

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



Факультет
вычислительной математики
и кибернетики



ПРАКТИЧЕСКИЕ
ЗАНЯТИЯ
ПО ФИЗИКЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ-
МАТЕМАТИКОВ

ЧАСТЬ II

Е.А. Вишнякова, В.А. Макаров,
М.С. Полякова, О.А. Чичигина

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

МОСКВА

2010

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Факультет вычислительной математики и кибернетики

**ПРАКТИЧЕСКИЕ
ЗАНЯТИЯ
ПО ФИЗИКЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ-
МАТЕМАТИКОВ**

*Под редакцией
профессора В.А. Макарова*

ЧАСТЬ II

**Е.А. Вишнякова, В.А. Макаров,
М.С. Полякова, О.А. Чичигина**

**ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**



МОСКВА – 2010

УДК 53:519.25(075.8)
ББК 22.31я73
О-75

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
факультета вычислительной математики и кибернетики
МГУ имени М.В. Ломоносова*

Рецензенты:

заведующий кафедрой физики и прикладной математики
Владимирского госуниверситета, профессор *С.М. Аракелян*;
профессор физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова *П.Н. Николаев*

Под редакцией профессора *В.А. Макарова*

О-75 **Основы термодинамики и статистической физики:** Учебно-методическое пособие/ Вишнякова Е.А., Макаров В.А., Полякова М.С., Чичигина О.А. Под ред. Макарова В.А. – М: Издательский отдел факультета ВМиК МГУ (лицензия ИД №05899 от 24.09.2001г.); МАКС Пресс, 2010. – 172 с.: ил. (Практические занятия по физике для студентов-математиков. Часть II)
ISBN 978 5-89407-438-2
ISBN 978-5-317-03352-1

Пособие составлено в соответствии с программой курса физики для студентов, обучающихся по специальности «Прикладная математика». В начале каждого параграфа даются краткие теоретические сведения по рассматриваемой теме. Затем приводятся решения и подробный анализ типовых задач, достаточно полно раскрывающих тему. В конце параграфов предлагаются задачи для самостоятельного решения. Все задачи тщательно отобраны с целью обеспечения минимума сведений и навыков, которые необходимо приобрести студентам при самостоятельном изучении курса. Всего в пособие включено около 300 задач, из которых свыше 100 снабжено решениями.

Пособие предназначено для студентов математических специальностей классических университетов. Оно может оказаться также полезным преподавателям высших учебных заведений при подготовке и проведении практических занятий по физике со студентами различных специальностей.

Ил. 70.

УДК:53:519.25(075.8)
ББК 22.31я71

ISBN 978-5-89407-438-2
ISBN 978-5-317-03352-1

© Факультет вычислительной математики
и кибернетики МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010
© Вишнякова Е.А., Макаров В.А., Полякова М.С.,
Чичигина О.А., 2010

Оглавление

Предисловие редактора	4
Глава 1. ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ.	
§1. Основные понятия и первое начало термодинамики	5
§2. Второе начало термодинамики. Энтропия	23
§3. Термодинамические потенциалы.	38
§4. Реальные газы.	47
§5. Системы с переменным числом частиц.	57
Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ	
§6. Некоторые вероятностные представления.	64
§7. Распределения Гиббса.	75
§8. Распределение Максвелла.	92
§9. Распределение Больцмана.	105
§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения .	112
§11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии	120
§12. Флуктуации в равновесных системах.	129
Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	
§13. Кинетическое уравнение Больцмана и процессы переноса.	138
§14. Броуновское движение.	153
Ответы	161
Литература	171

Предисловие редактора

В 2006 году было объявлено об издании учебного пособия «Практические занятия по физике для студентов-математиков» в пяти частях для студентов факультета вычислительной математики и кибернетики (ВМК) МГУ имени М.В.Ломоносова, обучающихся по специальности «Прикладная математика». Вслед за вышедшими в 2006 г. первой и третьей частями («Механика» и «Электричество и магнетизм») в 2007 г. была издана четвертая часть — «Физика волновых процессов». Настоящая книга «Основы термодинамики и статистической физики» является второй частью объявленного учебного пособия. Ее название, как и названия предыдущих двух книг, немного отличается от заявленных ранее. Это связано с тем, что число хорошо подготовленных студентов, специализация которых включает занятия по данному разделу физики, становится год от года все больше.

Книга написана на основе более чем сорокалетнего опыта преподавания физики студентам математических факультетов МГУ. Она содержит специально подобранные задачи по основным разделам курса. В начале каждой темы дано краткое изложение теории в объеме, необходимом для решения задач, далее приводится подробное решение нескольких типовых задач, затем сформулированы задания для самостоятельной работы с ответами и необходимыми указаниями. Пособие ориентировано на то, чтобы научить студентов приемам и методам математического моделирования реальных или идеализированных явлений природы.

Книга предназначена для студентов математических специальностей классических университетов. Она может оказаться также полезной преподавателям высших учебных заведений при проведении практических занятий по физике со студентами различных специальностей. Лицам, желающим углубить знания, полученные при чтении этой книги, мы рекомендуем хорошо зарекомендовавшие себя учебные пособия по термодинамике и статистической физике, список которых приведен в конце книги. Хочу выразить глубокую благодарность всем коллегам, преподающим физику студентам-математикам, за плодотворное сотрудничество. Глубоко признателен профессорам А.В.Андрееву, С.М.Аракеляну и П.Н.Николаеву за ценные критические замечания.

В.А. Макаров

Глава 1. ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

§1. Основные понятия и первое начало термодинамики

Краткие теоретические сведения

Термодинамической системой будем называть совокупность N хаотически движущихся в ограниченной области пространства частиц, взаимодействующих друг с другом и внешними полями, причем $N \sim N_A$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро. Для характеристики ее состояния вводится небольшое число термодинамических параметров, относящихся ко всему объекту исследования и не учитывающих деталей молекулярного строения вещества. Примерами термодинамических параметров являются объем системы, давление, напряженность магнитного поля. Термодинамика решает вопрос о том, как изменяются эти параметры при различных способах обмена энергией рассматриваемой системы с окружающими телами. Термодинамические параметры подразделяются на внешние a_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) и внутренние b_j . Первые определяются состоянием не входящих в систему тел, а вторые — движением составляющих ее частиц и значением внешних параметров. Деление на внешние и внутренние параметры в значительной степени условно. В зависимости от состояния, в котором находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром. Внутренние параметры делят на интенсивные (не зависящие от массы или числа частиц) и экстенсивные (аддитивные), пропорциональные массе или числу частиц. Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные могут принимать определенные значения в каждой точке системы.

В термодинамике постулируют существование у изолированной системы состояния термодинамического равновесия, в которое она приходит с течением времени и из которого никогда самопроизвольно выйти не может. Кроме внешних термодинамических параметров a_i это состояние характеризуется абсолютной температурой T . Ее существование

определяется свойством транзитивности положения термодинамического равновесия: «Если имеются три равновесные системы A , B и C , причем системы A и B порознь находятся в равновесии с системой C , то системы A и B находятся в термодинамическом равновесии между собой». Абсолютная температура измеряется в кельвинах (K).

Все равновесные внутренние параметры термодинамической системы b_i являются функциями внешних параметров a_i и температуры T . Если b_i – внутренняя энергия U , то уравнение $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ называется калорическим уравнением состояния. В случае, когда внутренним параметром является сопряженная внешнему параметру a_i обобщенная термодинамическая сила B_i , равенство

$$B_i = B_i(a_1, a_2, \dots, T) \quad (1.1)$$

называют термическим уравнением состояния термодинамической системы.

Для разреженного (идеального) газа справедливы два уравнения состояния: уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = mRT/\mu \quad (1.2)$$

и выражение для внутренней энергии

$$U = (i/2)kTN = (i/2)RTm/\mu, \quad (1.3)$$

где N – число молекул, образующих газ, масса которого m , $R = 8,31$ Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная, i – число степеней свободы одной молекулы, μ – молярная масса (масса одного моля) вещества, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Один моль – количество вещества, содержащее столько же молекул (атомов), сколько их содержится в 12 граммах изотопа углерода C^{12} , а именно $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (число Авогадро).

Для идеальных газов справедлив закон Дальтона: «Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений составляющих его компонент». При этом парциальным называют давление, создаваемое компонентой смеси в отсутствие всех прочих компонент.

Если внешние или внутренние параметры изменяются со временем, то происходит термодинамический процесс. Физически бесконечно

медленным, или равновесным изменением параметра a_i (или b_i) в ходе такого процесса называют такое изменение Δa_i (Δb_i), при котором выполняется условие

$$da_i/dt \ll \Delta a_i/\tau, \quad db_i/dt \ll \Delta b_i/\tau. \quad (1.4)$$

Здесь τ – время перехода термодинамической системы в равновесное состояние (время релаксации). Иными словами, реальный процесс может считаться равновесным, если он протекает достаточно медленно, т.е. в каждый момент времени рассматриваемая система может считаться находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Если изменение какого-либо параметра происходит за время меньшее или равное τ , то такой процесс является неравновесным.

При взаимодействии термодинамической системы с окружающими телами возможны два способа обмена энергией. Один из них связан с бесконечно малым изменением внешних параметров a_i обобщенными термодинамическими силами $B_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ и называется работой. Она находится интегрированием суммы элементарных работ,

$$\delta A = \sum_{i=1}^n B_i da_i, \quad (1.5)$$

которая не является полным дифференциалом. В частном случае $n=1$, $a_i = V$, $B_i = p$ газ совершает работу

$$A = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV, \quad (1.6)$$

величина которой зависит от характера перехода из начального состояния V_0 в конечное V_1 . На диаграмме $p-V$ она равна площади под графиком

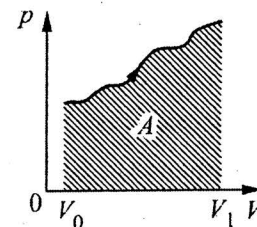


Рис. 1.1

функции $p = p(V)$ (см. рис. 1.1). При сжатии газа работа совершается внешними силами, следовательно, газ совершает отрицательную работу.

Энергия, передаваемая от одного тела к другому без изменения внешних параметров, называется количеством теплоты, а сам процесс –

теплопередачей. Единицей измерения количества теплоты Q так же, как и внутренней энергии и работы, является джоуль. Теплота считается положительной, если тело получает энергию, и отрицательной, если отдает. Процесс, протекающий без теплообмена с окружающими телами, называется адиабатическим процессом.

Теплоёмкость системы определяется равенством

$$\tilde{C} \equiv \delta Q / dT. \quad (1.7)$$

Здесь δQ — количество теплоты, сообщенное термодинамической системе для изменения ее температуры на dT . Так как δQ зависит от характера происходящего при этом процесса, то $\tilde{C}$ не является функцией состояния. Численно $\tilde{C}$ изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Наибольшее практическое значение имеют теплоемкости $\tilde{C}_V^*$ (при постоянном объеме) и $\tilde{C}_p$ (при постоянном давлении), а также молярная C и удельная c теплоемкости, связанные с $\tilde{C}$ соотношениями: $C = \tilde{C} / \nu$, $c = \tilde{C} / m$, где $\nu = m / \mu$ — число молей вещества.

Первое начало термодинамики устанавливает, что внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния, изменяющейся только под влиянием внешних воздействий, и является, по сути, математическим выражением закона сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим системам

$$\delta Q = dU(a_1, a_1, \dots, a_n, T) + \delta A. \quad (1.8)$$

Использование обозначения δQ подчеркивает тот факт, что сумма полного дифференциала $dU(a_i, T)$ и δA не является полным дифференциалом.

В реально существующих тепловых двигателях процессы передачи теплоты между нагревателем, рабочим телом и холодильником, а также совершение работы периодически повторяются. Если в результате изменений система вернулась в исходное состояние, то говорят, что она

* В термодинамике принято в качестве индекса у термодинамической величины записывать тот параметр, который не изменяет своего значения в рассматриваемом процессе.

совершила круговой процесс, или цикл. Формула (1.8) для такого процесса принимает вид:

$$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|, \quad (1.9)$$

где Q_1 — теплота, полученная рабочим телом от нагревателя за цикл, Q_2 — теплота, отданная им холодильнику, A — совершенная за цикл механическая работа. Коэффициентом полезного действия циклически работающего устройства (см. рис. 1.2 а) называют отношение $\eta = A / Q_1$.



Рис. 1.2

Холодильная машина работает по обращенному циклу (см. рис. 1.2 б). Ее эффективность характеризуется отношением отнятого у холодильника количества теплоты $|Q_2|$ к совершенной для этого работе: $\eta_x = |Q_2| / A$. Наилучшей холодильной машиной считается та, для которой при одном и том же количестве теплоты $|Q_2|$ затрачивается наименьшая работа.

Примеры решения задач

Пример 1.1. С одним моле идеального газа проводят процесс $p = p_0 - \beta V^2$, где p_0 и β — постоянные величины ($\beta > 0$). Найти максимально возможную температуру газа в этом процессе.

Решение. Три термодинамических параметра p , V и T связаны между собой уравнением состояния (1.2) и уравнением процесса, следовательно, независимым является один параметр. Выбрав в качестве него объем V , выразим T как функцию V : $T = V(p_0 - \beta V^2) / R$. На

рис. 1.3 а показан график заданного процесса на диаграмме $p-V$, а на рис. 1.3 б — на диаграмме $T-V$. Максимум функции $T=T(V)$ находим, приравнявая нулю производную: $dT/dV = (p_0 - \beta V^2 - 2\beta V^2)/R = 0$,

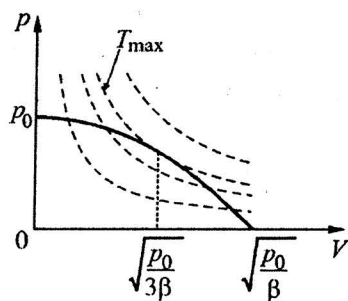


Рис. 1.3 а

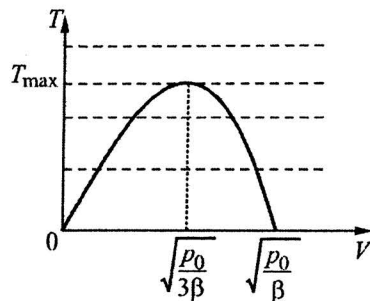


Рис. 1.3 б

$$\text{откуда } V_{\max} = \sqrt{p_0/3\beta} \text{ и } T_{\max} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{p_0}{3\beta}} \left(p_0 - \frac{\beta p_0}{3\beta} \right) = \frac{2p_0}{3R} \sqrt{\frac{p_0}{3\beta}}.$$

Пример 1.2. Для идеального газа при 0°C найти термические коэффициенты: расширения $\alpha = V_0^{-1}(\partial V/\partial T)_p$, давления (упругости) $\lambda = p_0^{-1}(\partial p/\partial T)_V$ и сжатия $\beta = -V_0^{-1}(\partial V/\partial p)_T$. Индекс ноль относится к температуре 0°C .

Решение. Дифференцируя уравнение состояния идеального газа (1.2) при $p = \text{const}$, находим $p(\partial V/\partial T)_p = mR/\mu$. Подставляя найденную частную производную в выражение для α при 0°C , получаем $\alpha = mR/V_0\mu p_0$. Вторично используя уравнение состояния (1.2), окончательно находим $\alpha = 1/T_0$. Будет полезным самостоятельно доказать, что $\lambda = 1/T_0$, а $\beta = 1/p_0$, и убедиться, что имеет место соотношение $\alpha = p_0\beta\lambda$.

Пример 1.3. Определить массу воздуха m , заключенного между двумя оконными рамами, при атмосферном давлении $p_0 = 10^5$ Па, считая,

что температура между рамами меняется по линейному закону от $T_1 = 270$ К до $T_2 = 300$ К. Площадь окна равна $S = 3 \text{ м}^2$, расстояние между рамами $l = 0,2$ м. Воздух считать идеальным газом с молярной массой $\mu = 29$ г/моль.

Решение. Направим ось $0x$ перпендикулярно плоскости рамы (см. рис. 1.4). По условию задачи

$$T(x) = T_1 + x(T_2 - T_1)/l.$$

Выделим из всей массы газа ее часть dm , находящуюся между плоскостями $x = \text{const}$ и $x + dx = \text{const}$, и запишем для этой порции газа уравнение состояния (1.2):

$$p_0 S dx = R[T_1 + x(T_2 - T_1)/l] dm / \mu.$$

Выражая из этого соотношения dm как функцию x и интегрируя по x от 0 до l , находим всю массу газа

$$m = \frac{\mu p_0 S}{R} \int_0^l \frac{dx}{T_1 + x(T_2 - T_1)/l} = \frac{\mu p_0 S l}{R(T_2 - T_1)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 735 \text{ г}.$$

Оценим массу воздуха при условии, что температуры T_1 и T_2 мало отличаются друг от друга, или $\Delta T = T_2 - T_1 \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} m = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\mu p_0 S l}{R \Delta T} \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \approx \frac{\mu p_0 S l}{R \Delta T} \frac{\Delta T}{T} = \frac{p V \mu}{R T}.$$

Полученное выражение, естественно, совпадает с (1.2).

Пример 1.4. Моль идеального газа, молекула которого имеет $i = 5$ степеней свободы, три раза обратимо переводится из состояния 1 в состояние 2 путями 1—3—2, 1—4—2 и 1—2 (рис. 1.5). Найти количества теплоты Q_{132} , Q_{142} и Q_{12} , получаемые газом в каждом из этих процессов, а также молярную теплоемкость C_{12} газа в процессе 1—2. Результаты выразить через температуру T_1 газа в состоянии 1.

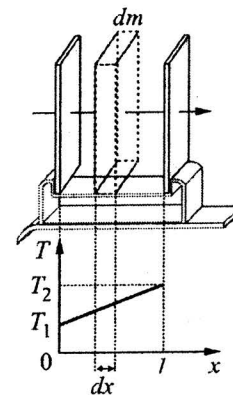


Рис. 1.4

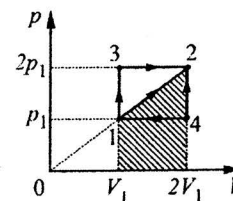


Рис. 1.5

Решение. Используя уравнение состояния идеального газа (1.2), выразим температуру в точках 2, 3 и 4 через температуру $T_1 = p_1 V_1 / R_1$. В результате получим, что $T_4 = T_3 = 2T_1$, а $T_2 = 4T_1$. На участке 1–3 объем газа не изменяется и газ не совершает работу. Дифференцируя внутреннюю энергию (1.3) идеального газа, состоящего из молекул с i степенями свободы, по T , найдем его теплоемкость $C_V = iRm/2\mu$, или в данном примере $C_V = 5R/2$. С ее помощью перепишем выражение для изменения внутренней энергии идеального газа в виде: $\Delta U = mC_V \Delta T / \mu$. Тогда $Q_{13} = \Delta U = 5RT_1/2$. Здесь учтено, что $\Delta T = T_3 - T_1 = T_1$.

На участке 3–2 газ совершает работу при постоянном давлении, поэтому $A = p\Delta V = 2p_1\Delta V = 2p_1V_1 = 2RT_1$. Изменение его внутренней энергии $\Delta U = C_V \Delta T = 5R(T_2 - T_3)/2 = 5RT_1$. Согласно первому началу термодинамики количество теплоты, подводимое к газу, $Q_{32} = A + \Delta U = (C_V + R)\Delta T = C_p \Delta T = 7RT_1$. В последней формуле C_p — теплоемкость идеального газа при изобарическом процессе. Она больше C_V , т.к. кроме теплоты, идущей на увеличение внутренней энергии газа, нужна теплота для совершения работы по его расширению. Количество теплоты, полученное газом на участке 1–3–2, таким образом, равно $Q_{132} = Q_{13} + Q_{32} = 9,5RT_1$.

На участках 1–4 и 4–2 подводимые к газу количества теплоты равны $Q_{14} = C_p(T_4 - T_1) = 3,5RT_1$ и $Q_{42} = C_V(T_2 - T_4) = 5RT_1$. Вся теплота, подводимая на участке 1–4–2, равна $Q_{142} = 8,5RT_1$. На участке 1–2 работа, совершаемая газом, равна площади трапеции, заштрихованной на рис. 1.5: $A = (p_1 + 2p_1)\Delta V/2 = 1,5p_1V_1 = 1,5RT_1$, а изменение внутренней энергии $\Delta U = 5R(T_2 - T_1)/2 = 7,5RT_1$. И, наконец, количество теплоты, получаемой газом на участке 1–2: $Q_{12} = 7,5RT_1 + 1,5RT_1 = 9RT_1$.

Для определения теплоемкости газа в процессе 1–2 воспользуемся формулой (1.7) и первым началом термодинамики (1.8):

$$C = C_V + p(dV/dT). \quad (1.10)$$

По условию задачи (см. рис. 1.5) уравнение процесса 1–2 $p = \alpha V$, поэтому состояние газа определяется одним независимым термодинамическим параметром. Выберем в качестве независимого параметра T и выразим, используя (1.2), через него объем $V = \sqrt{RT/\alpha}$ и давление $p = \alpha\sqrt{RT/\alpha}$. Подставив их в (1.10), окончательно получим: $C = C_V + R/2 = 3R$.

Пример 1.5. Политропным (политропическим) называют обратимый термодинамический процесс, происходящий при постоянной теплоемкости системы $\tilde{C}$. Найти уравнение политропы для одного моля идеального газа ($\tilde{C} = C$), молярная теплоемкость которого при постоянном объеме C_V известна.

Решение. Для определения C воспользуемся формулой (1.7), первым началом термодинамики (1.8) и уравнением состояния (1.2). Это дает возможность записать теплоемкость C в виде:

$$C = C_V + (RT/V)(dV/dT) = \text{const}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим уравнение политропы $V^R T^{C_V - C} = \text{const}$, принимающее в переменных p и V следующий вид:

$$pV^n = \text{const}, \quad (1.11)$$

где $n = (C - C_p)/(C - C_V)$ — показатель политропы. Графики зависимости $p(V)$ при некоторых n приведены на рис. 1.6 а. Учитывая, что $C_p/C_V = \gamma$, выразим $C(n) = C_V(n - \gamma)/(n - 1)$.

При $n = 0$ процесс (1.11) изобарический ($p = \text{const}$), в котором теплоемкость равна $C_p = C_V + R$ (см. рис. 1.6 б). Если $n = 1$, то процесс изотермический, $T = \text{const}$. Для него теплоемкость бесконечна, так как при сообщении газу любого количества теплоты его температура не изменяется. При $n \rightarrow \infty$ уравнение процесса имеет вид: $V = \text{const}$ (изохорический процесс с теплоемкостью C_V). При $n = \gamma$ процесс адиабатический, для которого теплоемкость равна нулю. В области $1 < n < \gamma$ (см. рис. 1.6 б) теплоемкость отрицательна.

Выразим из уравнения состояния (1.2) давление p и подставим в (1.11). Дифференцируя полученное выражение $TV^{n-1} = \text{const}$, легко найти

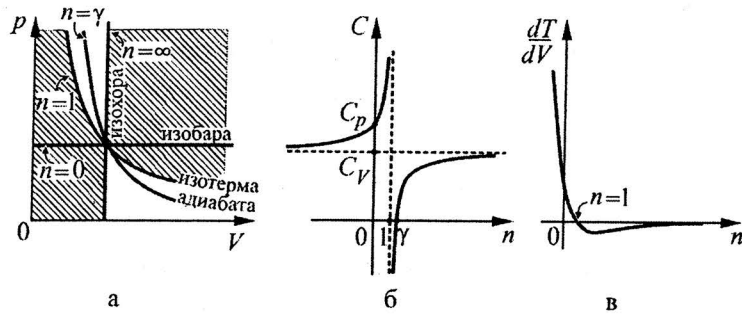


Рис. 1.6

производную $dT/dV = \text{const}(1-n)V^{-n}$, показывающую характер изменения температуры газа при его сжатии (см. рис. 1.6 в). При значениях $n > 1$ величина $dT/dV < 0$, следовательно, газ нагревается при сжатии; в противоположном случае газ охлаждается (эта область значений n на рис. 1.6 а заштрихована).

Пример 1.6. Боковые стенки цилиндра AC и BD , его крышка CD и невесомый поршень MN сделаны из непроводящего тепло материала (см. рис. 1.7). Дно AB проводит тепло. Поршень может двигаться в цилиндре без трения. Сверху и снизу от поршня находится по одному молю одного и того же идеального газа с известным значением C_V . Газ в нижней части цилиндра нагревают, и поршень MN перемещается. Выразить теплоемкости C_1 и C_2 газов в этом процессе через их объемы V_1 и V_2 .

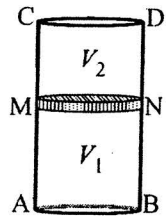


Рис. 1.7

Решение. Выразим объем V_1 и давление p_1 газа в нижней части цилиндра через его температуру T_1 . Для этого воспользуемся уравнением состояния $p_1 V_1 = RT_1$, учтем постоянство объема всего цилиндра $V_1 + V_2 = V_0 = \text{const}$ и условие равновесия поршня $p_1 = p_2$.

Так как верхняя часть цилиндра теплоизолирована, то находящийся в ней газ участвует в адиабатическом процессе, следовательно, $p_2 V_2^\gamma = \text{const} = a$ и $C_2 = 0$. Здесь $\gamma = C_p / C_V = 1 + R / C_V$. Используя эти четыре уравнения, получим: $p_2 = p_1 = a(V_0 - V_1)^{-\gamma}$, а $T_1 = aV_1 / R(V_0 - V_1)^\gamma$. Дифференцируя последнюю формулу, найдем

$$\frac{dV_1}{dT_1} = \left(\frac{dT_1}{dV_1} \right)^{-1} = \frac{R(V_0 - V_1)^{2\gamma}}{a[(V_0 - V_1)^\gamma + \gamma V_1(V_0 - V_1)^{\gamma-1}]} = \frac{RV_2^{\gamma+1}}{a(V_2 + \gamma V_1)}.$$

Подставим p_1 и dV_1/dT_1 в выражение (1.10). В результате получим

$$C_1 = C_V + p_1 \frac{dV_1}{dT_1} = C_V + \frac{a}{V_2^\gamma} \frac{RV_2^{\gamma+1}}{a[V_2 + \gamma V_1]} = C_V + R \frac{V_2}{V_2 + \gamma V_1}.$$

Пример 1.7. Найти разность теплоемкостей $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V$ для любого однородного и изотропного вещества, предполагая, что известно уравнение состояния вещества $p = p(V, T)$ и зависимость его внутренней энергии от температуры и объема: $U = U(T, V)$.

Решение. Запишем первое начало термодинамики (1.8), выразив в нем полный дифференциал внутренней энергии через независимые приращения переменных T и V :

$$\delta Q = dU + p dV = (\partial U / \partial T)_V dT + [(\partial U / \partial V)_T + p] dV.$$

Заметим, что $(\delta Q / dT)_V = \tilde{C}_V = (\partial U / \partial T)_V$, а

$$(\delta Q / dT)_p = \tilde{C}_p = (\partial U / \partial T)_V + [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p.$$

Тогда $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$.

Пример 1.8. На рис. 1.9 приведена диаграмма обратимого цикла, выполняемого моле идеального газа в некоторой тепловой машине. Найти: работу, выполняемую машиной на каждом этапе цикла, количество теплоты, получаемое газом на каждом этапе, а также КПД цикла, выразив его как функцию температур T_1 , T_2 и T_3 . Процесс 3-1 – адиабатический. Постоянная $\gamma = C_p / C_V$ известна.

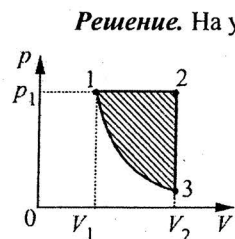


Рис. 1.9

Решение. На участке 1–2 газ совершает работу $A_{12} = p_1(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) = (C_p - C_V)(T_2 - T_1)$, а его внутренняя энергия увеличивается на $\Delta U_{12} = C_V(T_2 - T_1)$. Согласно первому началу термодинамики (1.8), к нему подводится количество теплоты $Q_{12} = C_p(T_2 - T_1)$. На участке 2–3 газ работу не совершает ($A_{23} = 0$), его внутренняя энергия уменьшается на $\Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2)$, от газа отводится количество теплоты $Q_{23} = \Delta U_{23} = C_V(T_3 - T_2) < 0$. На участке 3–1 происходит адиабатический процесс ($Q_{31} = 0$), в котором газ совершает работу $A_{31} = -\Delta U_{31} = C_V(T_3 - T_1)$.

Для нахождения КПД надо разделить совершаемую газом за цикл работу $A_{12} + A_{23} + A_{31} = C_p(T_2 - T_1) + C_V(T_3 - T_2)$ на получаемое тепло Q_{12} : $\eta = 1 - C_V(T_3 - T_2) / C_p(T_2 - T_1) = 1 - (T_2 - T_1) / \gamma(T_2 - T_1)$.

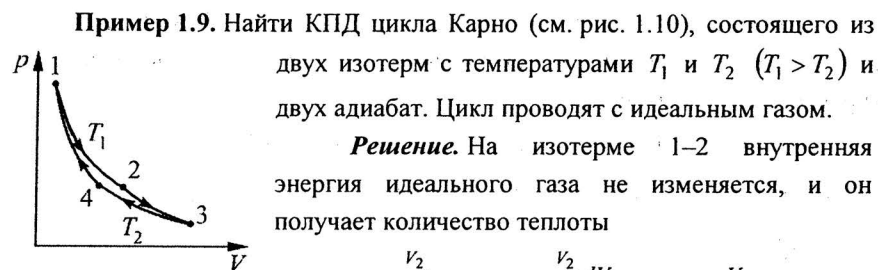


Рис. 1.10.

Решение. На изотерме 1–2 внутренняя энергия идеального газа не изменяется, и он получает количество теплоты

$$Q_{12} = A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0.$$

Аналогично на изотерме 3–4 он отдает количество теплоты $Q_{34} = \nu RT_2 \ln(V_4 / V_3) < 0$. Так как процессы 2–3 и 3–4 адиабатические, то, применяя первое начало термодинамики для всего цикла, получим $A_{\text{цикл}} = Q_{12} + Q_{34}$. В этом случае КПД цикла

$$\eta = A_{\text{цикл}} / Q_{12} = 1 + Q_{34} / Q_{12} = 1 + (T_2 \ln V_4 / V_3) / (T_1 \ln V_2 / V_1).$$

Из уравнений входящих в цикл Карно процессов:

$p_1 V_1 = p_2 V_2$, $p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$, $p_3 V_3 = p_4 V_4$, $p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma$
получаем $V_1 V_3 = V_2 V_4$. В итоге $\eta = 1 - T_2 / T_1$.

Пример 1.10. Тепловая машина Карно, имеющая КПД 40%, начинает использоваться как холодильная машина при тех же тепловых резервуарах. Какое количество теплоты Q_2 эта машина может перенести от холодильника к нагревателю за один цикл, если за каждый цикл совершается работа $A = 10$ кДж? Оценить эффективность ее работы.

Решение. На рис. 1.2 а показана тепловая машина, а на рис. 1.2 б — та же машина, но работающая по обращенному циклу как холодильная машина. Количество теплоты Q_2 , передаваемое от холодильника к рабочему телу в холодильной машине (см. рис. 1.2 б), равно количеству теплоты, отдаваемой рабочим телом холодильнику тепловой машиной (см. рис. 1.2 а). КПД тепловой машины $\eta = (Q_1 - |Q_2|) / Q_1 = A / Q_1$, а работа, которую она совершает за цикл, равна $A = Q_1 - |Q_2|$. Решая эти два уравнения, находим, что $|Q_2| = A(\eta^{-1} - 1) = 15$ кДж. Эффективность данной тепловой машины характеризует холодильный коэффициент $\eta_x = |Q_2| / A = 1,5$.

Задание для самостоятельной работы

1.11. Определить парциальное давление углекислого газа в воздухе при нормальном атмосферном давлении $p_0 = 10^5$ Па, если его масса в воздухе составляет $\eta = 0,04\%$, а давление водяных паров, находящихся в воздухе, равно $p = 5 \cdot 10^3$ Па. Молярная масса воздуха $\mu_0 = 29$ г/моль, молярная масса углекислого газа $\mu = 44$ г/моль.

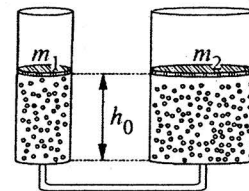


Рис. 1.11

1.12. В двух цилиндрических сосудах разного сечения, соединенных трубкой, как показано на рис. 1.11, содержится газ. Сосуды закрывают поршни массами m_1 и m_2

соответственно. При равновесии газа поршни в обоих сосудах находятся на одной высоте h_0 . На поршень массой m_1 кладут дополнительную массу $\Delta m = m_2 - m_1$. Как изменится разность высот поршней? Температура газа поддерживается постоянной. Атмосферным давлением по сравнению с давлением, оказываемым на газ поршнями, пренебречь. Объем трубки, соединяющей сосуды, мал по сравнению с объемами сосудов.

1.13. Воздух, содержащийся в легких после максимального выдоха, называется остаточным. Объем его равен $V = 1,5$ л, парциальное давление азота, входящего в состав остаточного воздуха, равно $p_{N_2} = 575$ мм рт.ст., его температура — $t = 37^\circ\text{C}$. Определить массу m азота в остаточном воздухе. Молярная масса азота $\mu_{N_2} = 28$ г/моль.

1.14. С одним молем идеального газа проводят процесс $p = p_0 \exp(-\beta V)$, где p_0 и β — положительные постоянные. Найти максимальную температуру газа в этом процессе.

1.15. Определить наименьшее возможное давление одного моля идеального газа в процессе, происходящем по закону $T = T_0 + \alpha V^2$, где $\alpha > 0$, а V — объем моля газа. Изобразить график этого процесса на диаграмме $p-V$.

1.16. Доказать, что коэффициент объемного расширения α , температурный коэффициент давления λ , изотермическая сжимаемость β для однородного изотропного тела (см. пример 1.2), подчиняющегося уравнению состояния $f(p, V, T) = 0$, связаны соотношением $\alpha V_0 = \beta \lambda p_0 V$, где V_0 и p_0 — объем и давление тела при 0°C .

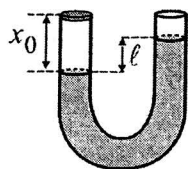


Рис. 1.12

1.17. Ртуть массой $m = 6,8$ г налита в U-образную трубку (рис. 1.12) сечением $S = 0,05$ см², запаянную с левой стороны так, что разность уровней ртути в коленях $l = 2,5$ см, а высота воздушного промежутка $x_0 = 3,5$ см. Найти период малых колебаний ртути в трубке, считая процесс сжатия воздуха в запаянной части трубки адиабатическим.

Параметр адиабаты для воздуха $\gamma = 7/5$. Плотность ртути $\rho = 13,6$ г/см³. Атмосферное давление $p_0 = 760$ мм рт.ст.

1.18. Смесь двух идеальных газов состоит из $m = 28$ кг азота и $m_1 = 32$ кг кислорода. Их молярные теплоемкости $C_p = 3,5R$. Определить изменение внутренней энергии ΔU этой смеси при ее изохорическом охлаждении на $\Delta T = 20$ К. Для обоих газов $\gamma = C_p / C_v = 1,4$. Молярная масса азота $\mu = 28$ г/моль, кислорода — $\mu_1 = 32$ г/моль.

1.19. Состояние идеального газа меняется по политропе $p = kV$, где $k = \text{const}$. Найти работу, совершаемую молем газа при повышении его температуры от T_1 до T_2 .

1.20. Найти изменение внутренней энергии ΔU азота при квазистатическом адиабатическом расширении от объема $V_1 = 10$ м³, занимаемого при нормальном давлении $p_1 = 10^5$ Па, до объема $V_2 = 320$ м³. Для азота $\gamma = C_p / C_v = 1,4$.

1.21. Два теплоизолированных сосуда объемами $V_1 = 1$ м³ и $V_2 = 3$ м³ соединены трубкой с краном. До открытия крана в первом сосуде содержится азот под давлением $p_1 = 0,5 \cdot 10^5$ Па при температуре $T_1 = 300$ К, а во втором — аргон под давлением $p_2 = 1,5 \cdot 10^5$ Па при температуре $T_2 = 400$ К. Кран открывают. Определить установившееся давление и температуру смеси газов.

1.22. Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме равна C_v . Определить теплоемкость моля этого газа в процессах 1) $p = \text{const} \cdot V$; 2) $V = \text{const} \cdot p^{-2/3}$.

1.23. Для некоторого идеального газа известны $\tilde{C}_v$, $p(V, T)$ и $U(V, T)$. Какова его теплоемкость в процессе $\phi(V, T) = \text{const}$.

1.24. На рис. 1.13 показаны два процесса, проводимые с идеальным газом. Сравнить

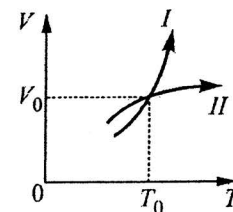


Рис. 1.13

теплоемкости $\tilde{C}_I(V_0, T_0)$ и $\tilde{C}_{II}(V_0, T_0)$ газа в этих процессах в точке пересечения кривых I и II .

1.25. Найти уравнение процесса для идеального газа, при котором температурная зависимость молярной теплоемкости газа имеет вид $C = \alpha T$, α – постоянная. Молярная теплоемкость C_V газа известна.

1.26. Выразить в переменных V, T уравнение адиабаты идеального газа в области температур, при которых молярная теплоемкость газа в изохорическом процессе меняется по закону $C_V = C_0 + \alpha T^2$, где α – некоторая постоянная.

1.27. Решить задачу, разобрannую в качестве примера 1.6, при условии теплопроводящей крышки CD и постоянстве температуры газа в верхней части цилиндра.

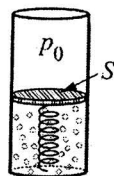


Рис. 1.14

1.28. Моль идеального газа нагревают в цилиндре под поршнем, удерживаемым в положении равновесия пружиной, подчиняющейся закону Гука (рис. 1.14). Стенки цилиндра и поршень теплоизолированы, а дно – теплопроводящее. Начальный объем газа V_0 , при котором пружина не деформирована, подобран так, что $p_0 S^2 = k V_0$, где p_0 – наружное атмосферное давление, S – площадь поршня, k – коэффициент упругости пружины. Найти теплоемкость газа в этом процессе. Массой поршня пренебречь.

1.29. Идеальный газ расширяется по закону $pV^2 = \text{const}$. Молярная теплоемкость C_V газа известна. Определить, нагревается или охлаждается газ. Какова его молярная теплоемкость в этом процессе.

1.30. Идеальный газ сжимается в цилиндре под поршнем так, что уходящая в окружающую среду теплота равна изменению внутренней энергии газа. Начальная температура газа равна T_0 . Определить работу, затраченную на сжатие одного моля газа при изменении объема в два раза. Чему равна теплоемкость в этом процессе? Молярную теплоемкость газа при постоянном объеме C_V считать известной.

1.31. Доказать, что адиабатическая и изотермическая сжимаемости физически однородного и изотропного вещества связаны соотношением $V^{-1}(\partial V / \partial p)_{Q=0} = (\gamma V)^{-1}(\partial V / \partial p)_T$, где $\gamma = C_p / C_V$.

1.32. Найти КПД цикла, состоящего из двух изотерм с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) и двух изобар, предполагая, что рабочим веществом является один моль идеального газа, а при изотермическом сжатии объем газа уменьшается вдвое. Молярная теплоемкость C_p газа известна.

1.33. Обратимый цикл, выполняемый с молем идеального газа в качестве рабочего вещества, состоит из двух изотермических процессов 1–2, 3–4 с температурами T_1 и T_2 и двух политропических процессов 2–3, 4–1 с теплоемкостью газа C_0 (см. рис. 1.15). Найти КПД тепловой машины, работающей по этому циклу, если при изотермическом расширении объем газа увеличивается в 2 раза.

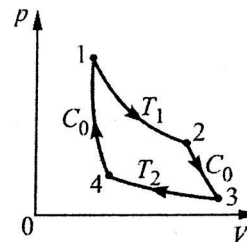


Рис. 1.15

1.34. Определить, каким путем теоретически эффективнее повысить КПД машины Карно: увеличивая температуру нагревателя T_1 на ΔT при фиксированном значении температуры холодильника T_2 или понижая температуру холодильника T_2 на такую же величину ΔT при фиксированном значении температуры нагревателя T_1 .

1.35. Один моль одноатомного идеального газа ($\gamma = 5/3$) совершает в тепловой машине цикл Карно между тепловыми резервуарами с температурами $t_1 = 127^\circ\text{C}$ и $t_2 = 27^\circ\text{C}$. Наименьший объем газа в ходе цикла $V_1 = 5$ л, наибольший – $V_2 = 20$ л. Определить, какую работу A совершает эта машина за цикл, какое количество теплоты Q_1 берет она от высокотемпературного резервуара за один цикл, какое количество теплоты Q_2 поступает за цикл в низкотемпературный резервуар?

1.36. Определить КПД цикла 1–2–3–4–1, в котором идеальный одноатомный газ последовательно проходит через состояния: 1) $2p, V$;

2) $2p, 8V$; 3) $p, 4V$; 4) $p, 2V$. Все участки цикла — политропические процессы.

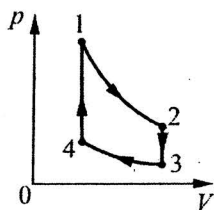


Рис. 1.16

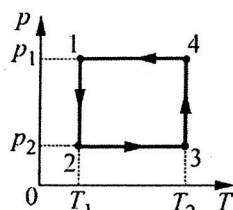


Рис. 1.17

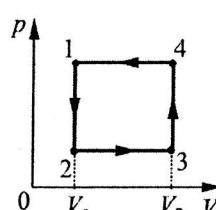


Рис. 1.18

1.37. Найти КПД обратимого цикла Отто, состоящего из адиабат 1–2, 3–4 и изохор 2–3, 4–1 (рис. 1.16), если в качестве рабочего тела используется идеальный газ. Выразить КПД цикла через температуры газа T_1 и T_2 в состояниях 1 и 2.

1.38. На диаграмме p – T представлен цикл 1–2–3–4–1 (см. рис. 1.17), проводимый с идеальным газом в некоторой холодильной машине. Найти ее холодильный коэффициент, если $T_1/T_2 = p_2/p_1 = k = 0,5 < 1$, а $C_p = 5R/2$.

1.39. На диаграмме p – V представлен цикл 1–2–3–4–1 (см. рис. 1.18), проводимый с одноатомным идеальным газом в некоторой холодильной машине. Найти ее холодильный коэффициент, если максимальная и минимальная температуры, достигаемые в цикле, равны $T_4 = 600$ К и $T_2 = 200$ К, а при изобарическом расширении объем газа увеличивается вдвое.

§2. Второе начало термодинамики. Энтропия

Краткие теоретические сведения

Существует несколько равносильных формулировок второго начала термодинамики. Приведем две из них.

Невозможно осуществить циклический процесс, единственным результатом которого было бы превращение в механическую работу количества теплоты, отнятой у какого-нибудь тела, без каких-либо изменений в другом теле или телах (У. Томсон).

Циклическая тепловая машина, работающая при данных значениях температур нагревателя и холодильника, не может иметь больший КПД, чем машина, работающая по обратимому циклу Карно при тех же значениях температур нагревателя и холодильника (С. Карно).

