$$\begin{aligned} N = N_A &\Rightarrow S_\mu = S_{0\mu} + R \ln V + \frac{3}{2} R \ln T = \\ &= S_{0\mu}^* + \frac{5}{2} R \ln V + \frac{3}{2} R \ln P = S_{0\mu}^* + C_{P\mu} \ln V + C_{V\mu} \ln P. \end{aligned}$$

5) Что будет происходить с энтропией 1 моля идеального одноатомного газа при сообщении ему теплоты Q :

$$S_\mu = S_{0\mu} + R \ln V + \frac{3}{2} R \ln T \Rightarrow$$

$$dS = R \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} R \frac{dT}{T}.$$

Умножив полученное соотношение на T , получим

$$T \cdot dS = RT \cdot \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} RT \cdot \frac{dT}{T} = PV \cdot \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} RdT = P \cdot dV + C_{V\mu} \cdot dT = \delta A + dU = \delta Q \Rightarrow$$



что и требовалось доказать: *приращение энтропии идеального одноатомного газа при обратимом*

(равновесном) процессе $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

3. Качественные вопросы.

1) Половину теплоизолированного сосуда, разделенного невесомым поршнем, занимает 1 моль газа. В другой половине сосуда – вакуум. Трение между поршнем и стенками сосуда отсутствует. Поршень отпускают, и газ заполняет весь сосуд. Затем поршень очень медленно возвращают в первоначальное положение. Найти изменение температуры и энтропии газа после процессов расширения и сжатия газа.



а) Невесомый поршень разделяет объем теплоизолированного сосуда пополам. Трение между поршнем и стенками сосуда равно 0. Поршень отпустили. Найдём изменение энтропии газа.

$Q = 0$, $A = 0$ (так как расширяется в пустоту) $\rightarrow \Delta T = 0$.

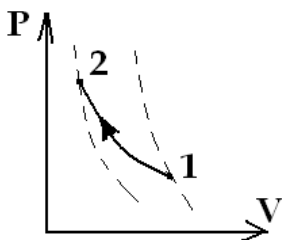
Процесс необратим $\Rightarrow \Delta S > 0$.

$\Delta S = R \ln 2 \leftarrow$ из-за увеличения объема.

б) Медленно вернули поршень в начальное положение $\Rightarrow$ процесс обратимый и $\Delta S = 0$:

$PV^\gamma = \text{const} = \alpha$;

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -A = -\int_{2V_1}^{V_1} p dV = \frac{RT_0}{\gamma - 1} (2^{\gamma-1} - 1).$$



2) Система переходит изотермически из состояния 1 в состояние 2.

Изотермический процесс – обратимый, но из графика видно, что $S_1 > S_2$, то есть $\Delta S < 0$. Как это может быть?

Адиабату еще называют изэнтропой.

Чем дальше изэнтропа от начала координат, тем большей энтропией обладает система.

$\Delta S = 0$ только для замкнутых систем (изолированных систем), а здесь забирают тепло

$\delta Q < 0$, то есть система неизолированная $\Rightarrow \Delta S = \frac{\delta Q}{T} < 0$, так как система незамкнутая и процесс обратимый.



3) Двумерная сетка

Процесс \ Система	обратимый (равновесный)	необратимый (неравновесный)
замкнутая (изолированная)	$dS = 0$	$dS > 0$
незамкнутая (неизолированная)	$dS = \frac{\delta Q}{T}$	$dS > \frac{\delta Q}{T}$

В любом процессе $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.



29. I, II и III начала термодинамики

1) I начало

$$\delta Q = dU + \delta A$$

а) Тепло, переданное системе, идет на приращение ее внутренней энергии и работу, совершаемую системой над внешними телами.

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

I начало представляет собой закон сохранения энергии в тепловых процессах.

I начало – это отрицание двигателя, производящего работу из ничего.

Вопрос. А как же процессы с теплоемкостью $C < 0$, когда $A > Q$?

Ответ. При этом расходуется внутренняя энергия системы, но это происходит не периодически, а одномоментно, то есть 1 раз (иногда можно потратить 10 тысяч рублей, получая ежемесячно стипендию, равную 1000 рублей, но каждый месяц такие фокусы проделывать не удастся, если указанная стипендия является вашим единственным источником дохода).



2) II начало

II начало отрицает возможность построить двигатель, который мог бы превращать в работу всю теплоту, заимствованную от одного теплового резервуара. II начало представляет собой результат обобщения опытных фактов и имеет несколько формулировок.

а) Статистическая формулировка:

Энтропия изолированной системы не может убывать $dS \geq 0$.

б) Клаузиус:

Процесс, при котором любым способом забирают теплоту от менее нагретого тела и целиком передают её более нагретому так, чтобы в природе больше не произошло никаких изменений, называется процессом Клаузиуса. Процесс Клаузиуса невозможен.

ИЛИ

Невозможны процессы, единственным результатом которых был бы переход тепла от тела менее нагретого к телу более нагретому.

ИЛИ

Невозможны процессы, в которых происходит самопроизвольный переход тепла от менее нагретого к более нагретому.

Докажем эквивалентность формулировок а) и б).

Пусть система состоит из двух не взаимодействующих частей 1 и 2

$$\text{и пусть 1 передает 2 } \delta Q \Rightarrow dS = \delta Q \left(\frac{-1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) < 0,$$

где dS – изменение энтропии всей системы;

$T_2 > T_1 \Rightarrow dS < 0$, что невозможно, так как система замкнутая.

в) Томсон (Кельвин):

Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы отнятие тепла от некоторого тела и целиком превращение его в работу.

Вопрос. А как же изотермический процесс?

Ответ. В этом процессе возникает еще изменение объема.

ИЛИ

Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара.

ИЛИ

Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет уменьшения внутренней энергии теплового резервуара.

г) Планк:

Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара.

ИЛИ

Круговой процесс, единственным результатом которого является производство работы за счет охлаждения теплового резервуара, называется процессом Томсона – Планка.

Процесс Томсона – Планка невозможен.

д) Невозможно полное превращение тепла в работу, то есть вечный двигатель II рода, который получал бы тепло от одного резервуара и превращал бы это тепло полностью в работу.

Существование вечного двигателя II рода не противоречит закону сохранения энергии.

А само II начало представляет собой результат обобщения опытных фактов, видимо, именно поэтому до сих пор продолжают попытки изобретения вечного двигателя II рода, но практически никому не приходит в голову изобретать вечный двигатель I рода.

е) Физический смысл II начала термодинамики заключается в том, что энергия теплового движения молекул качественно отличается от других видов энергии, так как энергия любого вида, кроме энергии теплового движения, может полностью превратиться в энергию другого вида, в том числе и в энергию теплового движения. Энергия же теплового движения переходит в другие виды энергии лишь частично.



