

4. Статистическая физика и термодинамика

4.1. Макроскопические состояния

4.1.1. Термодинамический и статистический методы

Раздел физики, который изучает свойства вещества, связанные с его молекулярным строением, носит название молекулярной физики.

Молекулярная физика располагает двумя взаимодополняющими методами - термодинамическим и статистическим.

Термодинамический метод изучает свойства термодинамических систем - газов, жидкостей и твердых тел на основе двух опытных законов, так называемых начал термодинамики. Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии в тепловых процессах, второе начало термодинамики определяет направление протекания тепловых процессов.

Статистический метод исходит из молекулярного строения системы и из свойств и движения отдельных молекул выводит свойства системы в целом.

4.1.2. Равновесные состояния и процессы

Основным понятием статистической физики и термодинамики является понятие термодинамической системы. Термодинамической системой называется тело или совокупность тел, выделяемых для исследования. Эти тела взаимодействуют друг с другом и с внешними телами. В процессе данного взаимодействия меняется состояние термодинамической системы.

Величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояния. К параметрам состояния относятся объем V , давление P , температура T , внутренняя энергия U и т.д. Параметры, зависящие от массы системы, называются экстенсивными (объем, внутренняя энергия, энтропия). Параметры, не зависящие от массы системы, называются интенсивными (давление, температура, концентрация и т.д.).

Состояние системы называется равновесным, если численные значения параметров одинаковы во всем объеме системы и не меняются с течением времени без внешнего воздействия на систему. Если эти условия не выполняются, то состояние системы называется неравновесным.

Свойства равновесного состояния не зависят от движения отдельных частиц, а определяются поведением всей системы. Это поведение характеризуется небольшим числом параметров (P, V, T), называемых макроскопическими.

Макроскопические параметры отражают усредненную картину движения очень большого числа частиц, входящих в термодинамическую систему. Не все из них независимы. Их связывает уравнение состояния: $f(P, V, T) = 0$.

Равновесные состояния можно изображать графически, например на диаграмме (P, V). Если в системе происходит какой-либо процесс, то параметры системы будут меняться с течением времени. Пусть кривая АВ графически изображает рассматриваемый процесс (рис.4.1). Отметим, что графически можно изображать только равновесные состояния и равновесные процессы. Равновесным называется процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний.

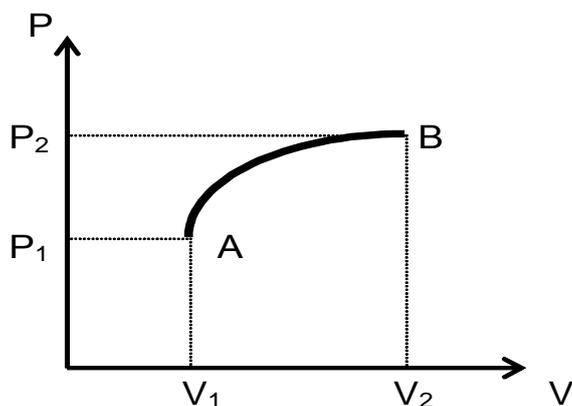


Рис. 4.1

Если процесс протекает очень медленно, то значения параметров системы можно считать одинаковыми во всем его объеме. Такой бесконечно медленно протекающий процесс является равновесным.

Все реальные процессы протекают не бесконечно медленно и, строго говоря, являются неравновесными.

Рассмотрим, например, сжатие газа в цилиндре с подвижным поршнем. Пока поршень неподвижен, все параметры газа одинаковы во всем объеме. При перемещении поршня вниз давление изменяется. Это изменение давления распространяется в газе со скоростью звука, которая довольно велика, но конечна. Следовательно, под поршнем образуется область повышенного давления. Процесс сжатия будет неравновесным.

Однако в ряде случаев неравновесностью реальных процессов можно пренебречь. Это зависит от времени релаксации. Время релаксации - это время, в течение которого в системе устанавливается равновесие. Время релаксации меняется в широких пределах от нескольких долей секунды до нескольких часов и даже суток. Так, время выравнивания давления в однородном газе порядка 10^{-16} с, поэтому если сжатие газа проводить медленно, то процесс можно считать равновесным.