Математическим следствием второго начала термодинамики является существование однозначной функции состояния — энтропии*, определяемой через ее полный дифференциал

$$dS \equiv \delta Q/T = dU/T + T^{-1} \sum_{i=1}^n B_i da_i, \quad (2.1)$$

т.е. изменение энтропии $S(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ термодинамической системы при квазистатическом переходе между двумя бесконечно близкими равновесными состояниями, задаваемыми внешними параметрами $a_1, a_2, \dots, a_n$ и абсолютной температурой T , равно отношению полученного количества теплоты δQ к T (измеряется в Дж/К). При неравновесном переходе между двумя бесконечно близкими равновесными состояниями система получает тепло $\delta Q'$ и

$$dS > \delta Q'/T = dU/T + T^{-1} \sum_{i=1}^n B_i da_i. \quad (2.2)$$

Заметим, что в формулах (2.1) и (2.2) T — температура отдающего, а не принимающего тепло тела. Энтропия изолированной (замкнутой)

* Энтропия (от греческого entropia — поворот, превращение) — понятие, впервые введенное в термодинамике Р. Клаузиусом, для определения меры необратимого рассеяния энергии.

термодинамической системы либо увеличивается (неравновесный процесс), либо остается неизменной (равновесный процесс). В неизолированных системах в зависимости от характера процесса энтропия может и убывать, и возрастать, и оставаться постоянной. Все естественные самопроизвольные процессы протекают с конечной скоростью, т.е. являются неравновесными, поэтому при их реализации в замкнутой системе энтропия всегда возрастает.

При неравновесном переходе термодинамической системы из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2, изменение энтропии можно найти, вычислив интеграл

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 T^{-1} dU + \int_1^2 T^{-1} \sum_{i=1}^n B_i da_i \quad (2.3)$$

вдоль любой траектории, соответствующей равновесному переходу между ними. Для одного моля идеального газа формула (2.3) принимает вид

$$S_2 - S_1 = R \ln(V_2/V_1) + C_V \ln(T_2/T_1), \quad (2.4)$$

где C_V – его молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Из второго начала термодинамики следует, что для произвольного кругового процесса цикла имеет место неравенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (2.5)$$

Знак равенства в (2.5) относится к равновесным процессам, а знак неравенства – к неравновесным.

Примеры решения задач

Пример 2.1. Азот, занимающий объем $V = 1 \text{ м}^3$ при давлении $p = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T = 300 \text{ К}$, расширяется изотермически до объема $V_1 = 2 \text{ м}^3$. Вычислить изменение энтропии газа ΔS .

Решение. Используя формулу (2.4) и уравнение состояния (1.2), получим $\Delta S = (mR/\mu) \ln(V_1/V) = (pV/T) \ln(V_1/V) = 231 \text{ Дж/К}$.

Пример 2.2. Найти изменение энтропии льда массой $m = 0,03 \text{ кг}$ при превращении его в пар, если начальная температура льда $t_1 = -40^\circ \text{С}$, а

температура пара $t_2 = 100^\circ \text{С}$. Удельные теплоемкости льда и воды равны $c_1 = 2,1 \text{ кДж/(кг·К)}$ и $c_2 = 4,2 \text{ кДж/(кг·К)}$. Все процессы происходят при атмосферном давлении. Скрытая теплота плавления льда $\lambda_1 = 330 \text{ кДж/кг}$, скрытая теплота парообразования $\lambda_2 = 2,25 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг}$.

Решение. Процесс превращения льда в пар можно разбить на четыре обратимых процесса: 1) нагревание льда от температуры $t_1 = -40^\circ \text{С}$ до $t_3 = 0^\circ \text{С}$, 2) плавление льда при температуре $t_3 = 0^\circ \text{С}$, 3) нагревание воды от температуры $t_3 = 0^\circ \text{С}$ до температуры $t_2 = 100^\circ \text{С}$, 4) испарение воды при температуре $t_2 = 100^\circ \text{С}$. Вычислим изменение энтропии на каждом этапе, используя соотношение (2.3):

$$\Delta S_1 = c_1 m \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = c_1 m \ln(T_3/T_1) = 10 \text{ Дж/К}, \quad \Delta S_2 = Q/T_3 = \lambda_1 m/T_3 = 36,2 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = c_2 m \int_{T_3}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_2 m \ln(T_2/T_3) = 39,3 \text{ Дж/К}, \quad \Delta S_4 = \lambda_2 m/T_2 = 181 \text{ Дж/К}.$$

Полное изменение энтропии льда равно сумме всех изменений:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 266,5 \text{ Дж/К}.$$

Пример 2.3. Определить работу, совершаемую произвольным телом за обратимый цикл (см. рис. 2.1), состоящий из изотермы 1–2, политропы 2–3 и адиабаты 3–1. Известны теплоемкость $\tilde{C}$ рабочего тела при политропном процессе, а также температуры T_1 и T_3 .

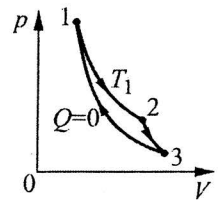


Рис. 2.1

Решение. Применим формулу (2.5) для изображенного на рис. 2.1 обратимого цикла. Входящий в нее интеграл для рассматриваемого цикла естественно представить в виде суммы:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q + \int_{T_1}^{T_3} \frac{\tilde{C} dT}{T} = Q_{12}/T_1 + \tilde{C} \ln(T_3/T_1) = 0,$$

откуда $Q_{12} = -\tilde{C} T_1 \ln(T_3/T_1)$. Работу газа за цикл найдем с помощью формулы (1.9): $A = Q_{12} + Q_{23} = \tilde{C} T_1 \ln(T_1/T_3) + \tilde{C}(T_3 - T_1)$.

Пример 2.4. Показать, что для любого вещества политропа может пересекать изотерму не более, чем в одной точке.

Решение. Предположим, что A и B – две соседние точки, в которых политропа ACB пересекается с изотермой ADB (рис. 2.2). Точки A и B лежат на одной изотерме, поэтому $Q_{ACB} = \tilde{C}(T_B - T_A) = 0$, где $\tilde{C}$ – теплоемкость

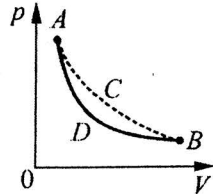


Рис. 2.2

политропного процесса. Согласно формуле (2.3) для обратимого цикла

$$\int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{ACB} \frac{\delta Q}{T} = -\tilde{C} \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = -\tilde{C} \ln(T_B/T_A) = 0.$$

С другой стороны в процессе ADB температура

$$T \text{ не меняется и } \int_{ADB} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{ADB} \delta Q = \frac{Q_{ADB}}{T}.$$

Левые части двух последних формул одинаковы и поэтому $Q_{ADB} = 0$. В круговом процессе $ACBDA$ количество теплоты, получаемое системой за цикл, равно нулю. Значит, в соответствии с первым началом термодинамики, равна нулю и работа, совершаемая за цикл. Это возможно, когда площадь фигуры $ACBDA$ равна нулю. Последнее невозможно, если A и B – две соседние точки, в которых политропа ACB пересекается с изотермой ADB .

Пример 2.5. В области пространства объемом V , ограниченной стенками, находится совокупность электромагнитных волн с частотами от 0 до ∞ , энергия которых U . Волны возникают из-за беспорядочного движения атомов, образующих вещество, из которого сделаны стенки. Совокупность электромагнитных волн находится в термодинамическом равновесии с материалом стенок, атомы которого поглощают и излучают волны. Найти связь температуры T стенок с U , считая U внутренней энергией термодинамической системы (закон Стефана-Больцмана).

Решение. Используя первое начало термодинамики (1.8)

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS(V, T) = dU(V, T) + pdV = \\ &= (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV + pdV, \end{aligned} \quad (2.6)$$

найдем дифференциал энтропии

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{p}{T} dV.$$

Приравнявая выражения при независимых приращениях dT и dV , получаем следующие равенства:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T^{-1} [p + (\partial U / \partial V)_T].$$

Дифференцируя первое равенство по V , а второе по T и приравнявая смешанные производные, найдем полезное соотношение

$$T(\partial p / \partial T)_V = p + (\partial U / \partial V)_T, \quad (2.7)$$

связывающее p и $U(T, V)$ в термодинамической системе. Применим (2.7) для излучения, находящегося в равновесии с материалом стенок. Из курса электродинамики известно, что давление на стенки, создаваемое описываемым в условии задачи излучением, связано с плотностью его энергии $u = U/V$ соотношением $u = 3p$. Подставляя в (2.7) $p = u/3$, $U = Vu$, и, учитывая, что u не зависит от V , получаем уравнение $T(du/dT) = 4u$, решение которого $u = \sigma T^4$ является законом Стефана-Больцмана*. Входящая в последнюю формулу константа интегрирования σ (постоянная Стефана-Больцмана) может быть найдена методами статистической физики ($\sigma = 7,64 \cdot 10^{-16}$ Дж/(К⁴·м³)).

Пример 2.6. В качестве переменных, характеризующих состояние термодинамического равновесия тела, можно выбрать его температуру T и энтропию S . Построить график цикла Карно на диаграмме T - S и определить с его помощью КПД этого цикла.

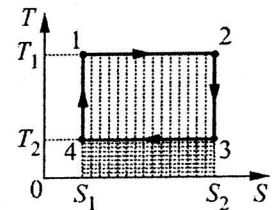


Рис. 2.3

Решение. Цикл Карно на плоскости переменных S и T показан на рис. 2.3. Так как для обратимых процессов $\delta Q = TdS$, то количество теплоты Q_{12} , полученное рабочим телом на

* Стефан установил этот закон на основании опытных данных в 1879 году, а Больцман получил его вышеприведенным способом.

участке 1–2, задается формулой $Q_{12} = T_1(S_2 - S_1)$ и численно равно площади фигуры, заштрихованной вертикальной штриховкой. Количество теплоты, отдаваемое на участке 3–4, задается формулой $Q_{34} = T_2(S_1 - S_2)$. Площадь прямоугольника, заштрихованного горизонтальной штриховкой, численно равна $|Q_{34}|$. На участках 2–3 и 4–1 теплообмена с рабочим телом не происходит, и полная теплота $Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41}$ равна $(T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$, т.е. площади прямоугольника, образующего цикл. Работа A , совершаемая рабочим телом за цикл, согласно первому началу термодинамики равна Q и КПД

$$\eta = A/Q_{12} = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)/T_1(S_2 - S_1) = (T_1 - T_2)/T_1.$$

Решение данного примера фактически является доказательством второй теоремы Карно, согласно которой: «КПД идеального цикла Карно не зависит от рода рабочего тела, а только от температур нагревателя и холодильника».

Пример 2.7. Термодинамическая система квазистатически переводится из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 двумя способами. В первом случае система адиабатически охлаждается до температуры T_0 , затем изотермически получает тепло и, наконец, адиабатически переходит в состояние 2. При втором способе переход осуществляется по произвольному пути, причем так, что на каждом участке этого пути система получает теплоту, а ее температура остается выше T_0 . Показать, что при первом способе для перевода системы из состояния 1 в состояние 2 она получает меньшее количество теплоты, чем во втором.

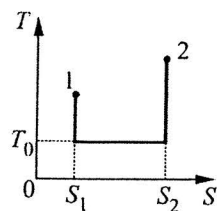


Рис. 2.4

Решение. По условию задачи оба перехода системы из состояния 1 в состояние 2 осуществляются обратимым способом, поэтому для определения теплоты, подводимой к телу, воспользуемся формулой (2.1). При первом способе теплота поступает в систему лишь на изотермическом участке процесса

(см. рис. 2.4) и $Q_1 = \int_1^2 T dS = T_0(S_2 - S_1)$. При втором способе $Q_2 = \int_1^2 T dS > T_0 \int_1^2 dS = T_0(S_2 - S_1)$, т.е. $Q_2 > Q_1$, т.к. по условию задачи $T > T_0$.

Пример 2.8. Теплоизолированный цилиндрический сосуд разделен невесомым поршнем на две равные части. По одну сторону поршня находится ν молей идеального газа, молярные теплоемкости C_V и C_p которого не зависят от температуры, а по другую сторону поршня — вакуум. Начальные температура и давление газа T_0 и p_0 . Поршень отпускают, и он, свободно передвигаясь, дает возможность газу заполнить весь объем цилиндра. После этого медленно доводят объем газа до первоначальной величины. Найти изменения внутренней энергии и энтропии газа.

Решение. Так как поршень невесомый и трение о стенки сосуда отсутствует, то первый процесс есть адиабатическое расширение идеального газа в пустоту. Это необратимый адиабатический процесс, при котором газ не совершает работу и к нему не подводится теплота. Следовательно, внутренняя энергия газа не меняется $\Delta U_1 = 0$. Так как внутренняя энергия идеального газа пропорциональна температуре, то последняя тоже остается постоянной. Объем газа увеличивается вдвое. Используя формулу (2.4) для энтропии идеального газа, находим изменение энтропии $\Delta S_1 = \nu R \ln 2$.

Процесс возвращения поршня в исходное положение адиабатический и обратимый. Следовательно, изменение энтропии газа $\Delta S_2 = 0$. Для расчета изменения его внутренней энергии следует найти изменение температуры. Это легко сделать, используя уравнение адиабаты для идеального газа в переменных V и T . Как было показано в примере 1.5, адиабатический процесс есть частный случай политропического процесса с нулевой теплоемкостью и его уравнение имеет вид: $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, где $\gamma = C_p/C_V$. Для процесса возвращения поршня получаем $T_0(2V)^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1}$, или $T = T_0 2^{\gamma-1}$. Изменение внутренней энергии равно $\Delta U_2 = \nu C_V(T - T_0) = \nu C_V T_0(2^{\gamma-1} - 1)$.

Итоговое изменение энтропии и внутренней энергии газа равно сумме соответствующих изменений на каждом участке: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu R \ln 2$ и $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \nu C_V T_0 (2^{\gamma-1} - 1)$.

Пример 2.9. Приводимые в тепловой контакт два тела имеют одинаковые теплоемкости $\tilde{C}_p = \text{const}$ и разные температуры: T_1 и T_2 . Найти приращение энтропии в результате установления теплового равновесия. Теплообмена с окружающими телами нет, давление считать постоянным.

Решение. Используя уравнение теплового баланса, найдем температуру T_3 в равновесном состоянии: $\tilde{C}_p(T_3 - T_1) + \tilde{C}_p(T_3 - T_2) = 0$, откуда $T_3 = (T_1 + T_2)/2$. Установление теплового равновесия в результате теплообмена двух тел друг с другом является необратимым процессом, поэтому энтропия термодинамической системы должна возрасти. Предположим, что одно тело нагревается, а другое охлаждается до температуры T_3 равновесным образом. Для таких, уже равновесных, процессов можно воспользоваться формулой (2.1). В этом случае изменение

энтропии первого тела $\Delta S_1 = \tilde{C}_p \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = \tilde{C}_p \ln(T_3/T_1)$, а второго —

$\Delta S_2 = \tilde{C}_p \ln(T_3/T_2)$. Полное изменение энтропии системы двух тел

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \tilde{C}_p \ln(T_3^2/T_1 T_2) = \tilde{C}_p \ln[(T_1 + T_2)^2/4T_1 T_2]$$

положительно, т.к. $(T_1 + T_2)/2 \geq \sqrt{T_1 T_2}$.

Пример 2.10. В двух одинаковых сосудах находятся различные идеальные газы. Масса газа в первом сосуде M_1 , во втором — M_2 , температуры газов одинаковы. После соединения сосудов друг с другом начинается процесс диффузии. Определить суммарное изменение энтропии ΔS рассматриваемой системы, если молекулярная масса первого газа μ_1 , а второго — μ_2 .

Решение. Диффузия — необратимый процесс. Так как температуры газов были одинаковы, то после установления равновесия температура смеси останется прежней, объем же для каждой компоненты смеси увеличится вдвое. Приращение энтропии каждой части смеси ΔS_1 и ΔS_2 находим с помощью формулы (2.4): $\Delta S_1 = (M_1 R/\mu_1) \ln 2$ и $\Delta S_2 = (M_2 R/\mu_2) \ln 2$. Изменение энтропии всей смеси $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (M_1/\mu_1 + M_2/\mu_2) R \ln 2 > 0$.

Мы получили, что энтропия растет даже тогда, когда смешиваются одинаковые массы одинаковых газов и по обе стороны перегородки давление одинаково (по условию объемы сосудов и температуры газов одинаковы). Но в последнем случае состояние системы не меняется и, следовательно, ее энтропия также не должна изменяться. Полученное противоречие впервые было замечено Д. Гиббсом (парадокс Д. Гиббса). Оно не возникает, если при подсчете энтропии в формуле

$$S = (m/\mu)(R \ln V + C_V \ln T + S_0), \quad (2.8)$$

непосредственно следующей из (2.1), корректно учесть зависимость константы S_0 от числа частиц. Ее явный вид может быть найден в рамках статистической квантовой физики (см. пример 7.3).

Пример 2.11. Какую максимальную работу можно получить, используя систему двух тел, нагретых до температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$), в качестве нагревателя и холодильника в тепловой машине? Теплоемкости тел $\tilde{C}_1$ и $\tilde{C}_2$ не зависят от температуры. Найти температуру T , которую будут иметь тела, когда установится тепловое равновесие между ними.

Решение. Пусть некоторая тепловая машина работает между двумя тепловыми резервуарами с температурами T_{10} и T_{20} . Согласно второму закону термодинамики КПД тепловой машины максимален, если она работает по обратимому циклу Карно. Поэтому для получения

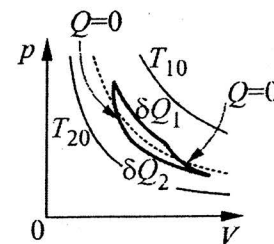


Рис.2.5

максимальной работы устройство должно работать по последовательно повторяющимся бесконечно мало отличающимся друг от друга циклам Карно.

Один из них, когда температуры нагревателя и холодильника равны T_1 и T_2 соответственно, показан на рис. 2.5. Пусть в ходе этого цикла рабочее тело получило от нагревателя тепло $\delta Q_1 = \tilde{C}_1 dT_1$ (нагреватель потерял тепло $-\delta Q_1$) и отдало холодильнику тепло $\delta Q_2 = \tilde{C}_2 dT_2$ (холодильник приобрел тепло $-\delta Q_2$). Так как цикл Карно обратимый, то воспользуемся равенством (2.4), согласно которому изменение энтропии рабочего тела равно нулю: $\tilde{C}_1 dT_1/T_1 + \tilde{C}_2 dT_2/T_2 = 0$. Интегрируя это соотношение с учетом начальных условий получим $T_1^{\tilde{C}_1} \cdot T_2^{\tilde{C}_2} = T_{10}^{\tilde{C}_1} \cdot T_{20}^{\tilde{C}_2}$.

Окончательная температура T может быть найдена из условия равенства температур тел при достижении ими равновесия: $T = T_{10}^{\tilde{C}_1/(\tilde{C}_1+\tilde{C}_2)} \cdot T_{20}^{\tilde{C}_2/(\tilde{C}_1+\tilde{C}_2)}$. Максимальная работа, которую может совершить данная система, равна сумме количеств теплоты, отданных нагревателем и полученных холодильником за все циклы:

$$A = -\tilde{C}_1 \int_{T_{10}}^T dT - \tilde{C}_2 \int_{T_{20}}^T dT = \tilde{C}_1 (T_{10} - T) - \tilde{C}_2 (T - T_{20}) = \tilde{C}_1 T_{10} + \tilde{C}_2 T_{20} - (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) T_{10}^{\tilde{C}_1/(\tilde{C}_1+\tilde{C}_2)} T_{20}^{\tilde{C}_2/(\tilde{C}_1+\tilde{C}_2)}.$$

Задание для самостоятельной работы

2.12. Вычислить изменение внутренней энергии и энтропии одного моля идеального одноатомного газа при его расширении по политропе $pV^3 = \text{const}$ от объема $V_1 = 1 \text{ м}^3$ и давления $p_1 = 2 \cdot 10^6 \text{ Па}$ до объема $V_2 = 3 \text{ м}^3$. Молярная теплоемкость газа равна $C_V = 3R/2$.

2.13. Найти изменение энтропии моля идеального одноатомного газа при политропическом сжатии вдвое, если в этом процессе изменение внутренней энергии равно половине работы сжатия, производимой над газом.

2.14. Идеальный газ в количестве ν молей с показателем адиабаты γ переводят из состояния, в котором его давление p_1 и объем V_1 , в состояние, в котором его давление p_2 и объем V_2 . Определить приращение энтропии газа. Рассмотреть случаи, когда оба состояния лежат на: 1) одной изобаре, 2) на одной изохоре, 3) на одной изотерме, 4) на одной адиабате. Молярная теплоемкость C_V газа известна.

2.15. В термодинамическую систему входят $m = 0,1 \text{ кг}$ железа, нагретого до температуры $T_1 = 573 \text{ К}$, и $V = 1 \text{ л}$ воды при температуре $T_2 = 288 \text{ К}$. Найти изменение энтропии термодинамической системы при погружении железа в воду. Удельная теплоемкость железа равна $c_1 = 458 \text{ Дж/(кг·К)}$, а удельная теплоемкость воды — $c_2 = 4167 \text{ Дж/(кг·К)}$. Плотность воды $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$.

2.16. Вычислить КПД цикла, изображенного на рис. 2.6. Известны T_1 , T_2 , S_1 , S_2 и заштрихованные площади ΔQ_1 и ΔQ_2 .

2.17. Цикл 1–2–3–4–1 состоит из двух изобар (1–2 и 3–4) и двух изохор (2–3 и 4–1). Показать, что для любого вещества с постоянными теплоемкостями $\tilde{C}_p$ и $\tilde{C}_v$

температуры в точках 1, 2, 3, 4 связаны соотношением $T_1 T_3 = T_2 T_4$.

2.18. Обратимый цикл тепловой машины с произвольным рабочим веществом состоит из политропического нагревания, политропического охлаждения (оба процесса происходят с увеличением энтропии) и замыкается изотермой. Определить КПД цикла, если отношение максимальной и минимальной абсолютных температур в нем равно $\alpha = 1,2$.

2.19. Цикл состоит из изобары 1–2, изохоры 2–3 и адиабаты 3–1 (рис. 2.7). Показать, что для любого вещества с постоянными молярными теплоемкостями C_V и C_p температуры в точках 1, 2 и 3 связаны соотношением $T_2/T_3 = (T_2/T_1)^\gamma$, где $\gamma = C_p/C_V$.

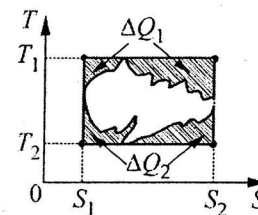


Рис. 2.6

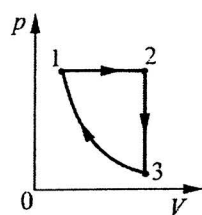


Рис. 2.7

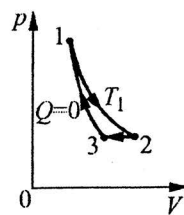


Рис. 2.8

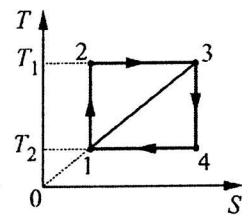


Рис. 2.9

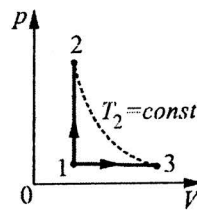


Рис. 2.10

2.20. Обратимый цикл состоит из изотермического расширения, изобарического сжатия и адиабатического сжатия (рис. 2.8). Определить КПД цикла, если отношение максимальной и минимальной абсолютных температур равно α . Молярные теплоемкости C_V и C_p — постоянные величины.

2.21. На рис. 2.9 представлены три цикла: 1-2-3-1, 1-3-4-1 и 1-2-3-4-1. Выразить КПД этих циклов через максимальную T_1 и минимальную T_2 температуры газа. Для какого из циклов КПД будет максимальным?

2.22. На рис. 2.10 изображены два процесса (1-2 и 1-3), происходящие с идеальным газом. Точки 2 и 3 лежат на одной изотерме. Изобразить эти процессы в переменных T и S .

2.23. Вычислить теплоемкости $\tilde{C}_V$ и $\tilde{C}_p$ тела, если известны зависимость энтропии от его объема и температуры $S(V, T)$ и уравнение состояния $V = f(p, T)$.

2.24. Два теплоизолированных баллона объемом $V = 1 \text{ м}^3$ каждый соединены трубкой с краном. В одном из них находится водород при давлении $p_1 = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_1 = 300 \text{ К}$, а в другом — гелий при давлении $p_2 = 3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_2 = 380 \text{ К}$. Найти изменение энтропии системы после того, как кран открыли и система пришла в равновесное состояние.

2.25. Цилиндр разделен подвижным поршнем на две равные части. Слева и справа от поршня находится по одному молю разного идеального газа. Поршень отпускают, и он после ряда колебаний занимает равновесное

положение. Температура слева поддерживается постоянной и равной T_1 , а справа — T_2 . Вычислить изменение энтропии системы.

2.26. Теплоизолированный цилиндр разделен пополам пористой перегородкой. Слева находится один моль водорода при температуре $T_1 = 270 \text{ К}$, а справа — один моль азота при температуре $T_2 = 290 \text{ К}$. Перегородка проницаема для водорода и непроницаема для азота. Вычислить изменение энтропии ΔS после установления в системе термодинамического равновесия. Теплоемкостью цилиндра пренебречь.

2.27. Сосуд с теплонепроницаемыми стенками объемом $2V$ разделен на две равные части теплонепроницаемым поршнем. В каждой из частей сосуда находится по одному молю идеального газа, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Начальные температуры в объемах равны T_1 и T_2 . Поршень отпускают, и он начинает совершать колебания, которые постепенно затухают из-за внутреннего трения в газе. После остановки поршень делит объем сосуда в отношении $V_1/V_2 = n$. Пренебрегая трением поршня о стенки сосуда, найти изменение энтропии газа в этом процессе.

2.28. Моль одноатомного идеального газа находится под поршнем в адиабатически изолированном цилиндре. Масса груза на поршне, определяющая давление газа, мгновенно увеличивается вдвое. Определить изменение энтропии газа в результате достижения равновесного состояния. Атмосферным давлением пренебречь.

2.29. В расположенном горизонтально теплоизолированном жестком цилиндре может перемещаться поршень, по одну сторону от которого находятся $\nu = 2$ моля двухатомного идеального газа, а по другую — вакуум. Между поршнем и дном цилиндра находится пружина. В начальный момент поршень закреплен, а пружина не деформирована. Затем поршень освобождают. После установления равновесия объем газа увеличился в $n = 2$ раза. Определить изменение энтропии газа. При расчете пренебречь теплоемкостями цилиндра, поршня и пружины. Считать, что к деформации пружины применим закон Гука. Трение поршня о стенки не учитывать.

2.30. Газ неравновесно адиабатически расширяется из начального равновесного состояния 1 в конечное, также равновесное состояние 2, совершая некоторую работу. Затем газ квазистатически сжимают до начального состояния 1, причем сначала изотермически, а затем адиабатически. Работа, затраченная при сжатии, оказалась больше работы, совершенной газом при расширении, на величину $A = 20$ Дж. Температура газа в состоянии 2 равна $T = 250$ К. Найти изменение энтропии газа при переходе из состояния 1 в состояние 2.

2.31. В двух теплоизолированных сосудах находится по одному молю разных идеальных одноатомных газов, давление которых одинаково. Температура газа в первом сосуде T_1 , а во втором — T_2 . Определить, насколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить.

2.32. Вертикальный теплоизолированный цилиндр с газом закрыт теплоизолированным поршнем, который может перемещаться без трения. В первом случае тяжелый груз очень медленно опускают на поршень, который плавно перемещается вниз и останавливается, когда объем газа становится равным V_1 . Во втором случае груз резко отпускают на поршень. Испытав несколько колебаний, поршень устанавливается в таком положении, что объем газа равен V_2 . Определить, какой из объемов больше, V_1 или V_2 ?

2.33. В теплоизолированном сосуде находится $\nu = 1$ моль воздуха при $T_0 = 300$ К. Найти минимальную работу, необходимую для охлаждения половины массы этого воздуха до $T_1 = T_0/2$. Воздух считать идеальным газом, теплоемкостью стенок пренебречь. Считать, что теплота, произвольным способом отводимая от одной половины газа, может передаваться только второй половине. Молярную теплоемкость воздуха принять равной $C_V = (5/2)R$.

2.34. Используя результаты примера 2.5, найти выражение для энтропии равновесного излучения.

2.35. Используя результаты примера 2.5, найти уравнение адиабаты для равновесного излучения, а также теплоемкость системы при постоянном объеме C_V . Постоянную σ в законе Стефана-Больцмана считать известной.

2.36. В сосуде объемом V равновесное излучение занимает объем V_1 , а объем $V - V_1$ — вакуум. Определить, во сколько раз увеличится энтропия равновесного излучения, если позволить ему занять объем V . Процесс считать адиабатическим.

2.37. В объеме $V = 10$ л при температуре T находятся равновесное излучение и $\nu = 1$ моль одноатомного идеального газа. Найти отношение теплоемкостей излучения и газа в этой системе. Постоянную σ в законе Стефана-Больцмана считать известной.

2.38. Вычислить количество теплоты Q , полученное равновесным излучением при изотермическом расширении при температуре T от объема V_1 до объема V_2 , пользуясь только первым или только вторым началами термодинамики. Постоянную σ в законе Стефана-Больцмана считать известной.

§3. Термодинамические потенциалы

Краткие теоретические сведения

Первое и второе начала термодинамики позволяют ввести термодинамические потенциалы — функции определенного набора независимых переменных, характеризующие состояние термодинамической системы. С помощью этих, введенных Дж. Гиббсом, функций удастся не только выразить все макроскопические характеристики исследуемой системы, но и проанализировать устойчивость ее равновесного состояния относительно малых флуктуаций независимых переменных, используемых для ее описания. Наиболее распространены внутренняя энергия $U(V, S)$, свободная энергия $F(V, T) = U - TS$, энтальпия $H(p, S) = U + pV$ и потенциал Гиббса $G(p, T) = U - TS + pV$. Если число частиц в системе постоянно, то из второго начала термодинамики следует, что:

$$dU \leq TdS - pdV, \quad (3.1)$$

$$dF \leq -pdV - SdT, \quad (3.2)$$

$$dH \leq TdS + Vdp, \quad (3.3)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (3.4)$$

Знак равенства в (3.1) — (3.4) относится к обратимым процессам. В этом случае дифференцируя U , F , G и H можно получить ряд формул, полезных для практического применения:

$$T = (\partial U / \partial S)_V, \quad p = -(\partial U / \partial V)_S, \quad (3.5)$$

$$S = -(\partial F / \partial T)_V, \quad p = -(\partial F / \partial V)_T, \quad (3.6)$$

$$T = (\partial H / \partial S)_p, \quad V = (\partial H / \partial p)_S, \quad (3.7)$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_p, \quad V = (\partial G / \partial p)_T. \quad (3.8)$$

Соотношения Максвелла:

$$\begin{aligned} (\partial T / \partial V)_S &= -(\partial p / \partial S)_V, & (\partial S / \partial V)_T &= (\partial p / \partial T)_V, \\ (\partial T / \partial p)_S &= (\partial V / \partial S)_p, & (\partial S / \partial p)_T &= -(\partial V / \partial T)_p \end{aligned} \quad (3.9)$$

могут быть получены из (3.5) — (3.8), если приравнять вторые смешанные производные термодинамических потенциалов $U(V, S)$, $F(V, T)$, $H(p, S)$ и

$G(p, T)$. Подчеркнем, что функции U , F , H и G являются термодинамическими потенциалами только в переменных V и S , V и T , p и S , p и T соответственно.

Все термодинамические потенциалы связаны друг с другом. Знание любого из них позволяет рассчитать все другие, а также найти уравнения состояния. При решении задач удобно пользоваться уравнениями Гиббса — Гельмгольца:

$$U = H - p(\partial H / \partial p)_S = F - T(\partial F / \partial T)_V, \quad (3.10)$$

$$G = F - V(\partial F / \partial V)_T = H - S(\partial H / \partial S)_p,$$

которые легко получить, пользуясь определениями U , F , H , G и формулами (3.5) — (3.8). Заметим, наконец, что энтропия, выраженная через внутреннюю энергию и объем, также является термодинамическим потенциалом, дифференциал которого dS удовлетворяет неравенству

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (3.11)$$

С помощью введенных термодинамических потенциалов возможно установить условия равновесия и устойчивости различных термодинамических систем. Например, энтропия в изолированной системе с постоянным числом частиц возрастает и достигает максимума в состоянии устойчивого термодинамического равновесия. Общее условие устойчивости в этом случае можно записать в виде: $\delta S = 0$, а $\delta^2 S < 0$. В системе с неизменным числом частиц при произвольных процессах, в которых V и T (p и T) постоянны, свободная энергия (потенциал Гиббса) стремится к минимальному значению. Условие устойчивости равновесия в этом случае принимает вид: $\delta F = 0$, $\delta^2 F > 0$ ($\delta G = 0$, $\delta^2 G > 0$). При адиабатических процессах в системе с постоянным числом частиц, происходящих при постоянном давлении p , энтальпия H (а при постоянном объеме V — внутренняя энергия U) убывает и достигает минимума в состоянии термодинамического равновесия, и условие устойчивости можно записать в виде: $\delta H = 0$, $\delta^2 H > 0$ ($\delta U = 0$, $\delta^2 U > 0$). Выбор потенциала при решении той или иной задачи определяется переменными, задающими

термодинамическую систему. Так, убыль свободной энергии в квазистатическом изотермическом процессе равна произведенной работе, а приращение энтальпии в квазистатическом изобарическом процессе равно количеству теплоты, получаемой системой.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Найти потенциал Гиббса G и свободную энергию F для ν молей идеального газа.

Решение. Подставляя U и S (формулы (1.3) и (2.8)) в выражения для $F(V, T) = U - TS$ и $G(p, T) = F + pV$, получим:

$$F(V, T) = \nu [C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)] = \nu [C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0],$$

$$G(p, T) = \nu [C_p T(1 - \ln T) - T(S_0 + R \ln V) + RT],$$

где C_V и C_p — молярные теплоемкости.

Пример 3.2. Найти уравнение состояния одного моля газа, если его энтальпия $H = C_p p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$, где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, S_0 — константа, $\gamma = C_p/C_V$.

Решение. Воспользуемся формулами (3.7). Первая из них позволяет найти температуру газа: $T = p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$, а вторая — его объем:

$$V = C_p \exp[(S - S_0)/C_p](\gamma - 1)/p^{1/\gamma} \gamma. \text{ Поделив } T \text{ на } V, \text{ получим}$$

$$T/V = \gamma p/C_p(\gamma - 1) = p/(C_p - C_V) = p/R, \text{ или } pV = RT.$$

Пример 3.3. Показать, что теплоемкость вещества при постоянном давлении p , объем V которого линейно зависит от температуры T , не зависит от величины p .

Решение. По определению, теплоемкость вещества при постоянном давлении $\tilde{C}_p = (\delta Q/dT)_p = T(\partial S/\partial T)_p$. Дифференцируя последнее выражение по p и используя формулы (3.9) можно записать

$$(\partial \tilde{C}_p/\partial p)_T = T(\partial^2 S/\partial p \partial T) = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p = 0.$$

Из последней формулы следует, что $\tilde{C}_p$ не зависит от величины p .

Пример 3.4. Найти разность теплоемкостей $\tilde{C}_p$ и $\tilde{C}_V$ для вещества, уравнение состояния которого $V = V(p, T)$ известно.

Решение. Используя результаты примера 1.7, запишем разность теплоемкостей в виде $\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = [(\partial U/\partial V)_T + p](\partial V/\partial T)_p$. Применяя формулу (2.7) для однородного изотропного вещества, получаем

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_V = T(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p = -T(\partial V/\partial p)_T^{-1}(\partial V/\partial T)_p^2.$$

При записи последнего равенства использована формула:

$$(\partial p/\partial T)_V(\partial T/\partial V)_p(\partial V/\partial p)_T = -1.$$

Пример 3.5. Объем однородного изотропного вещества, уравнение состояния которого $V = V(T, p)$ и теплоемкость C_p известны, изменяется в ходе адиабатического квазистатического процесса. Вывести дифференциальное уравнение, связывающее давление и температуру вещества. Решить его в случае одного моля одноатомного идеального газа. Начальные температура и давление соответственно равны T_0 и p_0 .

Решение. При адиабатическом квазистатическом процессе энтропия остается постоянной. Заметим, что согласно формуле (3.9) $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$. Производная $(\partial S/\partial T)_p$ легко преобразуется к виду: $(\partial S/\partial T)_p = T^{-1}(T\partial S/\partial T)_p = T^{-1}(\delta Q/dT)_p = \tilde{C}_p/T$. Подставляя $(\partial S/\partial T)_p$ и $(\partial S/\partial p)_T$ в выражение для полного дифференциала энтропии $dS = (\partial S/\partial T)_p dT + (\partial S/\partial p)_T dp = 0$, получим дифференциальное уравнение, связывающее переменные p и T :

$$(\tilde{C}_p/T)(dT/dp) = (\partial V/\partial T)_p. \quad (3.12)$$

В случае одного моля одноатомного идеального газа молярная теплоемкость $C_p = (5/2)R$, а $(\partial V/\partial T)_p = R/p$. Подставляя эти выражения в (3.12) и интегрируя, находим $\Delta T = T_0[(p/p_0)^{2/5} - 1]$.

Пример 3.6. Воду, находящуюся при температуре $T_0 = 273 \text{ К}$ и давлении $p_0 = 100 \text{ атм}$, квазистатически адиабатически расширяют до атмосферного давления $\tilde{p}$. Найти изменение температуры воды, если термический коэффициент ее объемного расширения (см. пример 1.2) $\alpha = -6,4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, плотность $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$ остается постоянной, а удельная теплоемкость $c_p = 4,2 \text{ кДж/(кг·К)}$.

Решение. Коэффициент α имеет такое значение в интервале температур от 0°С до 4°С . Из формулы (3.12) и условия задачи следует, что $dT/T = (\alpha/\rho c_p) dp$. Интегрируя это уравнение, получаем $T = T_0 \exp(\alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p) \approx T_0(1 + \alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p) > T_0$, т. к. показатели экспоненты очень мал: $\alpha(\tilde{p} - p_0)/\rho c_p \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$. В этом диапазоне температур вода при адиабатическом расширении не охлаждается подобно большинству жидкостей и идеальному газу, а нагревается: $T - T_0 \approx 0,04 \text{ К}$.

Пример 3.7. До сих пор одним из основных способов получения низких температур является процесс Джоуля — Томсона. Это необратимый адиабатический процесс прохождения газа через пористую перегородку,

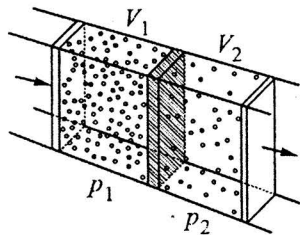


Рис. 3.1

разделяющую теплоизолированный цилиндр на две части, объемы которых V_1 и V_2 могут меняться в результате перемещения поршней (см. рис. 3.1), создающих постоянные давления p_1 и p_2 ($p_1 > p_2$). Газ в обеих частях сосуда одинаков. Начальная температура T_0 . Левый поршень медленно передвигают, при этом газ перетекает слева направо и перемещает правый поршень. Определить конечную температуру T_1 , которая установится в таком процессе.

Решение. Движение поршней в теплоизолированном цилиндре обеспечивается постоянным давлением. Следовательно, в процессе Джоуля — Томсона энтальпия $H(p, S)$ остается постоянной. Выберем в качестве независимых переменных T и p . В этом случае

$$dH(p, S(p, T)) = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp = 0. \quad (3.13)$$

С учетом (3.7), (3.9) вычислим $(\partial H / \partial T)_p$ и $(\partial H / \partial p)_T$:

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial T)_p = T (\partial S / \partial T)_p = \tilde{C}_p,$$

$$(\partial H / \partial p)_T = (\partial H / \partial p)_S + (\partial H / \partial S)_p (\partial S / \partial p)_T = V - T (\partial V / \partial T)_p$$

и подставим найденные частные производные в (3.13)

$$\tilde{C}_p dT + [V - T (\partial V / \partial T)_p] dp = 0. \quad (3.14)$$

Из (3.14) легко получить формулу $(\partial T / \partial p)_H = [T (\partial V / \partial T)_p - V] / \tilde{C}_p$, интегрируя которую, находим установившуюся температуру

$$T_1 = T_0 + \int_{p_1}^{p_2} (\partial T / \partial p)_H dp = T_0 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\tilde{C}_p} [T (\partial V / \partial T)_p - V] dp. \quad (3.15)$$

Пример 3.8. Доказать соотношение $(\partial T / \partial V)_S = -T (\partial p / \partial T)_V / \tilde{C}_V$.

Решение. Выберем в качестве независимых переменных T и V . Используя соотношение: $(\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_S (\partial T / \partial S)_V = -1$, получим $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial S / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V = -T (\partial p / \partial T)_V / \tilde{C}_V$. При записи последнего равенства мы учли, что $(\partial S / \partial T)_V = \tilde{C}_V / T$ и $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$ (см. (3.9)).

Пример 3.9. Термодинамическая система находится в термостате при постоянном давлении. Найти условия существования устойчивого равновесия такой системы.

Решение. По условию изменяться могут лишь сопряженные температуре T и давлению p внутренние параметры — энтропия S и объем V соответственно. Условием устойчивого равновесия такой системы является минимум потенциала Гиббса, в котором первая вариация $\delta G = \delta(pV + U(S, V) - TS) = [p + (\partial U / \partial V)_S] \delta V + [(\partial U / \partial S)_V - T] \delta S$ равна нулю, и, следовательно, $(\partial U / \partial V)_S = -p$, $(\partial U / \partial S)_V = T$, а вторая вариация

$$\delta^2 G = 0,5 (\partial^2 U / \partial V^2)_S \delta V^2 + (\partial^2 U / \partial V \partial S) \delta V \delta S + 0,5 (\partial^2 U / \partial S^2) \delta S^2 > 0.$$

Используя найденные первые производные внутренней энергии, последнюю формулу можно записать в виде:

$$-(\partial p / \partial V)_S \delta V^2 + (\partial T / \partial V)_S \delta V \delta S - (\partial p / \partial S)_V \delta V \delta S + (\partial T / \partial S)_V \delta S^2 > 0.$$

Как известно, квадратичная форма $\delta^2 G$ положительна, если $(\partial p / \partial V)_S < 0$, $(\partial T / \partial S)_V > 0$ и $-(\partial p / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S > 0$. Первое неравенство связано с механической устойчивостью системы. Действительно, рост давления при возрастании объема приводил бы к дальнейшему увеличению объема, что уводило бы систему из состояния равновесия. Второе неравенство сводится к требованию положительности $\tilde{C}_V$, т. к. $(\partial T / \partial S)_V = T(\partial T / T \partial S)_V = T / \tilde{C}_V$. Это условие определяет устойчивость системы к тепловым воздействиям. Действительно, если бы теплоемкость была отрицательной, то при получении системой теплоты в результате флуктуаций ее температура уменьшалась бы и к ней поступала бы теплота из термостата, уводя систему все дальше от положения равновесия. Для определения физического смысла третьего неравенства перейдем от переменных S и V к переменным $T(V, S)$ и V . Тогда $(\partial p / \partial V)_S = (\partial p / \partial V)_T + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S$, $(\partial p / \partial S)_V = (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial S)_V$ и

$$\begin{aligned} &-(\partial p / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V - \\ &-(\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S (\partial T / \partial S)_V + (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial S)_V (\partial T / \partial V)_S = \\ &= -(\partial p / \partial V)_T (\partial T / \partial S)_V = -T(\partial p / \partial V)_T / \tilde{C}_V > 0. \end{aligned}$$

Из последней формулы окончательно получаем $(\partial p / \partial V)_T < 0$, т. е. увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Пример 3.10. В объемах $V_1 = 3 \text{ м}^3$ и $V_2 = 2 \text{ м}^3$ при температуре $T_0 = 300 \text{ К}$ находятся по $\nu = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет изотермического смешивания этих газов в объеме $V_1 + V_2$. Газы считать идеальными.