Таким образом, возможна еще одна формулировка II начала:

Любой процесс, в котором происходит превращение какого-либо вида энергии в энергию теплового движения, является необратимым.

С этой точки зрения изобретатели вечных двигателей II рода ищут способы полного перевода энергии хаотического движения молекул в другие виды энергии.

3) III начало – (1906) теорема Нернста (1864–1941)

При $T \rightarrow 0$ энтропия системы $S \rightarrow \ln$ (кратности вырождения основного состояния).

Этот закон не может быть логически выведен из других начал термодинамики.

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$, то есть при $T \rightarrow 0$ статвес $\Omega \rightarrow 1$, и система находится в основном состоянии.

Полагая, что энергия любого финитного (ограниченного) движения квантуется, имеем:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta x \sim a \\ \Delta p \geq \frac{h}{a} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon \geq \frac{h^2}{ma^2}, \text{ то есть меньше, чем } \frac{h^2}{ma^2}, \text{ энергия частицы при финитном движении}$$

быть не может. При $T \rightarrow 0$, то есть при $T \leq T_k$, газ становится вырожденным, и поскольку частицы неразличимы, то:

- если основной уровень энергии простой, то $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$;
- если уровень энергии расщепленный – вырожденный, то $\Omega \neq 1$, но мало, $S \rightarrow \ln(K_p)$,

где K_p – кратность вырождения основного уровня.

III начало – квантовый закон.

Следствия III начала:

- 1) $\left. \begin{matrix} C_p, C_v \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow$ теплоемкости вещества должны зависеть от температуры
(классика утверждает обратное).

- 2) Уравнение состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона $PV = \nu RT$ не работает при $T \rightarrow 0$, так как из III начала следует, что при $T \rightarrow 0$ для всех тел:
- температурный коэффициент объемного расширения $\rightarrow 0$,
 - температурный коэффициент давления $\rightarrow 0$.

В то время как из уравнения состояния идеального газа

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\nu R}{V_0} = \text{const}$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{\nu R}{P_0} = \text{const}$$

Действительно, вблизи абсолютного нуля давление газа практически не зависит от температуры T , а является функцией плотности $P_{T \rightarrow 0} = f(\rho) \neq f(T)$.

Строго говоря, теорема Нернста состоит из двух частей:

1. При стремлении температуры к абсолютному нулю $T \rightarrow 0$ энтропия системы стремится к определенному конечному пределу $S \rightarrow S_1$, то есть $S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T}$ – сходится при $T \rightarrow 0$.

2. При абсолютном нуле температур все процессы, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии системы.

1 + 2 $\Rightarrow$ При $T \rightarrow 0$ ($S - S_0$) стремится к вполне определенному конечному пределу, не зависящему от значений макроскопических параметров системы.

30. Циклы. КПД



1. КПД.

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла, называется тепловой машиной.

Многokrатно совершаемый тепловой процесс называется циклом.

В ходе цикла рабочее вещество (например, газ) расширяется и сжимается. Чтобы совершаемая газом работа за цикл была больше нуля, надо, чтобы давление (а следовательно, и температура) при расширении было больше, чем при сжатии.

$$13 \rightarrow A > 0;$$

$$31 \rightarrow A < 0;$$

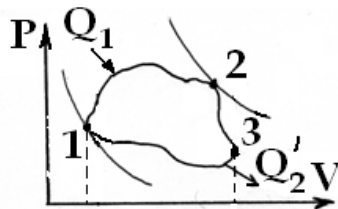
$$12 \rightarrow Q_1 - \text{теплота, получаемая газом};$$

$$21 \rightarrow Q'_2 - \text{теплота, отдаваемая газом}.$$

$$\text{За цикл } A = Q_1 - Q'_2.$$

Q'_2 – модуль тепла, которое газ отдает при сжатии.

Чтобы двигатель работал периодически, надо часть Q'_2 теплоты Q_1 , полученной рабочим телом (р.т.), отдавать во внешнюю среду без превращения в работу $\Rightarrow$ характеристикой тепловой машины является ее эффективность – коэффициент полезного действия.



$$\text{Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины } \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} < 1.$$

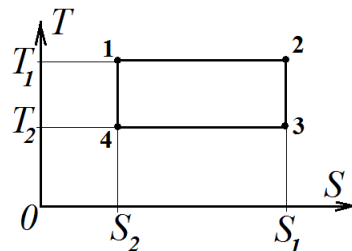
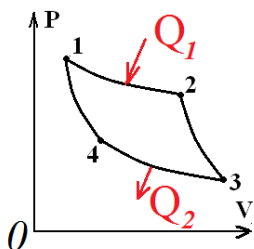
КПД тепловой машины по определению и по II началу термодинамики всегда меньше 1.

2. Цикл Карно.

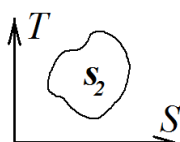
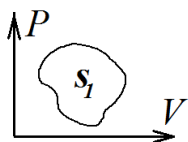
$\eta = \eta_{\text{пвх}}$, если машина работает по циклу Карно, который состоит из двух изотерм и двух адиабат.

Докажем это.

Замечание. Обратимый цикл, совершаемый телом, вступающим в теплообмен с двумя тепловыми резервуарами бесконечной емкости, может состоять только из двух изотерм и двух адиабат.



1) Докажем, что площадь s_1 любого цикла в координатах (P, V) равна площади того же цикла в координатах (T, S) : $s_1 = s_2$.



$$s_1 = A$$

$$s_2 = \oint T dS = \oint T \frac{\delta Q}{T} = \oint (dU + \delta A) = \Delta U + A = s_1, \text{ так как } \Delta U = 0 \text{ за цикл.}$$

Если это так, то

$$\eta_K = \frac{(T_1 - T_2)(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_K - \text{КПД обратимого цикла Карно.}$$

Он не зависит от устройства тепловой машины.

2) η всех обратимых машин (то есть работающих при одной и той же температуре холодильника и нагревателя) $\eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

3) Любая тепловая машина может быть представлена следующим образом.

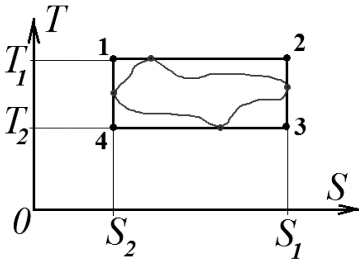
Рабочее тело (р.т.) совершает работу A .

Вопрос. Что такое T_1 и T_2 в формуле $\eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$?