4.1.3. Обратимые и необратимые процессы

Пусть в результате некоторого процесса система переходит из состояния А в состояние В, а затем возвращается в начальное состояние без воздействия на нее других тел (см. рис.4.1).

Процесс называется обратимым, если можно осуществить обратный переход из В в А через те же промежуточные состояния так, чтобы в самой системе и в окружающих телах не осталось никаких изменений. Если такой переход осуществить нельзя, если по окончании процесса в окружающих телах или в самой системе остались какие-либо изменения, то процесс называется необратимым.

Примером обратимого процесса могут служить незатухающие колебания, происходящие в вакууме.

Необратимыми процессами являются любые движения или любые процессы, сопровождающиеся трением, передачей тепла от нагретого тела к холодному и т. д.

Доказано, что обратимым процессом может быть только равновесный процесс. Все реальные процессы не являются, строго говоря, равновесными, следовательно, все реальные процессы являются необратимыми.

Перейдем теперь к изучению различных термодинамических систем. Начнем изучение с рассмотрения идеального газа.

4.1.4. Идеальный газ

Газ называется идеальным, если можно пренебречь силами взаимодействия между молекулами газа и объемом самих молекул.

Не следует думать, что взаимодействие между молекулами идеального газа вообще отсутствует. Взаимодействие молекул происходит при их столкновениях, но эти столкновения настолько редки, что большую часть времени молекулы газа движутся как свободные частицы.

Во всех существующих в природе телах происходит непрерывное движение составляющих эти тела частиц. Это движение универсально: движутся молекулы, движутся атомы в молекулах. Характерной чертой этого движения является беспорядочность, которой оно обладает в большей или меньшей степени. Об этом движении говорят как о тепловом движении. В нем заключена природа теплоты и тепловых явлений.

Благодаря тепловому движению молекул идеальный газ оказывает давление на стенки сосуда, в который он заключен.

Действительно, молекулы газа, сталкиваясь со стенками, передают им некоторый импульс. Это изменяет импульс стенки. Изменение импульса тела за единицу времени равно по второму закону Ньютона действующей на тело силе:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}.$$

Давление Р, как известно, определяется соотношением

$$P = \frac{F_n}{S} = \frac{1}{S} \left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)_n, \quad (4.1)$$

где F_n - величина нормальной составляющей силы, действующей на поверхность площадью S .

Таким образом, давление, производимое газом на стенку сосуда, численно равно импульсу, сообщаемому единице поверхности стенки за единицу времени всеми молекулами, движущимися в направлении, перпендикулярном стенке.

Подсчитаем давление, возникающее в результате ударов молекул о стенку сосуда.

4.1.5. Давление идеального газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории

Рассмотрим упрощенный вывод выражения для давления, исходя из следующих предположений.

1. Газ является идеальным.
2. Движение молекул носит хаотический характер, все состояния газа равновероятны. Это, в частности, означает, что число молекул, движущихся по осям x , y , z , в среднем одинаково.
3. Столкновения молекул со стенками сосуда происходят по законам упругого удара.

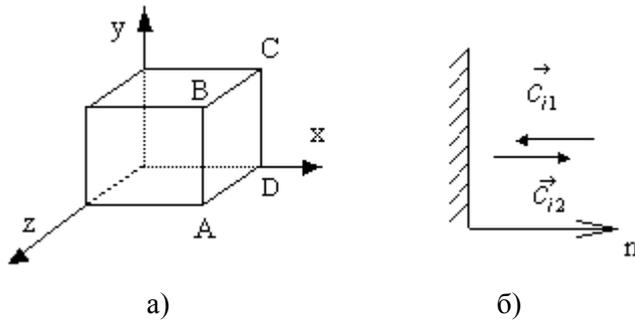


Рис. 4.2

Пусть однородный газ заключен в сосуд кубической формы со стороной l , N — число молекул в сосуде. Рассчитаем давление газа на грань ABCD, перпендикулярную оси x (рис. 4.2, а).

Из предположения о хаотичности движения молекул следует, что по оси x движутся $1/3 N$ молекул. Эти молекулы подлетают к стенке и передают ей свой импульс.