Решение. Воспользуемся выражением для свободной энергии идеального газа из примера 3.1: $F(V, T) = \nu[C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0)]$,

где $C_V = 5R/2$, и вычислим изменение ΔF , произошедшее в результате смешения этих газов $\Delta F = -RT_0 \nu \ln[(V_1 + V_2)^2 / V_1 V_2]$. Из формулы (3.2) видно, что при изотермическом процессе $A \leq -\Delta F$. Следовательно, $A_{\max} = \nu RT_0 \ln[(V_1 + V_2)^2 / V_1 V_2] = 1,8 \text{ кДж}$.

Задание для самостоятельной работы

3.11. Термодинамический потенциал Гиббса некоторой термодинамической системы равен $G = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0$, где a и S_0 — постоянные величины. Найти уравнение состояния и внутреннюю энергию этой системы.

3.12. Найти свободную энергию смеси идеальных газов, состоящей из ν_1 молей одного и ν_2 молей другого, молярные теплоемкости которых C_{V1} и C_{V2} известны. Смесь занимает объем V и имеет температуру T .

3.13. Пусть при температуре T имеется ν_1 молей одного и ν_2 молей другого газа, разделенных в сосуде перегородкой так, что первый занимает объем V_1 , а второй — V_2 . Найти изменение свободной энергии, которое произойдет в результате их изотермической диффузии через перегородку.

3.14. Теплоизолированный сосуд разделен тонкой перегородкой на две равные части. В одной части при температуре T_0 находится один моль идеального газа, другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро убирают, и газ заполняет весь объем. Определить изменение свободной энергии газа после установления термодинамического равновесия.

3.15. При низких температурах энтропия электронного газа в металлах пропорциональна абсолютной температуре T . Доказать, что разность теплоемкостей электронного газа при постоянном давлении и постоянном объеме пропорциональна T^3 .

3.16. Доказать соотношения $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$ и $H = G - T(\partial G / \partial T)_p$.

3.17. Доказать соотношение $(\partial T / \partial p)_S = T(\partial V / \partial T)_p / \tilde{C}_p$.

3.18. Доказать соотношения $(\partial U / \partial V)_T = -\tilde{C}_V (\partial T / \partial V)_S - p$ и $(\partial H / \partial p)_T = -\tilde{C}_p (\partial T / \partial p)_S + V$.

3.19. Ртуть массой $m = 1$ кг изотермически сжимают при температуре $T = 300$ К, повышая давление от 0 до $p = 10^6$ Па. Оценить работу A , совершенную над ртутью, и количество теплоты Q , полученное ею, если известно, что при таком сжатии в любой момент выполнялись соотношения $(\partial V / \partial T)_p = \alpha V$ и $(\partial V / \partial p)_T = \beta V$, где $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, а $\beta = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Плотность ртути $\rho = 13,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3.20. Свободная энергия F одного моля некоторого вещества задается выражением $F = -0,5RT \ln(AT^3V^2)$, где A — некоторая константа. Найти молярную теплоемкость C_p этого вещества.

3.21. Найти $(\delta Q / \partial V)_T$, если уравнение состояния системы имеет вид $p = f(V) \cdot T^3$.

3.22. Показать, что температура идеального газа в процессе Джоуля-Томсона (см. пример 3.7) не изменяется.

3.23. Первый раз некоторый газ охлаждают, используя эффект Джоуля-Томсона (см. пример 3.7). Второй раз тот же газ охлаждают адиабатически расширяя обратимым образом. Показать, что при одних и тех же начальном p_1 и конечном p_2 давлениях ($p_1 > p_2$) понижение температуры во втором случае больше, чем в первом.

3.24. Необходимыми условиями устойчивости однородного изотропного вещества являются неравенства: $(\partial p / \partial V)_T < 0$, $\tilde{C}_V > 0$. Используя их, показать, что $\tilde{C}_p > \tilde{C}_V$.

3.25. В объемах $V_1 = 3 \text{ м}^3$ и $V_2 = 2 \text{ м}^3$ при температуре $T_0 = 300$ К находятся по $v = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Считая газы идеальными, оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет их адиабатического смешивания в объеме $V_1 + V_2$. Молярные теплоемкости газов $C_V = 5R/2$.

§4. Реальные газы

Краткие теоретические сведения

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия Φ между любыми двумя частицами одноатомного газа от расстояния r между ними показана на рис. 4.1. С уменьшением r на малых расстояниях Φ растет, что соответствует силам отталкивания между атомами. Становясь положительной, Φ очень быстро делается чрезвычайно большой, что соответствует взаимной «непроницаемости» атомов. На больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Это соответствует взаимному притяжению атомов. При этом $\Phi_0 = |\min\{\Phi(r)\}| \sim kT_K$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ — постоянная Больцмана, T_K — критическая температура данного вещества. Аналитический вид зависимости $\Phi(r)$, естественно, неизвестен.

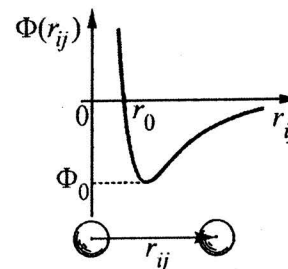


Рис. 4.1

Для реальных газов эмпирически установлено более ста термических уравнений состояния, в разной степени учитывающих влияние как сил притяжения, так и сил отталкивания между молекулами. Наиболее простым из них является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + v^2 a / V^2)(V - vb) = vRT, \quad (4.1)$$

наглядно описывающее основные особенности поведения газа, в том числе в области перехода между жидким и газообразным состояниями. В (4.1) $v = m/\mu$ — количество молей вещества, a и b — не зависящие от T и p константы, разные для различных газов. Из (4.1) видно, что наличие сил притяжения приводит к появлению дополнительного давления на газ, т. е. молекулы на его границе притягиваются другими молекулами, находящимися внутри газа. Действие отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею

эффективный объем, т.е. доступным для произвольной молекулы является не весь объем сосуда, а его часть.

Конкретизируя функциональный вид зависимости $\Phi(r)$, многие из уравнений состояния можно получить методами статистической физики.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Изобразить на диаграмме $p-V$ изотермы газа Ван-дер-Ваальса при разных температурах и провести их качественный анализ.

Решение. На рис. 4.2 изображены изотермы

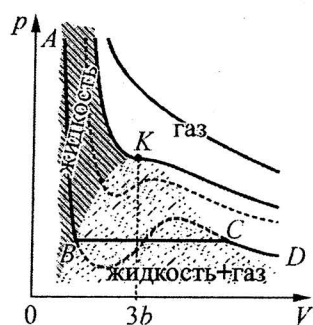


Рис. 4.2

$$p = RT/(V-b) - a/V^2 \quad (4.2)$$

одного моля газа Ван-дер-Ваальса при разных значениях T . Среди них выделяется изотерма, построенная при критической температуре T_K , имеющая характерный перегиб в точке K . Если $T > T_K$, то вещество существует только в газообразном состоянии. При $T < T_K$ изотермы показаны пунктирными линиями. Они имеют минимум и максимум, причем на возрастающем

участке система неустойчива: малейшая флуктуация объема, например, в сторону его увеличения, приводит к увеличению давления и дальнейшему расширению газа (см. пример 3.9). Построенная на основе данных эксперимента изотерма реального газа показана сплошной кривой $ABCD$. Участку AB соответствует жидкость, участку CD — газ. На прямой BC жидкость и насыщенный пар находятся в динамическом равновесии.

Пример 4.2. Сосуд объемом $V = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ необходимо наполнить водой при температуре $t = 18^\circ \text{C}$ с таким расчетом, чтобы при ее нагревании до критической температуры $T_K = 647,3 \text{ К}$ в сосуде установилось критическое давление $p_K = 201,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найти необходимый объем воды,

если ее плотность при 18°C $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, а молярная масса $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Решение. В критической точке равны нулю первая и вторая производные от давления по объему (см. рис. 4.2). После дифференцирования (4.2) по V получим следующие соотношения:

$$(\partial p / \partial V)_{T_K} = -vRT_K / (V_K - vb)^2 + 2v^2a / V_K^3 = 0,$$

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_{T_K} = 2vRT_K / (V_K - vb)^3 - 6v^2a / V_K^4 = 0,$$

позволяющие выразить a , b и v через p_K , V_K и T_K следующим образом:

$a = 27R^2T_K^2 / 64p_K$, $b = RT_K / 8p_K$ и $v = 8V_Kp_K / 3RT_K$. Необходимый для достижения T_K и p_K объем воды $V_1 = \mu v / \rho = 8\mu V_K p_K / 3RT_K \rho = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Пример 4.3. Доказать, что теплоемкость $\tilde{C}_V$ газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, не зависит от объема V , а может зависеть только от температуры T . Найти выражение для внутренней энергии U этого газа.

Решение. Теплоемкость $\tilde{C}_V = T(\partial S / \partial T)_V$ не будет зависеть от объема V , если производная $(\partial \tilde{C}_V / \partial V)_T = T[\partial^2 S / (\partial T \partial V)]$ окажется равной нулю. Воспользовавшись одним из соотношений Максвелла (3.9), последнее соотношение можно переписать в виде $(\partial \tilde{C}_V / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_V$. В равенстве нулю $(\partial^2 p / \partial T^2)_V$ легко непосредственно убедиться, дважды продифференцировав (4.2). Перепишем соотношение (2.7) в виде $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$ и подставим в него p из (4.2). В итоге получим, что $(\partial U / \partial V)_T = v^2 a / V^2$. Если $\tilde{C}_V = (\partial U / \partial T)_V$ зависит только от температуры, то $\tilde{C}_V = f(T)$ и, следовательно, $U = -v^2 a / V + \int \tilde{C}_V(T) dT$. В частном случае $\tilde{C}_V = vC_V$, где $C_V = \text{const}$ — молярная теплоемкость газа, выражение для U принимает вид: $U = -v^2 a / V + vC_V T$. При $a = 0$ последняя формула должна переходить в выражение для внутренней

энергии идеального газа. Поэтому внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса выражается формулой $U = -v^2 a/V + vC_V T$.

Пример 4.4. Один моль двухатомного газа Ван-дер-Ваальса константа a которого известна, адиабатически расширяется в пустоту от объема V_1 до объема V_2 . Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Решение. При адиабатическом расширении в пустоту газ не получает тепло и не совершает работу. Следовательно, его внутренняя энергия остается постоянной. Используя результаты предыдущего примера, получим $C_V(T_2 - T_1) - a/V_2 + a/V_1 = 0$, где T_1 и T_2 — начальная и конечная температуры соответственно. Откуда $T_1 - T_2 = 2a(V_2 - V_1)/5RV_1V_2$.

Пример 4.5. Два сосуда с теплоизолированными стенками, имеющие объемы V_1 и V_2 , соединены трубкой с краном. При закрытом кране в каждом из них при температуре T_1 находится по одному молю одного и того же газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Кран открывают. Определить температуру T_2 и давление p газов после установления равновесия.

Решение. При решении этой задачи нельзя пользоваться законом Дальтона, справедливым только для идеального газа. По условию стенки сосудов теплоизолированы, и при смешивании газы не совершают работы против внешних сил. Поэтому изменение внутренней энергии всей системы равно нулю $\Delta U = 2C_V T_2 - 4a/(V_1 + V_2) - 2C_V T_1 + a/V_1 + a/V_2 = 0$, откуда

$$T_2 = T_1 - a(V_2 - V_1)^2 / 2C_V V_1 V_2 (V_2 + V_1).$$

Подставляя T_2 в (4.2), найдем $p = 2RT_2 / (V_1 + V_2 - 2b) - 4a / (V_1 + V_2)^2$.

Пример 4.6. Найти $C_p - C_V$ для одного моля газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Воспользуемся результатами примеров 3.4 и 4.3 запишем $C_p - C_V$ в следующем виде: $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$. Входящие в

последнюю формулу частные производные найдем из уравнений (4.1) и (4.2) $(\partial T / \partial V)_p = (TRV^3 - 2a(V - b)^2) / RV^3(V - b)$, $(\partial p / \partial T)_V = R / (V - b)$.

Подставляя их в выражение для разности теплоемкостей, окончательно получим $C_p - C_V = R[1 - 2a(V - b)^2 / RTV^3]^{-1}$. Разность $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса оказывается больше, чем соответствующая величина у идеального газа.

Пример 4.7. Найти выражение для энтропии v молей газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V которого известна.

Решение. Согласно определению, энтропия выражается формулой (2.1): $dS = dU / T + (p / T) dV$. Подставим в это равенство дифференциал внутренней энергии $dU = (v^2 a / V^2) dV + vC_V dT$ из примера 4.3 и давление p газа Ван-дер-Ваальса (см. формулы (4.1) и (4.2)). Тогда, после приведения подобных членов, получим уравнение $dS = vRdV / (V - b) + vC_V dT / T$, интегрируя которое находим выражение для энтропии: $S = vC_V \ln T + vR \ln(V - vb) + S_0$. Заметим, что энтропия газа Ван-дер-Ваальса меньше энтропии идеального газа $\tilde{S} = vC_V \ln T + vR \ln V + \tilde{S}_0$ для одних и тех же v , V и T . Корректно этот факт можно объяснить только в рамках статистической теории, позволяющей рассчитать S_0 и $\tilde{S}_0$ (см. пример 10.4). Как известно из статистической теории, энтропия является мерой неопределенности в положениях и скоростях молекул. Из-за того, что молекулы газа Ван-дер-Ваальса занимают некоторый объем, неопределенность в их расположении меньше, чем у идеального газа, что и отражает неравенство $S < \tilde{S}$.

Пример 4.8. Доказать, что работа, совершаемая газом Ван-дер-Ваальса при изобарическом расширении от объема V_1 до объема V_2 (из точки A в точку C , см. рис. 4.3) равна работе, совершаемой им при расширении от объема V_1 до объема V_2 по изотерме $ALBMC$.

Решение. Работу A , совершаемую газом при расширении по изотерме $ALBMC$, найдем, используя формулы (1.6) и (4.2):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} [RT/(V-b) - a/V^2] dV = RT \ln[(V_2-b)/(V_1-b)] + a/V_2 - a/V_1$$

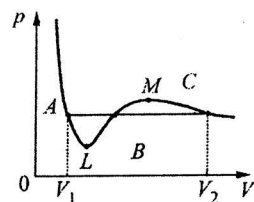


Рис. 4.3

В точках A и C давление и температура газа одинаковы и, следовательно, одинаковы и потенциалы Гиббса $G(p, T) = pV + U - TS$. Используя последнее выражение, формулы для U и S из примеров 4.3 и 4.7 и найденную работу A , совершаемую газом при расширении по изотерме $ALBMC$, условия

$$pV_1 + U(T, V_1) - TS(T, V_1) = pV_2 + U(T, V_2) - TS(T, V_2)$$

можно переписать в следующем виде:

$$p(V_2 - V_1) + (-a/V_2 + a/V_1) - RT \ln[(V_2 - b)/(V_1 - b)] = p(V_2 - V_1) - A = 0.$$

Из последнего равенства следует, что $A = p(V_2 - V_1)$, что и требовалось доказать.

Пример 4.9. Оценить изменение температуры в описанном примере 3.7 опыте Джоуля — Томсона, осуществляемым с одним молем газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Найдем вид соотношения $(\partial T / \partial p)_H = [T(\partial V / \partial T)_p - V] / C_p$ для газа Ван-дер-Ваальса, участвующего в процесс Джоуля — Томсона. Интегрируя это равенство, можно найти величину установившейся температуры. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса (4.1), представим $(\partial T / \partial V)_p$ в виде: $(\partial T / \partial V)_p = -2a(V-b)/RV^3 + p/R + a/RV^2$, или $(\partial T / \partial V)_p = T/(V-b) - 2a/RV^2 + 2ab/RV^3$. Подставляя найденную производную в формулу для $(\partial T / \partial p)_H$, получаем

$$(\partial T / \partial p)_H = \{RT[RT/(V-b) - 2a/V^2 + 2ab/V^3]^{-1} - V\} / C_p. \quad (4.3)$$

Если $b \ll V$ и $a/V^2 \ll p \approx RT/V$, то равенство (4.3) значительно упрощается: $(\partial T / \partial p)_H = [2a/RT - b] / C_p$. Из последнего выражения видно, что изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при необратимом

адиабатическом расширении обусловлено отличием его свойств от свойств идеального газа. Если $T < T^* = 2a/bR$, то газ в процессе Джоуля-Томсона при расширении будет охлаждаться, а при $T > T^*$ он нагревается. Для большинства газов температура инверсии T^* значительно выше комнатной T_0 , поэтому они в процессе Джоуля-Томсона охлаждаются. К таким газам относятся, например, азот и кислород. Температура инверсии водорода и гелия ниже комнатной, и в проводимом при T_0 процессе Джоуля-Томсона они нагреваются.

Задание для самостоятельной работы

4.10. Один моль этилена C_2H_4 изотермически сжимается до давления $p = 2,5 \cdot 10^6$ Па и объема $V = 400$ см³. Можно ли путем дальнейшего сжатия перевести газ в жидкое состояние, если критическое давление и объем для этилена равны соответственно $p_K = 5,1 \cdot 10^6$ Па и $V_K = 125$ см³?

4.11. Найти критическую плотность воды, если критическое давление для нее $p_K = 22,12$ МПа, а критическая температура $T_K = 647,3$ К. Считать, что вода подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса и имеет молярную массу $\mu = 18$ г/моль.

4.12 Построить графики зависимостей внутренней энергии $U(T, V)$ одного моля газа Ван-дер-Ваальса: 1) от температуры T , считая объем V постоянным и 2) от V при $T = \text{const}$. Пунктиром изобразить графики аналогичных зависимостей для идеального газа.

4.13. Газ Ван-дер-Ваальса в количестве ν молей при температуре T занимает объем V_0 . Найти изменение его внутренней энергии ΔU , работу A , которую совершит газ при квазистатическом изотермическом расширении до объема $2V_0$, и полученную при этом теплоту Q . Постоянные газа a и b считать известными. Конденсации газа в описываемом процессе не происходит.

4.14. Найти в переменных V, T уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

4.15. Какое количество теплоты надо подвести к одному молю газа Ван-дер-Ваальса, чтобы при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 его температура не изменилась?

4.16. Найти работу, совершенную двумя молями газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V и постоянные a и b которого известны, при квазистатическом адиабатическом расширении от объема V_1 до объема V_2 . В начальном состоянии газ имел температуру T_1 .

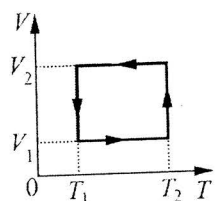


Рис. 4.4

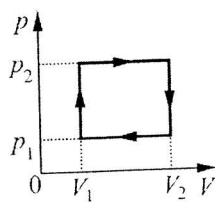


Рис. 4.5

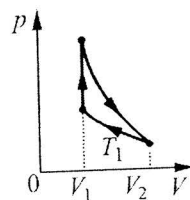


Рис. 4.6

4.17. Цикл, показанный на рис. 4.4, сначала проводят с одним молем идеального газа, а затем с одним молем газа Ван-дер-Ваальса. Найти КПД цикла в первом и во втором случаях. Температуры T_1 и T_2 , молярные теплоемкости C_V двух газов, а также постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса, известны.

4.18. Показанный на рис. 4.5 цикл проводят с одним молем газа Ван-дер-Ваальса, постоянные a и b которого, а также молярная теплоемкость C_V , известны. Найти КПД цикла. Давление p_1 и p_2 и объемы V_1 и V_2 известны.

4.19. Найти КПД изображенного на рис. 4.6 цикла, состоящего из адиабатического расширения от объема V_1 до объема V_2 , изотермического сжатия до объема V_1 при температуре T_1 и изохорического нагревания до температуры T_2 . Рабочим веществом является газ Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, а теплоемкость C_V не зависит от температуры. Конденсации газа в цикле не происходит.

4.20. Найти в переменных p, V уравнение политропы для одного моля газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Теплоемкость политропического процесса равна C . Постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса известны.

4.21. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса найти уравнение процесса, теплоемкость в котором изменяется по закону $C = \eta T^2$. Константу η , постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса и его молярную теплоемкость C_V считать известными.

4.22. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса найти: 1) уравнение процесса, внутренняя энергия в котором остается постоянной, а также 2) зависимость теплоемкости C этого процесса от температуры T . Молярную теплоемкость C_V и постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса считать известными.

4.23. Найти КПД изображенного на рис. 4.7 цикла, состоящего из двух изохор с объемами V_1 и V_2 и двух адиабат. Рабочим веществом является один моль газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, а молярная теплоемкость C_V не зависит от температуры.

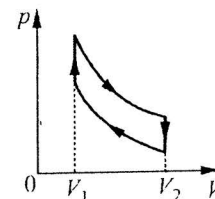


Рис. 4.7

4.24. Найти изменение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, при его изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 .

4.25. Найти изменение энтропии одного моля двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, расширяющегося по политропе $(p + a/V^2)(V - b)^3 = \text{const}$ при изменении его температуры от $T_1 = 680$ К до $T_2 = 250$ К. Теплоемкость газа C_V не зависит от температуры.

4.26. Теплоизолированный сосуд, имеющий объем V_0 , разделен непроницаемой перегородкой на две равные части. В одной из частей находится один моль газа Ван-дер-Ваальса при температуре T_0 , а другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро удаляют. После того, как

газ равномерно заполнит весь сосуд, его квазистатически сжимают до начального объема теплопроницаемым поршнем. Определить изменения энтропии ΔS и внутренней энергии ΔU по сравнению с их первоначальными значениями. Молярная теплоемкость $C_V = \text{const}$ и константа a для газа Ван-дер-Ваальса известны, а константа $b = 0$.

4.27. При политропическом расширении одного моля многоатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, энтропия увеличилась на $\Delta S = R$. Теплоемкость процесса $C = 4R$, теплоемкость газа при постоянном объеме $C_V = 3R$. Во сколько раз n увеличился объем газа, если начальный объем был равен утроенному критическому объему?

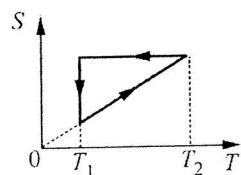


Рис. 4.8

4.28. На рис. 4.8 показан цикл, проводимый с газом Ван-дер-Ваальса. Найти КПД этого цикла.

4.29. Цикл Карно с температурами T_1 и T_2 проводят дважды: один раз с идеальным газом, другой — с газом Ван-дер-Ваальса. Максимальные объемы газов в обоих случаях одинаковы,

минимальные — тоже. Сравнить КПД этих циклов.

4.30. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, в опыте Джоуля — Томсона всегда нагревается, если $a = 0$. Определить повышение температуры ΔT .

§5. Системы с переменным числом частиц

Краткие теоретические сведения

Если число частиц N в системе не является постоянным, то N можно включить в число независимых переменных параметров, определяющих ее состояние. В этом случае в (3.11) появится учитывающее изменение N дополнительное слагаемое, и неравенство (3.11) примет вид:

$$TdS(U, V, N) \geq dU + pdV - \mu dN. \quad (5.1)$$

Здесь $\mu = (\partial U / \partial N)_{S, V}$ — химический потенциал, определяющий изменение внутренней энергии термодинамической системы при изменении числа частиц на одну при постоянных V (система не совершает работы) и S (отсутствует теплообмен с окружающими телами). Неравенство (5.1) является математической формулировкой второго начала термодинамики для системы с переменным числом частиц.

Подобные слагаемые появляются и в формулах (3.1) — (3.4), которые в этом случае принимают вид:

$$dU(S, V, N) \leq TdS - pdV + \mu dN, \quad (5.2)$$

$$dF(V, T, N) \leq -pdV - SdT + \mu dN, \quad (5.3)$$

$$dH(S, p, N) \leq TdS + Vdp + \mu dN, \quad (5.4)$$

$$dG(T, p, N) \leq -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (5.5)$$

Знак равенства в (5.1) — (5.5) относится к обратимым процессам. В этом случае из этих формул следует, что

$$\begin{aligned} \mu &= (\partial U / \partial N)_{S, V} = (\partial F / \partial N)_{T, V} = (\partial H / \partial N)_{S, p} \\ &= (\partial G / \partial N)_{T, p} = -T(\partial S / \partial N)_{U, V}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Кроме того, входящие в выражения для полных дифференциалов dU , dF , dG и dH температура, давление, объем, энтропия и химический потенциал удовлетворяют следующим соотношениям:

$$(\partial T / \partial N)_{S, V} = (\partial \mu / \partial S)_{V, N}, \quad (\partial p / \partial N)_{S, V} = -(\partial \mu / \partial V)_{S, N}, \quad (5.7)$$

$$(\partial p / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial V)_{N, T}, \quad (\partial S / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial T)_{N, V}, \quad (5.8)$$

$$(\partial T / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial S)_{p, N}, \quad (\partial V / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial p)_{S, N}, \quad (5.9)$$

$$(\partial S / \partial N)_{T, p} = -(\partial \mu / \partial T)_{p, N}, \quad (\partial V / \partial N)_{T, p} = (\partial \mu / \partial p)_{T, N}, \quad (5.10)$$

которые дополняют формулы (3.9). При переменном числе частиц в качестве независимой переменной можно использовать химический потенциал. Тогда для переменных V , T , μ вместо свободной энергии удобно ввести большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu) = F - \mu N$, дифференциал которого удовлетворяет неравенству:

$$d\Omega \leq -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (5.11)$$

В равновесном состоянии

$$S = -(\partial \Omega / \partial T)_{V, \mu}, \quad p = -(\partial \Omega / \partial V)_{T, \mu}, \quad N = -(\partial \Omega / \partial \mu)_{V, T} \quad (5.12)$$

и имеют место равенства $(\partial p / \partial \mu)_{T, V} = (\partial N / \partial V)_{T, \mu}$, $(\partial S / \partial V)_{T, \mu} = (\partial p / \partial T)_{V, \mu}$, $(\partial S / \partial \mu)_{T, V} = (\partial N / \partial T)_{V, \mu}$. Условие устойчивости состояний находящейся в термостате системы с переменным числом частиц, объем которой и химический потенциал остаются постоянными, записывается в виде

$$\delta \Omega = 0, \quad \delta^2 \Omega > 0. \quad (5.13)$$

Соотношения, аналогичные (5.11) — (5.13), можно записать и для других термодинамических потенциалов при использовании в качестве независимых переменных S , p , μ и T , p , μ .

Термодинамические потенциалы при изменении числа частиц меняются пропорционально N . В макроскопических телах $N \gg 1$, и во многих случаях возможно упрощение, связанное с выполнением так называемого предельного перехода. При $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ их отношение должно оставаться постоянным. Из сказанного вытекает, что термодинамические потенциалы должны зависеть от аддитивных и неаддитивных параметров следующим образом: $U = Nf_1(S/N, V/N)$, $F = Nf_3(V/N, T)$, $H = Nf_2(S/N, p)$, $S = Nf_4(V/N, U/N)$ и $G = Nf_5(p, T)$. С учетом (5.6) из последней формулы легко получить, что

$$G = \mu N. \quad (5.14)$$

Термодинамические системы разделяют на два класса — гомогенные, внутри которых физические свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому, и гетерогенные, состоящие из нескольких

физически однородных тел. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо физические свойства, называется фазой. Подчеркнем, что нельзя отождествлять агрегатные состояния с фазами, которых может быть достаточно много, тогда как агрегатных состояний всего четыре (твердое, жидкое, газообразное и плазменное). Гетерогенными системами являются, например, совокупности различных агрегатных состояний одного и того же вещества или различных его кристаллических модификаций. Химически индивидуальные вещества, допускающие выделение из термодинамической системы и независимое существование, называются компонентами. Например, смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой, а состоящая из жидкости и ее пара система — двухфазной, но однокомпонентной.

Общее условие равновесия для системы с переменным числом частиц имеет вид $\delta S = 0$. Из него в частности можно получить условия фазового равновесия в однокомпонентной двухфазной системе:

$$T_1 = T_2 = T, \quad p_1 = p_2 = p, \quad (5.15)$$

$$\mu_1(T, p_1) = \mu_2(T, p_2). \quad (5.16)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам. Из (5.15), (5.16) следует уравнение

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p), \quad (5.17)$$

определяющее кривую фазового равновесия $p(T)$. Дифференцируя (5.17), можно получить уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$dp / dT = \lambda / T(v_1 - v_2), \quad (5.18)$$

где λ — удельная теплота перехода из одной фазы в другую, а $v_{1,2}$ — удельные объемы вещества в первой и второй фазах.

Примеры решения задач

Пример 5.1. Найти выражения для внутренней энергии, энтропии и химического потенциала газа Ван-дер-Ваальса в равновесном состоянии.

Решение. Выберем в качестве независимых термодинамических параметров объем V , температуру T и число частиц N . Дифференциал внутренней энергии в этом случае имеет вид:

$$dU = (\partial U / \partial V)_{T,N} dV + (\partial U / \partial T)_{V,N} dT + (\partial U / \partial N)_{T,V} dN.$$

Подставляя его в (5.1), получим для равновесных процессов соотношение

$$TdS = (\partial U / \partial T)_{V,N} dT + [(\partial U / \partial V)_{T,N} + p] dV + [(\partial U / \partial N)_{T,V} - \mu] dN. \quad (5.19)$$

Из последней формулы видно, что

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial T)_{V,N} &= T(\partial S / \partial T)_{V,N} = \tilde{C}_{V,N}, \\ (\partial U / \partial V)_{T,N} + p &= T(\partial S / \partial V)_{T,N} = T(\partial p / \partial T)_{V,N} = \\ &= \nu RT / (V - \nu b) = kNT / (V - Nb / N_A), \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$T(\partial S / \partial N)_{T,V} = (\partial U / \partial N)_{T,V} - \mu, \quad (5.21)$$

где $C_{V,N}$ — теплоемкость газа. При записи (5.20) использовались формулы (2.7) и (3.9), уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса (4.1) и равенство $R = kN_A$. Выражение для частной производной $(\partial U / \partial V)_{T,N}$ можно получить из (5.20):

$$(\partial U / \partial V)_{T,N} = -p + T(\partial p / \partial T)_{V,N} = aN^2 / V^2.$$

Восстанавливая U по частным производным $(\partial U / \partial V)_{T,N}$, $(\partial U / \partial T)_{V,N}$ и $(\partial U / \partial N)_{T,V}$, находим внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса:

$$U(V, T, N) = \tilde{C}_{V,N} T - aN^2 / V. \quad (5.22)$$

В правой части последнего равенства отсутствует произвольная функция числа частиц. Это связано с тем, что при $a=0$ и $b=0$ формула для $U(V, T, N)$ должна переходить в выражение для внутренней энергии идеального газа.

Из формулы (5.20) видно, что $(\partial S / \partial V)_{T,N} = kN / (V - Nb / N_A)$, а $(\partial S / \partial T)_{V,N} = T^{-1}(\partial U / \partial T)_{V,N} = \tilde{C}_{V,N} / T$. Восстанавливая $S(V, T, N)$ по найденным частным производным, получим

$$S = kN \ln(V - Nb / N_A) + \tilde{C}_{V,N} \ln T + NS_0(V / N, T). \quad (5.23)$$

Для определения химического потенциала μ подставим $(\partial S / \partial N)_{T,V}$ и $(\partial U / \partial N)_{T,V}$ в формулу (5.21)

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{C}_{V,N} T / N - 2aN / V - T[k \ln(V - Nb / N_A) + \\ &+ (\tilde{C}_{V,N} / N) \ln T + S_0 - bkN / N_A(V - Nb / N_A)]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Пример 5.2. Используя условие равновесия двух фаз (5.17) при температуре T и давлении p , вывести уравнение Клапейрона — Клаузиуса (5.18). Удельную теплоту перехода λ из одной фазы в другую считать известной.

Решение. Из равенства (5.17) непосредственно следует, что

$$(\partial \mu_1 / \partial T)_p dT + (\partial \mu_1 / \partial p)_T dp = (\partial \mu_2 / \partial T)_p dT + (\partial \mu_2 / \partial p)_T dp. \quad (5.25)$$

Из соотношений (5.14) и (3.8) видно, что входящие в последнюю формулу частные производные могут быть выражены через энтропию $S_{1,2}$, объем $V_{1,2}$ и полное число частиц N :

$$\begin{aligned} (\partial \mu_{1,2} / \partial T)_p &= (\partial G_{1,2} / \partial T)_p / N = -S_{1,2} / N, \\ (\partial \mu_{1,2} / \partial p)_T &= (\partial G_{1,2} / \partial p)_T / N = V_{1,2} / N. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам. Подставляя (5.26) в (5.25), и учитывая, что $\lambda = T(S_1 - S_2) / m$, где m — масса вещества, получаем уравнение (5.18).

Фазовые переходы, происходящие при постоянной температуре T^* с поглощением или выделением скрытой теплоты $T^*(S_2 - S_1)$, называются фазовыми переходами первого рода (см. рис. 5.1). К их числу относятся плавление, кристаллизация, кипение, некоторые переходы из одной кристаллической модификации в другую.

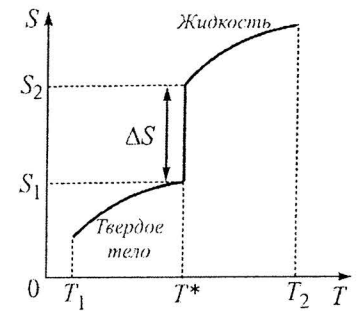


Рис. 5.1

Пример 5.3. Найти зависимость давления насыщенного пара p от температуры T , считая, что удельная теплота парообразования λ не зависит от T , а удельный объем жидкости пренебрежимо мал по сравнению с удельным объемом пара*. Давление насыщенного пара при температуре T_0 равно p_0 , молярная масса μ .

Решение. При сформулированных предположениях уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид $dp/dT = \lambda m / TV_0 = \lambda p \mu / RT^2$, где m и V_0 — соответственно масса и объем газа, μ — его молярная масса. Разделяя в этом уравнении переменные и интегрируя (с учетом начальных условий), получаем $p = p_0 \exp[\mu \lambda (T - T_0) / RTT_0]$. Таким образом, с ростом температуры давление насыщенного пара резко увеличивается.

Пример 5.4. Определить удельную теплоемкость c насыщенного пара, расширяющегося (или сжимающегося) при температуре T таким образом, что во время процесса он все время остается насыщенным. Объемом жидкости по сравнению с объемом ее насыщенного пара пренебречь. Удельная теплота парообразования — λ .

Решение. Запишем первое начало термодинамики для массы m пара $cmdT = dH - Vdp$, где H — энтальпия (см. (3.3)), откуда его удельная теплоемкость $c = c_p - (V/m)(dp/dT)$. При записи последнего равенства учтено, что $c_p = m^{-1}(\partial H / \partial T)_p$. Подставим в формулу для c производную dp/dT , которую выразим из (5.18). Пренебрегая в полученном выражении объемом жидкости по сравнению с объемом пара, окончательно получаем $c = c_p - \lambda / T$.

Задание для самостоятельной работы

5.5. Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при температуре $t = 16,6^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов ее жидкой и твердой

* Эти упрощения допустимы вдали от критической температуры, если интервал изменения температуры не слишком широк.

фаз $\Delta v = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$. Точка плавления уксусной кислоты смещается на $\Delta T = 1 \text{ К}$ при изменении давления на $\Delta p = 41 \text{ атм}$. Оценить удельную теплоту плавления λ уксусной кислоты.

5.6. Найти давление p насыщенного водяного пара при температуре $t = 101^\circ\text{C}$. Давление насыщенного пара при температуре $t_0 = 100^\circ\text{C}$ равно $p_0 = 1 \text{ атм}$. Удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \text{ МДж/кг}$. Молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г/моль}$.

5.7. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре $T = 273 \text{ К}$ и атмосферном давлении. Оценить, насколько изменится температура льда и какая его часть при этом расплавится, если лед адиабатически сжать до давления $p = 100 \text{ атм}$? Удельные объемы воды и льда соответственно равны $v_1 = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ и $v_2 = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплоемкость льда $c_2 = 0,6 c_1$, где $c_1 = 4,2 \text{ Дж/(г·К)}$ — теплоемкость воды. Удельная теплота плавления льда $\lambda = 2,26 \text{ МДж/кг}$.

5.8. Под каким давлением вода будет кипеть при $t = 95^\circ\text{C}$? Удельная теплота испарения воды $\lambda = 2258,4 \text{ Дж/г}$. При $t_0 = 100^\circ\text{C}$ давление насыщенных паров равно $p_0 = 10^5 \text{ Па}$. Молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г/моль}$.

5.9. В закрытом сосуде объемом $V_0 = 5 \text{ л}$ находится $M = 1 \text{ кг}$ воды при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Пространство над водой занято насыщенным водяным паром (воздух откачан). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры системы на $\Delta T = 1 \text{ К}$. Удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \text{ МДж/кг}$, молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г/моль}$, давление насыщенных паров при 100°C равно $p_0 = 10^5 \text{ Па}$, плотность воды $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$. При расчетах пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.

Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

§6. Некоторые вероятностные представления

Краткие теоретические сведения

В рамках данного пособия невозможно дать строгое определение математической вероятности и связанных с ней понятий. Необходимые сведения в полном объеме читатель может найти в соответствующих учебниках по математике. Ниже приведены лишь те понятия и формулы, которые будут активно использоваться в этом пособии. Требование краткости изложения заставило опустить в приводимых формулировках некоторые аспекты, обсуждение которых не принципиально для решения физических задач.

Вероятностью события A называют отношение числа m , соответствующих этому событию реализаций, к полному числу n возможных попарно несовместных равновероятных реализаций: $P(A) = m/n$. Если в результате некоторого события величина x может принимать несколько различных значений, то она называется случайной. В дальнейшем будем рассматривать два типа таких величин.

Дискретная случайная величина может принимать конечное или бесконечное, но счетное число значений $x_1, x_2, \dots, x_n$, каждое из которых характеризуется своей вероятностью $P(x_i)$. Зависимость $P(x)$ в этом случае называется функцией распределения вероятностей дискретной случайной величины. При этом суммарная вероятность, как вероятность достоверного события, равна единице: $\sum_{i=1}^n P(x_i) = 1$.

Непрерывная случайная величина x может принимать бесконечное и несчетное число значений из некоторого интервала (a, b) . Для неё вводят плотность вероятности (или плотность распределения вероятностей) $w^{(1)}(x)$

случайной величины x , определяемую из условия, что $w^{(1)}(x)dx$ есть вероятность того, что x попадает в интервал значений $(x, x+dx)$.

В отличие от вероятности, являющейся безразмерной величиной, плотность распределения вероятностей имеет размерность, обратную x , а также удовлетворяет условию нормировки: $\int_a^b w^{(1)}(x)dx = 1$. Зависимость

$$F_1(\tilde{x}) = \int_a^{\tilde{x}} w^{(1)}(x)dx \quad (6.1)$$

называют функцией распределения непрерывной случайной величины. При каждом $\tilde{x}$ она принимает значение, равное вероятности того, что x попадает в интервал $(a, \tilde{x})$. Математическим ожиданием, или средним значением дискретной или непрерывной случайной величины x называют соответственно выражения:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i P(x_i), \quad \bar{x} = \int_a^b x w^{(1)}(x)dx. \quad (6.2)$$

Среднее значение функции $f(x)$ определяется с помощью соотношений:

$$\overline{f(x)} = \sum_{i=1}^n f(x_i) P(x_i), \quad \overline{f(x)} = \int_a^b f(x) w^{(1)}(x)dx. \quad (6.3)$$

Дисперсия $\sigma^2(x)$ дискретной или непрерывной случайной величины x определяется формулами:

$$\sigma^2(x) = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 P(x_i), \quad \sigma^2(x) = \int_a^b (x - \bar{x})^2 w^{(1)}(x)dx. \quad (6.4)$$

Величину $\sigma(x)$ называют средним квадратичным, или стандартным отклонением. Она показывает меру разброса x относительно $\bar{x}$. Относительную флуктуацию случайной величины x определим как $\delta(x) = \sigma(x)/\bar{x}$. Если задана функция $y = y(x)$ и существует обратная функция $x(y)$, а также известна плотность распределения вероятностей $w^{(1)}(x)$ случайной величины x , то $w^{(1)}(y) = w^{(1)}(x(y)) |dx/dy|$.

Совместная плотность распределения вероятностей (или совместная плотность вероятностей) $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ одновременно реализуемых случайных величин $x_1, x_2, \dots, x_n$ находится из условия, что $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$ — вероятность того, что x_1 попадет в интервал значений $(x_1, x_1 + dx_1)$, x_2 — в $(x_2, x_2 + dx_2)$ и т.д. Среднее значение функции $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ в этом случае определяется выражением

$$\overline{f(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \int \dots \int w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (6.5)$$

Здесь интегрирование проводится по всей области допустимых значений случайных величин $x_1, x_2, \dots, x_n$. Плотность распределения вероятностей одной из величин, например $w^{(1)}(x_m)$, легко найти, зная $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$w^{(1)}(x_m) = \int \dots \int w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_m, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_{m-1} dx_{m+1} \dots dx_n. \quad (6.6)$$

Зависимость

$$F_n(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_n) = \int_{a_1}^{\tilde{x}_1} \int_{a_2}^{\tilde{x}_2} \dots \int_{a_n}^{\tilde{x}_n} w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

называется совместной функцией распределения n непрерывных случайных величин. При любых $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_n$ она принимает значение, равное вероятности того, что одновременно x_1 попадает в интервал $(a_1, \tilde{x}_1)$, x_2 в интервал $(a_2, \tilde{x}_2)$ и т.д.

Пусть n случайных величин $x_1, x_2, \dots, x_n$ однозначно связаны с n другими случайными величинами $y_1, y_2, \dots, y_n$ формулами: $y_i = y_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$, где $i = 1, 2, \dots, n$. Если известна совместная плотность распределения вероятностей $w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$, а также существуют обратные функции $x_i = x_i(y_1, y_2, \dots, y_n)$, то

$$w^{(n)}(y_1, y_2, \dots, y_n) = w^{(n)}(x_1(y_1, y_2, \dots, y_n), \dots, x_n(y_1, y_2, \dots, y_n)) \times \left| \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)} \right|. \quad (6.7)$$

Последний множитель в (6.7) — якобиан преобразования от переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$ к переменным $y_1, y_2, \dots, y_n$.

Пусть событие A может наступить при условии появления одного из n попарно несовместных событий $B_1, B_2, \dots, B_n$, образующих полную группу возможных событий. Тогда вероятность появления события A задается формулой полной вероятности

$$P(A) = P(B_1)P(A|B_1) + P(B_2)P(A|B_2) + \dots + P(B_n)P(A|B_n), \quad (6.8)$$

где $P(A|B_i)$ — вероятность наступления события A при реализации события B_i . Условной плотностью распределения вероятностей $w(y|x)$ случайной величины y при фиксированном значении x называют функцию, удовлетворяющую равенству $w^{(1)}(x)w(y|x) = w^{(2)}(x, y)$. Если $w(y|x)$ не зависит от x , то x и y статистически независимы. В общем случае случайные величины $x_1, x_2, \dots, x_n$ называются независимыми, если совместная плотность распределения вероятностей равна произведению плотностей вероятности каждой из них

$$w^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = w^{(1)}(x_1) w^{(1)}(x_2) \dots w^{(1)}(x_n). \quad (6.9)$$

Из (6.9) легко получить, что для двух независимых случайных величин x_1 и x_2 справедливо равенство $\overline{x_1 x_2} = \overline{x_1} \cdot \overline{x_2}$.

Примеры решения задач

Пример 6.1. Плотность вероятности попадания частицы в любую точку плоскости, находящуюся внутри некоторой области, имеющей площадь S , является постоянной величиной. Вычислить условную вероятность того, что частица окажется внутри прямоугольного треугольника с углом α при вершине, если известно, что она находится внутри описанной вокруг него окружности, полностью лежащей внутри вышеупомянутой области.