Ответ. Это температуры рабочего тела в цикле.



- 4) Пусть машина работает не по циклу Карно, а по произвольному циклу, который в координатах (TS) имеет вид замкнутой кривой. Сравним КПД данной машины и машины, работающей по циклу Карно с теми же нагревателем и холодильником: $\eta \sim \eta_K - ?$



$$\eta = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}; \quad \eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1};$$

$$Q_1 < Q_{1K}; \quad Q'_{2K} < Q'_2 \Rightarrow \frac{Q'_{2K}}{Q_{1K}} < \frac{Q'_2}{Q_1} \Rightarrow \eta < \eta_K.$$

Таким образом, КПД машины, работающей по циклу Карно с данным нагревателем и холодильником, максимален $\eta_K - \max!$

Замечание. У необратимых машин η меньше, чем у обратимых.

3. Качественные вопросы.

- 1) Какая система играет роль холодильника в тех тепловых машинах, которые использует человек?

Ответ. Атмосфера.

- 2) Домашний холодильник отбирает теплоту от продуктов, помещенных в него при $t_1 = 7^\circ C$, и отдаёт ее воздуху при $t_2 = t_K = 27^\circ C$.

Показать, что это не противоречит II началу термодинамики.

Решение.

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} < 0, \text{ так как } S_{\text{холод}} = \text{const} \Rightarrow dS_{\text{холод}} = 0 > \frac{\delta Q}{T},$$

Q_1 – отнятое у тела тепло, то есть тепло, получаемое холодильником;

Q'_2 – тепло, отдаваемое холодильником воздуху.

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{Q'_2 - Q_1} - \text{холодильный коэффициент.}$$

$$\varepsilon < \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{280}{20} = 14;$$

$$\frac{Q_1}{280} - \frac{Q'_2}{300} < 0 \Rightarrow Q'_2 > \frac{300}{280} Q_1 \leftarrow \text{со II началом всё в порядке.}$$

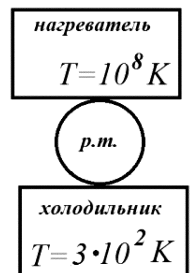
$$\varepsilon < \frac{Q_1}{\frac{300}{280} Q_1 - Q_1} = \frac{280}{20} = 14.$$

- 3) Можно ли приблизить $\eta_{\max} \rightarrow 1$, используя в качестве нагревателя термоядерный реактор с $T_1 > 10^8 K$, а в качестве холодильника – атмосферу с $T_2 = 300 K$?

Ответ. Может показаться, что $\eta_{\max} \rightarrow 1$, но это не так, потому что T_1, T_2 – температуры рабочего тела, следовательно, $T_{1\max} \approx 1500 K \Rightarrow \eta_{\max} \approx 0,8$.

- 4) Может ли η не для цикла Карно быть функцией только температуры рабочего тела?

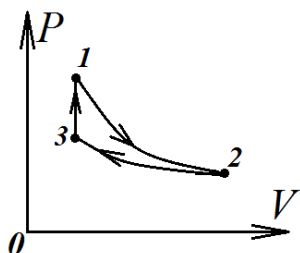
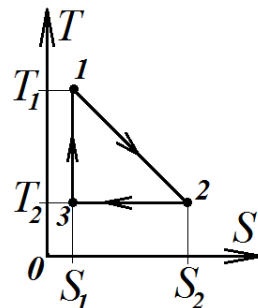
Ответ. Да. Рассмотрим примеры.



а) В координатах (T, S) КПД и ХК найти просто:

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)}{2} \cdot \frac{1}{\frac{T_1 + T_2}{2} \cdot (S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} < \eta_K;$$

$$\varepsilon = \frac{2T_2}{T_1 - T_2} = 2\varepsilon_K.$$



б) Пусть дан цикл в координатах (P, V) ;

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1}{T_3} = n, \quad 12 - \text{адиабата}, \quad 23 - \text{изотерма}.$$

$\eta - ?$

Решение.

Порядок действий при решении задач на «Циклы» следующий:

1. Определить участки, на которых тепло поглощается, и участки, на которых тепло выделяется системой:

$$Q_I = Q_{31}; \quad Q_{II} = -Q_{23}.$$

2. Провести подсчет теплоты на каждом участке с учетом уравнений процессов:

$$Q_{23} = A_2 = -RT \ln \frac{V_2}{V_3};$$

$$Q_{31} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

Соотношение $\frac{V_2}{V_3}$ надо определить из уравнений процессов:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = V_3 \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \end{array} \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow$$

$$Q_{23} = -\frac{RT_2}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

3. Вычислить КПД:

$$\eta = \frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} = \frac{Q_{31} + Q_{23}}{Q_{31}} \Rightarrow$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln n = 1 - \frac{1}{n-1} \ln n.$$



31. Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса

1. Реальный газ отличается от идеального.

Уравнение состояния идеального газа является приближенным.

1) М. В. Ломоносов еще в XVIII в. указывал, что давление, обусловленное ударами о стенку хаотически движущихся молекул, не будет подчиняться закону Бойля $PV = \text{const}$ (при $T = \text{const}$) при больших концентрациях молекул;

2) как мы знаем из теоремы Нернста, и при низких температурах $T \rightarrow 0$ давление является функцией плотности $P = f(\rho)$;

3) существуют и другие количественные и качественные нарушения уравнения Клапейрона – Менделеева $PV = \nu RT$. В частности, реальные газы могут быть переведены в жидкое состояние, а идеальные, следуя этому уравнению, – нет.



Основной причиной наблюдаемых отличий реальных газов от идеальных является наличие сил взаимодействия между молекулами реальных газов.

Силы взаимодействия можно классифицировать следующим образом:

- химические или валентные, если возникло новое соединение;
- кулоновские силы притяжения и отталкивания, если газ ионизирован (плазма – квазинейтральный ионизированный газ);
- молекулярные силы $\equiv$ силы Ван-дер-Ваальса (1837–1923).

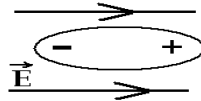
Именно они нас и будут интересовать. Это силы притяжения между молекулами на “больших” расстояниях $l > d$ диаметра молекул. Природа этих сил электростатическая, однако взаимодействие молекул не описывается законом Кулона, так как каждая молекула ($\equiv$ ядро и электронная оболочка) представляет собой электронейтральную систему.

Если в отсутствие внешних полей центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то такие молекулы называются полярными.

Если электронная оболочка симметрична и центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле совпадают, то мы имеем дело с неполярными молекулами.