Рассмотрим i -ю молекулу, движущуюся со скоростью \vec{c}_i (рис. 4.2, б). При упругом ударе величина скорости молекулы остается постоянной, а направление меняется на противоположное. Изменение импульса молекулы

$$\Delta \vec{p} = m_0 \vec{c}_{i2} - m_0 \vec{c}_{i1}$$

или в скалярном виде

$$\Delta p = m_0 c_{i2} - (-m_0 c_{i1}) = 2m_0 c_i,$$

где m_0 — масса молекулы.

Следовательно, импульс, сообщаемый стенке одной молекулой при одном ударе, равен $2m_0 c_i$.

Скорости молекул довольно велики, и за одну секунду каждая молекула несколько раз столкнется со стенкой ABCD. Путь, проходимый молекулой от одного столкновения до другого, равен $2l$ (см. рис. 4.2, а), время между последующими ударами — $2l/c_i$, тогда число ударов за 1 с равно $c_i/2l$.

Значит, за 1 с одна молекула сообщает стенке импульс, равный $2m_0 c_i \cdot \frac{c_i}{2l}$ или $\frac{m_0 c_i^2}{l}$. Импульс, передаваемый стенке за 1 с всеми $1/3 N$ молекулами, движущимися по оси x , равен

$$\frac{m_0 c_1^2}{l} + \frac{m_0 c_2^2}{l} + \dots + \frac{m_0 c_{\frac{1}{3}N}^2}{l} = \sum_{i=1}^{\frac{1}{3}N} \frac{m_0 c_i^2}{l} = \frac{m_0}{l} \sum_{i=1}^{\frac{1}{3}N} c_i^2.$$

Следовательно, сила давления $F = \frac{m_0}{l} \sum_{i=1}^{\frac{1}{3}N} c_i^2$, а давление, производимое газом на стенку ABCD:

$$P = \frac{m_0}{lS} \sum_{i=1}^{\frac{1}{3}N} c_i^2 = \frac{m_0}{V} \sum_{i=1}^{\frac{1}{3}N} c_i^2,$$

где $V = l \cdot S$ – объем сосуда.

Введем теперь понятие средней квадратичной скорости.

Величина $\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n c_i^2}{n}$ называется средним значением квадрата скорости, а величина $v_{\text{кв}}$
 $= \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n c_i^2}{n}}$ – средней квадратичной скоростью.

Из определения средней квадратичной скорости следует, что $\sum_{i=1}^n c_i^2 = n \langle v^2 \rangle$, а

$\sum_{i=1}^{\frac{1}{3}N} c_i^2 = \frac{1}{3}N \langle v^2 \rangle$, и выражение для давления газа может быть записано в виде:

$$P = \frac{1}{3} N \frac{m_0}{V} \langle v^2 \rangle \quad (4.2)$$

или

$$PV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v^2 \rangle. \quad (4.3)$$

Величина $m_0 \langle v^2 \rangle / 2$ называется средней энергией поступательного движения одной молекулы. Средняя энергия поступательного движения всех молекул газа в объеме V будет равна

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = N \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}. \quad (4.4)$$

Введем $\langle E_{\text{пост}} \rangle$ в (4.3):

$$PV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{пост}} \rangle. \quad (4.5)$$

Произведение численных значений давления идеального газа и его объема равно $2/3$ величины средней энергии поступательного движения всех его молекул.

Уравнения (4.2), (4.3), (4.5) называют уравнениями молекулярно-кинетической теории для давления идеального газа.

4.1.6. Молекулярно-кинетический смысл температуры

Как известно, при соприкосновении двух тел молекулы их сталкиваются между собой, передавая друг другу часть своей энергии. Тело, которое при этом теряет энергию, называется более нагретым. Те-

ло, к которому переходит энергия, — менее нагретым. Переход энергии путем теплопередачи продолжается до тех пор, пока не установится состояние теплового равновесия.

Для характеристики степени нагретости тела служит понятие температуры. В физике вводится понятие эмпирической температуры, а затем на основе второго начала термодинамики — термодинамической температуры.