Решение. Назовем событием A попадание частицы в круг, радиус которого R , а событием B — в область, ограниченную вписанным в него

треугольником. Их вероятности $P(A) = \pi R^2 / S$ и $P(B) = 2R^2 \cos \alpha \sin \alpha / S$. В соответствии с формулой (6.8) $P(B) = P(A)P(B|A)$, откуда $P(B|A) = P(B)/P(A) = \sin 2\alpha / \pi$.

Пример 6.2. В начальный момент $t=0$ в области пространства, имеющей форму параллелепипеда, одно из ребер которого равно a , находится N_0 одинаковых частиц, летящих с постоянной скоростью $\vec{v}$,

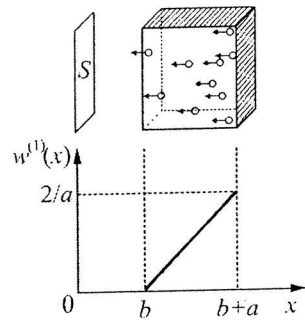


Рис. 6.1

направленной параллельно упомянутому ребру (см. рис. 6.1). При $t=0$ плотность распределения вероятностей нахождения частиц имеет вид: $w^{(3)}(x, y, z) = w^{(1)}(x)w^{(2)}(y, z)$. Здесь

$$w^{(2)}(y, z) = \begin{cases} 1/S, & y, z \in S \\ 0, & y, z \notin S, \end{cases}$$

$$w^{(1)}(x) = \begin{cases} 0, & x < b \\ 2(x-b)/a^2, & b+a \geq x \geq b, \end{cases} \quad (6.10)$$

S — площадь боковой грани параллелепипеда, перпендикулярной вектору $\vec{v}$. Ось Ox декартовой системы координат направлена вдоль ребра, имеющего длину a . График зависимости $w^{(1)}(x)$ изображен на рис. 6.1. В точке $x=0$ расположена перпендикулярная оси Ox стенка, расстояние от которой до ближайшей грани параллелепипеда в начальный момент времени равно b . Найти зависимости от времени числа частиц $N(t)$, ударившихся в стенку, а также давления $p(t)$, которое они на нее оказывают. Удар считать абсолютно упругим. Соударения между частицами происходят крайне редко. Масса одной частицы m_0 .

Решение. Удовлетворяющая условию нормировки плотность вероятности того, что в момент времени τ частица облака долетела до стенки, легко находится из (6.10)

$$\tilde{w}^{(1)}(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau < b/v \\ 2v(v\tau - b)/a^2, & (b+a)/v \geq \tau \geq b/v. \end{cases}$$

За время dt о стенку ударяется $N_0 \tilde{w}^{(1)}(\tau)dt$ частиц. Полное число частиц, ударившихся о стенку за время t ,

$$N(t) = N_0 \int_0^t \tilde{w}^{(1)}(\tau) d\tau = \begin{cases} 0, & t < b/v \\ N_0(vt - b)^2/a^2, & (b+a)/v \geq t \geq b/v. \end{cases}$$

График зависимости $N(t)$ приведен на рис. 6.2.

По условию задачи удар о стенку абсолютно упругий. Передаваемый частицами за время dt импульс $2m_0 v N_0 \tilde{w}^{(1)}(\tau)dt$ равен импульсу силы $p(\tau)Sdt$, откуда $p(\tau) = 2m_0 v N_0 \tilde{w}^{(1)}(\tau)/S$.

Будет полезно самостоятельно решить эту задачу, если, например,

$$w^{(1)}(x) = \begin{cases} 0, & x < b \\ (x-b)/a^2, & b+a \geq x \geq b \\ (2a+b-x)/a^2, & b+2a \geq x \geq b+a \\ 0, & x > b+2a \end{cases}$$

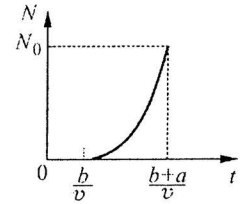


Рис. 6.2

Пример 6.3. Нормальный закон распределения (закон Гаусса) случайной величины x задается плотностью вероятности

$$w^{(1)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (6.11)$$

Определить наиболее вероятное значение x^* , среднее значение $\bar{x}$ и относительную флуктуацию $\delta(x)$ случайной величины x .

Решение. Наиболее вероятное значение случайной величины находим из условия $(\partial w^{(1)}/\partial x)|_{x=x^*} = 0$, откуда $x^* = x_0$. В соответствии с (6.2), (6.4) получим:

$$\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-(x-x_0)^2/2\sigma^2) dx = x_0, \quad (6.12)$$

$$\sigma^2(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 \exp(-(x - x_0)^2 / 2\sigma^2) dx = \sigma^2. \quad (6.13)$$

Относительная флуктуация $\delta(x) = \sigma(x) / \bar{x} = \sigma / x_0$.

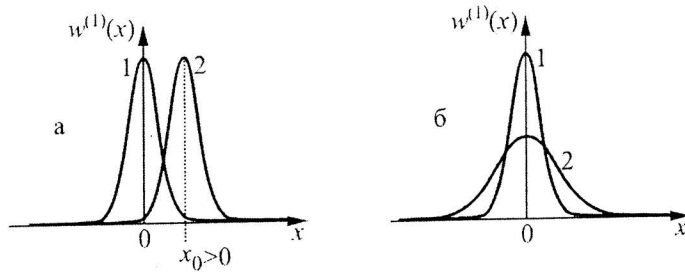


Рис. 6.3

На рис. 6.3.а изображены графики зависимостей $w^{(1)}(x)$ при фиксированном значении σ . Кривые 1, 2 соответствуют $x_0 = 0$ и $x_0 > 0$. На рис. 6.3.б приведены графики зависимостей $w^{(1)}(x)$ при $x_0 = 0$. Дисперсия распределения, показанного кривой 2, в два раза больше, чем дисперсия распределения, которому соответствует кривая 1. Видно, что увеличение дисперсии приводит к уширению графика $w^{(1)}(x)$ и уменьшению максимального значения функции. При этом площадь под кривой $w^{(1)}(x)$ остается равной единице в соответствии с условием нормировки.

Пример 6.4. N молекул газа находятся в сосуде объемом V . Найти функцию распределения вероятностей $P_N(n)$ случайного события, когда n частиц оказываются в малой части сосуда объемом $v \ll V$. Вычислить среднее значение, дисперсию и относительную флуктуацию n .

Решение. Вероятность молекуле попасть в объем v равна v/V . Вероятность того, что в этот объем попадет n молекул, равна $(v/V)^n$. Вероятность всем остальным молекулам не оказаться в объеме v равна $(1 - v/V)^{N-n}$. Учитывая возможность перестановок между одинаковыми частицами, окончательно получим

$$P_N(n) = C_N^n (v/V)^n (1 - v/V)^{N-n} = N! (v/V)^n (1 - v/V)^{N-n} / n! (N - n)!, \quad (6.14)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, N$. Пользуясь формулой (6.3) получим среднее значение n

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{n=0}^N \frac{nN!}{(N-n)!n!} (v/V)^n (1 - v/V)^{N-n} = \\ &= (Nv/V) \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!} (v/V)^{n-1} (1 - v/V)^{N-n} = \\ &= (Nv/V) \sum_{k=0}^{N-1} C_{N-1}^k (v/V)^k (1 - v/V)^{N-1-k} = Nv/V. \end{aligned}$$

При записи последнего равенства мы учли, что распределение $P_N(n)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{k=0}^N C_N^k (v/V)^k (1 - v/V)^{N-k} = 1.$$

Таким образом, молекулы идеального газа равномерно распределены по всему объему. Пользуясь (6.4), найдем дисперсию случайной величины n

$$\begin{aligned} \sigma^2(n) &= \sum_{n=0}^N (n - Nv/V)^2 P(n) = \\ &= \sum_{n=0}^N n(n-1)P(n) + (1 - 2Nv/V) \sum_{n=0}^N nP(n) + (Nv/V)^2 \sum_{n=0}^N P_n. \end{aligned}$$

При записи последней формулы n^2 было представлено в виде $n(n-1) + n$. Заменяя, как и ранее, индекс суммирования, окончательно получим

$$\begin{aligned} \sigma^2(n) &= (v/V)^2 N(N-1) + \\ &+ (N - 2N^2v/V)v/V + N^2(v/V)^2 = (1 - v/V)Nv/V. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Наконец, относительная флуктуация числа частиц в объеме v будет иметь вид: $\delta = \sqrt{V/v-1} / \sqrt{N}$. Таким образом, с ростом N среднее число частиц в объеме v увеличивается пропорционально N , дисперсия возрастает как N , а δ уменьшается пропорционально $1/\sqrt{N}$. График функции распределения вероятностей $P_N(n)$ изображен на рис. 6.4

($v/V = 0,5$) и рис. 6.5 ($v/V = 0,1$) при $N = 8$ (а) и $N = 100$ (б). Дисперсия относительного числа частиц уменьшается с ростом v/V . Это иллюстрирует рис. 6.6, где приведена зависимость P_{100} от относительного числа частиц $n/\bar{n}$ при $v/V = 0,5$ и $v/V = 0,1$.

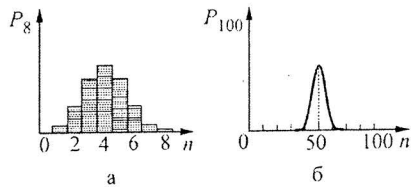


Рис. 6.4

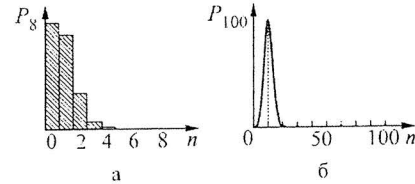


Рис. 6.5

Если $N \gg 1$, а $v \ll V$, то $P_N(n)$ стремится к распределению Пуассона: $P_N(n) = ((Nv/V)^n / n!) \cdot \exp(-Nv/V)$. В окрестности максимума последнюю формулу можно с высокой точностью аппроксимировать распределением Гаусса

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{(1-v/V)Nv/V}} \exp\left[-\frac{(n - Nv/V)^2}{2(1-v/V)Nv/V}\right]. \quad (6.16)$$

Это хорошо видно на рис. 6.7, где показаны зависимости $P_N(n)$ при $N = 100$ и $v/V = 0,045$ (а) и $v/V = 0,25$ (б).

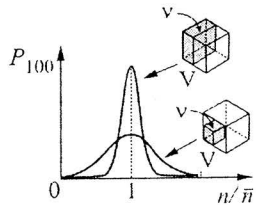


Рис. 6.6

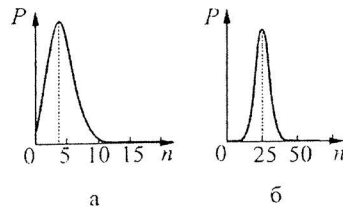


Рис. 6.7

Задание для самостоятельной работы

6.5. Случайная величина x может принимать только два значения: x_1 и x_2 , причем вероятность первого события равна p . Найти $\sigma^2(x)$.

6.6. Модуль скорости частицы v является случайной величиной, подчиняющейся закону распределения с плотностью вероятности $w^{(1)}(v) = 4v^2\alpha\sqrt{\alpha/\pi} \exp(-\alpha \cdot v^2)$. Найти ее наивероятнейшее v^* , среднее $\bar{v}$ и среднеквадратичное $\sqrt{v^2}$ значения, а также дисперсию $\sigma^2(v)$ и относительную флуктуацию $\delta(v)$.

6.7. Одинаковые частицы массой m_0 каждая могут двигаться только вдоль оси Ox и с равной вероятностью иметь любую проекцию скорости v_x в интервале $(-v_0 < v_x < v_0)$. Чему равна плотность вероятности того, что частица будет иметь кинетическую энергию E ? Найти $\overline{v_x}$, $|\overline{v_x}|$, $\overline{v_x^2}$ и $\bar{E}$.

6.8. Вероятность распада одного ядра за время dt не зависит от «возраста» ядра и равна λdt , где $\lambda = \text{const}$. Составьте дифференциальное уравнение для количества радиоактивных ядер $N(t)$ в момент времени t и решите его при начальном условии $N(0) = N_0$.

6.9. Частицы хаотически двигаются по плоскости внутри достаточно большой прямоугольной области с равными по модулю скоростями v . Среднее число частиц на единице площади равно n . Сколько частиц в среднем отражается за время t от участка границы области, длина которого l намного меньше стороны прямоугольника?

6.10. Частицы двигаются с одинаковой скоростью v вдоль прямой в одну сторону так, что расстояние между ними является случайной величиной. Найти среднее число частиц, долетающих за время t до любой фиксированной точки на этой прямой, если среднее расстояние между ними равно l .

6.11. В сосуде объемом V находятся N молекул идеального газа. Две случайные величины n_1 и n_2 , равные соответственно количеству молекул в

фиксированных неперекрывающихся объемах v_1 и v_2 , статистически независимы и подчинены функции распределения вероятностей Пуассона. Найти функцию распределения вероятностей случайного события, при котором $n_1 + n_2$ молекул окажется в объеме $v_1 + v_2$, если $v_{1,2} \ll V$.

6.12. По данным предыдущей задачи найти вероятность того, что в объеме v_1 находится n_1 молекул при условии, что число молекул в объеме $v_1 + v_2$ равно n .

§7. Распределения Гиббса

Краткие теоретические сведения

В момент времени t состояние термодинамической системы, состоящей из N одинаковых бесструктурных частиц, подчиняющихся законам классической механики, определяется заданием значений радиус-векторов $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)$ и импульсов $\vec{p}_1(t), \vec{p}_2(t), \dots, \vec{p}_N(t)$ всех частиц системы. Для краткости будем использовать обозначение $x_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, где $i = 1, 2, \dots, N$, для совокупности значений координат и компонент импульса отдельной частицы. Совокупность значений координат и компонент импульсов всех частиц, определяющих микросостояние системы, обозначим X , т.е. $X = (x_1, x_2, \dots, x_N) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$. Зависимость $X = X(X_0, t, t_0)$, где X_0 — состояние системы в начальный момент времени t_0 , описывает временную эволюцию системы. Для нахождения $X = X(X_0, t, t_0)$ используют уравнения движения. Запишем их в форме уравнений Гамильтона:

$$d\vec{r}_i/dt = \partial H(X)/\partial \vec{p}_i, \quad d\vec{p}_i/dt = -\partial H(X)/\partial \vec{r}_i, \quad (7.1)$$

где функция Гамильтона имеет вид:

$$H(X) = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_0(\vec{r}_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (7.2)$$

В (7.2) m — масса частицы, U_0 — потенциальная энергия частицы во внешнем поле, $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами i и j .

При исследовании движения частиц в макроскопических системах, задаваемых совокупностью внешних параметров $a = (a_1, a_2, \dots, a_n)$, нет возможности задать начальные условия для всех частиц, а, следовательно, и решить систему (7.1). Однако можно считать, что в каждый момент времени $x_1, x_2, \dots, x_N$ являются случайными величинами, и интересоваться функцией распределения возможных значений X . Будем рассматривать только такие случаи задания термодинамической системы, когда плотность

распределения вероятностей микросостояний
 $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t, a) \equiv w_N(X(t), t, a)$ в любой момент времени t
 удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} + \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{p_i}{m} \frac{\partial w_N}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial U_0}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial w_N}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \sum_{1 \leq j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N}{\partial \vec{p}_i} \right) = 0. \quad (7.3)$$

Для изолированной (замкнутой) системы или системы в постоянном внешнем поле состояние называется равновесным, если w_N не зависит явно от времени и начальных условий. Энергетически изолированная от окружающих тел термодинамическая система с неизменным числом частиц имеет постоянную энергию E . В этом случае решение (7.3) при $\partial w_N / \partial t = 0$ имеет вид

$$w_N(X(t), a, E) = \frac{\delta(H(X, a) - E)}{\tilde{\Omega}(a, E)}. \quad (7.4)$$

Формула (7.4) называется микроканоническим распределением Гиббса. Оно удовлетворяет условию нормировки $\int w_N(X(t), a, E) dX = 1$. Благодаря наличию в ней δ -функции из всех возможных значений X выделяются лишь те, которые совместимы с условием $H(X, a) = E$. Как видно из (7.4), все эти значения равновероятны. Константу $\tilde{\Omega}(a, E) = \int \delta(H(X, a) - E) dX$ называют статистическим весом.

Для термодинамической системы, обменивающейся энергией с окружающими телами, число частиц в которых $N_1 \gg N$ (система в термостате), плотность распределения вероятностей микросостояний задается каноническим распределением Гиббса

$$w_N(X(t), a, T) = \frac{\exp(-H(X, a)/kT)}{Z(a, T)}. \quad (7.5)$$

Здесь $kT = (2/3) \lim_{N_1 \rightarrow \infty} N_1^{-1} \sum_{i=1}^{N_1} \vec{p}_i^2 / 2m_i$ — предел, к которому стремится средняя кинетическая энергия поступательного движения частиц, окружающих рассматриваемую термодинамическую систему, а

$Z(a, T) = \int \exp(-H(X, a)/kT) dX$ — классический статистический интеграл.

Каноническое распределение Гиббса также удовлетворяет условию нормировки. Если константу k в последней формуле выбрать равной постоянной Больцмана, то T совпадет с абсолютной термодинамической температурой.

Если термодинамическая система может быть разделена на m макроскопических частей, взаимодействие между которыми пренебрежимо мало, то гамильтониан приближенно можно представить в виде

$$H(X) = \sum_{\alpha=1}^m H_{\alpha}(X_{\alpha}), \text{ где } H_{\alpha}(X_{\alpha}) \text{ — гамильтониан подсистемы с номером } \alpha.$$

При этом (7.5) может быть представлена в виде произведения канонических распределений Гиббса для отдельных частей

$$w_N(X) = \prod_{\alpha=1}^m \frac{\exp(-H(X_{\alpha})/kT)}{Z_{\alpha}(a, T, N_{\alpha})}, \quad (7.6)$$

где $Z_{\alpha}(a, T) = \int \exp(-H(X_{\alpha})/kT) dX_{\alpha}$. Микроканоническое распределение Гиббса таким свойством не обладает.

В квантовой теории равновесного состояния также существуют два основных распределения: микроканоническое и каноническое распределения Гиббса, которые запишем ниже по аналогии с (7.4) и (7.5). Пусть теперь $n = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ — полный набор квантовых чисел, характеризующих одно из микроскопических состояний макроскопической системы из N частиц, а E_n — соответствующее этому набору значение её энергии. Последнее для равновесной системы может быть найдено в результате решения стационарного уравнения Шредингера.

Будем считать E_n известным для каждого отдельного набора квантовых чисел, если соответствующее ему состояние системы может реализоваться. Задаваемая совокупностью внешних параметров a термодинамическая система случайным образом может находиться в одном из квантовых состояний, описываемых одним из возможных наборов квантовых чисел n .

Функция распределения микросостояний $P_n(N, a)$ системы с постоянным числом частиц N определяет вероятность того, что микроскопическое состояние характеризуется набором квантовых чисел n . Условие нормировки для функции P_n имеет вид $\sum_n P_n(N, a) = 1$. Заметим, что суммирование в последней формуле проводится по всем возможным наборам квантовых чисел.

Квантовое микроканоническое распределение Гиббса, справедливое для энергетически изолированной системы, имеет вид:

$$P_n(N, a, E) = \frac{\delta_{E_n E}}{\Omega_1(a, N, E)}, \quad (7.7)$$

где $\delta_{E_n E}$ — символ Кронекера, а $\Omega_1(a, N, E) = \sum_n \delta_{E_n E}$ — статистический вес, равный числу микросостояний с заданным значением энергии E . Из формулы (7.7) видно, что все микросостояния, удовлетворяющие условию $E_n(a, N) = E$, имеют одинаковую вероятность $1/\Omega_1$. Функция распределения $P_n(N, a, T)$ для квантовой системы в термостате имеет вид

$$P_n(N, a, T) = \frac{\exp(-E_n / kT)}{Z_1(a, N, E)} = \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right), \quad (7.8)$$

где статистическая сумма

$$Z_1 = \sum_n \exp(-E_n / kT) \quad (7.9)$$

связана со свободной энергией соотношением

$$F = -kT \ln Z_1(a, N, E). \quad (7.10)$$

При предельном переходе к системе, состоящей из N бесструктурных частиц, подчиняющихся законам классической механики, в формулах (7.7) — (7.9) $E_n(a, N)$ надо заменить на $H(X, a)$, а переход от статистической суммы Z_1 к статистическому интегралу осуществить следующим образом:

$$Z_1 = \sum_n \exp(-E_n / kT) \rightarrow \mathcal{G}(N) Z(a, T), \quad (7.11)$$

где $\mathcal{G}(N) = [(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1}$, $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.

Если для находящейся в термостате системы заданным является не число частиц N , а химический потенциал μ , то плотность распределения вероятностей микросостояний задается большим каноническим распределением Гиббса:

$$P_{n,N}(a, T, \mu) = \frac{\exp[(\mu N - E_{n,N}) / kT]}{Z_2(a, T, \mu)}. \quad (7.12)$$

В формуле (7.12) случайными величинами являются число частиц N и набор квантовых чисел n , однозначно задающих энергию термодинамической системы $E_{n,N}$. Функция $P_{n,N}(a, T, \mu)$ дает вероятность того, что реализуется микроскопическое состояние, характеризующееся набором квантовых чисел n в тот момент, когда система состоит из N частиц. При этом статистическая сумма

$$Z_2 = \sum_{N,n} \exp[(\mu N - E_{n,N}) / kT] \quad (7.13)$$

связана с большим термодинамическим потенциалом $\Omega(a, T, \mu) = F - \mu N$ соотношением

$$\Omega = -kT \ln Z_2(a, N, E) = -kT \ln \left(\sum_{N,n} \exp[(\mu N - E_{n,N}) / kT] \right). \quad (7.14)$$

В (7.13), (7.14) суммирование производится по всем возможным наборам квантовых чисел при каждом значении числа частиц. Распределение (7.12) удовлетворяет условию нормировки $\sum_{N,n} P_{n,N} = 1$ и, с учетом (7.14), может

быть записано в виде

$$P_{n,N}(a, T, \mu) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{n,N}}{kT}\right). \quad (7.15)$$

Среднее число частиц $\overline{N(a, T, \mu)}$ в термодинамической системе при заданных значениях a , T и μ можно выразить с помощью $\Omega(V, T, \mu)$:

$$\overline{N(a, T, \mu)} = -(\partial \Omega / \partial \mu)_{a, T}. \quad (7.16)$$

При предельном переходе к системе, состоящей из N бесструктурных частиц, подчиняющихся законам классической физики, распределение (7.12) переходит в выражение

$$w_N(X(t), N, a, T, \mu) = \frac{\exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT]}{\tilde{Z}_2(a, T, \mu)}, \quad (7.17)$$

где случайными величинами являются X и N , значения которых определяются параметрами a , T и μ , а

$$\tilde{Z}_2 = \sum_N \vartheta(N) \int \exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT] dX. \quad (7.18)$$

Для построения термодинамики многочастичной системы достаточно определить один из её термодинамических потенциалов. Если её состояние определяется независимыми макроскопическими параметрами E , V и N , то термодинамическим потенциалом является энтропия, статистическое определение которой в литературе не является единственным. Ниже будем считать, что она связана с функциями распределения микросостояний (7.12) или (7.17) соотношениями:

$$S(a, T, \mu) = -k \sum_{N,n} P_{n,N} \ln P_{n,N} = -k \overline{\ln P_{n,N}}, \quad (7.19)$$

$$S(a, T, \mu) = -k \sum_N \vartheta(N) \int w_N \ln(w_N) dX = -k \overline{\ln w_N}. \quad (7.20)$$

Определенная формулами (7.19), (7.20) энтропия полностью удовлетворяет обсуждавшимся ранее термодинамическим закономерностям.

Выражения (7.19) и (7.20) обладают рядом свойств, определяющих их выбор в качестве меры неопределенности при статистическом описании рассматриваемых систем. Например, при полной определенности в задании микросостояний системы энтропия обращается в ноль, а при максимальной неопределенности в задании системы (равной вероятности всех микросостояний) достигает максимального значения. Ограничения на возможные значения случайных величин могут уменьшить (либо оставить неизменной) статистическую неопределенность. Эти и другие свойства делают $S(a, T, \mu)$ аналогичной энтропии, используемой в теории информации в качестве меры неопределенности. Тем самым возможна статистическая трактовка второго начала термодинамики. В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения, поскольку равновесие является наиболее вероятным состоянием, определяемым фиксированными внешними условиями. Изолированная система,

предоставленная самой себе, очевидно, движется в направлении равновесного состояния. При этом ее энтропия должна возрасть. В неизолированных системах энтропия может (в зависимости от характера происходящего процесса) и возрасть, и убывать, и оставаться неизменной.

Пользуясь каноническим распределением Гиббса, можно доказать теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Она утверждает, что для классической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, среднее значение кинетической энергии, приходящейся на какую-либо степень свободы, равно $kT/2$. Если потенциальная энергия удовлетворяет равенству $U(\lambda \vec{r}_1, \lambda \vec{r}_2, \dots, \lambda \vec{r}_N) = \lambda^n U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, то среднее значение гамильтониана (7.2) определяется формулой

$$\bar{H} = (s_1/2 + s_2/\eta)kT, \quad (7.21)$$

где s_1 — полное число степеней свободы, а s_2 — число колебательных степеней свободы.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Для идеального одноатомного газа записать плотность распределения вероятностей $w_1(\vec{r}, \vec{p})$ для координат и импульсов одной молекулы. Газ состоит из N молекул, находится в сосуде объемом V и имеет температуру T . Масса молекулы m .

Решение. Для идеального одноатомного газа, находящегося в сосуде объемом V , функция Гамильтона (7.2) принимает вид:

$$H(X) = \sum_{1 \leq i \leq N} (p_i^2/2m + U_0(\vec{r}_i)), \text{ где } U_0(\vec{r}_i) = 0, \text{ если } \vec{r}_i \in V \text{ и } U_0(\vec{r}_i) = \infty, \text{ если } \vec{r}_i \notin V.$$

Используя формулу

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^{2n} \exp(-\alpha u^2) du = \frac{(2n-1)!!}{(2\alpha)^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (7.22)$$

где $\alpha > 0$, а $(2n-1)!!$ равно $1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)$ при $n \geq 1$ и единице при $n = 0$, вычислим классический статистический интеграл

$$Z(a, T) = \int \exp\left(-\frac{H(X, a)}{kT}\right) dX = \int \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2mkT}\right) d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \int_V d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N =$$

$$= V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \int \exp\left(-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2mkT}\right) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \right)^N = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Искомая функция имеет вид:

$$w_1(x_i) = Z^{-1}(a, T) \int \exp(-H(X, a)/kT) dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N =$$

$$= \frac{V^{(N-1)} (2\pi mkT)^{3(N-1)/2}}{V^N (2\pi mkT)^{3N/2}} \exp\left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2mkT}\right) = \frac{\exp(-\vec{p}_i^2/2mkT)}{V (2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (7.23)$$

Заметим, что распределение частиц в пространстве $w_1(\vec{r}) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = 1/V$ равномерно внутри объема V , а распределение частиц по импульсам

$$w_1(\vec{p}) = w^{(3)}(p_x, p_y, p_z) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right)$$

является трехмерным распределением Гаусса.

Пример 7.2. Пользуясь каноническим распределением Гиббса доказать формулу (7.21) при $s_1 = s_2 = 3N$ и $\eta = 2$, т.е. $\bar{H} = 3NkT$

Решение. Пусть гамильтониан состоящей из N частиц термодинамической системы $H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (p_{i\alpha}^2/2m + A_{i\alpha} q_{i\alpha}^2/2)$, где i принимает значения $1, 2, \dots, N$, а $\alpha = 1, 2, 3$, или x, y, z , а $A_{i\alpha}$ — положительные константы (по дважды встречающимся индексам суммирование не производится), тогда $\overline{p_{i\alpha} \partial H / \partial p_{i\alpha}} = \overline{q_{i\alpha} \partial H / \partial q_{i\alpha}} = kT$.

По определению среднего значения

$$p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{\vartheta(N)}{Z_1} \int \dots \int p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \exp\left(-\frac{H(X)}{kT}\right) \prod_{j=1}^N dq_{jx} dq_{jy} dq_{jz} dp_{jx} dp_{jy} dp_{jz}, \quad (7.24)$$

где $\vartheta(N) = [(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1}$, а

$$Z_1 = \vartheta(N) \int \exp\left(-\sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{p_{j\beta}^2}{2mkT} + \frac{A_{j\beta} q_{j\beta}^2}{2kT}\right)\right) \prod_{j=1}^N dp_{jx} dp_{jy} dp_{jz} dq_{jx} dq_{jy} dq_{jz} =$$

$$= \vartheta(N) (2\pi mkT)^{3N/2} \prod_{j=1}^N \left(\frac{(2\pi kT)^3}{A_{jx} A_{jy} A_{jz}} \right)^{1/2}. \quad (7.25)$$

При вычислении интеграла в (7.25) мы воспользовались формулой (7.22), в которой положили $n = 0$.

Подставляя (7.25) в (7.24) и интегрируя по всем переменным кроме $p_{i\alpha}$, получаем:

$$\overline{p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}} = (2\pi mkT)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{i\alpha}^2}{m} \exp\left(-\frac{p_{i\alpha}^2}{2mkT}\right) dp_{i\alpha}. \quad (7.26)$$

Последний интеграл также легко вычислить с помощью (7.22) ($n = 1$):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{i\alpha}^2}{mkT} \exp\left(-\frac{p_{i\alpha}^2}{2mkT}\right) dp_{i\alpha} = (2\pi mkT)^{1/2}. \quad (7.27)$$

Подставляя (7.27) в (7.26), получаем искомое равенство, $\overline{p_{i\alpha} \partial H / \partial p_{i\alpha}} = kT$.

Формула $\overline{q_{i\alpha} \partial H / \partial q_{i\alpha}} = kT$ доказывается аналогично. Среднее значение гамильтониана рассматриваемой термодинамической системы

$$\bar{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 (\overline{p_{i\alpha}^2/2m} + \overline{A_{i\alpha} q_{i\alpha}^2/2}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 [\overline{p_{i\alpha} \partial H / \partial p_{i\alpha}} + \overline{q_{i\alpha} \partial H / \partial q_{i\alpha}}] = 3NkT,$$

Пример 7.3. Найти внутреннюю энергию одного моля идеального двухатомного газа, модель молекулы которого представляет насаженные на жесткую спицу и связанные пружинкой с жесткостью k две материальные точки, массы которых m_1 и m_2 (см. рис. 7.1). Молекулы могут свободно перемещаться в трехмерном пространстве. Деформацию пружины считать малой.

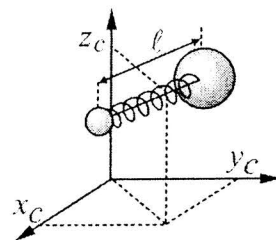


Рис. 7.1

Решение. Положение i -ой молекулы в пространстве задается тремя декартовыми координатами x_{i1}, y_{i1}, z_{i1} материальной точки массой m_1 и тремя декартовыми координатами x_{i2}, y_{i2}, z_{i2} материальной точки массой m_2 , образующих молекулу с номером i . Если их импульсы $\vec{p}_{i1}$ и $\vec{p}_{i2}$, то полная механическая энергия этой молекулы

$$E_i = (p_{i1x}^2 + p_{i1y}^2 + p_{i1z}^2)/2m_1 + (p_{i2x}^2 + p_{i2y}^2 + p_{i2z}^2)/2m_2 + \tilde{U}, \quad (7.28)$$

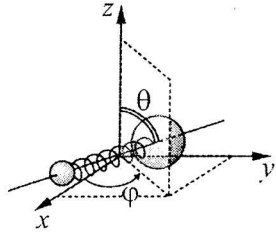


Рис. 7.2

где $\tilde{U}(x_{i1}, y_{i1}, z_{i1}, x_{i2}, y_{i2}, z_{i2})$ — потенциальная энергия сжатой пружины. Выразим $x_{i1,i2}, y_{i1,i2}, z_{i1,i2}$ через координаты центра масс молекулы x_i, y_i, z_i , два угла: θ_i и ϕ_i , характеризующих ориентацию спицы в пространстве (см. рис. 7.2), и деформацию пружины $\xi_i = l_i - l_0$. Здесь l_i —

длина пружины, соответствующая координатам $x_{i1,i2}, y_{i1,i2}, z_{i1,i2}$, l_0 — длина недеформированной пружины.

Декартовы координаты материальных точек m_1 и m_2 связаны с $x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i$ и ξ_i следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} x_{i1,i2} &= x_i \mp (l_0 + \xi_i) m_{2,1} (m_1 + m_2)^{-1} \sin \theta_i \cos \phi_i, \\ y_{i1,i2} &= x_i \mp (l_0 + \xi_i) m_{2,1} (m_1 + m_2)^{-1} \sin \theta_i \sin \phi_i, \\ z_{i1,i2} &= z_i \mp (l_0 + \xi_i) m_{2,1} (m_1 + m_2)^{-1} \cos \theta_i. \end{aligned} \quad (7.29)$$

Подставив (7.29) в (7.28), получим

$$E_i = \frac{(m_1 + m_2)(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)}{2} + \frac{\kappa \xi_i^2}{2} + \frac{m_1 m_2 [\dot{\xi}_i^2 + (l_0 + \xi_i)^2 (\sin^2 \theta_i \dot{\phi}_i^2 + \dot{\theta}_i^2)]}{2(m_1 + m_2)}.$$

Правая часть последнего выражения совпадет с функцией Гамильтона H_i молекулы с номером i , если входящие в нее производные $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i, \dot{\theta}_i, \dot{\phi}_i$ и $\dot{\xi}_i$ выразить через обобщенные импульсы:

$$p_{ix} = (m_1 + m_2) \dot{x}_i, \quad p_{iy} = (m_1 + m_2) \dot{y}_i, \quad p_{iz} = (m_1 + m_2) \dot{z}_i,$$

$$p_{i\xi} = m_1 m_2 \dot{\xi}_i / (m_1 + m_2), \quad p_{i\theta} = (l_0 + \xi_i)^2 m_1 m_2 \dot{\theta}_i / (m_1 + m_2), \quad (7.30)$$

$$p_{i\phi} = (l_0 + \xi_i)^2 m_1 m_2 \dot{\phi}_i / (m_1 + m_2).$$

С учетом (7.30) функция Гамильтона имеет вид:

$$H_i = \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\kappa \xi_i^2}{2} + \frac{(m_1 + m_2)}{2m_1 m_2} \left(p_{i\xi}^2 + \frac{p_{i\theta}^2 + p_{i\phi}^2 / \sin^2 \theta_i}{l_0^2} \right). \quad (7.31)$$

При записи (7.31) мы учли, что $\xi_i \ll l_0$.

Воспользуемся теперь формулой (7.21). Каждая молекула имеет шесть степеней свободы, а всего их N_A , где N_A — число Авогадро. Поэтому $s_1 = 6N_A$. Из шести степеней свободы одна — колебательная и, следовательно, $s_2 = N_A$. Потенциальная энергия $\kappa \xi_i^2 / 2$ удовлетворяет равенству $\kappa(\lambda \xi_i)^2 / 2 = \lambda^2 \kappa \xi_i^2 / 2$, поэтому $\eta = 2$. В итоге получим:

$$H = \sum_{i=1}^{N_A} \overline{H_i} = N_A (s_1 / 2 + s_2 / \eta) kT = 7N_A kT / 2 = 7RT / 2.$$

Пример 7.4. Найти уравнение состояния, внутреннюю энергию, энтропию и химический потенциал v молей одноатомного идеального газа. Число молекул N , масса одной молекулы равна m .

Решение. Для идеального одноатомного газа, находящегося в сосуде объемом V , классический статистический интеграл

$$Z(a, T) = \int \exp(-H(X, a) / kT) dx_1 dx_2 \dots dx_N = V^N (2\pi m kT)^{3N/2}$$

(см. пример 7.1). В соответствии с (7.10), (7.11) $F = -kT \ln Z_1$, где

$$Z_1 = [(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1} Z \text{ и, следовательно,}$$

$$F = -kTN \{1 + \ln[V(2\pi m kT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3]\}. \quad (7.32)$$

При записи последнего выражения была использована формула Стирлинга $N! \sim N^N \exp(-N)$.

Внутренняя энергия связана со свободной энергией равенством (3.10): $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$. Подставляя F в последнюю формулу, получим: $U = 3kTN / 2$. Пользуясь формулой $p = -(\partial F / \partial V)_T$, найдем давление

$p = -(\partial F / \partial V)_T = kTN / V$, откуда $pV = \nu RT$. С помощью формулы (3.6) найдем энтропию идеального газа

$$S = -(\partial F / \partial T)_{V,N} = kN \{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} V / (2\pi\hbar)^3 N]\}. \quad (7.33)$$

Из формулы (7.33) хорошо видна аддитивность энтропии. Например, если адиабатически смешивать два идеальных газа, имеющих одинаковую температуру, химический состав и концентрацию n и занимающих объемы V_1 и V_2 , то энтропия смеси, занимающей объем $V_1 + V_2$, будет равна сумме энтропий этих газов до смешивания. Действительно,

$$\begin{aligned} S(N_1 + N_2) &= k(nV_1 + nV_2) \{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} / n(2\pi\hbar)^3]\} = \\ &= \sum_{i=1}^2 k n V_i \{5/2 + \ln[V_i (2\pi mkT)^{3/2} / N_i (2\pi\hbar)^3]\} = S(N_1) + S(N_2). \end{aligned}$$

Для вычисления μ воспользуемся формулой (5.21)

$$\mu = (\partial U / \partial N)_{T,V} - T(\partial S / \partial N)_{T,V}. \quad (7.34)$$

Подставив (7.33) и U в (7.34), получим $\mu = kT \ln[N(2\pi\hbar)^3 / V(2\pi mkT)^{3/2}]$.

Пример 7.5. Вычислить теплоемкость при постоянном объеме идеального одноатомного газа из N частиц, находящегося при температуре T в поле силы тяжести. Газ находится в полубесконечном прямом цилиндре с площадью основания s .

Решение. В цилиндрической системе координат, ось z которой параллельна образующей цилиндра, функция Гамильтона (7.2) принимает вид $H = \sum_{i=1}^N (p_i^2 / 2m + U_0(\rho_i) + mgz_i)$, где $U_0(\rho_i) = 0$, если координата $\rho_i \in s$ и $U_0(\rho_i) = \infty$, если $\rho_i \notin s$. Используя формулы (7.10), (7.11) и формулу Стирлинга, получаем следующие выражения для статистического интеграла и свободной энергии:

$$\begin{aligned} Z_1(T, V) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\int_s dx_i dy_i \int_0^\infty \exp(-mgz_i / kT) dz_i \right]^N = \\ &= (2\pi mkT)^{3N/2} s^N (kT / mg)^N / [(2\pi\hbar)^{3N} N!], \end{aligned} \quad (7.35)$$

$$F = -kT \ln Z_1 = -kTN \{1 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} s kT / ((2\pi\hbar)^3 mgN)]\}. \quad (7.36)$$

По определению теплоемкость $\tilde{C}_V = T(\partial S / \partial T)_V$. Используя формулу $S = -(\partial F / \partial T)_V$, получаем, что $\tilde{C}_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V$. Дважды дифференцируя (7.36) и умножая на $-T$, находим окончательный ответ: $\tilde{C}_V = 5kN / 2$. Таким образом, учет потенциальной энергии гравитационного поля приводит к увеличению теплоемкости газа.

Пример 7.6. Найти изменение свободной энергии идеального газа, находящегося в центрифуге при температуре T , вызванное ее вращением с угловой скоростью ω . Масса одной молекулы m . Потенциальной энергией гравитационного поля пренебречь. Радиус центрифуги R , высота h_0 .

Решение. После перехода во вращающуюся с угловой скоростью ω систему отсчета записанная в цилиндрических координатах функция Гамильтона (7.2) принимает вид $H = \sum_{i=1}^N (p_i^2 / 2m + U_0(z_i) - m\omega^2 \rho_i^2 / 2)$, где

$U_0(z_i) = 0$, если $0 \leq z_i \leq h_0$ и $U_0(z_i) = \infty$, если $z_i > h_0$. Используя формулы (7.10), (7.11), получим следующие выражения для статистического интеграла и свободной энергии:

$$\begin{aligned} Z_1(a, T) &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\int_0^R \rho \exp\left(-\frac{m\omega^2 \rho^2}{2kT}\right) d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{h_0} dz \right]^N = \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\frac{2\pi h_0 kT}{m\omega^2} \left(\exp(m\omega^2 R^2 / 2kT) - 1 \right) \right]^N, \\ F &= -kTN \left\{ 1 + \ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N} \right) + \ln\left(\frac{2\pi h_0 kT}{m\omega^2} \left[\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right] \right) \right\}. \end{aligned} \quad (7.37)$$

При $\omega \rightarrow 0$ последнее выражение стремится к

$$F(\omega = 0) = -kTN \{1 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} / (2\pi\hbar)^3 N]\} - kTN \ln(\pi h_0 R^2)$$

и приращение свободной энергии

$$\Delta F = F - F(\omega = 0) = -kTN \ln\{(2kT / m\omega^2 R^2) [\exp(m\omega^2 R^2 / 2kT) - 1]\}.$$

При больших скоростях вращения центрифуги ($\omega^2 \gg 2kT/mR^2$) большинство молекул находится вдали от оси вращения и $\Delta F \approx kNT[\ln(m\omega^2 R^2/2kT) - m\omega^2 R^2/2kT]$.

Пример 7.7. Найти теплоемкость и уравнение состояния идеального газа в ультрарелятивистском случае (энергия частицы E связана с импульсом p соотношением $E = cp$, где c — скорость света).

Решение. Классический статистический интеграл

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dX = \left(4\pi \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\frac{cp}{kT}\right) dp d\vec{r}\right)^N = [8\pi V(kT/c)^3]^N$$

и, следовательно, свободная энергия $F = -kT \ln\{[(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1} Z\}$ с учетом формулы Стирлинга имеет вид: $F = -kTN\{1 + \ln[8\pi V(kT)^3 / N(2\pi\hbar)^3 c^3]\}$. Теплоемкость $\tilde{C}_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V = 3Nk = 3\nu R$, т.е. она в два раза превышает теплоемкость нерелятивистского одноатомного газа. Давление $p = -(\partial F / \partial V)_{T,N} = kTN/V$ или $pV = \nu RT$.

Задание для самостоятельной работы

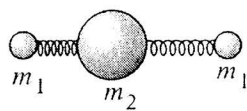


Рис. 7.3

Атомы в молекуле все время находятся на одной прямой.

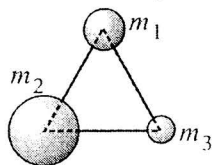


Рис. 7.4

7.10. Найти среднюю потенциальную энергию N независимых частиц, находящихся в термостате с температурой T и движущихся во

7.8. Оценить теплоемкость $\tilde{C}_V$ идеального газа, состоящего из N трехатомных молекул, модель которых показана на рис. 7.3. Колебания атомов в молекулах считать гармоническими.

7.9. Оценить теплоемкость $\tilde{C}_V$ идеального газа, состоящего из N трехатомных молекул, модель которых показана на рис. 7.4. Атомы в молекуле находятся в одной плоскости, расстояния между ними остаются неизменными.

внешнем поле с потенциалом $U(\vec{r}) = \alpha \vec{r}^{2n}$, где n — натуральное число, $\vec{r}$ — радиус-вектор.

7.11. Кристаллическое твердое тело можно представить в виде системы материальных точек, закрепленных в узлах кристаллической решетки и совершающих гармонические колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Для такой модели из N атомов получить выражение для теплоемкости $\tilde{C}_V = 3NkT$ (закон Дюлонга и Пти).