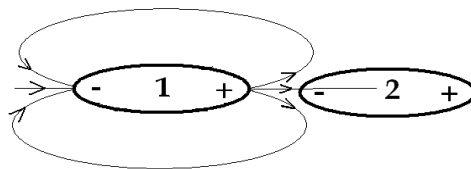
Под действием электрического поля:

- неполярные молекулы поляризуются за счет деформации электронной оболочки;
- полярные молекулы ориентируются по полю.



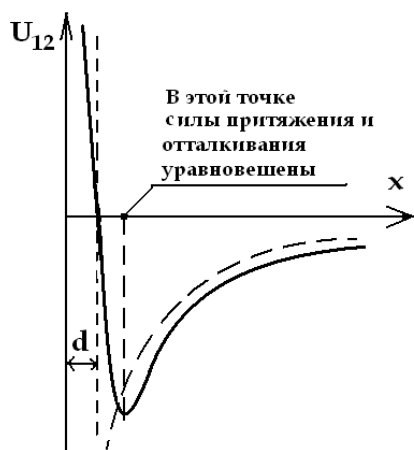
Вокруг каждой поляризованной молекулы возникает быстро убывающее с радиусом электрическое поле $\vec{E}$.

Если в поле $\vec{E}_1$ молекулы 1 окажется молекула 2, то она будет поляризоваться и притягиваться к 1-й молекуле под действием кулоновской силы.



При $l \gg d$ $F_{\text{дист.}} \sim \frac{1}{r^7}$ (так как это взаимодействие диполей, а не зарядов). Если электрические оболочки молекул перекрываются – проникают друг в друга, то силы притяжения переходят в силы отталкивания, которые экспоненциально убывают при $l \gg d$.

Энергия взаимодействия U_{12} двух молекул имеет следующий вид:



$$\vec{F} = -\nabla U_{12} \Rightarrow \begin{cases} U' < 0 - \text{отталкивание} \\ U' > 0 - \text{притяжение} \\ U' = 0 - \text{уравновешены притяж. и отталк.} \end{cases}$$

$U(x) = \frac{a_1}{x^{12}} - \frac{a_2}{x^6}$ – потенциал Леннарда – Джонса является аппроксимацией энергии взаимодействия молекул U_{12} .

При этом $\frac{a_1}{x^{12}}$ – аппроксимация сил отталкивания,

$\frac{a_2}{x^6}$ – аппроксимация сил притяжения.

Аппроксимация (от *лат.* *approximo* – приближаюсь) – приближенное выражение какого-либо математического объекта через другие более простые.

Потенциал Леннарда – Джонса используется в теории газов и дает хорошее совпадение с экспериментом для реальных газов.

2. Модель.

В простейшей теории используется ещё более грубая пунктирная аппроксимация, соответствующая следующей модели:

- 1) газ состоит из твердых упругих шариков диаметром d ;
- 2) молекулы-шарики притягиваются на расстоянии $l \leq$ радиуса сферы молекулярного действия $\rho \sim 10^{-9} \text{ м}$ при $d \sim 10^{-10} \text{ м}$.

3. Учёт притяжения.

Из-за взаимного притяжения между молекулами газ как бы сжимается эффективно большим давлением, чем давление P , оказываемое газом на стенки сосуда.

Величина этой положительной добавки к давлению P пропорциональна произведению числа молекул, содержащихся в единице объема каждого из взаимодействующих объемов δV_1 и δV_2 , то есть $\sim n^2$ – квадрату концентрации:

$$p = \frac{N_A}{V_\mu} \Rightarrow \left(P + \frac{a}{V_\mu^2} \right) - \text{давление в реальном газе, } P - \text{давление этого газа на стенки,}$$

$\frac{a}{V_\mu^2}$ – добавка, возникающая из-за наличия сил притяжения между молекулами.

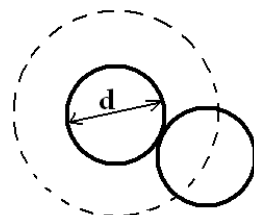
4. Учет отталкивания.

Учтем силы отталкивания в рамках предложенной модели, предполагая существование объема, недоступного для движения молекул вследствие конечности их размера d .

Пусть имеем всего две молекулы: одна покоится, а другая движется. Какой объем недоступен для движения второй молекулы?

$$\frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{4\pi(2r)^3}{3} = 4 \cdot (2V_1), \text{ здесь } 2V_1 - \text{объем двух молекул.}$$

Если у нас 1 моль, то объем, доступный для движения молекул, равен $(V_\mu - b)$, где b – несколько объемов молекул, содержащихся в моле.



5. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Теперь подправим уравнение состояния 1 моля идеального газа, написав *уравнение состояния для 1 моля газа Ван-дер-Ваальса*:



$$\left(P + \frac{a}{V_\mu^2}\right)(V_\mu - b) = RT,$$

где a, b – постоянные коэффициенты, определенные для любого газа.

Если у нас не один моль, а ν молей, тогда

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

Умножив это уравнение на число молей ν и обозначив $a' = a\nu^2$; $b' = \nu b$,

получим:

$$\left(P + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b') = \nu \cdot RT \leftarrow \text{уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.}$$

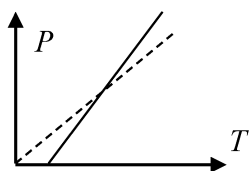
Еще раз о смысле каждой скобки, a' и b' : первая скобка – реальное давление внутри, вторая – объем, доступный движению, a' связано с притяжением молекул, b' – “мертвый” объем.

6. Качественные вопросы.

1) Изобразим изохору реального газа в координатах (P, T) для одного моля газа:

$$P = \frac{RT}{V_\mu - b} - \frac{a}{V_\mu^2} = \frac{RT}{V_\mu} \cdot \frac{1}{1 - \frac{b}{V_\mu}} - \frac{a}{V_\mu^2} \approx \frac{RT}{V_\mu} \left(1 + \frac{b}{V_\mu}\right) - \frac{a}{V_\mu^2}.$$

То есть для реального газа увеличение температуры при постоянном объеме вызывает более резкий рост давления, чем для идеального газа:



$$P = \frac{RT}{V_\mu};$$

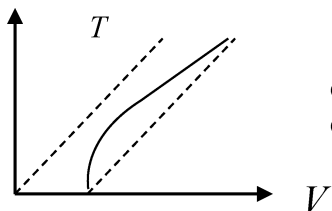
$$P = \frac{RT}{V_\mu} \left(1 + \frac{b}{V_\mu}\right) - \frac{a}{V_\mu^2}.$$



2) Изобразим изобару в координатах (T, V) .