Эмпирической температурой называется величина, показывающая, как далеко отстоит тепловое состояние данного тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом при давлении в 10^5 Па.

На основании этого определения строится шкала температур Цельсия. Кроме шкалы Цельсия вводится еще абсолютная шкала температур или шкала Кельвина:

$T = t + 273,15$, где T — абсолютная температура в кельвинах (К), t — температура по шкале Цельсия ($^{\circ}\text{C}$).

Выясним теперь физический смысл абсолютной температуры. Очевидно, абсолютная температура должна быть одинакова у двух тел, находящихся в состоянии теплового равновесия друг с другом. Оказалось, что средняя энергия поступательного движения молекул также одинакова у двух тел в состоянии теплового равновесия. Поэтому Больцман связал абсолютную температуру идеального газа со средней кинетической энергией его молекул: абсолютная температура идеального газа прямо пропорциональна средней энергии поступательного движения его молекул:

$$T = \beta \cdot \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}, \quad (4.6)$$

где β — коэффициент пропорциональности.

Следовательно, абсолютная температура является мерой кинетической энергии теплового движения молекул.

Температура, при которой прекращается тепловое движение молекул, называется абсолютным нулем температуры.

Однако нельзя думать, что при $T = 0$ К движение исчезает вообще. При абсолютном нуле сохраняются некоторые виды колебательного движения атомов в молекулах. Это движение — его называют "нулевыми" колебаниями — представляет собой квантовое явление. Примером "нулевого" движения, полностью сохраняющегося при абсолютном нуле, является движение электронов в атоме.

4.1.7. Уравнение состояния идеального газа

Как отмечалось выше, уравнение, связывающее объем V , давление P и температуру T тела, называется уравнением состояния. Существуют уравнения состояния идеального газа, реального газа, жидкости и т. д.

Для получения уравнения состояния идеального газа воспользуемся уравнением (4.3)

$$PV = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m_0 \cdot \langle v^2 \rangle$$

и постулатом Больцмана (4.6)

$$T = \beta \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}.$$

Поделим их почленно друг на друга:

$$\frac{PV}{T} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{\beta}$$

и выразим число молекул N в объеме V через число Авогадро N_A : $N = N_A \cdot \nu$, где ν — число молей газа.

Тогда

* Числом Авогадро N_A называется число молекул в одном моле вещества; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

$$\frac{PV}{T} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_A}{\beta} \cdot \nu. \quad (4.7)$$

Обозначим постоянную величину $\frac{2N_A}{3\beta}$ через R .

R называется универсальной газовой постоянной:

$$R = 8,31 \text{ Дж/ моль} \cdot \text{К}.$$

Ее физический смысл будет выяснен ниже. Введем R в уравнение (4.7):

$$PV = \nu \cdot R \cdot T. \quad (4.8)$$

Это уравнение называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева - Клапейрона.

Если m — масса газа, а M — его молярная масса, то число молей $\nu = m/M$ и уравнение (4.8) примет вид:

$$PV = \frac{m}{M} R T. \quad (4.9)$$

Это уравнение позволяет определить плотность газа $\rho = \frac{m}{V}$. Действительно, разделим на объем V газа правую и левую части (4.9):

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M}$$

и найдем, что

$$\rho = \frac{m}{V} = PM/RT, \quad (4.10)$$

откуда следует, что плотность газа зависит от давления P и температуры T газа.

Получим еще одну форму уравнения состояния идеального газа.

Число молей в данном объеме газа $\nu = N/N_A$, и уравнение (4.8) запишется в виде:

$$PV = \frac{N}{N_A} RT. \quad (4.11)$$

Величина $k = R/N_A$ называется постоянной Больцмана. Постоянная Больцмана равна универсальной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле газа:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К}. \quad (4.12)$$

Введем k в (4.11) и получим уравнение состояния идеального газа в виде:

$$PV = N \cdot k \cdot T. \quad (4.13)$$

Воспользовавшись последним уравнением, свяжем давление газа с концентрацией n его молекул.