7.12. Вывести уравнение состояния идеального газа, энергия и импульс частиц которого связаны соотношением $E = cp^4$, где c — константа. Определить теплоемкость $\tilde{C}_V$ такого газа если число частиц N .

7.13. Найти коэффициент γ в уравнении адиабаты классического идеального газа, если его молекулы могут двигаться (а) в ограниченной области только вдоль заданной прямой или (б) в пределах ограниченной части плоскости.

7.14. Найти изменения энтропии и свободной энергии одного моля идеального газа, находящегося в центрифуге при температуре T , вызванные ее вращением с угловой скоростью ω . Масса одной молекулы m . Потенциальной энергией гравитационного поля пренебречь. Радиус центрифуги R , высота h_0 .

7.15. Находящийся в поле силы тяжести прямоугольный параллелепипед со сторонами a, b, c заполнен одноатомным идеальным газом. Число молекул газа N , температура T . Найти, как изменится свободная энергия газа при его переворачивании с одной грани на другую (см. рис. 7.5).

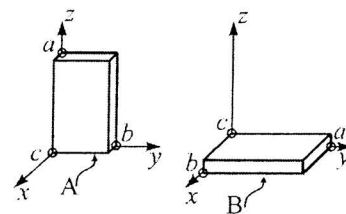


Рис. 7.5

7.16. Какой вклад вносит сила тяжести в выражения для свободной энергии и энтропии одного моля идеального газа, находящегося в прямом цилиндре высотой h_0 при температуре T , если масса одной молекулы m .

7.17. Найти теплоемкость при постоянном объеме находящегося в поле силы тяжести идеального одноатомного газа из N молекул. Газ

помещен в сосуд, имеющий форму повернутого вершиной вниз конуса, высота которого $h_0 \gg kT/mg$.

7.18. Используя равенство (7.20), получить формулу (7.33) для энтропии одноатомного идеального газа, находящегося в сосуде объемом V при температуре T и состоящего из N частиц массой m .

7.19. Пусть $w_N(X, a, T)$ — каноническое распределение Гиббса для системы с постоянным числом частиц, а $\tilde{w}(X, a, T)$ — некоторое отличное от него и удовлетворяющее условию нормировки равновесное распределение микросостояний этой системы, такое, что $\int H(X) \tilde{w} dX = \int H(X) w_N dX$. Доказать, что энтропия $S = -k \ln w_N(X, a, T)$ больше $\tilde{S} = -k \ln \tilde{w}(X, a, T)$.

7.20. В двух сосудах находится по одному моллю одного и того же одноатомного идеального газа. Давление в обоих сосудах одинаковое. Температура газа в первом сосуде T_1 , а во втором T_2 . Определить, насколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить. Процесс считать адиабатическим.

7.21. В двух сосудах находится по одному моллю одного и того же одноатомного идеального газа. Температура в обоих сосудах одинакова. Давление газа в первом сосуде p_1 , а во втором p_2 . Определить, насколько изменится энтропия системы, если сосуды соединить. Процесс считать адиабатическим.

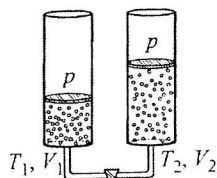


Рис. 7.6

7.22. Два цилиндра, заполненных одинаковым идеальным одноатомным газом, соединены узкой трубкой. Оба цилиндра закрыты поршнями, которые поддерживают в газе постоянное давление p (см. рис. 7.6). Первоначально газ в левом цилиндре занимает объем V_1 и имеет температуру T_1 , а газ во втором цилиндре — объем V_2 и имеет температуру T_2 . После открытия крана происходит адиабатическое выравнивание температур. Найти изменение энтропии.

7.23. Найти энтропию идеального одноатомного газа, состоящего из N частиц и находящегося при температуре T в полубесконечном прямом цилиндре, ось которого параллельна ускорению свободного падения, а площадь основания s . Масса одной молекулы m .

7.24. Пусть некоторая термодинамическая система может находиться в одном из $L \gg 1$ микросостояний. Известно, что $L - s - r$ из них реализуются с вероятностью $1/L$, s — с вероятностью $1/L + \alpha_i$, а r — с вероятностью $1/L - \beta_j$, где $\alpha_i > 0$, $\beta_j > 0$, $1 \leq i \leq s$, $1 \leq j \leq r$. При этом

имеет место равенство $\sum_{i=1}^s \alpha_i = \sum_{j=1}^r \beta_j$. Доказать, что энтропия такой

системы меньше, чем у аналогичной системы, все L микросостояний которой равновероятны.

§8. Распределение Максвелла

Краткие теоретические сведения

Канонические распределения Гиббса устанавливают явный вид функций распределения значений координат и импульсов всех N частиц, составляющих равновесную термодинамическую систему. Однако для анализа многих явлений достаточно знать более простые функции распределения, несущие информацию об одной или нескольких частицах. Примером такой функции является распределение Максвелла, плотность распределения вероятностей которого определяется из условия равенства $w^{(3)}(\vec{p})d\vec{p}$ средней доле одинаковых частиц, импульсы которых заключены в пределах от $\vec{p}$ до $\vec{p} + d\vec{p}$.

Из канонического распределения Гиббса следует

$$w^{(3)}(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} \exp(-\vec{p}^2 / 2mkT), \quad (8.1)$$

где m — масса частицы, T — температура, k — постоянная Больцмана. Проинтегрировав (8.1) по $dp_y dp_z$ в бесконечных пределах, получим, что

$$w(p_x) = (2\pi mkT)^{-1/2} \exp(-p_x^2 / 2mkT). \quad (8.2)$$

Формула (8.2) — плотность вероятности распределения Гаусса. Индекс 1 у функции $w^{(1)}(x)$ здесь и далее для краткости опущен. Произведение $w(p_x)dp_x$ равно средней доле частиц, проекции импульсов которых находятся в интервале от p_x до $p_x + dp_x$. Функции $w^{(3)}(\vec{p})$ и $w(p_x)$

удовлетворяют условию нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} w^{(3)}(\vec{p})d\vec{p} = 1$ и $\int_{-\infty}^{\infty} w(p_x)dp_x = 1$.

В сферической системе координат импульс молекулы $\vec{p}$ однозначно определяют $|\vec{p}|$, азимутальный угол θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) и полярный угол φ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Из (8.1) следует, что совместная плотность распределения вероятностей $w^{(3)}(p, \theta, \varphi)$ для случайных величин p , θ и φ может быть записана в виде $w^{(3)}(p, \theta, \varphi) = w(p)w(\theta)w(\varphi)$, где $w(\varphi) = 1/2\pi$,

$$w(p) = [4\pi p^2 / (2\pi mkT)^{3/2}] \exp(-p^2 / 2mkT), \quad (8.3)$$

$$w(\theta) = \sin(\theta) / 2. \quad (8.4)$$

Функции $w(p)$, $w(\theta)$ и $w(\varphi)$ удовлетворяют условию нормировки

$$\int_0^{\infty} w(p)dp = \int_0^{\pi} w(\theta)d\theta = \int_0^{2\pi} w(\varphi)d\varphi = 1.$$

На рис. 8.1 изображен график $w(p)$ для двух значений температуры: T_0 и $4T_0$. На нем показаны наивероятнейшие значения модуля импульса p^* и $2p^*$, определяемые из условия $dw(p)/dp = 0$. При температуре T средние значения модуля импульса $\bar{p} = (8mkT/\pi)^{1/2}$ и квадрата импульса

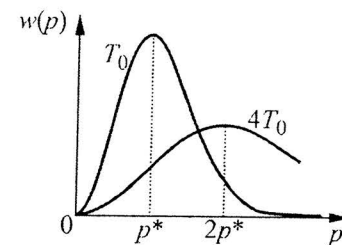


Рис. 8.1

$\bar{p}^2 = 3mkT$ удовлетворяют неравенству $p^* < \bar{p} < \sqrt{\bar{p}^2}$, где наивероятнейшее значение модуля импульса $p^* = (2mkT)^{1/2}$. Величину $\tilde{v} = \sqrt{\bar{p}^2}/m$ часто называют среднеквадратичной скоростью.

Примеры решения задач

Пример 8.1. Оценить отношение числа молекул азота, проекция скорости которых на произвольную ось находится в интервале $(v_1 - \Delta v_1, v_1 + \Delta v_1)$, к числу молекул, имеющих проекцию скорости на ту же ось в интервале $(v_2 - \Delta v_2, v_2 + \Delta v_2)$, при $T = 300$ К. Молярная масса азота $\mu = 28$ г/моль, $v_1 = 300$ м/с, $\Delta v_1 = 0,31$ м/с, $v_2 = 500$ м/с, $\Delta v_2 = 0,51$ м/с.

Решение. Число молекул газа ΔN_i , проекция скорости которых на некоторую ось находится в интервале $(v_i - \Delta v_i, v_i + \Delta v_i)$, где $i = 1, 2$, $\Delta v_i / v_i \ll 1$, определяется с помощью распределения (8.2):

$$\Delta N_i = N w(v_i) \Delta v_i = N (m / 2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_i^2 / 2kT) \Delta v_i.$$

Здесь N — число молекул в сосуде, $m = \mu / N_A$ — масса одной молекулы.

Отношение $\Delta N_1 / \Delta N_2 = \exp[m(v_2^2 - v_1^2) / 2kT] \Delta v_1 / \Delta v_2 \approx 1,5$.

Пример 8.2. Используя распределение Максвелла, найти плотность вероятности распределения молекул по энергиям $w(E)$.

Решение. Импульс молекулы связан с ее кинетической энергией соотношением $E = p^2 / 2m$, поэтому

$$w(E) = w(p(E))(dp/dE) = [4\pi(2mE)/(2\pi mkT)^{3/2}] \exp(-E/kT) \times (8.5) \\ \times (m/2E)^{1/2} = [2\pi/(\pi kT)^{3/2}] E^{1/2} \exp(-E/kT).$$

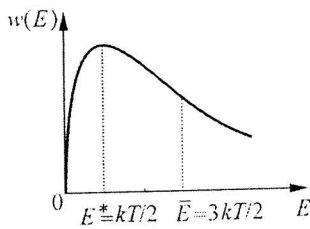


Рис. 8.2

Зависимость $w(E)$ иллюстрирует рис. 8.2, на котором показаны наименее вероятное $E^* = kT/2$ и среднее $\bar{E} = 3kT/2$ значения энергии. Распределение (8.5) удовлетворяет условию

нормировки: $\int_0^\infty w(E) dE = 1$.

Пример 8.3. Для идеального газа, состоящего из N частиц, найти относительные флуктуации энергий одной молекулы $\delta(E)$ и всего газа $\delta(E_N)$.

Решение. Используя найденное в предыдущем примере распределение $w(E)$, вычислим среднее значение энергии одной молекулы

$$\bar{E} = \int_0^\infty E w(E) dE = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^\infty E \sqrt{E} \exp(-E/kT) dE = 3kT/2. \quad (8.6)$$

Дисперсия энергии

$$\sigma^2(E) = \int_0^\infty (E - 3kT/2)^2 w(E) dE = \\ = \int_0^\infty E^2 w(E) dE - 3kT \int_0^\infty E w(E) dE + \frac{9}{4} (kT)^2 \int_0^\infty w(E) dE. \quad (8.7)$$

Первый интеграл в правой части (8.7) легко берется по частям и равен $15(kT)^2/4$, второй равен $\bar{E} = 3kT/2$, а третий — единице в соответствии с

условием нормировки для плотности распределения $w(E)$. В итоге, $\sigma^2(E) = 3(kT)^2/2$ и относительная флуктуация энергии одной молекулы $\delta(E) = \sqrt{\sigma^2(E)}/\bar{E} = \sqrt{2/3}$. В идеальном газе частицы движутся независимо друг от друга, поэтому энергия всего газа $E_N = NE$, ее среднее значение $\bar{E}_N = N\bar{E}$, а дисперсия $\sigma^2(E_N) = N\sigma^2$. Относительная флуктуация $\delta(E_N) = \sqrt{\sigma^2(E_N)}/\bar{E}_N = \sqrt{2/3N}$ становится очень малой при $N \gg 1$.

Пример 8.4. Найти вероятность того, что кинетическая энергия молекулы идеального газа не превышает заданного значения E_0 при температуре T .

Решение. Интегрируя функцию $w(E)$, задаваемую формулой (8.5), от нуля до E_0 , получим вероятность того, что кинетическая энергия молекулы меньше E_0

$$P(E_0) = \int_0^{E_0} [2\pi/(\pi kT)^{3/2}] \sqrt{E} \exp(-E/kT) dE = (4/\sqrt{\pi}) \int_0^{\sqrt{E_0/kT}} t^2 \exp(-t^2) dt = \\ = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ -t \exp(-t^2) \Big|_0^{\sqrt{E_0/kT}} + \int_0^{\sqrt{E_0/kT}} \exp(-t^2) dt \right\} = \Phi\left(\sqrt{\frac{E_0}{kT}}\right) - \sqrt{\frac{4E_0}{\pi kT}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad 3$$

десь $\Phi\{y\} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt$ — интеграл вероятности. График зависимости $P(z_0)$, где $z_0 = E_0/kT$, изображен на рис. 8.3. Заметим, что около двадцати процентов частиц имеют энергию меньше наименее вероятной ($z_0 = 1/2$), а около шестидесяти — меньше средней ($z_0 = 3/2$).

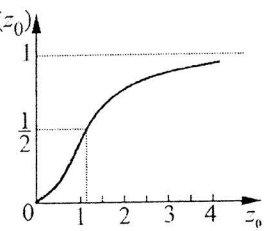


Рис. 8.3

Пример 8.5. Жидкость, нагретая до температуры T , разлита тонким слоем по плоскости. Проекция скоростей молекул образовавшейся пленки

статистически независимы и подчиняются распределению Гаусса. Найти плотность вероятности распределения молекул пленки по энергиям E , считая их движение двумерным. Вычислите наивероятнейшее и среднее значения энергий и импульсов молекул пленки. Масса молекулы m .

Решение. Так как проекции скоростей молекул пленки статистически независимы, то $w(p_x, p_y) = w(p_x)w(p_y)$, где $w(p_{x,y})$ задается формулой (8.2). Переходя к полярным координатам и интегрируя по углу, находим

$$w(p) = (p/mkT) \exp(-p^2/2mkT). \quad (8.8)$$

Из (8.8) следует, что наивероятнейшее значение модуля импульса

$$p^* = (mkT)^{1/2}, \text{ а } \bar{p} = \int_0^\infty (p^2/mkT) \exp(-p^2/2mkT) dp = (\pi mkT)^{1/2}. \text{ Плотность}$$

вероятности распределения молекул пленки по энергиям E

$$w(E) = w(p(E))(dp/dE) = ((2mE)^{1/2}/mkT) \exp(-E/kT)(m/2E)^{1/2} = (kT)^{-1} \exp(-E/kT).$$

Максимум $w(E)$ достигается при $E = E^*$, где $E^* = 0$, а

$$\bar{E} = \int_0^\infty E w(E) dE = \frac{1}{kT} \int_0^\infty E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE = kT.$$

Заметим, что $p^{*2}/2m \neq E^*$.

Пример 8.6. Найти при температуре T среднее значение модуля скорости относительного движения двух молекул идеального газа. Масса молекулы m .

Решение. Любые две молекулы, имеющие импульсы $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$, в идеальном газе движутся независимо друг от друга, и, следовательно,

$$w^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = w(\vec{p}_1)w(\vec{p}_2), \quad (8.9)$$

где каждый из сомножителей задается выражением (8.1). Переходя в (8.9) к переменным $\vec{p}_1 = \vec{p} + \vec{p}_2$ и $\vec{p}_2 = \vec{p} - \vec{p}_2$, получаем:

$$w^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2) = (4\pi mkT)^{-3} \exp(-\vec{p}_1^2/4mkT - \vec{p}_2^2/4mkT).$$

Интегрируя $w^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ по $d\vec{p}_1$ и переходя к сферическим координатам, найдем распределение

$$w(\vec{p}_2) = [4\pi \vec{p}_2^2 / (4\pi mkT)^3] \exp(-\vec{p}_2^2/4mkT) 4\pi \int_0^\infty \vec{p}_1^2 \exp(-\vec{p}_1^2/4mkT) d\vec{p}_1 = [4\pi^{1/2} (mkT)^{3/2}]^{-1} \vec{p}_2^2 \exp(-\vec{p}_2^2/4mkT).$$

Среднее значение модуля скорости относительного движения двух молекул идеального газа:

$$\bar{u} = \overline{|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|} = \bar{\vec{p}_2} / m = [4\pi^{1/2} (mkT)^{3/2}]^{-1} \int_0^\infty \vec{p}_2^3 \exp(-\vec{p}_2^2/4mkT) d\vec{p}_2 = [4\pi^{1/2} (mkT)^{3/2}]^{-1} (4mkT)^2 = 4\sqrt{kT/\pi m}.$$

Легко заметить, что $\overline{|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|}$ в $\sqrt{2}$ раз больше среднего значения скорости одной частицы $\overline{|\vec{v}|} = \bar{p}/m = (8kT/\pi m)^{1/2}$.

Пример 8.7. Найти среднее число молекул газа, ударяющихся за время τ о плоскую поверхность сосуда, площадь которой S . Температура газа T , масса одной частицы m , а их концентрация n .

Решение. Направим ось Ox декартовой системы координат перпендикулярно стенке сосуда. За время τ из числа молекул, проекции скорости которых на ось Ox лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$, в поверхность площади S ударятся только те из них, которые находятся в наклонном цилиндре, имеющем совпадающее с площадкой основание, высоту $v_x \tau$ и образующую, параллельную $\vec{v}$ (см.

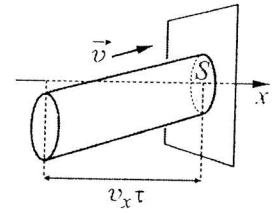


Рис. 8.4

рис. 8.4). Число таких молекул $dN = Sv_x \tau n w(v_x) dv_x = S p_x \tau n w(p_x) dp_x / m$. Полное число столкновений N найдем, интегрируя dN по dp_x от нуля до бесконечности (эти молекулы летят к стенке сосуда):

$$N = \frac{S \tau n}{m(2\pi mkT)^{1/2}} \int_0^\infty p_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x = \frac{S \tau n \sqrt{kT}}{\sqrt{2\pi m}} = \frac{S \tau \bar{p}}{4m} = \frac{S \tau \bar{v}}{4}, \quad (8.10)$$

где $\bar{v}$ — среднее значение модуля скорости частиц газа. Именно столько частиц вылетело бы из сосуда в вакуум за время τ , если бы в нем сделали отверстие малой площади S .

Пример 8.8. Считая концентрацию частиц n практически не меняющейся, найти средние значения модуля скорости и энергии молекул, вылетающих из малого отверстия площадью S в плоской стенке сосуда. Газ в сосуде имеет температуру T , масса одной молекулы m .

Решение. За время τ из числа молекул, скорости которых лежат в интервале $(\bar{v}, \bar{v} + d\bar{v})$, через отверстие вылетят молекулы находящиеся в наклонном цилиндре, имеющем совпадающее с отверстием основание и образующую длиной $v\tau$, параллельную $\bar{v}$ (см. рис. 8.4). Таких молекул в нем $nSv\tau w^{(2)}(v, \theta)w(\varphi)\cos\theta dv d\theta d\varphi$, где $w(\varphi) = 1/2\pi$, а $w^{(2)}(v, \theta)$ легко находится из формул (8.3) — (8.4):

$$w^{(2)}(v, \theta) = [2\pi v^2 m^{3/2} / (2\pi kT)^{3/2}] \exp(-mv^2 / 2kT) \sin\theta.$$

Вероятность $w^{(1)}(v)dv$ обнаружить у молекулы в пучке скорость, модуль которой находится в интервале $(v, v + dv)$, определяется равенством

$$w^{(1)}(v) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} nSv\tau w^{(2)}(v, \theta)w(\varphi)\cos\theta d\theta d\varphi}{\int_0^\infty dv \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} nSv\tau w^{(2)}(v, \theta)w(\varphi)\cos\theta d\theta d\varphi} = \frac{v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v}{\int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}.$$

Проводя интегрирования по частям, получаем

$$w^{(1)}(v) = \frac{m^2 v^3}{2(kT)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Среднее значение модуля скорости вылетающих из отверстия молекул вычислим с помощью формулы (7.22):

$$\bar{v} = \int_0^\infty v w^{(1)}(v) dv = \int_0^\infty \frac{m^2 v^4}{2(kT)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 3 \left(\frac{\pi kT}{8m} \right)^{1/2}. \quad (8.11)$$

Вылетающие из отверстия молекулы имеют большую среднюю скорость по сравнению со средней скоростью молекул в объеме газа.

Среднее значение энергии вылетающих молекул

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{m}{2} \int_0^\infty v^2 w^{(1)}(v) dv = \int_0^\infty \frac{m^3 v^5}{4(kT)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 2kT$$

также больше, чем $3kT/2$.

Пример 8.9. Тонкостенный пустой сосуд объемом V погружен в идеальный газ, занимающий объем намного больший, чем V . Температура газа T и концентрация его молекул n_0 считаются постоянными. В стенке погруженного сосуда образовалось малое плоское отверстие площадью $S \ll V^{2/3}$. Найти зависимость от времени концентрации молекул газа внутри сосуда. Среднее значение модуля скоростей молекул внутри и вне сосуда одинаково и равно $\bar{v}$.

Решение. В соответствии с (8.10) через отверстие в сосуд за время dt влетает $S n_0 \bar{v} dt / 4$ частиц, а вылетает $S n(t) \bar{v} dt / 4$, где $n(t)$ концентрация газа в сосуде в момент времени t , $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} = \sqrt{8RT/\pi \mu}$ — среднее значение модуля скорости молекул. Изменение числа частиц в сосуде за время dt

$$V dn = (n_0 - n) S \bar{v} dt / 4, \quad (8.12)$$

откуда, с учетом начального условия $n(0) = 0$, получим следующее выражение для концентрации частиц в сосуде $n(t) = n_0 [1 - \exp(-t/\tau)]$. В последней формуле $\tau = 4V/S\bar{v}$ — характерное время, за которое концентрация частиц внутри сосуда приближается к n_0 . Если, например, в качестве газа выбрать гелий (молярная масса $\mu = 4$ г/моль) при температуре $T = 300$ К, то $\bar{v} = 1260$ м/с. Для сосуда объемом $V = 1$ л с площадью отверстия $S = 0,01$ мм² характерное время $\tau = 3,2 \cdot 10^2$ с = 5,3 мин.

Пример 8.10. Невесомый поршень площадью S удерживается в пустом цилиндрическом сосуде объемом V пружиной жесткостью k , деформация которой подчиняется закону Гука (см. рис. 8.5). В начальный момент времени поршень находится у левой стенки сосуда и пружина не

деформирована. Через какой промежуток времени τ поршень сдвинется так, что давление на него станет равным половине атмосферного p_0 , если в левой стенке сосуда сделать малое отверстие площадью s_0 . Температуру T считать постоянной, воздух — идеальным газом, а процесс сжатия пружины — квазистатическим. Среднее значение модуля скоростей молекул внутри и вне сосуда одинаково и равно $\bar{v}$.

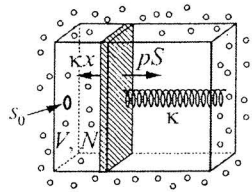


Рис. 8.5

Решение. Как и в предыдущем примере, за время dt через отверстие в сосуд влетает $s_0 n_0 \bar{v} dt / 4$ молекул, а вылетает $s_0 n(x, t) \bar{v} dt / 4$.

Изменение числа частиц в сосуде за время dt

$$dN = s_0 \bar{v} [n_0 - N(t) / Sx(t)] dt / 4. \quad (8.13)$$

Здесь $x(t)$ — сжатие пружины в момент времени,

когда в сосуде находится $N(t)$ молекул, n_0 — концентрация частиц в атмосфере, S — площадь поршня. Сила, действующая на поршень со стороны газа, в любой момент времени равна силе упругости пружины $kx(t) = p(t)S = N(t)kT / x(t)$. Из последней формулы легко получить, что давление в сосуде $p(t) = N(t)kT / Sx(t)$ и $kTdN = 2kxdx = 2pS^2 dp / k$. С помощью этих равенств преобразуем (8.13) к следующему виду

$$2\alpha p dp / dt = s_0 \bar{v} (p_0 - p) / 4, \quad (8.14)$$

где $p_0 = n_0 kT$ — атмосферное давление, $\alpha = S^2 / k$. Уравнение (8.14) легко интегрируется методом разделения переменных

$$t + C = 8\alpha [-p - p_0 \ln(p_0 - p)] / s_0 \bar{v}. \quad (8.15)$$

В (8.15) константа $C = -(8\alpha p_0 / s_0 \bar{v}) \ln p_0$. Она определяется с помощью начального условия $p(0) = 0$. В итоге давление воздуха под поршнем удовлетворяет равенству $t = (8\alpha / s_0 \bar{v}) \{p_0 \ln[p_0 / (p_0 - p(t))] - p(t)\}$. При $t = \tau$ давление в сосуде $p_0 / 2$, откуда $\tau = (8p_0 S^2 / s_0 k \bar{v}) (\ln 2 - 1/2)$.

Пример 8.11. Найти давление равновесного излучения на абсолютно отражающие стенки сосуда, считая его газом, состоящим из фотонов,

движущихся в произвольных направлениях с одинаковым по модулю импульсом $\hbar\omega / c$. Концентрация фотонов равна n .

Решение. В используемой модели газ фотонов можно считать идеальным газом, частицы которого движутся с постоянной по модулю скоростью. Рассуждая так же, как в примере 8.8, выделим на стенке сосуда площадку площадью S . Число долетающих до нее за время τ фотонов, импульс которых $\hbar\omega / c$ составляет с нормалью к площадке угол, лежащий в интервале $(\theta, \theta + d\theta)$, равно $dN = nSct \cos\theta w(\theta) d\theta$, где $w(\theta)$ задается формулой (8.4). Зеркально отражаясь от стенки, каждый из этих фотонов передает ей импульс $2(\hbar\omega / c) \cos\theta$. Суммарный импульс $\tilde{p}$, передаваемый стенке за время τ , получим, интегрируя $2(\hbar\omega / c) \cos\theta dN = (\hbar\omega / c) nSct \cos^2\theta \sin\theta d\theta$ по всем возможным значениям угла θ , т. е. от нуля до $\pi/2$ (необходимо учитывать только те фотоны, которые летят по направлению к стенке). В итоге

$$\tilde{p} = \hbar\omega S \tau n \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = S \tau \hbar\omega n / 3.$$

С другой стороны $\tilde{p} = pS\tau$, где p — давление, оказываемое излучением на стенку сосуда. Сравнивая два выражения для суммарного импульса, окончательно получаем, что $p = n\hbar\omega / 3 = u / 3$, где $u = n\hbar\omega$ — плотность энергии излучения. Заметим, что аналогичное выражение для одноатомного идеального газа имеет вид $p = nkT = 2u_0 / 3$, где $u_0 = 3nkT / 2$.

Пример 8.12. В сосуде в равновесном состоянии при температуре T находятся N_1 молекул массой m_1 и N_2 молекул массой m_2 . Найти плотность функции распределения вероятностей $\tilde{w}(v)$ находящихся в сосуде молекул по скоростям и построить ее график.

Решение. Общее число молекул dN , модуль скорости которых попадает в интервал $(v, v + dv)$, равно $dN_1 + dN_2$, где

$$dN_{1,2} = 4\pi(m_{1,2} / 2\pi kT)^{3/2} N_{1,2} v^2 \exp(-m_{1,2} v^2 / 2kT) dv$$

находятся с помощью распределения Максвелла.

С другой стороны $dN = (N_1 + N_2)\tilde{w}(v)dv$. Сравнивая два выражения для dN , получаем

$$\tilde{w}(v) = \sum_{i=1}^2 \frac{N_i m_i^{3/2}}{(N_1 + N_2) (2\pi kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m_i v^2}{2kT}\right) = \tilde{w}_1(v) + \tilde{w}_2(v).$$

На рис. 8.6 сплошными кривыми изображены графики $\tilde{w}(v)$, точками — $\tilde{w}_1(v)$, пунктирными кривыми — $\tilde{w}_2(v)$ для смеси газов с заметно различающимися массами молекул, удовлетворяющими условию $N_1 m_1^{3/2} \approx N_2 m_2^{3/2}$ (а), в случае, когда $m_1 \approx m_2$ (б), и при $m_1 = m_2$ (в). На рис. 8.6а четко видны два максимума, соответствующих наивероятнейшим скоростям молекул каждого сорта.

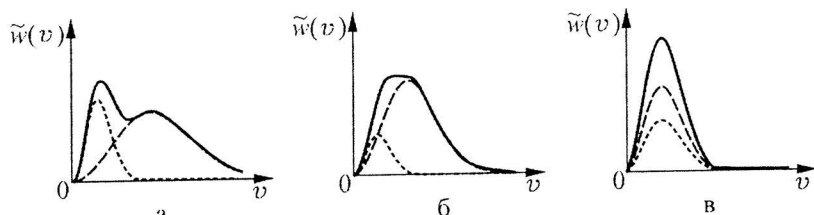


Рис. 8.6

Задание для самостоятельной работы

8.13. Доказать, что относительное число молекул газа, скорости которых больше средней, но меньше среднеквадратичной, не зависит от температуры.

8.14. Оценить процент молекул газа, скорости которых отличаются от наивероятнейшей v^* не более чем на $0,01v^*$? Как изменится ответ, если наивероятнейшую скорость заменить среднеквадратичной?

8.15. Вычислить среднюю квадратичную скорость и среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул кислорода ($\mu = 32$ г/моль) при температуре $t = 17^\circ\text{C}$. При той же температуре найти среднюю квадратичную скорость взвешенной в воздухе капельки воды диаметром $d = 0,1$ мкм. Плотность воды $\rho = 1$ г/см³.

8.16. При какой температуре число молекул, имеющих скорость в интервале $(v, v + \Delta v)$, где $\Delta v \ll v$, максимально? Масса молекулы m .

8.17. Оценить, какой процент молекул кислорода при температуре $T = 300$ К обладает скоростями, лежащими в интервале от $v_1 = 2000$ м/с до $v_2 = 2020$ м/с. Молярная масса кислорода $\mu = 32$ г/моль.

8.18. Зная плотность вероятности $w(v)$ распределения молекул газа по скоростям, найти вероятность P_1 того, что только одна из N молекул имеет скорость, лежащую в интервале $(v, v + \Delta v)$, где $\Delta v \ll (kT/m)^{1/2}$. Чему равна вероятность P_n того, что ровно n произвольных молекул имеют модуль скорости, попадающий в этот интервал? Вычислить среднее значение n .

8.19. Найти скорость $\tilde{v}$ из условия, что среднее число молекул, скорости которых меньше $\tilde{v}$, составляет половину от их общего числа. Масса молекулы m , температура газа T .

8.20. Вычислить средние значения проекции и модуля проекции скорости молекулы идеального газа на некоторое направление, если масса молекулы m , а температура газа T .

8.21. В сосуде при температуре T находится N молекул идеального газа. Найти число частиц, имеющих одновременно проекцию скорости на ось Oz в интервале $(v_z, v_z + dv_z)$ и составляющую скорости, перпендикулярную этой оси, модуль которой лежит в интервале $(v_\perp, v_\perp + dv_\perp)$. Масса молекулы m .

8.22. Считая, что в твердом теле при температуре T атомы в узлах кристаллической решетки могут совершать движение только вдоль одного выделенного направления со скоростями, подчиняющимися распределению Гаусса, найти плотность вероятности распределения $w(E)$ молекул по кинетическим энергиям. Вычислить среднюю энергию и ее дисперсию.

8.23. Проекция скорости молекул идеального газа на оси декартовой системы координат статистически независимы и подчиняются распределению Гаусса. Найти совместную $w(v_x, v)$ и условную $w(v_x | v)$ плотности вероятности. Масса молекулы m , температура газа T .

8.24. В сосуде при температуре $T = 300$ К находится смесь равных количеств водорода ($\mu_1 = 2$ г/моль) и азота ($\mu_2 = 28$ г/моль). Найти среднюю скорость молекул смеси газов.

8.25. В сосуде находится смесь равных количеств гелия и аргона при $T = 300$ К. Найти среднее значение энергии молекулы в смеси газов.

8.26. При какой температуре смеси азота ($\mu_1 = 28$ г/моль) и кислорода ($\mu_2 = 32$ г/моль), наиболее вероятные скорости молекул этих веществ будут отличаться друг от друга на $\Delta v = 30$ м/с?

8.27. Найти среднее значение угла θ между скоростями двух молекул идеального газа.

8.28. Найти плотность вероятности функции распределения частиц идеального газа по углам сферической системы координат, вылетающих в единицу времени в вакуум из небольшого плоского отверстия в стенке сосуда. Считать концентрацию и температуру газа в сосуде постоянными. Азимутальный угол отсчитывается от перпендикуляра к плоскости отверстия.

8.29. В сосуде имеется два малых отверстия, площади которых S_1 и S_2 . Первое отверстие выходит в область пространства, где находится газ, давление которого p_0 можно считать постоянным. Второе отверстие выходит в область пространства, имеющую достаточно большой объем, где первоначально был вакуум. Молекулы воздуха могут попадать в сосуд только через первое отверстие, а покидать его — через оба. Найти установившееся давление в сосуде. Температура в сосуде и обеих областях пространства одинакова.

8.30. В тонкостенном сосуде, помещенном в вакуум, имеется очень малое отверстие, на которое извне направляется параллельный пучок одноатомных молекул массой m , летящих с одной и той же скоростью v_0 перпендикулярно к площади отверстия. Концентрация молекул в пучке n_0 . Определить среднее значение концентрации частиц в сосуде и их среднюю скорость в установившемся равновесном состоянии.

§9. Распределение Больцмана

Краткие теоретические сведения

Пользуясь каноническим распределением Гиббса (7.5), можно найти распределение Больцмана, плотность распределения вероятностей которого $w^{(3)}(\vec{r})$ определяется из условия равенства $w^{(3)}(\vec{r})d\vec{r}$ средней доле молекул газа, находящихся в объеме $d\vec{r}$ около точки, определяемой радиус-вектором $\vec{r} = \{x, y, z\}$.

Пусть находящийся в равновесном состоянии при температуре T газ состоит из N одинаковых частиц и потенциальная энергия взаимодействия любых двух молекул $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, где $1 \leq i, j \leq N$, намного меньше их потенциальных энергий во внешнем поле $U_0(\vec{r}_i)$. В этом случае

$$w^{(3)}(\vec{r}) = \exp(-U_0(\vec{r})/kT) \times \left(\int_V \exp(-U_0(\vec{r})/kT) d\vec{r} \right)^{-1}. \quad (9.1)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, V — объем, занимаемый газом. Функция $w^{(3)}(\vec{r})$ связана с концентрацией молекул $n(\vec{r})$ простым соотношением

$$n(\vec{r}) = N w^{(3)}(\vec{r}). \quad (9.2)$$

Вблизи поверхности Земли поле силы тяжести однородно и потенциальная энергия молекулы массой m с точностью до аддитивной константы определяется формулой: $U_0(x, y, z) = mgz$, где g — ускорение свободного падения, z — высота над поверхностью Земли, на которой находится частица. В этом случае для рассматриваемого газа, в случае его нахождения в области $z \geq 0$, можно получить из формулы (9.1) плотность распределения вероятностей

$$w(z) = (mg/kT) \exp(-mgz/kT). \quad (9.3)$$

Индекс 1 у функции $w^{(1)}(z)$ здесь и далее для краткости опущен. Произведение $w(z)dz$ равно средней доле частиц, находящихся в слое толщиной dz на высоте z . Так как частицы независимы, то центр масс такого газа расположен на высоте

$$z_c = \frac{mz_1 + mz_2 + \dots + mz_N}{Nm} = \overline{z}_j = \frac{mg}{kT} \int_0^\infty z_j \exp\left(-\frac{mgz_j}{kT}\right) dz_j = \frac{kT}{mg}. \quad (9.4)$$

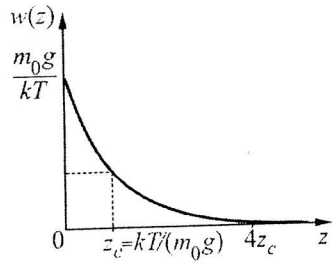


Рис. 9.1.

При записи последней формулы мы воспользовались тем, что среднее значение суммы независимых случайных величин равно сумме их средних значений. Функция $w(z)$ достаточно быстро стремится к нулю. Это хорошо видно на рис. 9.1. Заметим, что на высоте, большей $4z_c$, находится менее двух процентов всех молекул. Действительно

$$\int_{4z_c}^\infty w(z) dz = \frac{m_0 g}{kT} \int_{4kT/m_0 g}^\infty \exp(-m_0 g z / kT) dz = e^{-4} = 0,018.$$

Концентрация $n(z)$ и давление $p(z)$ рассматриваемого газа также уменьшаются с ростом z :

$$n(z) = n(0) \exp(-m_0 g z / kT), \quad (9.5)$$

$$p(z) = p(0) \exp(-m_0 g z / kT). \quad (9.6)$$

Последнее равенство часто называют барометрической формулой.

Примеры решения задач

Пример 9.1. Найти среднее значение и относительную флуктуацию потенциальной энергии молекул идеального газа, находящегося в прямом полубесконечном вертикально расположенном цилиндрическом сосуде, помещенном в однородное поле силы тяжести. Температура газа T . Масса одной молекулы m . Ускорение свободного падения g .

Решение. Направим ось Oz от дна сосуда вертикально вверх. В этом случае потенциальная энергия находящейся на высоте z молекулы задается формулой $U_0(z) = mgz$. Среднее значение и дисперсию U_0 найдем с помощью формул (6.3), (6.4) и (9.3):

$$\overline{U_0} = (m^2 g^2 / kT) \int_0^\infty z \exp(-mgz / kT) dz = kT,$$

$$\sigma^2(U_0) = \overline{U_0^2} - \overline{U_0}^2 = m^3 g^3 / kT \int_0^\infty z^2 \exp(-mgz / kT) dz - (kT)^2 = (kT)^2.$$

Из последних двух формул видно, что относительная флуктуация $\delta(U_0) = \sqrt{\sigma^2(U_0)} / \overline{U_0} = 1$.

Пример 9.2. Идеальный газ, состоящий из N молекул массой m каждая, находится в вертикально расположенном прямом цилиндрическом сосуде с высотой H и площадью основания πR^2 . Температура газа T . Чему равна средняя потенциальная энергия одной молекулы? На какой высоте z_c находится центр масс газа? Во сколько раз α концентрация молекул газа на высоте z_c меньше, чем у основания этого цилиндра? Ускорение свободного падения g .

Решение. Направим ось Oz цилиндрической системы координат r, φ, z от дна сосуда вертикально вверх. В этом случае с точностью до аддитивной константы потенциальная энергия молекулы $U_0(z) = mgz$ и из (9.1) следует, что $w^{(3)}(r, \varphi, z) = w^{(2)}(r, \varphi)w(z)$, где $w^{(2)}(r, \varphi) = r / \pi R^2$, а

$$w(z) = \exp(-mgz / kT) \left(\int_0^H \exp(-mgz / kT) dz \right)^{-1} = (mg / kT) \exp(-mgz / kT) [1 - \exp(-mgH / kT)]^{-1}. \quad (9.7)$$

Средняя потенциальная энергия одной молекулы выражается формулой

$$\overline{U_0} = \int_0^H mgz w(z) dz = kT - mgH [\exp(m_0 g H / kT) - 1]^{-1},$$

а положение центра масс газа можно найти с помощью равенства (9.4)

$$z_c = \overline{U_0} / mg = kT / mg - H [\exp(mgH / kT) - 1]^{-1}. \quad (9.8)$$

Пользуясь формулой (9.2), найдем искомое отношение концентраций:

$$\alpha = n(z_c) / n(0) = w_3(r, \varphi, z) / w_3(r, \varphi, 0) = w(z_c) / w(0) = \exp(-mgz_c / kT).$$

Подставляя в последнюю формулу z_c , окончательно получаем

$$\alpha = \exp\left(\frac{mgH/kT}{\exp(mgH/kT) - 1}\right).$$

Если $mgH \ll kT$, то $\bar{U}_0 \approx mgH/2$, $z_c \approx H/2$ и $\alpha \approx 1 - mgH/2kT$. В противоположном случае $mgH \gg kT$ получим, что $\bar{U}_0 \approx kT$, $z_c \approx kT/mg$, а $\alpha = e^{-1}$.

Пример 9.3. Пылинки массой $m_0 = 10^{-21}$ кг взвешены в воздухе, температура которого $T = 300$ К. Оценить толщину Δz слоя воздуха вблизи поверхности земли, в пределах которого концентрация пылинок различается не более чем на 1%.

Решение. Направим ось Oz от поверхности Земли вертикально вверх. В этом случае потенциальная энергия пылинки $U_0(z) = m_0gz$, и изменение концентрации Δn находим с помощью формулы (9.5)

$$\Delta n \approx |dn/dz| \Delta z = (n(0)mg/kT) \exp(-m_0gz/kT) \Delta z = (m_0g/kT)n(z) \Delta z,$$

откуда $\Delta z \approx (kT/m_0g)(\Delta n/n) \approx 4,2$ мм.

Пример 9.4. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , разделяется смесь двух газов, молекулы которых имеют массы m_1 и m_2 каждая. Найти коэффициент разделения газов $q = [n_1(R)/n_1(0)]/[n_2(R)/n_2(0)]$, где $n_{1,2}(r)$ — концентрации первого и второго газов на расстоянии r от оси вращения. Силу тяжести не учитывать. Температура смеси газов T .

Решение. Во вращающейся с угловой скоростью ω системе отсчета на молекулу массой m_i , где $i = 1, 2$, действует центробежная сила инерции $\vec{F} = m_i\omega^2\vec{r}$, которой соответствует потенциальная энергия $U_0 = -m_i\omega^2r^2/2$. Переходя в формуле (9.1) к цилиндрическим координатам r, φ, z , получим для молекул первого и второго газов плотности распределения вероятностей

$$w^{(3)i}(r, \varphi, z) = \frac{m_i\omega^2}{2\pi HkT} \exp(m_i\omega^2r^2/2kT) [\exp(m_i\omega^2R^2/2kT) - 1]^{-1}. \quad (9.9)$$

Функции $w^{(3)i}$ связаны с $n_i(r)$ равенством (9.2), поэтому отношение

$$n_i(r)/n_i(0) = \exp(m_i\omega^2r^2/2kT) \quad (9.10)$$

максимально при $r = R$ и не зависит от φ и z .

Формула (9.10) дает возможность получить искомое выражение для коэффициента разделения газов $q = \exp[(m_1 - m_2)\omega^2R^2/2kT]$. Видно, что он тем больше, чем меньше температура и чем сильнее различаются m_1 и m_2 . Увеличение угловой скорости вращения центрифуги и ее радиуса также приводит к заметному увеличению q .

Оценим эффективность разделения смеси газов на примере фтористого урана (UF_6), содержащего изотопы U^{235} ($i = 1$) и U^{238} ($i = 2$). При $R = 1$ м, $T = 300$ К и $\omega = 1300$ рад/с $q \approx 2,7$.

Пример 9.5. Смесь двух идеальных газов, состоящая из N_1 частиц массой m_1 каждая и N_2 частиц с массой m_2 , находится в прямом цилиндрическом сосуде высотой H . Определить положение центра масс смеси газов, если ее температура T , а ускорение свободного падения g направлено вдоль оси цилиндра.