$P = \text{const};$

$$T = \frac{1}{R} \left\{ PV_\mu + \frac{a}{V_\mu} - Pb - \frac{ab}{V_\mu^2} \right\} = \frac{P}{R} (V_\mu - b) + \frac{a}{RV_\mu} - \frac{ab}{RV_\mu^2}.$$



При $V \rightarrow \infty$ $RT \rightarrow P(V_\mu - b)$ $V > b \rightarrow \frac{a}{V} > \frac{ab}{V^2}$, то есть второе слагаемое больше третьего $\Rightarrow$ график приближается к асимптоте сверху.

32. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

1. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса $U = N \frac{i}{2} kT + \langle U_{\epsilon 3} \rangle$.

$U_{\epsilon 3}$ – потенциальное поле притяжения молекул $\Rightarrow A_{\epsilon 3} = -\Delta U_{\epsilon 3} = U_1 - U_2$.

При расширении работа, совершаемая силами притяжения молекул газа, равна убыли его потенциальной энергии, связанной с притяжением молекул:

$$-dU_{\epsilon 3} = \delta A = -\Delta P dV = \frac{-a'}{V^2} dV,$$

ΔP – часть давления, обусловленная притяжением молекул.

$$A_{12} = \left. \frac{a'}{V} \right|_{V_1}^{V_2} = \frac{a'}{V_2} - \frac{a'}{V_1} = U_{1\epsilon 3} - U_{2\epsilon 3} \Rightarrow U_{\epsilon 3} = -\frac{a'}{V};$$

$$\vec{F}_{\epsilon 3} = -\nabla U_{\epsilon 3} = \nabla \left(\frac{a'}{V} \right);$$

$$\left. \begin{aligned} U &= N \frac{i}{2} kT - \frac{a'}{V} = \nu \frac{i}{2} RT - \frac{\nu^2 a}{V} \\ U_{\mu} &= \frac{iRT}{2} - \frac{a}{V_{\mu}} \text{ – для одного моля} \end{aligned} \right\} \text{ – внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса}$$

2. Задача об убранной перегородке для реального газа.

а) Для идеального газа:

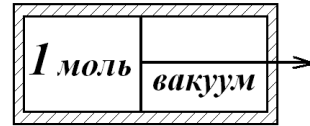
$$Q = 0, A = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0.$$

б) Для газа Ван-дер-Ваальса:

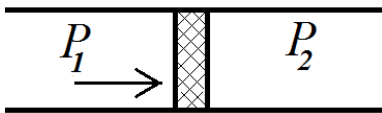
$$Q = 0, A = 0, \Delta U = 0 \Rightarrow \frac{iRT_1}{2} - \frac{2a}{V} = \frac{iRT_2}{2} - \frac{a}{V} \Rightarrow$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{a}{V} \cdot \frac{2}{iR} < 0.$$

То есть с увеличением объема $V \uparrow \rightarrow T \downarrow$ температура газа понижается, так как внутренняя энергия газа расходуется на работу против сил притяжения молекул. В этом отличие реального газа от идеального.



3. Эффект Джоуля – Томсона.



Вопрос. Что будет происходить с температурой реального газа после его прохождения через пористую перегородку, если $P_2 < P_1$?

Ответ. Для идеального газа температура не изменится, а для реального будет наблюдаться эффект Джоуля – Томсона.

а) Если $\frac{2a}{RT} - b > 0$, то эффект притяжения доминирует над отталкиванием, поэтому $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$

и температура газа понижается $T \downarrow$. Это положительный эффект Джоуля – Томсона.

Газ охлаждается, так как при расширении внутренняя энергия расходуется на работу против сил молекулярного притяжения. Этот эффект используется для ожижения газов и получения низких температур.

б) При $\frac{2a}{RT} - b < 0 \rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta p} < 0$ и газ нагревается. Это отрицательный эффект Джоуля – Томсона. Отрицательный эффект Джоуля – Томсона реализуется для He и H_2 , у которых $a \approx 0$, то есть притяжение очень слабое, а свобода передвижения при расширении возрастает.

33. Теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса

$$C_\phi = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_\phi = \left(\frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} \right)_\phi = \left(\frac{d}{dT} \left[\nu \frac{iRT}{2} - \frac{a'}{V} \right] + P \frac{dV}{dT} \right)_\phi \Rightarrow$$

$$C_\phi = \left(\nu \frac{iR}{2} + \frac{a'}{V^2} \cdot \frac{dV}{dT} + P \frac{dV}{dT} \right)_\phi = \left[\nu \frac{R}{\gamma-1} + \left(P + \frac{a'}{V^2} \right) \frac{dV}{dT} \right]_\phi.$$

Здесь P – это давление газа на стенку, так как работа совершается газом над внешними телами.

Проведем расчет теплоемкости для одного моля реального газа при различных процессах:

$$C_\phi = \frac{R}{\gamma-1} + \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_\phi.$$

$$\left. \begin{array}{l} 1) \text{ Изохорический } \rightarrow V = const; n = \pm\infty \\ C_{V_{B-\partial-B}} = C_V, \text{ как и для идеального газа} \\ 2) \text{ Адиабатический } \rightarrow Q = 0, n = \gamma \\ C_\gamma = 0, \text{ как и для идеального газа} \\ 3) \text{ Изотермический } \rightarrow T = const \\ C = \pm\infty = C_{\text{идеального газа}} \end{array} \right\} - \text{ политропические процессы.}$$

4) Изобарический $\rightarrow P = const$:

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

$$C_p = C_v + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \frac{dV}{dT} \Big|_p = C_v + \frac{RT}{V-b} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p;$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = const = \alpha.$$

Найдем $(C_p - C_v)_{B-\partial-B}$. Для этого необходимо найти $\left(\frac{dV}{dT} \right)_p$.

$$\frac{RT}{V-b} = \alpha + \frac{a}{V^2} \Rightarrow \text{продифференцируем это уравнение:}$$

$$d \left(\frac{RT}{V-b} \right) = \frac{RdT}{V-b} - \frac{RT}{(V-b)^2} \cdot dV = -\frac{2a}{V^3} dV \Rightarrow$$

$$dV \left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right] = \frac{dTR}{V-b} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{R}{V-b} \cdot \frac{1}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}}.$$



Используя полученное выражение $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$, найдем разность

$$(C_p - C_v)_{B \rightarrow B} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} \approx R \left[1 + \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3} \right]_{V \gg b} \approx R \left[1 + \frac{2a}{RTV} \right].$$

Таким образом, $C_p = f(T, V) \Rightarrow$ *изобарический процесс не является политропическим для газа Ван-дер-Ваальса.*

34. Уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} = 0 \quad \text{— мы поделили } \delta Q \text{ на } dT \Rightarrow$$

$$C_v + \frac{a}{V^2} \frac{dV}{dT} = -P \frac{dV}{dT} \Rightarrow \begin{cases} -C_v = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \frac{dV}{dT} \\ \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT \end{cases} \Rightarrow$$

$$-C_v = \frac{RT}{V-b} \frac{dV}{dT} \Rightarrow -\frac{dT}{T} \frac{C_v}{R} = \frac{dV}{V-b} \Rightarrow -\frac{C_v}{R} \ln T = \ln(V-b) + \alpha \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \ln[(V-b) \cdot T^{\frac{C_v}{R}}] = \alpha \\ \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow$$

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const}$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)^\gamma = \text{const}$$

уравнения адиабаты газа Ван-дер-Ваальса.



35. Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

$$\begin{cases} dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v dT + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) dV}{T} \Rightarrow dS = \frac{R}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{RT}{T(V-b)} dV \Rightarrow \\ P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b}; \quad C_v = \frac{R}{\gamma-1} \end{cases}$$

$$S = \frac{R}{\gamma-1} \ln T + R \ln(V-b) + S_0 \quad \text{— энтропия одного моля газа Ван-дер-Ваальса.}$$

Вопрос. Как изменится энтропия газа в задаче об убранной перегородке?

$$\text{Ответ. } \Delta S = \frac{R}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} \approx \frac{R}{\gamma-1} \ln \frac{T_1 - \frac{a(\gamma-1)}{VR}}{T_1} + R \ln \frac{V-b}{\frac{V}{2}-b} < R \ln \alpha,$$

то есть $\Delta S_{B \rightarrow B} < \Delta S_{\text{ид.газа}}$.



36. Уравнение политропы для газа Ван-дер-Ваальса

Сравним уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)^\gamma = \text{const}$,

где $\gamma = \frac{R}{C_V} + 1$, и уравнение адиабаты для идеального газа $PV^{\frac{R}{C_V} + 1} = \text{const}$.

Запишем уравнение политропы для идеального газа, выразив показатель политропы через разность теплоемкостей $C_V - C_n$:

$$\begin{cases} C_n = C_V - \frac{R}{n-1} \\ PV^n = \text{const} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{C_V - C_n}{R} = \frac{1}{n-1} \\ PV^{\frac{R}{C_V - C_n} + 1} = \text{const} \end{cases}.$$

Естественно предположить, что для газа Ван-дер-Ваальса уравнение политропы будет иметь аналогичный вид:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)^{\frac{R}{C_V - C_n} + 1} = \text{const}.$$

Проверим это:

$$\begin{cases} C_n = C_V + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \frac{dV}{dT} = \text{const}, \text{ так как процесс политропический, } C_n = \text{const} \\ P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V - b} \\ \frac{(C_n - C_V) \cdot dT}{RT} = \frac{dV}{V - b} \Rightarrow T^{\frac{C_n - C_V}{R}} \cdot (V - b)^{-1} = \text{const} \end{cases}$$

$$\left. \begin{aligned} T \cdot (V - b)^{\frac{R}{C_V - C_n}} &= T \cdot (V - b)^{n-1} = \text{const} \\ \text{или} \\ \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)^n &= \text{const} \end{aligned} \right\} - \text{уравнения политропы газа Ван-дер-Ваальса,}$$

$$\text{здесь } n = 1 + \frac{R}{C_V - C_n}.$$

37. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изотермы, построенные в координатах (P, V) , дают наиболее содержательные результаты.

Выразим давление как функцию температуры: $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$.

Найдем особые точки изотермы, вычислив $\frac{dP}{dV}$:

$$P' = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} \Rightarrow$$

$$P' = 0 \Rightarrow -RTV^3 + 2a(V - b)^2 = 0 \Rightarrow -RTV^3 + 2aV^2 - 4abV \approx 0 \Rightarrow$$

$$V^2 - \frac{2a}{RT}V + \frac{4ab}{RT} = 0.$$

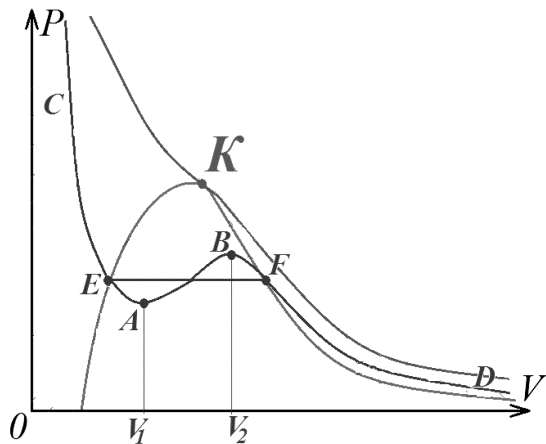


Найдем корни этого уравнения: $V_{1,2} = \frac{a}{RT} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{RT}\right)^2 - \frac{4ab}{RT}} = \frac{a}{RT} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RTb}{a}}\right)$.

$V_{\min} = \frac{a}{RT} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RTb}{a}}\right) \approx 2b \leftarrow$ точное решение дает $V_{\min} \approx 3b$, оно соответствует

минимуму на изотерме газа Ван-дер-Ваальса.

$V_{\max} \approx \frac{2a}{RT} - 2b$ соответствует максимуму на изотерме газа Ван-дер-Ваальса.



Таким образом, чем $\uparrow T$, тем ближе $V_{\max}$ к $V_{\min}$, и критическая изотерма имеет только точку перегиба K, которая называется критической точкой (Эндрюс, 1861–1869).

В точке K с параметрами V_K, P_K, T_K вещество находится в критическом состоянии.

T_K – критическая температура (температура абсолютного кипения по Менделееву), выше этой температуры газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления.

К понятию критического состояния можно подойти путем анализа экспериментальной изотермы без рассмотрения какого-либо теоретического уравнения состояния. Уравнение Ван-дер-Ваальса является лишь модельным, и не все состояния, совместимые с ним, могут быть реализованы. Реализованы могут быть только устойчивые состояния.

Одно из необходимых условий термодинамической устойчивости однородного вещества:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Оно означает, что при изотермическом увеличении давления $\uparrow P$ объем V должен уменьшаться $\downarrow V$. Следовательно, участок AB на изотерме должен быть выброшен.

Участки AC и BD соответствуют разным фазовым состояниям вещества.

38. Экспериментальные изотермы реального газа

В изучение этого вопроса значительный вклад внесли следующие исследователи: Ван Марум (1750–1837), Фарадей (1791–1867), Эндрюс (1813–1885).

Опред. В термодинамике фазой называется совокупность однородных, одинаковых по свойствам частей системы.

Различают следующие фазы: газообразная, жидкая, различные твердотельные модификации.