В самом деле, $n = N/V$ и

$$P = n \cdot k \cdot T. \quad (4.14)$$

4.1.8. Средняя энергия поступательного движения молекул газа

Запишем уравнение молекулярно-кинетической теории для давления идеального газа в виде (4.3):

$$PV = \frac{1}{3} N \cdot m_0 \cdot \langle v^2 \rangle$$

и уравнение состояния идеального газа (см. (4.13))

$$PV = N \cdot k \cdot T.$$

Сравним эти уравнения и получим, что средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (4.15)$$

а средняя квадратичная скорость

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (4.16)$$

Принимая во внимание, что $k = R/N_A$, а произведение массы молекулы m_0 на число Авогадро N_A ($m_0 N_A$) равно молярной массе M газа, получим (4.16) в виде:

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (4.17)$$

4.1.9. Внутренняя энергия термодинамической системы

Под внутренней энергией U системы понимается запас всей энергии покоящейся замкнутой системы. В состав внутренней энергии входят кинетическая энергия молекул (энергия теплового движения) и потенциальная энергия, обусловленная силами взаимодействия между молекулами:

$$U = T_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}.$$

В случае идеального газа силами взаимодействия между молекулами можно пренебречь, поэтому $E_{\text{пот}} \approx 0$ и $U = T_{\text{кин}}$.

Кинетическая энергия хаотического движения молекул складывается из кинетической энергии поступательного движения $T_{\text{кин}}^{(\text{пост})}$ молекул, кинетической энергии вращательного движения $T_{\text{кин}}^{(\text{вр})}$ и кинетической энергии колебательного движения $T_{\text{кин}}^{(\text{кол})}$ молекул:

$$U = T_{\text{кин}}^{(\text{пост})} + T_{\text{кин}}^{(\text{вр})} + T_{\text{кин}}^{(\text{кол})}.$$

В дальнейшем при вычислении внутренней энергии U колебательное движение молекул рассматриваться не будет, а молекулы будут считаться жесткими, т.е. $U = T_{\text{кин}}^{(\text{пост})} + T_{\text{кин}}^{(\text{вр})}$.

Отметим, что внутренняя энергия является однозначной функцией состояния термодинамической системы. Это значит, что изменение внутренней энергии ΔU при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от вида процесса перехода, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Для определения внутренней энергии газа введем понятие о числе степеней свободы молекул. Напомним, что под числом степеней свободы i системы понимают наименьшее число независимых координат, однозначно определяющих положение системы в пространстве.

Молекулу одноатомного газа (He, Ar и др.) можно рассматривать как материальную точку, ее положение в пространстве в любой момент времени полностью определяется тремя координатами x, y, z . Следовательно, молекула одноатомного газа имеет три степени свободы $i = 3$.

Молекула двухатомного газа (O_2, H_2, N_2) может двигаться в пространстве поступательно. Поступательное движение задается движением центра масс молекулы (т. О на рис. 4.3). Следовательно, молекула имеет три степени свободы поступательного движения $i_{\text{пост}} = 3$. Кроме того, молекула может вращаться вокруг осей Ox, Oy, Oz . Однако момент инерции молекулы относительно оси Ox , проходящей через атомы, очень мал: $I_x \ll I_y$ и $I_x \ll I_z$, и мала кинетическая энергия этого вращения. Поэтому число вращательных степеней свободы принимается равным 2: $i_{\text{вр}} = 2$, а общее число степеней свободы двухатомной молекулы $i = 5$.

Молекула трехатомного и многоатомного газа (H_2O, CH_4, C_6H_6 и т.д.) может двигаться поступательно и вращаться относительно трех осей, например Ox, Oy, Oz (рис. 4.4). Следовательно, молекула

имеет три степени свободы поступательного движения: $i_{\text{пост}} = 3$ и три степени свободы вращательного движения: $i_{\text{вр}} = 3$. Общее число степеней свободы молекул трехатомного и многоатомного газа $i = 6$.