Решение. Высота z_c , на которой находится центр масс газа, состоящего из N независимых частиц, в общем случае определяется формулой $z_c = \frac{m_1\bar{z}_1 + m_2\bar{z}_2 + \dots + m_N\bar{z}_N}{m_1 + m_2 + \dots + m_N}$. Здесь m_j — масса частицы с номером j , а $\bar{z}_j$ — среднее значение высоты, на которой она находится. В случае смеси двух идеальных газов выражение для z_c принимает вид

$$z_c = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} m_1 \bar{z}_{1i} + \sum_{i=1}^{N_2} m_2 \bar{z}_{2i}}{N_1 m_1 + N_2 m_2} = \frac{N_1 m_1 \bar{z}_1 + N_2 m_2 \bar{z}_2}{N_1 m_1 + N_2 m_2} = \frac{(N_1 + N_2)kT}{g(N_1 m_1 + N_2 m_2)}.$$

При записи последней формулы мы воспользовались соотношениями:

$$\overline{z_{1,2}} = \int_0^\infty z_{1,2} w(z_{1,2}) dz_{1,2} = \frac{m_{1,2} g}{kT} \int_0^\infty z_{1,2} \exp\left(-\frac{m_{1,2} g z_{1,2}}{kT}\right) dz_{1,2} = \frac{kT}{m_{1,2} g}.$$

Задание для самостоятельной работы

9.6. В воде (плотность $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$) при $t = 20^\circ \text{C}$ взвешены шарообразные частицы смолы ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) радиусом $r = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Отношение концентрации частиц $n_1(h_0)$ на высоте h_0 к концентрации $n_2(h_0 + \Delta h)$, где $\Delta h = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, равно $n_1/n_2 = 25/3$. Оценить из этих данных число Авогадро. Ускорение свободного падения $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ и универсальная газовая постоянная $R = 8,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ известны.

9.7. Идеальный газ, состоящий из N частиц, находится в полубесконечном прямом цилиндрическом сосуде, стоящем на поверхности земли. Найти концентрацию n молекул вблизи дна сосуда площадью S , если температура газа T , масса одной молекулы m , а ускорение свободного падения g .

9.8. Идеальный газ, состоящий из N частиц, находится в сосуде, имеющем вид перевернутого прямого конуса, ось которого параллельна ускорению свободного падения g , а угол при вершине равен 2β . Найти концентрацию n молекул вблизи вершины конуса, если температура газа T , а масса одной молекулы m . Вершина конуса находится на поверхности земли, а его высота считается бесконечно большой.

9.9. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , находится N молекул идеального газа при температуре T . Масса одной молекулы m . Найти среднее значение $U_0 = -m\omega^2 r^2 / 2$. Силу тяжести не учитывать.

9.10. Найти плотность распределения вероятностей случайного события, при котором молекула газа находится на расстоянии r от оси вертикального прямого цилиндра, если он вращается вокруг нее с постоянной угловой скоростью ω . Температура газа T , масса одной

молекулы m , ускорение свободного падения g . Радиус цилиндра R , а его высота H .

9.11. Найти момент инерции одного моля идеального газа, помещенного в прямой цилиндрический сосуд радиусом R , который вращается вокруг своей оси с угловой скоростью ω . Температура газа T , масса одной молекулы m . Силой тяжести пренебречь.

9.12. Отрицательные ионы массой m и зарядом q находятся при постоянной температуре T в пространстве между пластинами плоского конденсатора, напряженность поля E в котором направлена в ту же сторону, что и ускорение свободного падения g . Во сколько раз концентрация ионов у верхней пластины отличается от концентрации у нижней, если расстояние между ними d .

9.13. Идеальный газ находится в поле центральной силы. Соответствующая ей потенциальная энергия $U(r) = \alpha r^2$, где α — положительная постоянная, а r — расстояние до центра поля. Температура газа T , а полное число частиц в нем N . Найти зависимость концентрации молекул от r и наиболее вероятное расстояние r_0 молекул от центра поля. Вычислить плотность вероятности $w(U)$ и наиболее вероятное значение потенциальной энергии $\tilde{U}$.

9.14. Для газа, находящегося в полубесконечном прямом цилиндре в однородном поле силы тяжести, найти долю молекул, имеющих потенциальную энергию большую, чем их средняя кинетическая энергия.

9.15. В центрифуге, имеющей радиус R и высоту H и вращающейся с постоянной угловой скоростью ω , при температуре T находится N молекул идеального газа массой m каждая. Найти среднее значение полной энергии молекулы. Ускорение свободного падения направлено вдоль оси центрифуги и равно g .

9.16. Два прямых цилиндрических сосуда высотой H каждый стоят друг на друге и содержат по одному молю идеального газа при температуре T . На какой высоте от поверхности Земли находится центр масс этой системы. Масса одной молекулы m , ускорение свободного падения g .

§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения

Краткие теоретические сведения

Каноническое распределение Гиббса (7.5) для системы, состоящей из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T , можно представить в виде

$$w_N(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, T) = f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \prod_{i=1}^N w^{(3)}(\vec{p}_i), \quad (10.1)$$

где $w^{(3)}(\vec{p}_i)$ — распределение Максвелла (8.1), а

$$f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = Q_N^{-1} \exp \left(-\frac{1}{kT} \left[\sum_{i=1}^N U_0(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \right). \quad (10.2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, U_0 — потенциальная энергия частицы во внешнем поле, $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами i и j , положение которых задается векторами $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$. В (10.2) входит также конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int \exp \left(-\frac{1}{kT} \left[\sum_{i=1}^N U_0(\vec{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \quad (10.3)$$

Формулы (10.1) — (10.3) позволяют с помощью соотношений (7.10) и (7.11) вычислить свободную энергию F одноатомного газа:

$$F = -kT \ln \{ [(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1} (2\pi mkT)^{3N/2} Q_N \} = -kTN \{ 1 + \ln [V (2\pi mkT)^{3/2} / N (2\pi\hbar)^3] \} - kT \ln [Q_N / V^N]. \quad (10.4)$$

Слагаемое $-kT \ln [Q_N / V^N]$ в формуле (10.4) обусловлено взаимодействием частиц. В ряде случаев его удастся легко найти, введя равновесные функции распределения f_S , связанные с f_N простыми соотношениями:

$$f_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) = V^S \int f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_{S+1} d\vec{r}_{S+2} \dots d\vec{r}_N, \quad (10.5)$$

где $S = 1, 2, 3, \dots$, и удовлетворяющие условию нормировки:

$$V^{-S} \int f_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_S) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_S = 1. \quad (10.6)$$

Эти функции являются решением бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial f_1(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1(\vec{r}_1) = -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2, \quad (10.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ = -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_{1,2} - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3, \end{aligned} \quad (10.8)$$

.....

которую можно получить, пользуясь формулами (10.2) и (10.5) (см. пример 10.1). В правой части (10.7) находится слагаемое, содержащее $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, уравнение для $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, в свою очередь, содержит $f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, а уравнение для $f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = f_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ и т.д. При решении уравнений (10.7), (10.8) в качестве граничных условий используются условия нормировки (10.6), а также принимается во внимание, что при $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$ частицы становятся независимыми. Преимущества бесконечной цепочки уравнений проявляются при применении приближенных методов решения.

Если рассматриваемый газ разряжен, т.е. параметр плотности $\varepsilon = Nr_0^3 / V \ll 1$, где r_0 — характерный масштаб, на котором происходит эффективное взаимодействие частиц, то слагаемые в правой части (10.7) и (10.8) имеют порядок ε и решение цепочки уравнений можно искать методом теории возмущений. Подставляя в (10.7), (10.8) f_S в виде ряда $f_S = f_S^{(0)} + \varepsilon f_S^{(1)} + \varepsilon^2 f_S^{(2)} + \dots$ и приравнявая члены, имеющие одинаковый порядок по ε , получаем:

$$\frac{\partial f_1^{(0)}(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + (\partial U_0(\vec{r}_1) / \partial \vec{r}_1) f_1^{(0)}(\vec{r}_1) / kT = 0,$$

$$\frac{\partial f_1^{(1),(2)}(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1^{(1),(2)}(\vec{r}_1) = -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2^{(0),(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2,$$

$$\frac{\partial f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2^{(1),(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(1),(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(1),(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ = -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_{1,2} - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_3^{(0),(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3. \end{aligned}$$

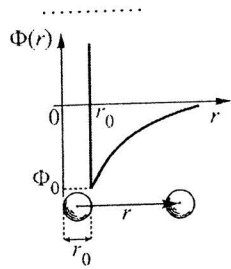


рис. 10.1

Решение этих уравнений не вызывает затруднений. Например, если $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \equiv \Phi(|\vec{r}|)$, а $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 \ll kT$, то $f_1^{(0)}(\vec{r}_1) = 1$, а $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT)$ при $U_0(\vec{r}_i) \equiv 0$ (см. пример 10.2).

Примеры решения задач

Пример 10.1. Пользуясь формулами (10.2) и (10.5), получить цепочку уравнений для последовательности функций f_S .

Решение. Продифференцируем (10.2) по $\vec{r}_1$

$$\frac{\partial f_N}{\partial \vec{r}_1} = -\frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_N - \frac{1}{kT} \sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_1} f_N, \quad (10.9)$$

умножим полученную частную производную на V и проинтегрируем по $d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$. С учетом определений f_1 и f_2 в результате получим

$$\frac{\partial f_1(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1(\vec{r}_1) = -\frac{1}{VkT} \int \sum_{j=2}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_j) d\vec{r}_j. \quad (10.10)$$

Второй интеграл ($j=3$), третий ($j=4$) и последующие интегралы в правой части (10.10) легко сводятся к первому ($j=2$) после замены переменной $\vec{r}_j$ на $\vec{r}_2$. Всего таких слагаемых $N-1$, и поэтому (10.10) принимает вид:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1 = -\frac{(N-1)}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (10.11)$$

Так как число частиц очень велико, то $N-1 \approx N$ и (10.11) переходит в (10.7). Чтобы вывести первое уравнение (10.8), умножим (10.9) на V^2 и проинтегрируем по $d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$. С учетом определений f_2 и f_3 получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \\ - \frac{1}{VkT} \int \sum_{j=3}^N \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_1} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_j) d\vec{r}_j. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Аналогично второй ($j=4$), третий и последующие интегралы в правой части последней формулы легко сводятся к первому после замены переменной $\vec{r}_j$ на $\vec{r}_3$. Таких слагаемых $N-2$. В результате (10.12) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \\ - \frac{N-2}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Считая $N-2 \approx N$, получим из (10.13) первое из уравнений (10.8). Для нахождения второго уравнения необходимо продифференцировать (10.2) по $\vec{r}_2$ и выполнить аналогичные преобразования.

Пример 10.2. В приближении разреженного газа ($\varepsilon = Nr_0^3/V \ll 1$) найти двухчастичную функцию распределения в нулевом приближении по ε , если $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 \ll kT$, а внешние поля отсутствуют.

Решение. При $U_0 = 0$ уравнение для $f_2^{(0)}$ принимает вид:

$$\frac{\partial f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0. \quad (10.14)$$

Интегрируя (10.14), получаем: $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT]$, где константа C находится из условия нормировки

$$1 = CV^{-2} \iint \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (10.15)$$

Переходя в (10.15) к переменным $\vec{r}_1$, $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, φ , θ и осуществляя интегрирование по $\vec{r}_1$, а также по полярному и азимутальному углам φ и θ , получаем

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{C}{V} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] 4\pi r^2 dr = \frac{C}{V} \int_0^\infty \left\{1 + \left[\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right]\right\} 4\pi r^2 dr = C + \\ &+ \frac{4\pi C}{V} \int_0^\infty \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr = C + \frac{4\pi C}{V} \int_0^{r_0} \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr + \\ &+ \frac{4\pi C}{V} \int_{r_0}^\infty \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr \approx C \left(1 - \frac{4\pi r_0^3}{3V} + \frac{4\pi}{V} \int_{r_0}^\infty \frac{|\Phi(r)|}{kT} r^2 dr\right). \end{aligned}$$

При записи последней формулы учтено, что при $r < r_0$ $\exp[-\Phi(r)/kT] = 0$ (см. рис. 10.1), а в разложении экспоненты в ряд по малому параметру $|\Phi(r)|/kT$ при $r > r_0$ оставлено только линейное слагаемое. Также принято во внимание, что функция $\Phi(r)$ очень быстро стремится к нулю (может считаться равной нулю на расстояниях, больших, чем три-пять r_0). Так как $r_0^3/V \ll 1$, то второе и третье слагаемые в последней скобке последней формулы намного меньше единицы. Следовательно, $C = 1$ и $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT]$.

Пример 10.3. Найти связанную с взаимодействием частиц поправку F_1 к выражению для свободной энергии газа, состоящего из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T в отсутствие внешних полей, если ее потенциальная энергия $\Phi(r)$ известна.

Решение. Введем функцию параметра λ

$$\tilde{Q}_N(\lambda) = \int \exp[-\lambda \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)/kT] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (10.16)$$

($0 \leq \lambda \leq 1$) и заметим, что при $U_0 \equiv 0$ ее значения при $\lambda = 1$ и $\lambda = 0$ соответственно равны: $\tilde{Q}_N(\lambda = 1) = Q_N$ и $\tilde{Q}_N(\lambda = 0) = V^N$.

Связанное с взаимодействием частиц слагаемое в формуле (10.4) можно записать в виде:

$$F_1 = -kT \ln[Q_N/V^N] = -kT \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \tilde{Q}_N(\lambda) = -kT \int_0^1 \frac{d\lambda}{\tilde{Q}_N(\lambda)} \frac{\partial \tilde{Q}_N(\lambda)}{\partial \lambda}. \quad (10.17)$$

Подставим (10.16) в (10.17)

$$F_1 = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\tilde{Q}_N(\lambda)} \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N,$$

и поменяем в получившемся выражении местами суммирование и интегрирование по пространственным координатам. В итоге получим, что

$$F_1 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\tilde{Q}_N(\lambda)} \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N.$$

Функция $\tilde{Q}_N^{-1}(\lambda) \exp[-\lambda \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/kT)]$ является N -частичной

функцией распределения $f_N(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, в которой масштаб измерения потенциальной энергии взаимодействия изменен в λ раз (сравните с (10.2) при $U_0 \equiv 0$). Поэтому в выражении для F_1 каждое из $N(N-1)/2$ слагаемых

легко преобразовать к виду $V^{-2} \int_0^1 d\lambda \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) f_2(\lambda, \vec{r}_i - \vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$, где

$f_2(\lambda, \vec{r}_i - \vec{r}_j)$ — двухчастичная функция распределения, в которой $\Phi(r)$ заменена на $\lambda\Phi(r)$. В итоге формула (10.17) для F_1 принимает вид

$$F_1 = (N^2/2V^2) \int_0^1 d\lambda \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_2(\lambda, \vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (10.18)$$

При записи (10.18) мы воспользовались тем, что $N \gg 1$. Переходя в (10.18) к переменным $\vec{r}_1$, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, а затем к сферическим координатам r , φ , θ и осуществляя интегрирование по $\vec{r}_1$, φ и θ , окончательно получаем

$$F_1 = (2\pi N^2 / V) \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty r^2 dr \Phi(r) f_2(\lambda, r). \quad (10.19)$$

Пример 10.4. В нулевом приближении по параметру плотности найти поправки к свободной энергии и энтропии, а также уравнение состояния для газа, состоящего из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T в отсутствие внешних полей. Потенциальная энергия взаимодействия частиц $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 \ll kT$.

Решение. Подставляя двухчастичную функцию распределения $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) / kT]$ в (10.19) и проводя интегрирование по аналогии с примером 10.2, получаем

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty r^2 dr \Phi(r) \exp\left(-\frac{\lambda \Phi(r)}{kT}\right) = -\frac{2\pi kTN^2}{V} \int_0^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr = \\ &= -\frac{2\pi kTN^2}{V} \int_0^{\tau_0} \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr - \frac{2\pi kTN^2}{V} \int_{\tau_0}^\infty \left\{ \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr = (10.20) \\ &= \frac{2\pi kTN^2 \tau_0^3}{3V} - \frac{2\pi N^2}{V} \int_{\tau_0}^\infty r^2 |\Phi(r)| dr = (kTN^2 / V) [\tilde{b} - \tilde{a} / kT], \end{aligned}$$

где $\tilde{b} = 2\pi \tau_0^3 / 3$, а $\tilde{a} = 2\pi \int_{\tau_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr$. С учетом (10.20) выражение для

свободной энергии (10.4) принимает вид:

$$F = -kTN \{ 1 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3] \} + (kTN^2 / V) [\tilde{b} - \tilde{a} / kT]. \quad (10.21)$$

Энтропия S и давление p находятся с помощью формул (3.6):

$$S = -(\partial F / \partial T)_V = kN \{ 5/2 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3] - \tilde{b} / V \},$$

$$p = -(\partial F / \partial V)_T = (NkT / V) [1 + N(\tilde{b} - \tilde{a} / kT) / V]. \quad (10.22)$$

Заметим, что энтропия рассмотренного газа меньше энтропии идеального газа для одних и тех же v , V и T , так как его молекулы занимают некоторый объем и неопределенность в их расположении меньше,

чем у идеального газа. Интересно также сравнить (10.22) с уравнением Ван-дер-Ваальса (4.1), которое, если плотность газа мала ($b/V \ll 1$), можно представить в виде

$$p = \frac{vkN_A T}{V - vb} - \frac{v^2 a}{V^2} \approx \frac{kNT}{V} \left(1 + \frac{vb}{V} \right) - \frac{v^2 a}{V^2}. \quad (10.23)$$

Видно, что в этом случае $a = N_A^2 \tilde{a}$, а $b = N_A \tilde{b}$, где N_A — число Авогадро.

Задание для самостоятельной работы

10.5. Для произвольного вида потенциальной энергии $\Phi(r)$ взаимодействия двух бесструктурных частиц (см. § 4) вычислить внутреннюю энергию и давление равновесного газа, находящегося в объеме V при температуре T . Полное число частиц N .

10.6. Найти решение уравнения для одночастичной функции распределения в нулевом приближении по параметру плотности. Потенциальная энергия частицы во внешнем поле $U_0(\vec{r})$.

10.7. Для разреженного газа вывести уравнения для трехчастичной функции $f_3^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ в нулевом приближении по параметру плотности $\varepsilon = N\tau_0^3 / V \ll 1$ и найти их решение в отсутствие внешних полей.

§11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии

Краткие теоретические сведения

Квантовое состояние системы, состоящей из N одинаковых невзаимодействующих частиц, определяется набором их квантовых чисел $n_1, n_2, \dots, n_N$. Здесь $\Gamma = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ — множество, состоящее из s квантовых чисел, определяющих состояние частицы с номером i . Число частиц

$$N_i = \sum_{1 \leq s \leq N} \delta_{l, n_s}, \quad (11.1)$$

таких, что все s квантовых чисел каждой из них совпадают с набором чисел $l = (l_1, l_2, \dots, l_s)$, является случайной функцией, зависящей от состояния системы. В (11.1) $\delta_{l, n_i} = \delta_{l_1, n_{i1}} \delta_{l_2, n_{i2}} \dots \delta_{l_s, n_{is}}$, где $\delta_{l_i, n_{ij}}$ — символ Кронекера. Из условия постоянства числа частиц следует равенство

$$\sum_l N_l = N. \quad (11.2)$$

С помощью введенных обозначений полную энергию $E_{n_1, n_2, \dots, n_N}$ системы невзаимодействующих частиц можно записать в виде $E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \sum_l E_l N_l$,

где E_l — энергия частицы, находящейся в квантовом состоянии l .

Если рассматриваемая система частиц находится в термостате при температуре T , то функция распределения ее микросостояний $P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T)$ — квантовое каноническое распределение Гиббса (7.8), которое с учетом сказанного выше можно представить в виде

$$\begin{aligned} P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T) &= e^{-\frac{E_{n_1, n_2, \dots, n_N} - \mu N}{kT}} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{n_1, n_2, \dots, n_N}}{kT}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{\Omega + \sum_l (\mu - E_l) N_l}{kT}\right), \end{aligned} \quad (11.3)$$

где μ — химический потенциал. В (11.3) большой термодинамический потенциал

$$\Omega = -kT \ln \left(\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[\sum_l (\mu - E_l) N_l / kT \right] \right). \quad (11.4)$$

Преобразуя формулы (11.3) и (11.4), легко получить функцию распределения

$$f_{N_l} = \exp \{ [\Omega_l + (\mu - E_l) N_l] / kT \}, \quad (11.5)$$

дающую вероятность того, что в определяемом набором квантовых чисел $l_1, l_2, \dots, l_s$ состоянии находится N_l частиц. В (11.5)

$$\Omega_l = -kT \ln \left(\sum_{N_l} \exp [(\mu - E_l) N_l / kT] \right). \quad (11.6)$$

С помощью (11.5), (11.6) можно найти выражение для среднего числа частиц $\bar{N}_l$, находящихся в квантовом состоянии l : $\bar{N}_l = -(\partial \Omega_l / \partial \mu)_T$.

Условие (11.2), естественно, выполняется и для средних величин

$$\sum_l \bar{N}_l = N. \quad (11.7)$$

Если квантовые частицы описываются симметричными волновыми функциями (система бозе-частиц, или бозонов), то числа заполнения N_l могут быть произвольными: $0 \leq N_l \leq \infty$. В этом случае из (11.6) получается (см. пример 11.1) распределение Бозе

$$\bar{N}_l = (\exp[(E_l - \mu)/kT] - 1)^{-1}. \quad (11.8)$$

В случае, когда квантовые частицы описываются антисимметричными волновыми функциями (система ферми-частиц, или фермионов), в соответствии с принципом Паули, N_l может принимать только два значения: 0 и 1. Из (11.6) для таких квантовых частиц следует распределение Ферми

$$\bar{N}_l = (\exp[(E_l - \mu)/kT] + 1)^{-1}. \quad (11.9)$$

Бозонами являются фотон, π - и K -мезоны. Большинство элементарных частиц (электроны, протоны, нейтроны и др.) являются фермионами.

При больших температурах распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана.

Примеры решения задач

Пример 11.1. Опираясь на каноническое распределение Гиббса (11.3), получить распределение Бозе (11.8).

Решение. Преобразуем выражение (11.4) для входящего в распределение Гиббса большого термодинамического потенциала

$$\Omega = -kT \ln \left(\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left[\sum_i (\mu - E_i) N_i / kT \right] \right) =$$

$$= -kT \ln \left(\prod_i \sum_{n_i} \exp[(\mu - E_i) N_i / kT] \sum_{N_i} \delta_{N_i, \alpha_i} \right). \quad (11.10)$$

В правую часть последнего равенства был включен единичный множитель:

$\sum_{N_i} \delta_{N_i, \alpha_i}$, где $\alpha_i = \sum_{i=1}^N \delta_{i, n_i}$. Далее поменяем в (11.10) порядок суммирования

$$\Omega = -kT \ln \left(\prod_i \sum_{N_i} \exp[(\mu - E_i) N_i / kT] \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \delta_{N_i, \alpha_i} \right) \quad (11.11)$$

и учтем, что входящая в (11.11) достаточно сложная сумма по разным квантовым состояниям $n_1, n_2, \dots, n_N$ при фиксированном значении N_i равна единице. Действительно, различные слагаемые в ней отличаются лишь номерами частиц, а в силу их тождественности, состояния, отличающиеся только перестановкой квантовых частиц, являются одинаковыми.

С учетом этого формула (11.11) может быть записана в виде:

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = -kT \sum_i \ln Z_i = -kT \sum_i \ln \left(\sum_{N_i} \exp[(\mu - E_i) N_i / kT] \right). \quad (11.12)$$

Подставляя (11.12) в (11.3), получим, что $P_{n_1, n_2, \dots, n_N}(N, T) = \prod_i P_{N_i}$, где

$$P_{N_i} = \exp\{[\Omega_i + (\mu - E_i) N_i] / kT\} = Z_i^{-1} \exp[(\mu - E_i) N_i / kT]. \quad (11.13)$$

Из последней формулы видно, что $\bar{N}_i = \sum_{N_i} N_i P_{N_i} = -(\partial \Omega_i / \partial \mu)_T$.

По условию задачи рассматриваемая система частиц подчиняется статистике Бозе, и, следовательно, числа заполнения N_i могут принимать

любые значения. Поэтому Z_i — сумма геометрической прогрессии и $\Omega_i = kT \ln \{1 - \exp[(\mu - E_i) / kT]\}$. Продифференцировав Ω_i по μ при постоянной температуре, получим $\bar{N}_i = (\exp[(E_i - \mu) / kT] - 1)^{-1}$.

Пример 11.2. Оценить, при какой температуре T распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана.

Решение. Из (11.8), (11.9) видно, что распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана $\bar{N}_i = \exp[(\mu - E_i) / kT]$ при выполнении неравенства

$$\exp[(E_i - \mu) / kT] \gg 1. \quad (11.14)$$

Если среднее расстояние между частицами достаточно велико, то движение частицы массой m можно описывать законами классической механики, а ее внутреннее состояние — набором квантовых чисел n . В отсутствие внешних полей энергия $E_i = p^2 / 2m + E_n$, где E_n — внутренняя энергия частицы в состоянии n , а $\vec{p}$ — ее импульс. Подставим E_i в $\bar{N}_i = \exp[(\mu - E_i) / kT]$, а затем $\bar{N}_i$ в (11.7) и заменим в получившемся соотношении суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству, в соответствии с формулой (7.11). В результате получим равенство

$$\int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n \exp[(\mu - p^2 / 2m - E_n) / kT] = N, \quad (11.15)$$

из которого найдем химический потенциал

$$\mu = kT \ln \left\{ \frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} \left[\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \right]^{-1} \right\}. \quad (11.16)$$

Подставляя μ в (11.14), получим неравенство

$$\frac{N}{V} \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m kT)^{3/2}} \ll \left[\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \right] \exp\left(\frac{p^2 / 2m + E_n}{kT}\right),$$

правая часть которого близка к единице даже тогда, когда большая часть атомов находится в основном состоянии. В результате приходим к

неравенству $N(2\pi\hbar)^3 \ll V(2\pi mkT)^{3/2}$, или $T \gg T^* = N^{2/3} 2\pi\hbar^2 / V^{2/3} mk$, при выполнении которого распределения Бозе и Ферми переходят в распределение Больцмана. Температуру T^* называют температурой вырождения. Для электронного газа в металлах ($m \approx 10^{-30}$ кг, $N/V \approx 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$) всегда необходимо использовать распределение Ферми, так как неравенство $T \ll T^*$ справедливо вплоть до 10^4 К (практически для всех температур, при которых могут существовать металлы).

Пример 11.3. Найти термодинамический потенциал Ω и внутреннюю энергию U газа квантовых бесструктурных частиц, подчиняющихся статистике Бозе. Газ находится в объеме V при температуре T , намного большей температуры вырождения. Масса частицы m .

Решение. Большой термодинамический потенциал рассматриваемого газа можно найти, подставив в (11.12) найденную в примере 11.1 формулу для Ω_l . В полученном выражении

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = kT \sum_l \ln \{1 - \exp[(\mu - E_l)/kT]\} \quad (11.17)$$

энергия E_l равна кинетической энергии частицы $p^2/2m$. Заменим в (11.17) суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству в соответствии с формулой (7.11). В результате (11.17) примет вид

$$\Omega = kT \int \frac{V d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \ln \{1 - \exp[(\mu - p^2/2m)/kT]\}. \quad (11.18)$$

После перехода к сферическим координатам, интегрирования по полярному и азимутальному углам и замене переменной p на $(2mE)^{1/2}$ равенство (11.18) запишется в виде

$$\Omega = \frac{V k T m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \ln \{1 - \exp[(\mu - E)/kT]\} E^{1/2} dE. \quad (11.19)$$

Интегрируя его по частям, окончательно находим

$$\Omega = -\frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] - 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.20)$$

В § 5 было показано, что внутренняя энергия

$$U = \Omega - T(\partial\Omega/\partial T)_\mu - \mu(\partial\Omega/\partial\mu)_T. \quad (11.21)$$

Подставляя (11.20) в (11.21), получим следующее выражение для U :

$$U = \frac{V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] - 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.22)$$

Знание термодинамических потенциалов Ω и U позволяет найти также энтропию, давление, среднее число частиц, теплоемкости и другие характеризующие газ макроскопические параметры (см. § 4 и § 5).

Пример 11.4. Найти выражения для внутренней энергии U , давления p' и среднего числа частиц $\bar{N}$ электронного газа, находящегося в объеме V при температуре T . Масса электрона m .

Решение. Электронный газ подчиняется статистике Ферми и, в соответствии с принципом Паули, N_l может принимать только два значения: 0 и 1. В этом случае формула (11.6) запишется в виде

$$\Omega_l = -kT \ln \{1 + \exp[(\mu - E_l)/kT]\}. \quad (11.23)$$

Большой термодинамический потенциал рассматриваемого электронного газа можно найти, подставив (11.23) в (11.12) и учтя, что внутреннее состояние электрона характеризуется квантовым числом (спином), принимающим только два значения. Поэтому одну и те же энергии E_l могут иметь две частицы. С учетом этого (11.13) запишется в виде

$$\Omega = \sum_l \Omega_l = -2kT \sum_l \ln \{1 + \exp[(\mu - E_l)/kT]\}. \quad (11.24)$$

Далее надо подставить в Ω энергию E_l , которая равна кинетической энергии частицы $p^2/2m$, и заменить суммирование по квантовым числам интегрированием по фазовому пространству в соответствии с формулой (7.11). В результате (11.24) примет вид

$$\Omega = -2kT \int \frac{V d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \ln \{1 + \exp[(\mu - p^2/2m)/kT]\}. \quad (11.25)$$

После перехода к сферическим координатам, интегрирования по полярному и азимутальному углам и замене переменной p на $(2mE)^{1/2}$ равенство (11.25) запишется в виде

$$\Omega = -\frac{2^{1/2} V k T m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \ln \{1 + \exp[(\mu - E)/kT]\} E^{1/2} dE. \quad (11.26)$$

Интегрируя его по частям, окончательно находим:

$$\Omega = -\frac{2^{3/2} V m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.27)$$

Пользуясь формулой (11.21), получим выражение для внутренней энергии

$$U = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{3/2} dE. \quad (11.28)$$

Давление идеального газа p' связано с U соотношением $p' = 2U/3V$.

Среднее число частиц найдем, дифференцируя термодинамический потенциал Ω ,

$$\bar{N} = -\partial\Omega/\partial\mu = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1} E^{1/2} dE. \quad (11.29)$$

В полученные выражения для внутренней энергии, давления и среднего числа частиц входит множитель $\{\exp[(E - \mu)/kT] + 1\}^{-1}$. При $T \rightarrow 0$ он стремится к единице, если $E \leq \mu$, и к нулю, если $E > \mu$, поэтому выражение (11.29) принимает вид

$$\bar{N} = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\mu E^{1/2} dE = \frac{2^{3/2} V m^{3/2} \mu^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Максимально возможная при нулевой температуре энергия электронов $E_F = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2m$ называется энергией Ферми. При абсолютном нуле температуры заполнены все нижние энергетические уровни, вплоть до энергии Ферми. Внутренняя энергия (11.28) в этом случае выражается через

энергию Ферми: $U = 3\bar{N}E_F/5$, а уравнение состояния принимает вид $p' = 2U/3V = (3\pi^2)^{2/3} (N/V)^{5/3} \hbar^2/5m$.

Пример 11.5. Найти энергию колебательного движения молекулы идеального двухатомного газа при температуре T , считая каждую молекулу линейным квантовым гармоническим осциллятором, имеющим бесконечный набор энергетических уровней $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение. Найдем статистическую сумму (7.9) одного осциллятора

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT) = \exp(-\hbar\omega/2kT) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/kT) = \exp(-\hbar\omega/2kT) [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-1} \quad (11.30)$$

и вычислим с ее помощью связанную с колебательным движением внутреннюю энергию

$$U = F - T(\partial F/\partial T)_{\nu} = -kT \ln Z_1 + kT \ln Z_1 + kT^2 \partial \ln(Z_1)/\partial T = \hbar\omega/2 + \hbar\omega[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}. \quad (11.31)$$

При $T = 0$ U имеет конечное значение $\hbar\omega/2$, а при $T \gg \hbar\omega/k$ — $U \approx kT$.

Пример 11.6. Найти выражение для теплоемкости $\tilde{C}_V$ кристалла из N атомов, считая, что гармонические колебания атомов в среде можно заменить $3N$ квантовыми осцилляторами, каждый из которых имеет бесконечный набор энергетических уровней $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Решение. Пользуясь формулой (11.31) легко получить внутреннюю энергию системы, состоящей из $3N$ осцилляторов

$$U = 3N\hbar\omega/2 + 3N\hbar\omega[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}.$$

Теплоемкость твердого тела при постоянном объеме выражается формулой

$$\tilde{C}_V = (\partial U/\partial T)_{\nu} = 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(\hbar\omega/kT) \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-2}. \quad (11.32)$$

Зависимость $\tilde{C}_V$ от T , задаваемая равенством (11.31), качественно согласуется с экспериментом.

Действительно, если $\hbar\omega/kT \ll 1$, то $\tilde{C}_V \approx 3Nk$. При стремлении температуры к нулю

$$\tilde{C}_V \rightarrow 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \exp(-\hbar\omega/kT) \rightarrow 0.$$

Однако эксперимент дает лишь степенное уменьшение $\tilde{C}_V \sim T^3$ при малых T , поэтому при низких температурах используемая модель нуждается в уточнении.

Задание для самостоятельной работы

11.7. Опираясь на каноническое распределение Гиббса и принцип Паули, получить распределение Ферми.

11.8. Доказать, что химический потенциал газа бозе-частиц, оставаясь отрицательным, монотонно убывает с ростом температуры.

11.9. Вычислить энтропию S и давление p электронного газа, находящегося в объеме V при нулевой температуре. Масса электрона m .

11.10. Вычислить внутреннюю энергию U , давление p и энтропию S электронного газа, при температуре T , сравнимой с температурой Ферми $T_F = E_F/k = (3\pi^2 \bar{N}/V)^{2/3} \hbar^2/2km$. Газ состоит из N частиц и занимает объем V .

11.11. Выразить энтропию бозе- и ферми-газа через средние значения чисел заполнения $\bar{N}_i$.

§12. Флуктуации в равновесных системах

Краткие теоретические сведения

Хаотическое движение частиц может привести к флуктуациям — самопроизвольным отклонениям функций динамических переменных $B_j(X)$ от их средних (равновесных) значений $\bar{B}_j$, где $j=1,2,\dots,n$. Здесь, как и ранее, $X=(x_1, x_2, \dots, x_N)=(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ — совокупность значений координат и компонент импульсов всех N частиц системы, черта означает статистическое усреднение. Флуктуации B_j достаточно полно характеризуются дисперсией (квадратичной флуктуацией) этой величины $\overline{(B_j - \bar{B}_j)^2} = \overline{(\Delta B_j)^2} = \overline{B_j^2} - (\bar{B}_j)^2 = \sigma_{B_j}^2$, и относительной флуктуацией $\delta_{B_j} = \sigma_{B_j}/\bar{B}_j$. Связь между функциями B_i и B_j характеризуется коэффициентом корреляции $K_{ij} = \overline{\Delta B_i \Delta B_j}$.

Микроканоническое, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса соответствуют различным наборам внешних термодинамических параметров $a_1, a_2, \dots, a_n$ (см. §1), которые задают систему, точно известны и не флуктуируют. Сопряженные им внутренние термодинамические параметры $B_1, B_2, \dots, B_n$ испытывают флуктуации. Характеристики последних могут быть легко вычислены, если удастся найти плотность функции распределения $w(B_j)$, связанную с микроканоническим, каноническим или большим каноническим распределениями Гиббса соотношением $w(B_j) = \int \delta(B_j - B_j(X)) w_N(X, a) dX$.

В частности, если $w(B_j)$ окажется распределением Гаусса

$$w(B_j) = (\lambda/2\pi)^{1/2} \exp(-\lambda B_j^2/2), \quad (12.1)$$

то дисперсия B_j задается формулой $\overline{(\Delta B_j)^2} = 1/\lambda$.

Вычисление флуктуаций с помощью равновесных функций распределения представляет собой задачу, сравнимую по сложности с

вычислением средних значений термодинамических потенциалов. Поэтому часто используется приближенная квазиротермодинамическая теория, в которой считается, что малая часть термодинамической системы также может характеризоваться термодинамическими параметрами. При этом малые флуктуации могут рассматриваться как переход системы из первоначально равновесного состояния, характеризующегося параметрами $a_1, a_2, \dots, a_n$, в новое квазиравновесное состояние, определяемое наряду с $a_1, a_2, \dots, a_n$ дополнительными внешними параметрами. В этом случае последним соответствуют фиктивные термодинамические силы, «удерживающие» термодинамическую систему в новом равновесном состоянии. Этот переход считается очень медленным. Иными словами, все рассматриваемые временные интервалы значительно превышают время релаксации к состоянию равновесия, в том числе и для областей, в которых произошла флуктуация. Кроме того, флуктуации в различных микрообластях системы считаются независимыми. Последнее возможно, если они малы и происходят достаточно быстро по сравнению со скоростью релаксации всей системы.

По А. Эйнштейну вероятность w такого перехода из первоначально равновесного состояния в новое квазиравновесное состояние задается формулой: $w = \exp(\Delta S' / k)$, где $\Delta S' = \Delta S + \Delta S_T$ — происходящее при этом изменение энтропии, которое складывается из изменений энтропии рассматриваемой системы S и термостата S_T , в равновесии с которым она находится, k — постоянная Больцмана.

Учитывая неизменность суммарной энергии, полного объема и общего числа частиц в рассматриваемой системе и термостате, а также условия равновесия (5.15), (5.16) между ними, вероятность перехода в новое квазиравновесное состояние можно записать в виде:

$$w = C \exp[-(\Delta U + p\Delta V - \mu\Delta N - T\Delta S) / kT], \quad (12.2)$$

где C — определяемая из условия нормировки константа, U — внутренняя энергия, p — давление, V — объем, μ — химический потенциал, T — температура. Показатель экспоненты в (12.2) пропорционален работе вышеупомянутых фиктивных термодинамических сил, «удерживающих»

термодинамическую систему в состоянии квазиравновесия. Для изолированной системы (постоянные U, V, N), системы в термостате (постоянные T, V, N) и системы в термостате с переменным числом частиц (постоянные T, V, μ) формула (12.2) переходит соответственно в выражения:

$$w = C \exp(\Delta S / k), \quad (12.3)$$

$$w = C \exp[-(\Delta U - T\Delta S) / kT] = C \exp(-\Delta F / kT), \quad (12.4)$$

$$w = C \exp[-(\Delta U - \mu\Delta N - T\Delta S) / kT] = C \exp(-\Delta\Omega / kT), \quad (12.5)$$

где $F(T, V, N)$ — свободная энергия, $\Omega(T, V, \mu)$ — большой термодинамический потенциал. Разлагая с точностью до квадратичных слагаемых $U(S, V, N)$ в ряд Тейлора и учитывая, что $(\partial U / \partial S)_{V, N} = T$, $(\partial U / \partial V)_{T, N} = -p$, $(\partial U / \partial N)_{T, V} = \mu$, формулу (12.2) можно записать в виде:

$$w = C \exp[(\Delta p\Delta V - \Delta\mu\Delta N - \Delta T\Delta S) / 2kT]. \quad (12.6)$$

Равенство (12.6) часто называют общей формулой для вероятности флуктуаций состояния неизолированной системы.

Примеры решения задач

Пример 12.1. Для системы с переменным числом частиц доказать равенство $kT^2(\partial U / \partial T)_{V, N} = \overline{H^2} - U^2$, где внутренняя энергия U является средним значением гамильтониана $H(X)$.

Решение. Продифференцируем по T при постоянных V и N внутреннюю энергию системы $U = \int H(X) \exp\{[\Omega + \mu N - H(X)] / kT\} dX$ и умножим $(\partial U / \partial T)_{V, N}$ на kT^2 . В итоге получим

$$kT^2(\partial U / \partial T)_{V, N} = kT^2 \int H(X) \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT}\right] \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \frac{\Omega + \mu N - H(X)}{kT^2} \right] dX = U \left[T(\partial \Omega / \partial T)_{V, \mu} - (\Omega + \mu N) \right] + \overline{H^2(X)}. \quad (12.7)$$

При записи последнего равенства учтено, что $U = \overline{H(X)}$.

После подстановки в (12.7) $(\partial\Omega/\partial T)_V = -S$ (см. формулу (5.12)) и учета равенства между термодинамическими потенциалами $\Omega = U - TS - \mu N$, окончательно находим:

$$kT^2(\partial U/\partial T)_V = \overline{H^2(X)} - U(TS + \Omega + \mu N) = \overline{H^2(X)} - U^2.$$

Пример 12.2. Используя большое каноническое распределение Гиббса, доказать равенство $\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = kT(\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V}$.

Решение. Среднее число частиц $\overline{N}$ и среднее значение квадрата числа частиц $\overline{N^2}$ в термодинамической системе, имеющей постоянный объем V и температуру T , выражаются с помощью формул (7.17), (7.18):

$$\overline{N} = \tilde{Z}_2^{-1} \sum_N \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\mu N - H(X, N, a)}{kT}\right) dX = \frac{kT}{\tilde{Z}_2} \frac{\partial \tilde{Z}_2}{\partial \mu}, \quad (12.8)$$

$$\overline{N^2} = \tilde{Z}_2^{-1} \sum_N \frac{N^2}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\mu N - H(X, N, a)}{kT}\right) dX = \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}_2} \frac{\partial^2 \tilde{Z}_2}{\partial \mu^2}, \quad (12.9)$$

где $\tilde{Z}_2 = \sum_N ((2\pi\hbar)^{3N} N!)^{-1} \int \exp[(\mu N - H(X, N, a))/kT] dX$.

Продифференцируем соотношение (7.16) при постоянных T и V по μ , умножим получившееся выражение на kT и учтем, что большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \tilde{Z}_2$. В итоге получим равенство

$$\begin{aligned} kT \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= -kT \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_2 / \partial \mu}{\tilde{Z}_2} \right) = \\ &= \frac{(kT)^2}{\tilde{Z}_2} \left[\frac{\partial^2 \tilde{Z}_2}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\tilde{Z}_2} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_2}{\partial \mu} \right)^2 \right] = \overline{N^2} - (\overline{N})^2 = \overline{(\Delta N)^2}, \end{aligned} \quad (12.10)$$

которое необходимо было доказать.

Пример 12.3. Выразить коэффициент корреляции между флуктуациями энергии и числа частиц для системы, описываемой большим

каноническим распределением Гиббса, через уравнение состояния и дисперсию числа частиц.