Разные фазы могут существовать в равновесии друг с другом.

Переход вещества из одной фазы в другую называется фазовым переходом.

Существуют фазовые переходы:

• I рода:

жидкость $\leftrightarrow$ газ;

газ $\leftrightarrow$ твердая фаза;

жидкость $\leftrightarrow$ твердая фаза.

Фазовый переход I рода сопровождается выделением-поглощением тепла.



• II рода:

твердая фаза $\leftrightarrow$ твердая фаза;

резистивное состояние $\leftrightarrow$ сверхпроводящее состояние;

обычная жидкость $\leftrightarrow$ сверхтекучая жидкость.

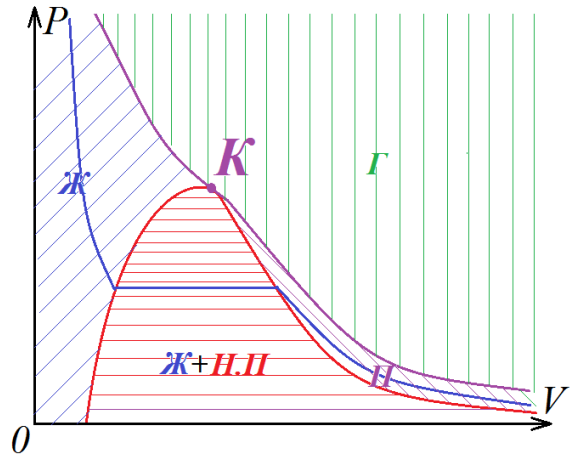
При фазовых переходах II рода нет выделения-поглощения тепла.

Реальные изотермы имеют горизонтальный участок EF, на котором процесс сжатия не сопровождается ростом P вследствие образования другой фазы.

На участке EF жидкость и газ находятся в термодинамическом равновесии (тдр).

Условия термодинамического равновесия фаз:

$$\begin{cases} P_{жс} = P_{г} \\ T_{жс} = T_{г} \\ \langle \Delta N_{жс \rightarrow г} \rangle = \langle \Delta N_{г \rightarrow жс} \rangle \end{cases}.$$



Таким образом, мы распространили уравнение Ван-дер-Ваальса на область жидкого состояния, где оно вообще-то неприменимо.

Газ, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром.

Вопрос. Какая разница между паром и газом?

Ответ. Пар – это газ, который может быть превращен в жидкость изотермически.

Пар – это газ с температурой ниже критической.

В значительной степени двойственная терминология обусловлена исторически: те газы, которые могли быть превращены в жидкость, называли парами, а те, которые ожить не удавалось, – газами. Когда научились переводить в жидкое состояние все газы, необходимость в различии названий отпала.

В критической точке K параметры системы P_K, ρ_K, V_K, T_K можно определить по методу Эндрюса из серии экспериментальных изотерм, но это громоздко, проще – методом исчезновения мениска. Обсудим изменение фазового состояния вещества (эфира) в запаянной стеклянной ампуле при изохорическом нагревании.

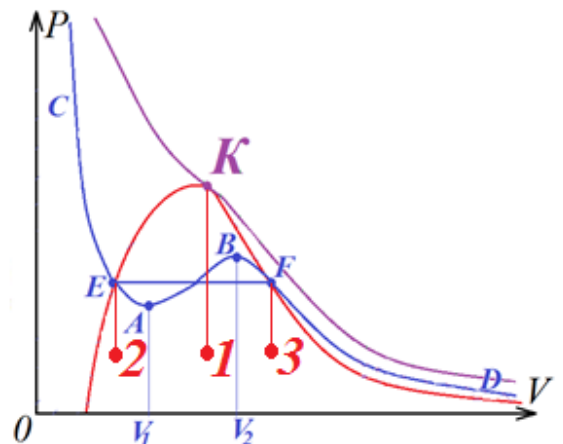
Из точки 1 $\rightarrow$ в точку K : мениск остается на месте, но становится более горизонтальным, так как свойства пара и жидкости становятся более близкими. В точке K мениск исчезает.

Из точки 2 $\rightarrow$ в точку E (жидкости было «больше, чем нужно»): мениск повышается, пока вся мензурка не заполнится жидкостью.

Из точки 3 $\rightarrow$ в точку F (жидкости было «меньше, чем нужно»): мениск понижается, пока вся ампула не заполнится газом.

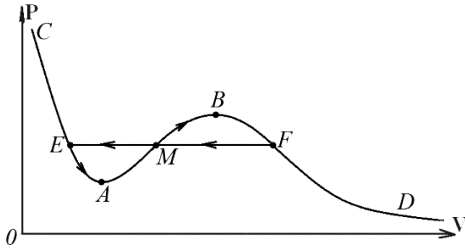
На самом деле $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty$ – сжимаемость

вещества в критической точке бесконечна, следовательно, вещество внизу ампулы должно заметно уплотняться вследствие гравитации, поэтому благодаря сильному изменению плотности вещества с высотой в ампуле иметь критическую плотность может только бесконечно тонкий слой вещества. В нем и происходит исчезновение мениска. В этом заключается суть метода мениска для измерения критической температуры T_K .



В критической точке вещество обладает необычными свойствами:

- 1) бесконечной сжимаемостью;
- 2) $C_p = \infty$; $C_v = \infty$; $C_p - C_v = \infty$;
- 3) медленность установления равновесного состояния влечет за собой гистерезис плотности.



Метастабильные участки EA и BF могут существовать. BF соответствует пересыщенному пару, который может быть получен при резком адиабатическом расширении. EA соответствует перегретой жидкости, она может быть получена резким уменьшением давления. Это физически однородная жидкость, в которой нет растворенного газа.

Горизонтальный участок изотермы EF определяется правилом Максвелла: $S_{EMA} = S_{MBF}$.

Рассмотрим цикл $FEAMB$ и применим к нему равенство Клаузиуса $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$,

$\delta Q = dU + \delta A$, $T = const$, так как процесс равновесный и это изотермы.

$$\oint \delta Q = 0 = \oint \delta A = A_1 + A_2 \Rightarrow S_{EMA} = S_{MBF}.$$

Вопрос. Рассмотрим два цикла $EAME$ и $MBFM$. Рассуждая аналогично, получим для каждого из них: $\oint \delta Q_i = 0 = \oint \delta A_i = A_i = S_i$, где $i = 1, 2$, то есть площадь S любого из них равна нулю – противоречие. В чем дело?