Решение. Перепишем равенство (12.8) с помощью большого термодинамического потенциала $\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln \tilde{Z}_2$ и получившееся выражение продифференцируем по T при постоянных V и μ :

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \sum_N \frac{N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H}{kT}\right) \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \frac{\Omega + \mu N - H}{kT^2} \right] dX.$$

Учитывая, что $(\partial\Omega/\partial T)_{V,\mu} = -S$ (см. формулу (5.12)), а $\Omega + TS + \mu\overline{N} = U$, формулу для $(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu}$ можно переписать в виде

$$(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} = [-U\overline{N} + \mu(\overline{N})^2 - \mu\overline{N^2} + \overline{HN}]/kT^2. \quad (12.11)$$

Преобразуем коэффициент корреляции $\overline{\Delta N \Delta H}$ с помощью (12.11) и (12.10):

$$\begin{aligned} \overline{\Delta N \Delta H} &= \overline{(N - \overline{N})(H - U)} = \overline{NH} - U\overline{N} = kT^2(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} + \\ &+ \mu(\overline{N^2} - (\overline{N})^2) = kT^2(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} + kT\mu(\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Поделим теперь очевидное равенство

$$d\overline{N}(T, V, \mu) = (\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} dT + (\partial\overline{N}/\partial V)_{T,\mu} dV + (\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V} d\mu$$

на $d\mu$ и зафиксируем V и $\overline{N}$. В результате получим соотношение

$$0 = (\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu} (\partial T/\partial\mu)_{V,N} + (\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V},$$

из которого выразим производную $(\partial\overline{N}/\partial T)_{V,\mu}$ и подставим ее в формулу (12.12), которая после этого примет вид

$$\overline{\Delta N \Delta H} = kT(\partial\overline{N}/\partial\mu)_{T,V} [\mu - T(\partial\mu/\partial T)_{V,N}]. \quad (12.13)$$

Сомножитель перед квадратной скобкой в (12.13) согласно (12.10) равен дисперсии числа частиц. Преобразуем выражение в квадратных скобках, используя формулу (5.6)

$$\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \overline{N}} \right)_{T,T} - T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \overline{N} \partial T} \right)_{T,T} = \frac{\partial}{\partial \overline{N}} \left(F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N \right)_{T,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \overline{N}} \right)_{T,T}.$$

При записи последнего равенства мы учли, что $(\partial F/\partial T)_{V,N} = -S$, а

$F + TS = U$. В итоге (12.13) принимает окончательный вид $\overline{\Delta N \Delta H} = (\overline{\Delta N})^2 (\partial U / \partial \bar{N})_{V,T}$. Для идеального газа $(\overline{\Delta N})^2 = N$, $U = 3kTN/2$ и, следовательно, $\overline{\Delta N \Delta H} = 3NkT/2$.

Пример 12.4. В цилиндре под поршнем под давлением p находится N молекул идеального газа при температуре T . Рассчитать дисперсию объема газа.

Решение. Изменение давления газа равно $\Delta p = (\partial p / \partial V)_{T,N} \Delta V$, т.к. $\Delta T = 0$, $\Delta N = 0$. При этом (12.6) принимает вид: $w = C \exp[(\partial p / \partial V)_{T,N} (\Delta V)^2 / 2kT]$. Следовательно, в соответствии с формулой (12.1), $(\overline{\Delta V})^2 = -kT(\partial V / \partial p)_{T,N} = N(kT/p)^2 = V^2/N$.

Пример 12.5. В цилиндре объемом V при температуре T находится переменное число частиц N , задаваемое химическим потенциалом μ . Рассчитать дисперсию числа частиц газа.

Решение. По условию $\Delta V = \Delta T = 0$, а $\Delta \mu = (\partial \mu / \partial N)_{V,T} \Delta N$. При этом формула (12.6) принимает вид: $w(\Delta N) = C \exp[-(\partial \mu / \partial N)_{V,T} (\Delta N)^2 / 2kT]$. Следовательно, в соответствии с формулой (12.1) $(\overline{\Delta N})^2 = kT(\partial N / \partial \mu)_{V,T}$.

Пример 12.6. Найти дисперсию внутренней энергии $U(V, T)$ идеального одноатомного газа, состоящего из N частиц.

Решение. Усредняя очевидное равенство

$$(\Delta U)^2 = (\partial U / \partial T)_V (\Delta T)^2 + 2(\partial U / \partial T)_V (\partial U / \partial V)_T \Delta T \Delta V + (\partial U / \partial V)_T^2 (\Delta V)^2,$$

получаем

$$\overline{(\Delta U)^2} = (\partial U / \partial T)_V^2 \overline{(\Delta T)^2} + 2(\partial U / \partial T)_V (\partial U / \partial V)_T \overline{\Delta T \Delta V} + (\partial U / \partial V)_T^2 \overline{(\Delta V)^2}.$$

В переменных T и V

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\partial S / \partial T)_V \Delta T + (\partial S / \partial V)_T \Delta V, \\ \Delta p &= (\partial p / \partial T)_V \Delta T + (\partial p / \partial V)_T \Delta V. \end{aligned} \quad (12.14)$$

С учетом (12.14), постоянства числа частиц и одного из соотношений Максвелла (3.9) формула (12.6) принимает вид

$$w = C \exp\left[-\frac{(\partial S / \partial T)_V (\Delta T)^2 - (\partial p / \partial V)_T (\Delta V)^2}{2kT}\right]. \quad (12.15)$$

Из (12.15) следует (см. также равенство (12.1)), что $\overline{(\Delta T)^2} = kT(\partial T / \partial S)_V$, $\overline{(\Delta V)^2} = -kT(\partial V / \partial p)_T$ и $\overline{\Delta T \Delta V} = 0$.

Подставляя $\overline{(\Delta T)^2}$ и $\overline{(\Delta V)^2}$ в выражение для $\overline{(\Delta U)^2}$, получаем

$$\overline{(\Delta U)^2} = kT[(\partial U / \partial T)_V^2 (\partial T / \partial S)_V - (\partial V / \partial p)_{T,N} (\partial U / \partial V)_T^2]. \quad (12.16)$$

Внутренняя энергия одноатомного идеального газа $U = 3NkT/2$, а его энтропия $S = kN\{5/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} V / (2\pi\hbar)^3 N]\}$ (см. формулу 7.33), и поэтому (12.16) принимает вид $\overline{(\Delta U)^2} = 3N(kT)^2/2$. Заметим, что последняя формула также непосредственно следует из ответа примера 12.1 в случае одноатомного идеального газа.

Задание для самостоятельной работы

12.7. Используя большое каноническое распределение Гиббса, найти коэффициент корреляции между флуктуациями объема и числа частиц.

12.8. Используя каноническое распределение Гиббса, найти коэффициент корреляции между флуктуациями внутренней энергии и давления при постоянной температуре T .

12.9. Используя большое каноническое распределение Гиббса, найти квадратичную флуктуацию энергии $U(N, T)$ находящейся при температуре T системы с переменным числом частиц. Дисперсия $\overline{(\Delta N)^2}$ числа частиц N известна.

12.10. Вычислить методом ансамблей Гиббса коэффициенты корреляции между «сопряженными» переменными: давлением p и объемом V , числом частиц N и химическим потенциалом μ .

12.11. В рамках квазитермодинамической теории для неизолированной системы с фиксированным числом частиц вывести следующие формулы для дисперсии температуры T при постоянном объеме (а), дисперсии температуры при постоянном давлении (б) и дисперсии давления при постоянной температуре (в). Теплоемкости $\tilde{C}_p$ и $\tilde{C}_v$ известны.

12.12. В рамках квазитермодинамической теории для неизолированной системы с фиксированным числом частиц и флуктуирующими объемом V и температурой T найти коэффициенты корреляции между флуктуациями давления p и T (а), давления и объема (б), энтропии S и температуры (в), энтропии и объема (г). Теплоемкость $\tilde{C}_v$ известна.

12.13. Какова относительная флуктуация локальной плотности числа частиц в идеальном газе, состоящем из N частиц?

12.14. Для системы с постоянным числом частиц в переменных T , V и S , p вычислить в рамках квазитермодинамической теории флуктуаций коэффициенты корреляции $\overline{\Delta T \Delta V}$ и $\overline{\Delta S \Delta p}$.

12.15. Найти $(\Delta \tilde{C}_v)^2$, считая, что флуктуируют объем и температура подсистемы, а число частиц остается неизменным. Зависимости $\tilde{C}_v(T, V)$ и $p = p(V, T)$ считать известными.

12.16. В рамках квазитермодинамической теории флуктуаций найти $(\Delta \mu)^2$ и $(\Delta N)(\Delta \mu)$, считая V и T заданными.

12.17. Оценить погрешность $\Delta T/T$ идеального газового термометра, в котором температура определяется на основе измеренного объема, занимаемого $v = 10^{-3}$ молями идеального газа при постоянном давлении. Теплоемкость термометра намного меньше теплоемкости системы, температура которой измеряется с его помощью.

12.18. Во сколько раз изменится дисперсия температуры $(\Delta T)^2$ одноатомного идеального газа, находящегося в фиксированном малом

объеме v при адиабатическом увеличении объема V всей системы в $n = 8$ раз, если $v \ll V$?

12.19. Прямой цилиндрический сосуд, заполненный идеальным газом при температуре T , вращается вокруг оси с постоянной угловой скоростью ω . Определить относительную флуктуацию числа частиц в малом объеме ΔV этого сосуда как функцию расстояния r от оси цилиндра. Молярная масса газа μ . Силу тяжести не учитывать. Плотность газа на оси цилиндра ρ .

Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

§13. Кинетическое уравнение Больцмана и процессы переноса

Краткие теоретические сведения

При переходе из неравновесного состояния в равновесное временная эволюция плотности распределения вероятностей микросостояний $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$ термодинамической системы, состоящей из N ($N \sim N_A$) классических одинаковых бесструктурных частиц массой m , имеющих координаты и компоненты импульсов $x_1, x_2, \dots, x_N$, где $x_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, описывается уравнением Лиувилля (7.3). Его решение для больших значений N , естественно, невозможно. Однако, в этом и нет необходимости, т.к. для вычисления большинства термодинамических потенциалов, гидродинамических и газодинамических функций достаточно знать функции распределения $w_S(x_1, x_2, \dots, x_S, t)$, где $S = 1, 2, 3, \dots$, связанные с $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$ соотношением

$$w_S(x_1, x_2, \dots, x_S, t) = V^S \int w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t) dx_{S+1} dx_{S+2} \dots dx_N \quad (13.1)$$

и удовлетворяющие условию нормировки

$$V^{-S} \int w_S(x_1, x_2, \dots, x_S, t) dx_1 dx_2 \dots dx_S = 1. \quad (13.2)$$

Здесь V — занимаемый газом объем. Так, например, с помощью одночастичной функции распределения находятся средняя скорость упорядоченного движения $\bar{u}(\vec{r}, t) = NV^{-1} \int (\vec{p}/m) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$ и плотность числа частиц $n(\vec{r}, t) = NV^{-1} \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$, а с помощью одночастичной и двухчастичной функций распределения — внутренняя энергия

$$U(t) = (N/V) \int (\vec{p}^2/2m) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{r} + (N^2/2V^2) \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) w_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, t) d\vec{p}_1 d\vec{r}_1 d\vec{p}_2 d\vec{r}_2. \quad (13.3)$$

Здесь $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц.

Для нахождения временной эволюции этих и других величин необходимо знать уравнения для неравновесных функций распределения $w_1(x_1, t)$, $w_2(x_1, x_2, t)$, и т.д., которые можно получить из уравнения Лиувилля. Математическим следствием (7.3) является бесконечная цепочка уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона (ББГКИ):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) = \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial w_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, t)}{\partial \vec{p}_1} d\vec{r}_2 d\vec{p}_2, \quad (13.4)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\vec{p}_2}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} - \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) w_2(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, t) = \frac{N}{V} \int \left(\frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_2} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_2} \right) w_3(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \vec{r}_3, \vec{p}_3, t) d\vec{r}_3 d\vec{p}_3, \quad (13.5)$$

Решение этой цепочки уравнений столь же сложно, как и решение исходного уравнения Лиувилля. Однако, наличие малых параметров и возможность использования различных приближений позволяет оборвать цепочку уравнений и свести задачу к решению замкнутой системы уравнений, например, для функций w_1 и w_2 .

Вместо функций w_1 , w_2 , $w_3, \dots$ иногда используют w_1 и последовательность корреляционных функций

$$g_2(x_1, x_2, t) = w_2(x_1, x_2, t) - w_1(x_1, t) w_1(x_2, t), \quad (13.6)$$

$$g_3(x_1, x_2, x_3, t) = w_3(x_1, x_2, x_3, t) - w_1(x_1, t) w_1(x_2, t) w_1(x_3, t) - w_1(x_1, t) g_2(x_2, x_3, t) - w_1(x_2, t) g_2(x_1, x_3, t) - w_1(x_3, t) g_2(x_1, x_2, t), \quad (13.7)$$

характеризующих статистическую связь между частицами. Для разреженного газа $g_{3=0}$, а $g_2 \neq 0$ лишь при сближении частиц на расстояние порядка r_0 (см. рис. 4.1), т.е. при их столкновении. Правая часть уравнения

(13.4) зависит от двухчастичной корреляционной функции g_2 и поэтому называется интегралом столкновений. Его явный вид определяется используемой моделью рассматриваемого газа и сделанными приближениями.

Например, для разреженного газа ($Nr_0^3 \ll V$) в приближении парных ($g_3 \equiv 0$) абсолютно упругих столкновений и полного ослабления начальных корреляций (рассматриваемый временной интервал изменения w_1 намного больше времени корреляции $\tau_1 = \hbar_0 / \tilde{v}$, но намного меньше времени релаксации $\tau_2 = l / \tilde{v}$, где l — длина свободного пробега, $\tilde{v}$ — характерная скорость теплового движения частиц) уравнение (13.4) принимает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_1} \right) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) = \frac{N}{mV} \int d\vec{p}_2 \int_0^\infty \rho d\rho \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} d\varphi |\vec{p}_2 - \vec{p}_1| [w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2', t) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1', t) - w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_2, t) w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)] \equiv I. \quad (13.8)$$

Здесь $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$ — импульсы первой и второй частиц до столкновения, а $\vec{p}_1'$ и $\vec{p}_2'$ — после, ось Oz цилиндрической системы координат ρ, φ, z направлена вдоль вектора $\vec{p}_2 - \vec{p}_1$. Входящие в (13.8) импульсы $\vec{p}_1'$ и $\vec{p}_2'$ однозначно выражаются через $\vec{p}_1$ и $\vec{p}_2$ из соотношений, следующих из законов сохранения импульса и энергии для точечных частиц. Уравнение (13.8) называют кинетическим уравнением Больцмана с интегралом столкновений в форме Н.Н. Боголюбова. Для его решения используются, как правило, различные приближенные методы.

В равновесном случае распределение Максвелла-Больцмана

$$w_1^{(0)} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2/2m + U_0(\vec{r})}{kT}\right) \left(\int \exp\left(-\frac{U_0(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} \right)^{-1} \quad (13.9)$$

является решением (13.8). В этом легко убедиться, подставляя (13.9) в (13.8) и учитывая соотношения, следующие из законов сохранения импульса и энергии.

С помощью уравнения Больцмана можно получить систему уравнений, описывающую процессы переноса в необходимом для описания

рассматриваемых физических явлений приближении. Например, при приближении термодинамической системы к состоянию равновесия временную эволюцию $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$ удобно приближенно описывать феноменологическим линейным уравнением с релаксационным членом:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U_0(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = -\frac{w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) - w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})}{\tau}. \quad (13.10)$$

Здесь τ — характерное время, в течение которого система после возмущения достигает равновесного состояния. В ряде случаев τ порядка среднего времени между двумя последовательными соударениями молекулы.

С помощью (13.8) (или (13.10)) можно получить уравнения, описывающие в газах процессы переноса — неравновесные необратимые процессы, в результате которых в физической системе происходит пространственное перераспределение вещества, импульса, энергии или какой-либо другой физической величины. Наиболее важными из них являются диффузия, вязкость и теплопроводность.

Если в некоторой части термодинамической системы плотность числа частиц $n(\vec{r}, t)$ отклонилась от равновесного значения, то в системе возникает движение частиц в таких направлениях, чтобы плотность стала одинаковой во всем объеме. Связанный с этим движением перенос вещества называется диффузией (в случае одинаковых частиц — самодиффузией).

Если концентрация одинаковых молекул может меняться только вдоль оси Ox , то поток частиц $u(x, t)n(x, t)$ (среднее число частиц, пересекающих в единицу времени поверхность единичной площади, перпендикулярную оси Ox) вдоль нее пропорционален производной от концентрации

$$u(x, t)n(x, t) = -D \partial n / \partial x, \quad (13.11)$$

где D — коэффициент диффузии. Грубая оценка показывает, что D порядка $\tilde{v}l$. Уравнение баланса числа частиц между двумя параллельными плоскостями приводит в случае $\partial D / \partial x = 0$ к уравнению диффузии

$$\partial n / \partial t = D \partial^2 n / \partial x^2. \quad (13.12)$$

Его решение для бесконечной среды с начальным условием $n(x,0) = \tilde{n}(x)$ имеет вид

$$n(x,t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{n}(x') \exp[-(x-x')^2 / 4Dt] dx'. \quad (13.13)$$

При относительном движении различных частей газа могут возникнуть силы торможения, связанные с вызванными тепловым движением процессами переноса импульса упорядоченного движения между слоями. Возникающее в результате этого уменьшение скорости относительного движения соприкасающихся слоев называется вязкостью.

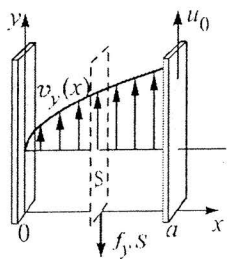


Рис. 13.1

Если некоторая среда находится между двумя параллельными плоскостями, одна из которых ($x=0$) покоится, а другая ($x=a$) движется параллельно оси Oy со скоростью $\vec{u}_0$ (см. рис. 13.1), то ее частицы, передвигаясь вследствие теплового движения вдоль оси Ox , также вовлекаются в упорядоченное движение вдоль оси Oy со скоростью $v_y(x)$.

Изменение v_y с ростом x приводит к появлению направленной противоположно $\vec{u}_0$ силы, величина которой пропорциональна площади S . Поверхностная плотность f_y модуля этой силы удовлетворяет уравнению:

$$f_y = -\eta(\partial v_y / \partial x), \quad (13.14)$$

где η — коэффициент вязкости. Грубая оценка показывает, что η порядка $\tilde{v}/\rho$, где ρ — средняя плотность среды.

При отклонении температуры в некоторой ограниченной области термодинамической системы от равновесного значения возникает передача теплоты в таких направлениях, чтобы температура во всех ее частях стала одинаковой. Связанный с этим процесс переноса теплоты называется теплопроводностью. Подчеркнем, что движение частиц в процессах переноса связано с переходом системы от менее вероятного к более вероятному состоянию.

Если температура газа $T(x,t)$ может меняться только вдоль оси Ox , то проекция вектора плотности теплового потока на ось Ox (среднее количество теплоты, переносимое в единицу времени через единичную плоскую площадку, перпендикулярную оси Ox) пропорциональна производной от температуры

$$J_x = -\kappa \partial T / \partial x, \quad (13.15)$$

где κ — коэффициент теплопроводности. Для него имеет место грубая оценка $\kappa \approx \tilde{v}/\rho c_v$, где c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме. Заметим, что J_x выражается через одночастичную функцию распределения

$$J_x = (N/V) \int (p_x / m - u_x) [(\vec{p} - m\vec{u})^2 / 2m] w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.$$

В общем случае записанное для произвольного объема уравнение баланса энергии приводит к уравнению теплопроводности

$$c_v \rho \partial T / \partial t = \kappa \Delta T + q. \quad (13.16)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа, $q(\vec{r}, t)$ — плотность мощности тепловых источников (количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в единице объема за единицу времени благодаря различным физическим или химическим процессам).

Методы решений уравнений (13.12), (13.16) с различными граничными и начальными условиями относятся к кругу вопросов, подробно обсуждаемых в курсе математической физики.

Примеры решения задач

Пример 13.1. Выразить через одночастичную функцию распределения концентрацию частиц, плотность газа, среднюю скорость их упорядоченного движения и локальную температуру. Масса одной частицы m .

Решение. Концентрацию частиц $n(\vec{r}, t)$ найдем, усредняя микроскопическую плотность числа частиц

$$\begin{aligned}
n(\vec{r}, t) &= \overline{\sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))} = \int \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_N(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N = \\
&= V^{-1} \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_1(x_i, t) dx_i = NV^{-1} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) w_1(x_1, t) dx_1 = \quad (13.17) \\
&= NV^{-1} \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.
\end{aligned}$$

Плотность массы $\rho(\vec{r}, t)$ связана с концентрацией соотношением $\rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t)$.

Скорость упорядоченного движения частиц $\vec{u}(\vec{r}, t)$ определим, приравняв $m\vec{u}(\vec{r}, t)n(\vec{r}, t)$ среднему значению микроскопической плотности импульса

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) &= \int \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_N(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N = \\
&= V^{-1} \sum_{i=1}^N \int \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_1(x_i, t) dx_i = \quad (13.18) \\
&= NV^{-1} \int \vec{p}_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) w_1(x_1, t) dx_1 = NV^{-1} \int \vec{p} w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.
\end{aligned}$$

Локальная температура $T(\vec{r}, t)$ одноатомного газа бесструктурных частиц находится из равенства

$$\begin{aligned}
3n(\vec{r}, t)kT(\vec{r}, t)/2 &= (m/2) \overline{\sum_{i=1}^N [\vec{p}_i/m - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))} = \\
&= (m/2) \int \sum_{i=1}^N [\vec{p}_i/m - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_N(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N = \\
&= (m/2V) \sum_{i=1}^N \int [\vec{p}_i/m - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) w_1(x_i, t) dx_i = \quad (13.19) \\
&= (mN/2V) \int [\vec{p}_1/m - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1(t)) w_1(x_1, t) dx_1 = \\
&= (mN/2V) \int [\vec{p}/m - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.
\end{aligned}$$

Функции $\vec{u}(\vec{r}, t)$, $\rho(\vec{r}, t)$ и $T(\vec{r}, t)$ входят в уравнения газовой динамики, которые с помощью уравнения Больцмана можно получить в

необходимом для описания процессов переноса приближении по газодинамическому параметру l/L , где l — длина свободного пробега, L — характерный размер термодинамической системы.

Пример 13.2. Используя уравнение Лиувилля (7.3), получить первое уравнение цепочки уравнений ББГКИ.

Решение. Умножим уравнение Лиувилля на V и проинтегрируем каждое из получившихся слагаемых по $x_2, x_3, \dots, x_N$. В результате член, содержащий производную по времени, с учетом определения (13.1), запишется в виде $\partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) / \partial t$.

При интегрировании членов, содержащих производные N -частичной функции распределения по пространственным координатам, выделим из суммы в явном виде первое слагаемое и преобразуем его с учетом (13.1)

$$\begin{aligned}
(V/m) \int \sum_{1 \leq i \leq N} \vec{p}_i [\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t) / \partial \vec{r}_i] dx_2 dx_3 \dots dx_N &= (\vec{p}_1/m) \partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) / \partial \vec{r}_1 + \\
+ (V/m) \int \sum_{2 \leq i \leq N} \vec{p}_i [\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t) / \partial \vec{r}_i] dx_2 dx_3 \dots d\vec{r}_i d\vec{p}_i \dots dx_N.
\end{aligned}$$

Содержащая $N-1$ слагаемое сумма в правой части последней формулы равна нулю. В этом легко убедиться, осуществив интегрирование каждого слагаемого по $d\vec{r}_i$ и заметив, что вероятность нахождения частицы вне рамок занимаемого газом объема равна нулю. В итоге в результате преобразования остается только $(\vec{p}_1/m) \partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) / \partial \vec{r}_1$. При определении вклада членов, содержащих $\partial U_0(\vec{r}_i) / \partial \vec{r}_i$ также выделим из суммы в явном виде первое слагаемое и преобразуем его с учетом (13.1)

$$\begin{aligned}
-V \int \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\partial U_0}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial w_N(x_1, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_i} dx_2 dx_3 \dots dx_N &= -\frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)}{\partial \vec{p}_1} - \\
- \int \sum_{2 \leq i \leq N} \frac{\partial U_0}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial w_N(x_1, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_i} dx_2 dx_3 \dots d\vec{r}_i d\vec{p}_i \dots dx_N.
\end{aligned}$$

Все $N-1$ слагаемых в правой части последней формулы равны нулю. Действительно, интегрирование каждого из них по $d\vec{p}_i$ в бесконечных

пределах требует подстановки $w_N(x_1, \dots, x_N, t)|_{p_i, \alpha = \pm\infty}$, где $\alpha = x, y, z$. Но вероятность того, что частица имеет бесконечно большую скорость, естественно, равна нулю. В итоге, в результате преобразования остается только $-[\partial U_0(\vec{r}_1)/\partial \vec{r}_1][\partial w_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)/\partial \vec{p}_1]$. Перенесем слагаемые, учитывающие взаимодействия частиц, в правую часть и осуществим интегрирование:

$$\begin{aligned} & V \int \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \sum_{1 \leq j \neq i \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_i} dx_2 dx_3 \dots dx_N = \\ & = V \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j=2}^N \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_1} dx_2 dx_3 \dots dx_N + \\ & + V \sum_{m=2}^N \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_m} \sum_{j=1, j \neq m}^N \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)}{\partial \vec{p}_2} dx_2 dx_3 \dots d\vec{p}_m d\vec{r}_m \dots dx_N = \\ & = V^{-1} \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \sum_{j=2}^N \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|) \frac{\partial w_2(x_1, x_j, t)}{\partial \vec{p}_1} dx_j = \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial w_2(x_1, x_2, t)}{\partial \vec{p}_1} dx_2. \end{aligned}$$

При проведении выкладок мы учли граничные условия $w_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)|_{p_i, \alpha = \pm\infty} = 0$, определение (13.1), а также то, что все частицы одинаковы и $N-1 \approx N$. Собирая в единую формулу найденные четыре выражения, получим первое уравнение цепочки уравнений БГКИ.

Пример 13.3. Считая молекулы газа абсолютно упругими шариками массой m и диаметром σ , оценить среднее время между двумя последовательными столкновениями τ_0 и среднюю длину свободного пробега l_0 . Концентрация частиц n , температура газа T .

Решение. Допустим, что все молекулы, кроме одной, движущейся со скоростью v_0 , покоятся. Очевидно, что движущаяся молекула, пройдя расстояние d , столкнется со всеми неподвижными молекулами, центры которых находятся в круглом прямом цилиндре с радиусом основания σ и высотой d . Средняя длина свободного пробега равна высоте такого цилиндра, в котором в среднем находится одна молекула. Следовательно для определения l_0 имеем уравнение $\pi \sigma^2 l_0 n = 1$, откуда $l_0 = 1/\pi \sigma^2 n$.

Среднее время между двумя последовательными столкновениями $\tau_0 = l_0/v_0 = \sqrt{m/(8\pi k T \sigma^4 n^2)}$. При записи последнего равенства мы положили v_0 равным среднему значению модуля скорости относительного движения двух молекул идеального газа (см. пример 8.6).

Пример 13.4. Доказать, что в ходе эволюции замкнутой системы к равновесному состоянию введенная Больцманом энтропия $S_1 = -k \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$ возрастает или остается неизменной.

Решение. Продифференцируем S_1 по времени

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dt} &= -k \int \frac{\partial}{\partial t} (w_1 \ln w_1) dx = -k \int \frac{\partial w_1}{\partial t} \ln w_1 dx - k \int w_1 \frac{1}{w_1} \frac{\partial w_1}{\partial t} dx = \\ &= -k \frac{\partial}{\partial t} \int w_1 dx + k \int \left(\frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U_0(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} - I \right) \ln w_1 dx = -k \int I \ln w_1 dx. \end{aligned} \quad (13.20)$$

Здесь I — интеграл столкновений (см. формулу (13.8)). При записи цепочки равенств мы учли, что три из четырех слагаемых в dS_1/dt равны нулю.

Производная $\frac{\partial}{\partial t} \int w_1 dx = 0$ в силу условия нормировки для функции w_1 .

Чтобы убедиться в равенстве нулю интеграла $\int (\vec{p}/m) (\partial w_1 / \partial \vec{r}) \ln w_1 dx$ проведем интегрирование по частям (по $\vec{r}$), а затем воспользуемся граничными условиями $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)|_{r_\alpha = \pm\infty} = 0$, где $\alpha = x, y, z$. В результате получим

$$\begin{aligned} k \int (\vec{p}/m) \frac{\partial w_1}{\partial \vec{r}} \ln w_1 d\vec{r} d\vec{p} &= \int k (\vec{p}/m) w_1 \ln w_1 \Big|_{r_\alpha = -\infty}^{r_\alpha = \infty} d\vec{p} - k \int (\vec{p}/m) w_1 \frac{\partial \ln w_1}{\partial \vec{r}} d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -k \int (\vec{p}/m) \frac{\partial w_1}{\partial \vec{r}} d\vec{r} d\vec{p} = -k \int (\vec{p}/m) w_1 \Big|_{r_\alpha = -\infty}^{r_\alpha = \infty} d\vec{p} = 0. \end{aligned}$$

Интеграл $\int [\partial U_0(\vec{r}) / \partial \vec{r}] (\partial w_1 / \partial \vec{p}) \ln w_1 dx$ также равен нулю. В этом можно убедиться, проведя интегрирование по частям (по $\vec{p}$) и воспользовавшись граничными условиями $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)|_{p_\alpha = \pm\infty} = 0$. Подставим в (13.20) интеграл столкновений в форме Н.Н. Боголюбова

$$\frac{dS_1}{dt} = -(kN/mV) \int d\vec{p}_2 d\vec{p} d\vec{r} \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) |\vec{p}_2 - \vec{p}| \times \quad (13.21)$$

$$\times [w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) - w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)] = J(t)$$

и проведем симметризацию подинтегрального выражения. Для этого представим J в виде суммы четырех одинаковых слагаемых, каждое из которых равно $J/4$. Далее осуществим во втором и последующих замену переменных: сначала $\vec{p}, \vec{p}'$ на $\vec{p}_2, \vec{p}_2'$, а затем $\vec{p}, \vec{p}_2$ на $\vec{p}', \vec{p}_2'$. Учитывая равенства $\rho d\rho d\varphi d\vec{p} d\vec{p}_2 = \rho' d\rho' d\varphi' d\vec{p}' d\vec{p}_2'$ и $\vec{p}_2 - \vec{p} = \vec{p}_2' - \vec{p}'$, являющиеся следствием уравнений движения, это позволяет записать (13.21) в виде

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dt} = & -(kN/4mV) \int d\vec{p}_2 d\vec{p} d\vec{r} \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi |\vec{p}_2 - \vec{p}| \times [\ln\{w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) \\ & + \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) - \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) - \ln w_1(\vec{r}, \vec{p}_2', t)\} \times \{w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2', t) - \\ & - w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t)\} = (kN/4mV) \int d\vec{p}_2 d\vec{p} d\vec{r} \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi |\vec{p}_2 - \vec{p}| \times \\ & \ln[w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) / w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2', t)] \times \{w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2, t) - \\ & - w_1(\vec{r}, \vec{p}', t) w_1(\vec{r}, \vec{p}_2', t)\} \geq 0. \end{aligned}$$

Справедливость неравенства следует из того, что произведение логарифма на фигурную скобку в последнем подинтегральном выражении имеет структуру $(B_1 - B_2) \ln(B_1/B_2)$ и при любых положительных B_1 и B_2 положительно (равенство нулю возможно только при $B_1 = B_2$).

Пример 13.5. С помощью кинетического уравнения Больцмана с релаксационным членом (13.10) оценить величину коэффициента диффузии газа, концентрация которого изменяется вдоль оси Ox . Газ находится вблизи равновесного состояния, характеризующегося температурой T . Масса одной молекулы m , время релаксации τ , внешние поля отсутствуют, изменение концентрации считать стационарным.

Решение. В силу стационарности исследуемого процесса и из-за отсутствия внешних полей, первое и третье слагаемые в кинетическом уравнении Больцмана с релаксационным членом обращаются в ноль.

Формула (13.10) после приведения оставшихся слагаемых к общему знаменателю примет вид

$$w_1(\vec{r}, \vec{p}) = w_1^{(0)} - \tau(\vec{p}/m) \partial w_1(\vec{r}, \vec{p}) / \partial \vec{r}, \quad (13.22)$$

где $w_1^{(0)}$ — распределением Максвелла — Больцмана (см. (13.9)). С учетом того, что термодинамическая система находится вблизи положения равновесия, можно в правой части (13.22) заменить w_1 на $w_1^{(0)}$. Умножим получившееся уравнение на Np_x/mV и проинтегрируем по $\vec{p}$. В итоге получим следующее выражение для потока частиц вдоль оси Ox

$$\begin{aligned} u(x, t) n(x, t) = & \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x}{m} w_1(\vec{r}, \vec{p}) dp_x dp_y dp_z = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x}{m} w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}) dp_x dp_y dp_z - \\ & - \frac{\tau N}{V} \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{p_x^2}{m^2} w_1^{(0)}(x, \vec{p}) dp_x dp_y dp_z = - \frac{\tau k T}{m} \frac{\partial n(x, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (13.23)$$

При записи (13.23) учтено, что в равновесном газе поток частиц отсутствует и поэтому в соответствии с (13.19) $(N/mV) \int p_x^2 w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = n(x) kT$.

Первое и последнее выражения в цепочке равенств (13.23) совпадают соответственно с левой и правой частью уравнения (13.11), откуда коэффициент диффузии $D = \tau kT/m$.

Пример 13.6. Исходя из выражения (13.15) для потока тепла, возникающего при наличии градиента температуры, получить уравнение теплопроводности (13.16).

Решение. Выделим в среде небольшой параллелепипед, образованный плоскостями $x = x_0, x = x_0 + \Delta x, y = y_0, y = y_0 + \Delta y, z = z_0, z = z_0 + \Delta z$. Согласно (13.15) через поверхность $x = x_0$ за время dt в параллелепипед поступает количество теплоты $dQ_1 = -\Delta y \Delta z dt k \partial T / \partial x|_{x=x_0}$, а через поверхность $x = x_0 + \Delta x$ уходит количество теплоты $dQ_2 = -\Delta y \Delta z dt k \partial T / \partial x|_{x=x_0+\Delta x}$. Аналогично записываются количества теплоты dQ_3, dQ_4, dQ_5 и dQ_6 , поступающие или уходящие через другие четыре грани параллелепипеда.

Изменение температуры в малом объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ может происходить не только за счет вышеупомянутых потоков теплоты, но и из-за наличия в нем тепловых источников $q(x, y, z, t)$, генерирующих за время dt тепло $q(x, y, z, t) \Delta x \Delta y \Delta z dt$. При этом уравнение теплового баланса принимает вид $c_v \rho \Delta x \Delta y \Delta z dT = dQ_1 - dQ_2 + dQ_3 - dQ_4 + dQ_5 - dQ_6 + q \Delta x \Delta y \Delta z dt =$

$$= \kappa dt \left[\Delta y \Delta z \left(\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_x \right) + \Delta x \Delta z \left(\frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y+\Delta y} - \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_y \right) + \Delta x \Delta y \left(\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_z \right) \right] + q \Delta x \Delta y \Delta z dt = \kappa \Delta x \Delta y \Delta z dt \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q \Delta x \Delta y \Delta z dt,$$

откуда, после деления всех слагаемых на $\Delta x \Delta y \Delta z dt$, получаем уравнение

$$\text{теплопроводности: } c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q.$$

Пример 13.7. Два заполненных газом сосуда в начальный момент времени нагреты до температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$). Массы газов и их удельные теплоемкости соответственно равны m_1 , m_2 и c_1 , c_2 . Сосуды соединены металлическим стержнем длиной L , имеющим площадь поперечного сечения S . Сосуды и стержень теплоизолированы от внешней среды. Найти зависимость разности температур сосудов от времени. Теплоемкостью стержня пренебречь. Коэффициент теплопроводности материала стержня κ .

Решение. Направим ось Ox вдоль стержня от первого сосуда ко второму. Так как теплоемкость стержня равна нулю, то уравнение (13.16) принимает вид: $\partial^2 T(x, t) / \partial x^2 = 0$. Его решение $T(x, t)$, удовлетворяющее граничным условиям $T(x=0, t) = T_1(t)$, $T(x=L, t) = T_2(t)$, линейно зависит от координаты x : $T(x, t) = T_1(t) + x[T_2(t) - T_1(t)] / L$. При этом поток тепла

$$J_x = -\kappa \partial T(x, t) / \partial x = [T_2(t) - T_1(t)] / L \quad (13.24)$$

постоянен вдоль стержня, поэтому его можно выразить через $dT_{1,2} / dt$

$$J_x = -(c_1 m_1 / S) dT_1 / dt = (c_2 m_2 / S) dT_2 / dt. \quad (13.25)$$

Из (13.24), (13.25) легко получить уравнение для разности температур

$$\frac{d[T_2(t) - T_1(t)]}{dt} = -\frac{\kappa S}{L} \left(\frac{1}{c_1 m_1} + \frac{1}{c_2 m_2} \right) [T_2(t) - T_1(t)].$$

Его решение с учетом начального условия $[T_2(t) - T_1(t)]|_{t=0} = (T_{20} - T_{10})$ имеет вид $T_2(t) - T_1(t) = (T_{20} - T_{10}) \exp[-\kappa S t (1/c_1 m_1 + 1/c_2 m_2) / L]$.

Задание для самостоятельной работы

13.8. Используя уравнение Лиувилля, получить второе уравнение цепочки уравнений БГККИ.

13.9. Доказать, что локальное распределение Максвелла

$$\tilde{w}(\vec{p}) = [2\pi m k T(\vec{r}, t)]^{-3/2} \exp\{-[\vec{p} - m \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 / 2m k T\}$$

является решением уравнения $I(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0$, где I — интеграл столкновений в форме Н.Н. Боголюбова, $\vec{u}(\vec{r}, t)$ — скорость упорядоченного движения частиц, $T(\vec{r}, t)$ — локальная температура.

13.10. Доказать, что распределение Максвелла-Больцмана является решением уравнения Лиувилля в равновесном случае.

13.11. Найти решение кинетического уравнения Больцмана в релаксационном приближении для пространственно однородного газа в отсутствие внешнего поля. Функция распределения $\tilde{w}_1(\vec{r}, \vec{p})$, характеризующая состояние термодинамической системы в начальный момент времени, и время релаксации τ известны.

13.12. Оценить знак корреляционной функции g_2 находящегося в равновесном состоянии газа в случае слабого притяжения (отталкивания) молекул.

13.13. Исходя из кинетического уравнения Больцмана, найти уравнение, связывающее плотность массы $\rho(\vec{r}, t)$ и скорость упорядоченного движения частиц $\vec{u}(\vec{r}, t)$.

13.14. Бесконечный металлический цилиндр полностью окружен цилиндрической оболочкой, ось которой совпадает с осью цилиндра.

Пространство между ними заполнено газом, коэффициент теплопроводности которого κ , а теплоемкость близка к нулю. Масса единицы длины цилиндра M , удельная теплоемкость металла c . Коэффициент теплопроводности цилиндра считать бесконечно большим. Найти зависимость от времени температуры цилиндра T_2 , если в начальный момент его температура была T_{20} . Температура оболочки постоянна и равна T_{10} . Радиус цилиндра R , оболочки $2R$.

13.15. Металлический шар радиусом R_1 , поддерживаемый при постоянной температуре T_1 , находится в центре металлической оболочки радиусом R_2 , температура которой постоянна и равна T_2 . Найти стационарное распределение температуры $T(r)$ в газе, заполняющем промежуток между шаром и оболочкой, считая, что коэффициент его теплопроводности $\kappa = \alpha\sqrt{T}$, где α — известная константа.

13.16. Найти стационарное распределение температуры $T(x)$ в газе, находящемся между двумя большими параллельными пластинами площадью S , если их поддерживают при постоянных температурах T_1 и T_2 . Расстояние между пластинами l . Коэффициент теплопроводности $\kappa = \alpha\sqrt{T}$, где α — известная константа.

13.17. Для измерения коэффициента вязкости η воздуха при комнатной температуре можно использовать вискозиметр, состоящий из неподвижного внутреннего цилиндра (радиус R , длина $L \gg R$) и медленно вращающегося с угловой скоростью ω внешнего цилиндра (радиус $R + \delta$, длина L) (см. рис. 13.2). Узкая область между цилиндрами ($\delta \ll R$) заполнена воздухом. Выразить η через момент сил M , действующий на внутренний цилиндр, считая, что в установившемся режиме скорость ламинарного движения частиц воздуха линейно меняется от внутреннего цилиндра к внешнему.

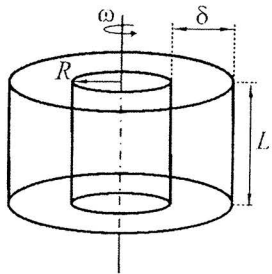


Рис. 13.2

§14. Броуновское движение

Краткие теоретические сведения

Беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в термически однородной жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды, называется броуновским движением. Его причиной является отсутствие точной компенсации ударов, испытываемых частицей со стороны хаотически двигающихся молекул жидкости или газа, т.е. флуктуациями давления. Скорость достаточно крупной (по сравнению с размерами молекул) броуновской частицы массой M быстро меняется по величине и направлению. Поэтому линия, соединяющая точки пространства, где находилась частица через небольшие равные промежутки времени, оказывается сложной самопересекающейся ломаной линией (см. рис. 14.1).

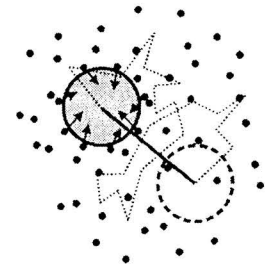


Рис. 14.1

Броуновские частицы сталкиваются друг с другом крайне редко, т.е. образуют «разреженный газ». «Случайные блуждания» броуновских частиц, когда на них действует пропорциональная их скорости сила сопротивления, описываются уравнением Фоккера — Планка

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial U_0(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = \gamma M k T \frac{\partial^2 w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial \vec{p}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{p}} [\gamma \vec{p} w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)]. \quad (14.1)$$

Здесь $w_1(\vec{r}, \vec{p}, t)$ — удовлетворяющая условию нормировки (13.2) одночастичная функция распределения, T — температура, $\gamma^{-1} = M / 6\pi R_0 \eta_0$ — связанное с трением время релаксации импульса частицы, R_0 — ее радиус, η_0 — эффективная динамическая вязкость среды, $U_0(\vec{r})$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Формула (14.1) получается из цепочки уравнений БГКИ (см. (13.4) и (13.5)) если масса

броуновской частицы намного больше, чем масса молекулы окружающей ее жидкости или газа, а также при выполнении некоторых других условий. Используя терминологию кинетической теории газов, правую часть (14.1) можно называть интегралом столкновений. Если w_1 не зависит от времени и $\vec{r}$, то решением уравнения (14.1) при $U_0(\vec{r}) = 0$ является распределение Максвелла (см. §8) для частиц массой M . В общем виде решение (14.1) получить достаточно сложно. Приведем его ниже в двух важных частных случаях.

Если в начальный момент времени броуновские частицы распределены равномерно по пространству и имеют одинаковый импульс $\vec{p}_0$, то решение (14.1) для бесконечной среды при отсутствии внешних полей имеет вид

$$w(\vec{p}, t) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi MkT)^{3/2} [1 - \alpha^2(t)]^{3/2}} \exp\left(-\frac{[\vec{p} - \vec{p}_0 \alpha(t)]^2}{2MkT[1 - \alpha^2(t)]}\right), \quad (14.2)$$

где $\alpha(t) = \exp(-\gamma t)$. При $\tau_1 \ll t \ll \gamma^{-1}$, где τ_1 определено в §13, дисперсия импульса броуновской частицы линейно растет с ростом t : $\overline{(\Delta p)^2} = 2MkT\gamma t$ (формула Эйнштейна для импульсов). При $t \gg \gamma^{-1}$ величина $\overline{(\Delta p)^2}$ становится не зависящей от времени: формула (14.2) переходит в распределение Максвелла. Если при $t = 0$ все частицы были сосредоточены вблизи начала координат и имели одинаковый импульс $\vec{p}_0$, то решение (14.1) при $U(\vec{r}) = 0$ для бесконечной среды задается формулой

$$w(\vec{r}, t) = \int w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} = [4\pi D\beta(t)]^{-3/2} \exp\left(-\frac{\{\vec{r} - (\vec{p}_0/\gamma M)[1 - \alpha(t)]\}^2}{4D\beta(t)}\right), \quad (14.3)$$

где $\beta(t) = [\gamma t + 4\alpha(t) - \alpha^2(t) - 3]/\gamma$, $D = kT/M\gamma$. Из (14.3) видно, что среднее значение квадрата радиус-вектора

$$\overline{r^2} = 6kT[\gamma t + 4\alpha(t) - \alpha^2(t) - 3]/M\gamma^2 + p_0^2[1 - \alpha(t)]^2/\gamma^2 M^2. \quad (14.4)$$

В начальный момент ($t = 0$) $\overline{r^2} = 0$. После завершения хаотического этапа эволюции, т.е. при $t \gg \gamma^{-1}$, функция $\beta(t) \approx t$ и равенства (14.3) и (14.4) принимают вид:

$$w(\vec{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp[-(\vec{r} - \vec{p}_0/\gamma M)^2/4Dt], \quad (14.5)$$

$$\overline{r^2} = 6Dt + p_0^2/\gamma^2 M^2 = 6kTt/M\gamma + p_0^2/\gamma^2 M^2. \quad (14.6)$$

Заметим, что (14.5) удовлетворяет уравнению

$$\partial w(\vec{r}, t)/\partial t = D\Delta w(\vec{r}, t), \quad (14.7)$$

где Δ — оператор Лапласа. Оно справедливо, если $|d\vec{p}/dt| \ll \gamma|\vec{p}|$, иными словами при $\gamma t \gg 1$. Если область пространства, в которой движутся броуновские частицы, ограничена, то формулы (14.5), (14.6) при $\vec{p}_0 = 0$ остаются справедливыми на временах $L^2/D \gg t \gg \gamma^{-1}$, где L — минимальный из характеризующих эту область размеров.

Кроме поступательного броуновского движения возможно также вращательное броуновское движение — беспорядочное изменение ориентации частиц в пространстве под влиянием ударов молекул среды. В метрологии броуновское движение считается основным фактором, ограничивающим чувствительность измерительных приборов.

Примеры решения задач

Пример 14.1. С помощью микроскопа рассматривают тонкий слой крови. За время $t_0 = 15$ с среднее смещение эритроцитов составляет $l = 10^{-6}$ м. Оценить коэффициент диффузии D эритроцитов, пренебрегая их начальной скоростью.

Решение. Эритроциты можно рассматривать как частицы, совершающие броуновское движение в плазме крови. Их смещение в плоскости наблюдения на расстояние l за время t_0 можно оценить из формулы $l^2 = 4Dt_0$, в которую переходит равенство (14.6) при $\vec{p}_0 = 0$ в двумерном случае, откуда $D = l^2/4t_0 = 1,7 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Пример 14.2. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи начала координат, могут свободно двигаться только параллельно оси z . Определить плотность распределения вероятностей $w(t)$ нахождения частицы на расстоянии, большем или равном z_0 от начала координат к моменту времени t . Коэффициент диффузии частиц D .

Решение. Вероятность $P(t)$ обнаружить частицу в момент времени t в области $|z| \geq z_0$ согласно (14.5) равна

$$P(t) = 2(4\pi Dt)^{-1/2} \int_{z_0}^{\infty} \exp(-z^2/4Dt) dz = 1 - \Phi\{z_0/(4Dt)^{1/2}\}, \quad (14.8)$$

где $\Phi\{y\}$ — интеграл вероятности. С другой стороны ее можно выразить через $w(t)$:

$$P(t) = \int_0^t w(t_1) dt_1. \text{ Продифференцировав (14.8) по } t,$$

получим, что $w(t) = z_0(4\pi Dt^3)^{-1/2} \exp(-z_0^2/4Dt)$.

На рис. 14.2 приведены графики зависимости $w(t)$ при разных значениях z_0^2/D . Максимум

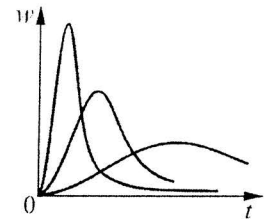


Рис. 14.2

функции достигается при $t^* = z_0^2/6D$ и равен $w(t^*) = \sqrt{3/(2\pi e^3)} (6D/z_0^2)$.

Пример 14.3. Броуновские частицы массой M находятся в поле силы тяжести. Определить средние значения их смещений и квадрата их смещений в вертикальном направлении. Время релаксации импульса частицы γ^{-1} .

Решение. Изменение z -компоненты импульса броуновской частицы описывается в этом случае уравнением: $dp_z/dt + \gamma p_z = Mg + f(t)$, где $f(t)$ — сила со стороны окружающих ее молекул, g — ускорение свободного падения. Оно может быть сведено к традиционному уравнению $d\tilde{p}_z/dt + \gamma \tilde{p}_z = f(t)$ заменой переменной $p_z = \tilde{p}_z + Mg/\gamma$. Последнее означает, что для решения задачи можно воспользоваться формулой (14.3), положив в ней $p_0 = Mg/\gamma$

$$w(z, t) = [4\pi D\beta(t)]^{-3/2} \exp\{-[z - z_0 - (g/\gamma^2)(1 - \alpha(t))]^2/4D\beta(t)\}, \quad (14.9)$$

где z_0 — место начального скопления частиц, $D = kT/M\gamma$, $\alpha(t) = \exp(-\gamma t)$, $\beta(t) = (\gamma t + 4\alpha(t) - \alpha^2(t) - 3)/\gamma$. Из (14.9) видно, что при $t \gg \gamma^{-1}$ справедливы равенства: $\overline{z - z_0 - gt/\gamma} = 0$, $\overline{(z - z_0 - gt/\gamma)^2} = 2Dt$. Из них окончательно получим, что $\overline{z - z_0} = gt/\gamma$, а $\overline{(z - z_0)^2} = (gt/\gamma)^2 + 2kTt/M\gamma$.

Пример 14.4. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи точки $z = z_0$, могут свободно двигаться только параллельно оси z . Найти решение уравнения для плотности распределения вероятностей, описывающей их перемещение после завершения хаотического этапа эволюции, при наличии непроницаемой стенки в точке $z = 0$. Определить среднее смещение частицы и средний квадрат ее смещения за время t . Коэффициент диффузии D .

Решение. По принятой классификации уравнение (14.7) является уравнением параболического типа. Его решение с начальными и граничными условиями $w(z, 0) = \delta(z - z_0)$, $w(z \rightarrow \infty, t) = 0$, $(\partial w/\partial z)|_{z \rightarrow \infty} = 0$, $(\partial w/\partial z)|_{z=0} = 0$ имеет вид*

$$w(z, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \{ \exp[-(z - z_0)^2/4Dt] + \exp[-(z + z_0)^2/4Dt] \}.$$

График функции $w(z, t)$ изображен на рис. 14.3. Вводя переменные

$$\xi_{\mp} = (z \mp z_0)/\sqrt{4Dt}, \text{ находим}$$

$$\begin{aligned} \overline{z - z_0} &= \int_0^{\infty} (z - z_0) w(z, t) dz = \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left\{ \int_{d^2}^{\infty} \exp(-\xi_-^2) d\xi_-^2 + \int_{d^2}^{\infty} \exp(-\xi_+^2) d\xi_+^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2z_0}{(Dt)^{1/2}} \int_d^{\infty} \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ \right\} = \frac{2(Dt)^{1/2}}{\pi^{1/2}} \exp(-d^2) - \frac{2z_0}{\pi^{1/2}} \int_d^{\infty} \exp(-x^2) dx = \\ &= 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{z_0^2}{4Dt}\right) - z_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{z_0}{(4Dt)^{1/2}}\right) \right], \end{aligned}$$

* Смотрите, например А.Н. Тихонов, А.А. Самарский «Уравнения математической физики», М., Наука, 1972 и последующие издания.

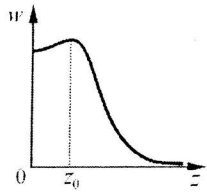


Рис. 14.3

где $d = z_0 / (4Dt)^{1/2}$, $\Phi(y)$ — интеграл вероятности.

Если $t \gg z_0^2 / D$ ($d^2 \ll 1$), то среднее смещение частицы растет пропорционально корню из времени $\overline{z - z_0} = 2\sqrt{Dt/\pi}$. Заметим, что при отсутствии отражающей стенки $\overline{z - z_0} = 0$ (движение броуновской частицы в положительном и отрицательном направлениях оси z в этом случае равновероятны).

Найдем теперь средний квадрат смещения броуновской частицы

$$\begin{aligned} \overline{(z - z_0)^2} &= \int_0^\infty (z - z_0)^2 w(z) dz = \frac{4Dt}{\pi^{1/2}} \left\{ \int_{-d}^\infty \xi_-^2 \exp(-\xi_-^2) d\xi_- + \int_d^\infty \xi_+^2 \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ - \right. \\ &\quad \left. - 2d \int_d^\infty \xi_+ \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ + 4d^2 \int_d^\infty \exp(-\xi_+^2) d\xi_+ \right\} = \frac{4Dt}{\pi^{1/2}} \left(d \exp(-d^2) + \frac{\pi^{1/2}}{2} + \right. \\ &\quad \left. + 4d^2 \int_d^\infty \exp(-x^2) dx \right) = 2Dt \{ (2d/\pi^{1/2}) \exp(-d^2) + 1 + 4d^2 [1 - \Phi(d)] \}. \end{aligned}$$

При вычислении второго и третьего интеграла в фигурных скобках использовалось интегрирование по частям. При больших значениях t средний квадрат смещения имеет такую же величину, как в отсутствие стенки.

Пример 14.5. Свободная энергия находящегося в неравновесном состоянии идеального газа из N частиц определяется в общем случае формулой $F(t) = F_0 + kTN \int \ln[w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) / w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})] w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$, где F_0 — свободная энергия системы в равновесном состоянии (см. формулу (7.32)), а $w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})$ — распределение Максвелла — Больцмана. Доказать, что при простейшем броуновском движении в отсутствие внешних полей, когда функция распределения $w_1(\vec{p}, t)$ не зависит от $\vec{r}$, производная $dF(t)/dt \leq 0$.

Решение. Вычислим производную свободной энергии

$$\frac{dF(t)}{dt} = kTN \int \frac{\partial w_1(\vec{p}, t)}{\partial t} \left(\ln \left(\frac{w_1(\vec{p}, t)}{w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})} \right) + 1 \right) d\vec{r} d\vec{p} = \quad (14.10)$$

$$= kTN \int \left[\gamma MkT \frac{\partial^2 w_1}{\partial \vec{p}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{p}} (\gamma \vec{p} w_1) \right] \cdot \left[\ln(w_1 / w_1^{(0)}) + 1 \right] d\vec{r} d\vec{p}.$$

При записи (14.10) мы воспользовались формулой (14.1), положив в ней $U(\vec{r}) = 0$ и $\partial w_1 / \partial \vec{r} = 0$. Преобразуем получившийся интеграл, используя интегрирование по частям. Учтем также, что вероятность нахождения броуновских частиц вне рамок занимаемого ими объема равна нулю и что они не могут иметь бесконечно большие скорости. В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{dF(t)}{dt} &= -kTN \int \left(\gamma MkT \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} + \gamma \vec{p} w_1 \right) \left(\frac{1}{w_1} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} - \frac{1}{w_1^{(0)}} \frac{\partial w_1^{(0)}}{\partial \vec{p}} \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -kTN \gamma \int \left(\frac{MkT}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} \right)^2 + \vec{p} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} - \frac{MkT}{w_1^{(0)}} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} \frac{\partial w_1^{(0)}}{\partial \vec{p}} - \vec{p} \frac{\partial w_1^{(0)}}{\partial \vec{p}} \frac{w_1}{w_1^{(0)}} \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -kTN \gamma \int \frac{MkT}{w_1} \left(\left(\frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} \right)^2 + \frac{2\vec{p} w_1}{MkT} \frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} + \left(\frac{\vec{p} w_1}{MkT} \right)^2 \right) d\vec{r} d\vec{p} = \\ &= -(kT)^2 N \gamma \int \frac{M}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial \vec{p}} + \frac{\vec{p}}{MkT} w_1 \right)^2 d\vec{r} d\vec{p} \leq 0. \quad (14.11) \end{aligned}$$

При записи последней формулы мы воспользовались соотношением $\partial w_1^{(0)} / \partial \vec{p} = -(\vec{p} / MkT) w_1^{(0)}$. Знак равенства в (14.11) соответствует равновесному состоянию броуновских частиц. В этом случае $w_1 = w_1^{(0)}$ и скобка в последнем подынтегральном выражении становится равной нулю.

Задание для самостоятельной работы

14.6. Во сколько раз отличается средняя длина траектории, по которой в течение $\tau = 1$ с двигалась броуновская частица, от ее среднего смещения за это время, если время релаксации ее импульса $\gamma^{-1} = 1,06 \cdot 10^{-7}$ с.

14.7. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи начала координат, могут свободно двигаться только параллельно оси z . Определить плотность вероятности смещения частицы

на максимальное расстояние $z_{\max}$ от начала координат к моменту времени $t \gg \gamma^{-1}$, где γ^{-1} — время релаксации ее импульса. Коэффициент диффузии D .

14.8. Найти установившееся распределение нейтронов в неограниченной поглощающей среде, содержащей точечный источник, расположенный в начале координат. Неменяющееся число нейтронов в среде в установившемся режиме — N . Среднее время жизни нейтрона τ , коэффициент их диффузии D .

14.9. Нестабильные частицы в начальный момент времени находятся около начала координат и могут двигаться только параллельно оси z . Частицы распадаются в соответствии с законом, согласно которому скорость их распада пропорциональна числу частиц и обратно пропорциональна среднему времени жизни τ . Определить средний квадрат смещения частицы за время t много большее, чем время релаксации ее импульса. Коэффициент диффузии D .

14.10. Нестабильные частицы могут двигаться только в положительном направлении оси z . В точке $z=0$ внешним источником поддерживается их постоянная плотность n_0 . Определить установившееся стационарное распределение плотности числа частиц вдоль оси z , если они распадаются в соответствии с законом, по которому скорость их распада пропорциональна числу частиц и обратно пропорциональна среднему времени их жизни τ . Коэффициент диффузии D .

14.11. Броуновские частицы, находящиеся в начальный момент времени вблизи начала координат, могут двигаться только параллельно оси z . Найти решение уравнения для плотности распределения вероятностей, описывающей их перемещение, при наличии двух непроницаемых стенок, расположенных в точках $z = \pm a$ при t много большем, чем время релаксации импульса броуновской частицы. Коэффициент диффузии D .

ОТВЕТЫ

§1. Основные понятия и первое начало термодинамики

1.11. $p_{\text{CO}_2} = \eta \mu_0 (p_0 - p) / \mu 100\% \approx 25 \text{ Па}$.

1.12. Газ из левого сосуда полностью перейдет в правый. Поршень массой m_2 установится на высоте $h = h_0(1 + S_1/S_2) = h_0(1 + m_1/m_2)$.

1.13. $m = p_{N_2} V \mu_{N_2} / RT \approx 1,25 \text{ г}$.

1.14. $T_{\max} = p_0 / \beta e R$, где $e \approx 2,718 \dots$

1.15. График зависимости $p(V) = \nu R(T_0 + \alpha V^2) / V$ приведен на рисунке. Минимальное значение $p_{\min} = 2\nu R \sqrt{\alpha T_0}$ достигается при $V = \sqrt{T_0 / \alpha}$.

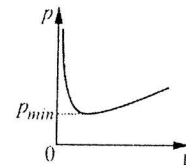


Рис. к задаче 1.15

1.17. $T = 2\pi m^{1/2} / \{S[2g\rho + \gamma(g/\rho + p_0)/x_0]\}^{1/2} = 0,11 \text{ с}$.

1.18. $\Delta U = C_p(m/\mu + m_1/\mu_1)\Delta T / \gamma = 831 \text{ кДж}$.

1.19. $A = R(T_2 - T_1) / 2$.

1.20. $\Delta U = p_1 V_1 [(V_1/V_2)^{\gamma-1} - 1] / (\gamma - 1) = -1,875 \cdot 10^6 \text{ Дж}$.

1.21. $T = T_1 T_2 (5p_1 V_1 + 3p_2 V_2) / (5p_1 V_1 T_2 + 3p_2 V_2 T_1) = 380,2 \text{ К}$,
 $p = T(p_1 V_1 T_2 + p_2 V_2 T_1) / T_1 T_2 (V_1 + V_2) = 1,22 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

1.22. 1) $C = C_V + R/2$, 2) $C = C_V - 2R$.

1.23. $\tilde{C} = \tilde{C}_V - [p + (\partial U / \partial V)_T](\partial \varphi / \partial T)_V / (\partial \varphi / \partial V)_T$.

1.24. $\tilde{C}_I > \tilde{C}_{II}$.

1.25. $V T^{C_V/R} \exp(-\alpha T / R) = \text{const}$.

1.26. $V T^{C_0/R} \exp(\alpha T^2 / 2R) = \text{const}$.

1.27. $C_1 = C_V + R V_2 / (V_1 + V_2)$.

1.28. $C = C_V + R/2$.

1.29. При расширении газ охлаждается; $C = C_V - R > 0$.

1.30. $C = -C_V$; $A = 2C_V T_0 [2^{R/2C_V} - 1]$.

$$1.32. \eta = [R(T_1 - T_2) \ln 2] / [C_p(T_1 - T_2) + RT_1 \ln 2].$$

$$1.33. \eta = [R(T_1 - T_2) \ln 2] / [C_0(T_1 - T_2) + RT_1 \ln 2].$$

1.34. Понижая температуру холодильника.

$$1.35. Q_1 = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \ln [T_2 (V_2 / V_1)^{\gamma-1} / T_1] = 3,17 \text{ кДж}, \quad Q_2 = -T_2 Q_1 / T_1 = -2,38 \text{ кДж},$$

$$A = Q_1 + Q_2 = 0,79 \text{ кДж}.$$

$$1.36. \eta = (6 - 2 \ln 2) / 35 \approx 13\%.$$

$$1.37. \eta = 1 - T_2 / T_1.$$

$$1.38. \eta_x = [C_p(T_2 - T_1) - RT_1 \ln k] / [R(T_2 - T_1) \ln k] = 1 + \frac{5}{2 \ln 2} \approx 4,61.$$

$$1.39. \eta_x = 2[(\gamma - 2)T_2 + T_4] / (\gamma - 1)[T_4 - 2T_2] = 8, \text{ где } \gamma = 5/3.$$

§2. Второе начало термодинамики. Энтропия

$$2.12. \Delta U = 1,5 p_1 V_1 ((V_1 / V_2)^2 - 1) = -2,67 \cdot 10^6 \text{ Дж},$$

$$\Delta S = R \ln(V_2 / V_1) + C_V \ln(T_2 / T_1) = -2R \ln(V_2 / V_1) \approx -18,24 \text{ Дж/К}.$$

$$2.13. \Delta S = -0,5R \ln 2 \approx -2,88 \text{ Дж/К}.$$

$$2.14. \Delta S = \nu [C_p \ln(V_2 / V_1) + C_V \ln(p_2 / p_1)], \quad 1) p = \text{const}, \quad \Delta S = \nu C_p \ln(V_2 / V_1),$$

$$2) V = \text{const}, \quad \Delta S = \nu C_V \ln(p_2 / p_1), \quad 3) T = \text{const}, \quad \Delta S = \nu R \ln(V_2 / V_1),$$

$$4) Q = 0, \quad \Delta S = 0.$$

$$2.15. \Delta S = m c_1 \ln(T / T_1) + \rho V c_2 \ln(T / T_2) \approx 13,61 \text{ Дж/К},$$

$$\text{где } T = (m c_1 T_1 + \rho V c_2 T_2) / (m c_1 + \rho V c_2) = 291,1 \text{ К}.$$

$$2.16. \eta = [(T_1 - T_2)(S_2 - S_1) - \Delta Q_1 - \Delta Q_2] \cdot [T_1(S_2 - S_1) - \Delta Q_1]^{-1}.$$

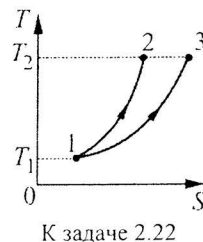
$$2.18. \eta = 1 - (\alpha - 1)^{-1} \ln \alpha \approx 0,1.$$

$$2.20. \eta = 1 - (\alpha - 1) / (\alpha \ln \alpha).$$

$$2.21. \eta_{134} = (T_1 - T_2) / (T_1 + T_2), \quad \eta_{123} = (T_1 - T_2) / 2T_1,$$

$$\eta_{1234} = (T_1 - T_2) / T_1, \text{ максимален } \eta_{1234}.$$

2.22. Графики процессов на диаграмме $T-S$ показаны на рисунке.



$$2.23. \tilde{C}_V = T(\partial S / \partial T)_V, \quad \tilde{C}_p = T(\partial S / \partial T)_V + (\partial S / \partial V)_T (\partial f / \partial T)_p.$$

$$2.24. \Delta S = \nu \left[\left(\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} \right) \ln 2 + \frac{5}{2} \frac{p_1}{T_1} \ln \frac{T}{T_1} + \frac{3}{2} \frac{p_2}{T_2} \ln \frac{T}{T_2} \right] \approx 792 \text{ Дж/К},$$

$$\text{где } T = (5p_1 + 3p_2)T_1 T_2 / (5p_1 T_2 + 3p_2 T_1) = 347 \text{ К}.$$

$$2.25. \Delta S = R \ln [4T_1 T_2 / (T_1 + T)^2].$$

$$2.26. \Delta S = 2,5R \ln [(T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2] + R \ln 2 = 5,77 \text{ Дж/К}.$$

$$2.27. \Delta S = R \ln \frac{4n}{(1+n)^2} + C_V \ln \frac{n(T_1 + T_2)^2}{T_1 T_2 (n+1)^2}.$$

$$2.28. \Delta S = 1,5R \ln 2 + 2,5R \ln 0,7 \approx 1,23 \text{ Дж/К}.$$

$$2.29. \Delta S = \nu R \{ \ln n + 2,5 \ln [5n / (6n - 1)] \} \approx 7,55 \text{ Дж/К}.$$

$$2.30. \Delta S = A / T = 0,08 \text{ Дж/К}.$$

$$2.31. \Delta S = 2,5R \ln [(T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2] + 2R \ln 2.$$

$$2.32. V_2 > V_1.$$

$$2.33. A_{\min} = C_V T_0 / 4 \approx 1,56 \text{ кДж}.$$

$$2.34. S = 4\sigma T^3 V / 3.$$

$$2.35. pV^{4/3} = \text{const}, \quad C_V = 4V\sigma T^3.$$

$$2.36. S_1 / S = [(V + V_1) / V]^{1/4}.$$

$$2.37. C_V^{изл} / C_V^{зос} = 8\sigma T^3 V / 3R = 2,4 \cdot 10^{-18} T^3.$$

$$2.38. Q = 4\sigma T^4 (V_2 - V_1) / 3.$$

§3 Термодинамические потенциалы

$$3.11. pV = RT, \quad U = (a - R)T.$$

$$3.12. F = T(\nu_1 C_{V_1} + \nu_2 C_{V_2})(1 - \ln T) + RT(\nu_1 \ln(\nu_1 N_A / V) + \nu_2 \ln(\nu_2 N_A / V)) - T(\nu_1 S_{01} + \nu_2 S_{02}), \text{ где } N_A - \text{число Авогадро}.$$

$$3.13. \Delta F = \nu_1 RT \ln [V_1 / (V_1 + V_2)] + \nu_2 RT \ln [V_2 / (V_1 + V_2)].$$

$$3.14. \Delta F = -RT_0 \ln 2.$$

$$3.19. A \approx \beta p^2 m / 2\rho \approx 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}, Q \approx -\alpha m T p / \rho \approx -4,41 \text{ Дж}.$$

$$3.20. C_p = 5R/2.$$

$$3.21. (\delta Q / \partial V)_T = 3p.$$

3.23. Так как $(\partial T / \partial p)_S - (\partial T / \partial p)_H = V / C_p > 0$, где S — энтропия, а H — энтальпия, то охлаждение газа при адиабатическом расширении больше, чем в процессе Джоуля-Томсона.

3.24. $\tilde{C}_p = \tilde{C}_v - T(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V^2$, что совместно с условиями устойчивости доказывает неравенство $\tilde{C}_p > \tilde{C}_v$.

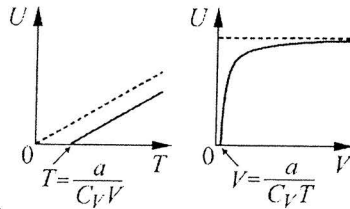
$$3.25. A_{\max} = 5RvT_0 \{1 - [V_1 V_2 / (V_1 + V_2)^2]^{1/5}\} \approx 4687 \text{ Дж}.$$

§4. Реальные газы

4.10. Можно, так как $T < T_K$.

$$4.11. \rho_K = 8\mu p_K / 3RT_K = 0,198 \text{ г/см}^3.$$

4.12. Соответствующие графики приведены на рисунке.



К задаче 4.12

$$4.13. \Delta U = v^2 a / 2V_0,$$

$$A = vRT \ln[(2V_0 - vb) / (V_0 - vb)] - v^2 a / 2V_0,$$

$$Q = vRT \ln[(2V_0 - vb) / (V_0 - vb)].$$

$$4.14. (V - vb)T^{C_v/R} = \text{const}.$$

$$4.15. Q = a(V_2 - V_1) / V_1 V_2.$$

$$4.16. A = 2C_v T_1 \{1 - (V_1 - 2b)^{R/C_v} \cdot (V_2 - 2b)^{-R/C_v}\} + 4a(1/V_2 - 1/V_1).$$

$$4.17. \eta_1 = \frac{R(T_2 - T_1) \ln(V_2 / V_1)}{C_v(T_2 - T_1) + RT_2 \ln(V_2 / V_1)},$$

$$\eta_2 = \frac{R(T_2 - T_1) \ln((V_2 - b) / (V_1 - b))}{C_v(T_2 - T_1) + RT_2 \ln((V_2 - b) / (V_1 - b))}$$

$$4.18. \eta = \frac{(p_1 - p_2)(V_2 - V_1)}{p_2(V_2 - V_1) + \frac{a(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} + \frac{C_v}{R} \left[\left(p_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) - \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) \right]}.$$

$$4.19. \eta = 1 - [RT_1 / C_v(T_2 - T_1)] \ln[(V_2 - b) / (V_1 - b)].$$

$$4.20. (p + a/V^2)(V - b)^{(R+C_v-C)/(C_v-C)} = \text{const}.$$

$$4.21. T^{C_v/R} (V - b) \exp[-\eta T^2 / 2R] = \text{const}.$$

$$4.22. C_v T - a/V = \text{const}, C = C_v [1 - RTV^2 / a(V - b)].$$

$$4.23. \eta = 1 - (V_1 - b)^{R/C_v} (V_2 - b)^{-R/C_v}.$$

$$4.24. \Delta S = R \ln[(V_2 - b) / (V_1 - b)].$$

$$4.25. \Delta S = 2R \ln(T_2 / T_1) = -16,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$4.26. \Delta S = C_v \ln[1 - a / (C_v T_0 V_0)] + R \ln 2, \Delta U = C_v T_0 (2^{R/C_v} - 1) - (a/V_0) 2^{R/C_v}.$$

$$4.27. n = V / V_0 = \{1 + 8 \exp[(C - C_v) / C]\} / 9 \approx 1,25.$$

$$4.28. \eta = (T_2 - T_1) / (T_2 + T_1).$$

4.29. КПД циклов одинаковы.

$$4.30. \Delta T = -b \Delta p / C_p > 0, \text{ где } \Delta p \text{ мало и отрицательно.}$$

§5. Системы с переменным числом частиц

$$5.5. \lambda = T \Delta p \cdot \Delta v / \Delta T = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}.$$

$$5.6. p = p_0(1 + \lambda \mu \Delta T / RT^2) = 1,04 \text{ атм}.$$

$$5.7. \Delta T \approx pT(v_1 - v_2) / \lambda = -0,74 \text{ К}, \Delta m / m \approx c_2 \Delta T / \lambda = 0,0057.$$

$$5.8. p_1 = p_0 \exp[\mu \lambda (T - T_0) / RTT_0] \approx 0,84 \cdot 10^5 \text{ Па}, T = t + 273 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$5.9. \Delta m = \mu p_0 \Delta T (V_0 - M / \rho) (\lambda \mu / RT - 1) / RT^2 = 0,0755 \text{ г}.$$

§6. Некоторые вероятностные представления

$$6.5. \sigma^2(x) = (x_1 - x_2)^2 p(1 - p).$$

$$6.6. v^* = 1/\sqrt{\alpha}, \quad \bar{v} = 2/\sqrt{\pi\alpha}, \quad \sqrt{v^2} = \sqrt{3/2\alpha}, \quad \sigma^2(v) = (3/2 - 4/\pi)/\alpha, \\ \delta = \sqrt{3\pi/2 - 4}/2 \approx 0,422.$$

$$6.7. w^{(1)}(E) = (v_0 \sqrt{2m_0 E})^{-1}, \quad \bar{v}_x = 0, \quad |\bar{v}_x| = v_0/2, \quad \bar{v}_x^2 = v_0^2/3, \quad \bar{E} = m_0 v_0^2/6.$$

$$6.8. dN = -N\lambda dt, N = N_0 \exp(-\lambda t).$$

$$6.9. N = n\lambda vt / \pi.$$

$$6.10. N = vt / l.$$

$$6.11. P(n_1 + n_2) = \{[(v_1 + v_2)N/V]^{n_1+n_2} / (n_1 + n_2)!\} \exp[-(v_1 + v_2)N/V].$$

$$6.12. P(n_1 | n) = C_n^{n_1} [v_1 / (v_1 + v_2)]^{n_1} [v_2 / (v_1 + v_2)]^{n-n_1}.$$

§7. Распределения Гиббса

$$7.8. \tilde{C}_V = 9kN/2.$$

$$7.9. \tilde{C}_V = 3kN.$$

$$7.10. U = 3kT/2n.$$

$$7.12. pV = mRT/\mu, \tilde{C}_V = 3kN/4.$$

$$7.13. \gamma = 3 \text{ (a)}, \gamma = 2 \text{ (б)}.$$

$$7.14. \Delta F = -RT \ln[(\exp(x) - 1)/x], \text{ где } x = m\omega^2 R^2 / 2kT,$$

$$\Delta S = R\{\ln[(\exp(x) - 1)/x] + 1 - x \exp(x)/(\exp(x) - 1)\}.$$

$$7.15. \Delta F = -kTN \ln\{a[1 - \exp(-mgc/kT)]/c[1 - \exp(-mga/kT)]\}.$$

$$7.16. \Delta F = -RT \ln\{kT[1 - \exp(-mgh_0/kT)]/mgh_0\},$$

$$\Delta S = R\{1 + \ln[kT(1 - \exp(-mgh_0/kT))/mgh_0] - (mgh_0/kT)/[\exp(mgh_0/kT) - 1]\}.$$

$$7.17. \tilde{C}_V = 9kN/2.$$

$$7.20. \Delta S = 2,5R \ln[(T_1 + T_2)^2 / 4T_1 T_2].$$

$$7.21. \Delta S = R \ln[(p_1 + p_2)^2 / 4p_1 p_2].$$

$$7.22. \Delta S = \frac{5}{2} p \left[\frac{V_1}{T_1} \ln T_2 \frac{V_1 + V_2}{V_1 T_2 + V_2 T_1} + \frac{V_2}{T_2} \ln T_1 \frac{V_1 + V_2}{T_1 V_2 + T_2 V_1} \right].$$

$$7.23. S = kN\{7/2 + \ln[(2\pi mkT)^{3/2} skT(2\pi\hbar)^{-3}(mgN)^{-1}]\}.$$

§ 8. Распределение Максвелла

$$8.14. P_1 = 0,08 / e\pi^{1/2} \approx 1,7\%, P_2 = 0,06(6/\pi e^3)^{1/2} \approx 1,87\%.$$

$$8.15. \sqrt{v^2} = 475 \text{ м/с}, \bar{E} = 0,6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \sqrt{v^2} = 3(2kT/\pi d^3 \rho)^{1/2} = 0,15 \text{ м/с}.$$

$$8.16. T = mv^2 / 3k.$$

$$8.17. \varepsilon \approx \frac{4\pi(v_2 - v_1)\mu^{3/2}(v_1 + v_2)^2}{(2\pi kT)^{3/2}} \exp[-m(v_1 + v_2)^2 / 2RT] \cdot 100\% \approx 1,6 \cdot 10^{-9}\%.$$

$$8.18. P_1 = Np(1-p)^{N-1}, \text{ где } p = w(v)\Delta v, P_n = C_N^n p^n (1-p)^{N-n}, \bar{n} = Np.$$

$$8.19. \tilde{v} = x_0 \sqrt{2kT/m}, \text{ где } x_0 - \text{ корень трансцендентного уравнения } \operatorname{erf}(x) - (2/\pi^{1/2})x \exp(-x^2) = 0,5.$$

$$8.20. \overline{v_x} = 0, |\overline{v_x}| = \sqrt{2kT/\pi m}.$$

$$8.21. dN = 2\pi N(m/2\pi kT)^{3/2} v_\perp \exp[-m(v_\perp^2 + v_\parallel^2)/2kT] dv_\perp dv_\parallel.$$

$$8.22. w(E) = (\pi kTE)^{-1/2} \exp(-E/kT), E^* = 0, \bar{E} = kT/2, \sigma^2(E) = k^2 T^2 / 2.$$

$$8.23. w_2(v_x, v) = 2\pi(m/2\pi kT)^{3/2} v \exp(-mv^2/2kT), w(v_x | v) = 1/2v.$$

$$8.24. \bar{v} = \sqrt{2RT/\pi}(\mu_1^{-1/2} + \mu_2^{-1/2}) = 1,1 \text{ км/с}.$$

$$8.25. \bar{E} = 3kT/2 = 6,2 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

$$8.26. T = (\mu_2^{1/2} - \mu_1^{1/2})^{-2} (\Delta v)^2 \mu_1 \mu_2 / 2R = 363 \text{ К}.$$

$$8.27. \bar{\theta} = \pi/2.$$

$$8.28. w(\theta, \varphi) = (2\pi)^{-1} \sin 2\theta.$$

$$8.29. p = S_1 p_0 / (S_1 + S_2).$$

$$8.30. \bar{v} = v_0 \sqrt{2/\pi}, n = n_0 \sqrt{8\pi}.$$

§9. Распределение Больцмана

$$9.6. N_A = R/k = 3RT \ln(n_1/n_2) / 4g\Delta h\pi r^3 (\rho - \rho_0) \approx 6,49 \cdot 10^{23}, T = t + 273 \text{ }^\circ\text{C}.$$

$$9.7. n = Nm g / SkT.$$

$$9.8. n_0 = N(mg)^3 / 2\pi \operatorname{tg}^2 \beta (kT)^3.$$

$$9.9. \overline{U_0} = kT - (m\omega^2 R^2 / 2)[1 - \exp(-m\omega^2 R^2 / 2kT)]^{-1}.$$

$$9.10. w(r) = \frac{m^2 g \omega^2 r \exp(-mgz/kT + m\omega^2 r^2/2kT)}{(kT)^2 [1 - \exp(-mgH/kT)] [\exp(m\omega^2 R^2/2kT) - 1]}.$$

$$9.11. I = mR^2 N_A [1 - \exp(-m\omega^2 R^2/2kT)]^{-1} - 2kTN_A/\omega^2.$$

$$9.12. \alpha = \exp[d(|q|E - mg)/kT].$$

$$9.13. n(r) = N(\alpha/\pi kT)^{3/2} \exp(-\alpha r^2/kT), \quad r_0 = \sqrt{kT/\alpha},$$

$$w(U) = 2[u/\pi(kT)^3]^{1/2} \exp(-U/kT), \quad \tilde{U} = kT/2.$$

$$9.14. \alpha = \exp(-1,5) \approx 0,22.$$

$$9.15. \bar{U}_0 = \frac{7kT}{2} - \frac{m\omega^2 R^2}{2[1 - \exp(-m\omega^2 R^2/2kT)]} - \frac{mgH}{\exp(mgH/kT) - 1}.$$

$$9.16. z_c = kT/mg + H/2 - H[\exp(mgH/kT) - 1]^{-1}.$$

§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения

$$10.5. U = 3NkT/2 + (2\pi N^2/V) \int_0^\infty \Phi(r) f_2(r) r^2 dr,$$

$$p = (NkT/V) [1 - (2\pi N/3kTV) \int_0^\infty r^3 (\partial\Phi(r)/\partial r) f_2(r) dr].$$

$$10.6. f_1^{(0)}(\vec{r}) = C \exp(-U_0(\vec{r})/kT), \text{ где } C = \int \exp(-U_0(\vec{r})/kT) d\vec{r}.$$

10.7.

$$\frac{\partial f_3^{(0)}}{\partial \vec{r}_i} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial U_0(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_i} \right) f_3^{(0)} = 0,$$

$$f_3^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}) = \exp\{-(kT)^{-1} [\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) + \Phi(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|)]\}, \quad i = 1, 2, 3.$$

§ 11. Идеальные квантовые газы в равновесном состоянии

$$11.9. S = 0, \quad p = 2NE_F/5V.$$

$$11.10. U = 3NkT_F (1 + 5\pi^2 T^2/12T_F^2)/5, \quad p = 2NkT_F (1 + 5\pi^2 T^2/12T_F^2)/5V,$$

$$S = \pi^2 kTN/2T_F.$$

$$11.11. S = -k\delta \sum_l [\delta \bar{N}_l \ln \bar{N}_l + (1 - \delta \bar{N}_l) \ln(1 - \delta \bar{N}_l)], \text{ где } \delta = -1 \text{ для бозе-газа и}$$

$$\delta = 1 \text{ для ферми-газа, } \bar{N}_l = \{\exp[(E_l - \mu)/kT] + \delta\}.$$

§12. Флуктуации в равновесных системах

$$12.7. \overline{\Delta V \Delta N} = 0.$$

$$12.8. \overline{\Delta U \Delta p} = kT^2 (\partial p / \partial T)_V.$$

$$12.9. \overline{H^2} - \overline{U^2} = (\overline{\Delta N})^2 (\partial U / \partial \bar{N})_{V,T}^2 + kT^2 (\partial U / \partial T)_{V,N}.$$

$$12.10. \overline{\Delta p \Delta V} = \overline{\Delta \mu \Delta N} = 0.$$

$$12.11. \text{ а) } (\overline{\Delta T})_V^2 = kT^2 / \tilde{C}_V; \text{ б) } (\overline{\Delta T})_p^2 = kT^2 / \tilde{C}_p; \text{ в) } (\overline{\Delta p})_T^2 = -kT (\partial p / \partial V)_T.$$

$$12.12. \text{ а) } \overline{\Delta p \Delta T} = (\partial p / \partial T)_V kT^2 / \tilde{C}_V, \text{ б) } \overline{\Delta p \Delta V} = -kT, \text{ в) } \overline{\Delta S \Delta T} = kT,$$

$$\text{ г) } \overline{\Delta S \Delta V} = kT (\partial V / \partial T)_p.$$

$$12.13. \delta_{\Delta n} = N^{-1/2}.$$

$$12.14. \overline{\Delta T \Delta V} = 0, \quad \overline{\Delta S \Delta p} = 0.$$

$$12.15. \overline{(\Delta \tilde{C}_V)^2} = (\partial \tilde{C}_V / \partial T)_V^2 (kT^2 / \tilde{C}_V) - kT (\partial \tilde{C}_V / \partial V)_T^2 (\partial V / \partial p)_T.$$

$$12.16. (\overline{\Delta \mu})^2 = kT (\partial \mu / \partial N)_{T,V}, \quad (\overline{\Delta N})(\overline{\Delta \mu}) = kT.$$

$$12.17. \Delta T / T \approx (vN_A)^{-1/2} \approx 4 \cdot 10^{-11}.$$

$$12.18. \text{ Уменьшится в 2 раза.}$$

$$12.19. \sqrt{(\overline{\Delta n})^2} / (\overline{\Delta n}) = (\mu / \rho N_A \Delta V)^{1/2} \exp(-\mu \omega^2 r^2 / 4RT).$$

§13. Кинетическое уравнение Больцмана и процессы переноса

$$13.11. w_1(\vec{r}, \vec{p}, t) = w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p}) + [\tilde{w}_1(\vec{r}, \vec{p}) - w_1^{(0)}(\vec{r}, \vec{p})] \exp(-t/\tau).$$

$$13.12. g_2 > 0, \text{ если молекулы притягиваются, и } g_2 < 0, \text{ если отталкиваются.}$$

$$13.13. \partial \rho / \partial t + \operatorname{div}(\rho \vec{u}) = 0.$$

$$13.14. T_2(t) = T_{10} + (T_{20} - T_{10}) \exp(-2\pi \kappa t / cM \ln 2).$$

$$13.15. T = \left[R_1 R_2 (T_1^{3/2} - T_2^{3/2}) / r (R_2 - R_1) - (R_1 T_1^{3/2} - R_2 T_2^{3/2}) / (R_2 - R_1) \right]^{2/3}.$$

$$13.16. T(x) = [T_1^{3/2} - x(T_1^{3/2} - T_2^{3/2}) / l]^{2/3}.$$

$$13.17. \eta = M\delta / (2\pi \omega LR^3).$$

§ 14. Броуновское движение

$$14.6. 2\sqrt{\tau\gamma / 3\pi} \approx 2000.$$

$$14.7. w(z_{\max}) = (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-z_{\max}^2 / 4Dt).$$

$$14.8. n(\vec{r}) = (N / 4\pi D\tau r) \exp(-r / \sqrt{D\tau}).$$

$$14.9. \overline{z^2} = 2Dt \exp(-t / \tau).$$

$$14.10. n(z) = n_0 \exp(-z / (D\tau)^{1/2}).$$

$$14.11. w(z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp[-(z + 2na)^2 / 4Dt].$$

Литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч. 1. — М.: Наука 1976. (Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика, т. V).
2. И.П.Базаров, Э.П.Геворкян, П.Н.Николаев. Термодинамика и статистическая физика. — М.: Изд-во Московского Университета, 1986.
3. И.П.Базаров, Э.П.Геворкян, П.Н.Николаев. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. — М.: Изд-во Московского Университета, 1989.
4. Р.Л. Стратонович, М.С. Полякова. Элементы молекулярной физики, термодинамики и статистической физики. — М.: Изд-во Московского Университета, 1981.
5. Ю.Л. Климонтович. Статистическая физика. — М.: Наука, 1982.
6. И.А. Квасников. Теория равновесных систем. — М.: УРСС, 2002. (И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика, т. I).
7. И.А. Квасников. Статистическая физика. Теория равновесных систем. — М.: УРСС, 2002. (И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика, т. II).
8. И.А. Квасников. Теория неравновесных систем. — М.: УРСС, 2003. (И.А. Квасников. Термодинамика и статистическая физика, т. III).
9. А.Н. Матвеев. Молекулярная физика. — М.: Высшая школа, 1987.
10. Д.В. Сивухин. Общий курс физики, т. II. Молекулярная физика. — М.: Наука, 1989.

Учебное издание

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ ПО ФИЗИКЕ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ-МАТЕМАТИКОВ

Под редакцией профессора В.А. Макарова

ЧАСТЬ II

Вишнякова Екатерина Анатольевна,
Макаров Владимир Анатольевич,
Полякова Марина Сергеевна,
Чичигина Ольга Александровна

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Издательский отдел
Факультета вычислительной математики и кибернетики
МГУ им. М.В. Ломоносова
Лицензия ИД N 05899 от 24.09.01 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус

Издательство ООО «МАКС Пресс»
Лицензия ИД № 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 15.07.2010 г.
Печать офсетная. Бумага офсетная № 1.
Формат 60×90 1/16. Усл.печ.л. 10,75. Тираж 1 000 экз. Изд. № 329. Зак. 5396.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.
Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

Отпечатано в ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ»,
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т, 403.
Тел. 554-21-86.