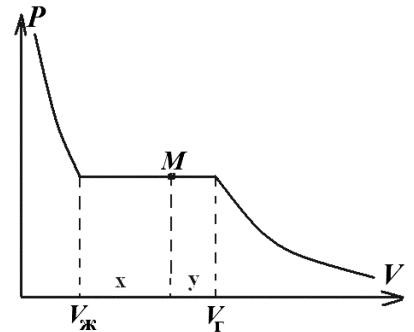
Ответ. 1) Для цикла $EAME$ в точке M происходит переход однофазного вещества в двухфазное, а это необратимый процесс $\Rightarrow$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \Rightarrow A_1 = S_{EAME} < 0 \text{ и противоречие снимается.}$$

2) Для цикла $MBFM$, $A > 0 \Rightarrow$ такой цикл невозможен, так как в точке M двухфазное состояние не может перейти в однофазное. В обратную сторону переход возможен, при этом $A < 0$, но противоречия нет.

Как соотносятся $m_{ж}$ и $m_{г}$ в точке M ?

$$\frac{m_{ж}}{m_{г}} = \frac{y}{x} = \frac{V_{г} - V}{V - V_{ж}} - \text{правило «рычага»}.$$

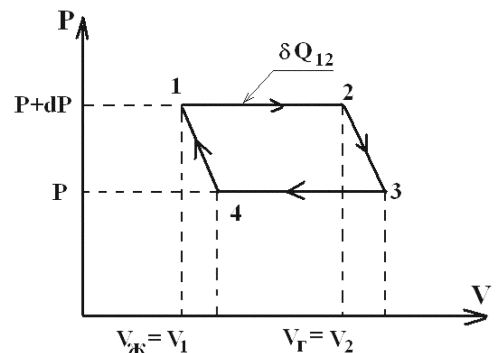


39. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Диаграмма состояния

1234 – цикл Карно с изотермическим реальным газом.

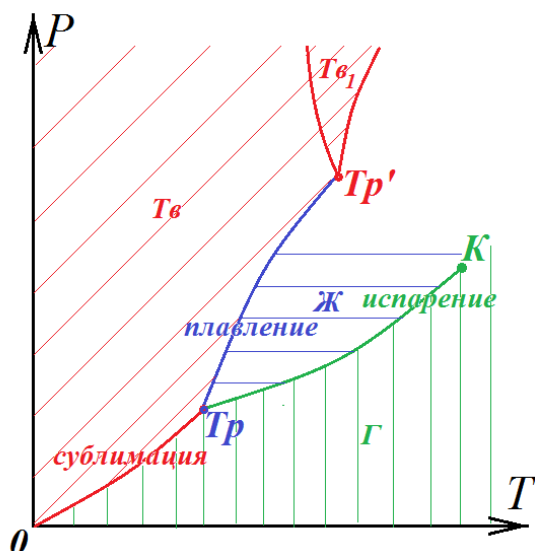
$$\eta = \frac{\delta Q_{12}}{\delta Q_{12}} = \frac{\delta A}{\delta Q_{12}} = \frac{\delta A}{q_{12}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot dP}{q_{12}} = \frac{dT}{T + dT},$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{(V_2 - V_{ж}) \cdot T} - \text{уравнение Клапейрона – Клаузиуса.}$$



Тангенс угла наклона кривой испарения и сублимации всегда больше нуля, следовательно, угол наклона соответствующих кривых меньше 90° . Для плавления это может быть не так, например для H_2O .

Диаграмма фазовых переходов $P = f(T)$.



Твердая, жидкая и газообразная фазы одного и того же вещества могут существовать в равновесии только в одной точке, то есть при единственных значениях T , P . Эта точка называется тройной.

Равновесие в одной точке более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно.

Параметры критического состояния для H_2O :
 374°C , 218 атм , 55 см^3 .

40. Другие уравнения реальных газов

1) Бертло:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{при умеренных давлениях лучше согласуется с опытом});$$

2) Клаузиус:

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT \quad (\text{точнее за счет лишнего подгоночного параметра});$$

3) Камерлинг – Оннес:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right), \text{ где } B_2, B_3, \dots - \text{вариальные коэффициенты.}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет преимущество вследствие легко объяснимого физического смысла параметров. Его-то и надо уметь пояснять.



ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Суть предмета.....	3
2. Молекулярные представления (то, на чем основана МКТ).....	4
3. Модель идеального газа.....	6
4. Уравнение состояния идеального газа.....	7
5. Основное утверждение молекулярно-кинетической теории....	7
6. Элементы теории вероятностей.....	10
7. Распределение Максвелла: предыстория, суть вопроса и постановка задачи.....	12
8. Построение функций распределения молекул по скоростям...	14
9. Свойства функций распределения Максвелла.....	20
10. Средняя, вероятная и среднеквадратичная скорости поступательного движения молекул.....	22
11. Функция распределения молекул по энергии поступательного движения.....	23
12. Сравнительная таблица.....	24
13. Задачи.....	25
14. Число степеней свободы многоатомной молекулы.....	25
15. Гипотеза о равном распределении энергии по степеням свободы.....	26
16. Распределение Больцмана. Однородное силовое поле. Барометрическая формула.....	28
17. Распределение Максвелла – Больцмана частиц по скоростям в потенциальном поле.....	31
18. Задачи.....	32
19. Основные понятия и определения термодинамики.....	35
20. I начало термодинамики.....	36
21. Работа, совершаемая телом при изменении объема.....	38
22. Теплоемкость идеального газа.....	39
23. Работа газа при политропическом процессе.....	43
24. Зависимость теплоемкости от температуры (классическая теория теплоемкости идеальных газов).....	45
25. Микро- и макросостояния. Статистический вес.....	47
26. Свойства статистического веса.....	48
27. Энтропия (статистическая) и её свойства.....	48
28. Энтропия идеального газа (термодинамический и статистический вывод).....	49

29. I, II и III начала термодинамики.....	53
30. Циклы. КПД.....	55
31. Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.....	59
32. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.....	62
33. Теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса.....	63
34. Уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.....	64
35. Энтропия газа Ван-дер-Ваальса.....	64
36. Уравнение политропы газа Ван-дер-Ваальса.....	65
37. Изотермы Ван-дер-Ваальса.....	65
38. Экспериментальные изотермы реального газа.....	66
39. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Диаграмма состояния.....	68
40. Другие уравнения реальных газов.....	69



Елена Николаевна АКСЕНОВА
**ОБЩАЯ ФИЗИКА. ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ФИЗИКА (ГЛАВЫ КУРСА)**

Учебное пособие

Издание второе, исправленное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Автор художественных образов *Е. А. Румянцева*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.10.07.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967
www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19
тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 26.01.18.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 ¹/₈.
Печать офсетная. Усл. п. л. 9,00. Тираж 100 экз.

Заказ № 083-18.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.