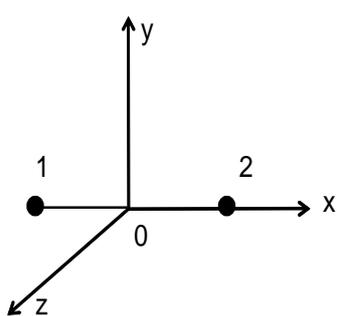


Рис. 4.3

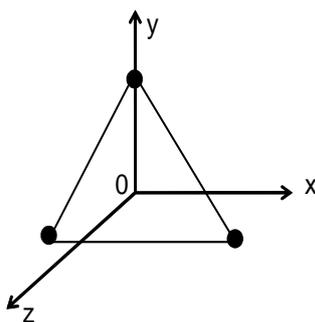


Рис.4.4

Для вычисления внутренней энергии газа необходимо определить энергию теплового движения, приходящуюся на каждую степень свободы молекулы. Больцман, исходя из предположения о хаотичности теплового движения, сформулировал теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы: в системах, состоящих из большого числа обменивающихся энергией частиц, на каждую степень свободы приходится в среднем одинаковая энергия, равная $kT/2$:

$$\epsilon_0 = kT/2,$$

где k — постоянная Больцмана,
 T — абсолютная температура.

Если идеальный газ состоит из N молекул, каждая из которых имеет i степеней свободы, то внутренняя энергия газа

$$U = \frac{i}{2} kTN. \quad (4.18)$$

Выражая N через число Авогадро N_A и число молей ν : $N = N_A \nu$, а ν через массу газа m и молярную массу M :

$\nu = m/M$ и учитывая, что $kN_A = R$ (см. (4.12)), получим выражение для U в следующем виде:

$$U = \frac{i}{2} \cdot \frac{m}{M} RT, \quad (4.19)$$

где $i = 3$ - для одноатомного газа,
 $i = 5$ - для двухатомного газа,
 $i = 6$ - для трехатомного и многоатомного газа.

4.2. Статистические распределения

4.2.1. Динамические и статистические закономерности

При изучении механики мы рассматривали движения тел или частей тел относительно друг друга. Закономерности таких движений называются динамическими и изучаются на основе законов Ньютона. Действительно, в случае систем, состоящих из небольшого числа частиц, в принципе можно проследить за движением каждой отдельной частицы и описать ее движение с помощью законов Ньютона.

Однако в случае систем, состоящих из большого числа частиц (например, в 1 см^3 воздуха содержится примерно 10^{19} молекул), проявляются иные закономерности, которые называются статистическими. Динамическое, т.е. основанное на законах Ньютона, описание таких систем затруднительно и практически непригодно, так как каждая молекула, сталкиваясь с другими молекулами, непрерывно меняет свои координаты и скорость. Информация о движении молекул в данный момент времени не отражает состояния системы в последующие моменты времени.

Раздел физики, занимающийся изучением систем, состоящих из большого числа частиц, называется статистической физикой. Методы исследования систем, состоящих из большого числа частиц, на-

зываются статистическими. В основе их лежат метод средних и понятия теории вероятностей. Например, каждая молекула газа в данный момент времени может обладать любой скоростью c_i , а газ в целом характеризуется средней арифметической

$$\langle v \rangle = \frac{c_1 + c_2 + \dots + c_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

и средней квадратичной скоростью

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n c_i^2}{n}}.$$

Скорость i -й молекулы может быть больше или меньше, например, средней арифметической скорости. Поэтому одна из задач статистической физики состоит в том, чтобы найти, какая часть молекул движется со скоростями, большими средней арифметической $\langle v \rangle$ или средней квадратичной $v_{\text{кв}}$ скорости, и какая часть молекул имеет скорости, меньшие $\langle v \rangle$ (или $v_{\text{кв}}$), т.е. найти распределение молекул по скоростям.

Распределение какой-либо физической величины между большим числом частиц носит статистический характер. Это значит, что данное распределение имеет наибольшую вероятность, но не является абсолютно достоверным. Например, если на газ не действуют внешние силы, то его молекулы равномерно распределяются по объему. Однако статистическая физика не отрицает, что в какой-то момент времени в одной половине сосуда может собраться много больше молекул, чем во второй. Статистический характер присущ любому явлению, происходящему в системе, состоящей из большого числа молекул.

Рассмотрим теперь конкретные распределения.

4.2.2. Распределение молекул в поле сил тяжести

Рассмотрим идеальный газ в однородном поле сил тяжести Земли. Выделим довольно высокий столб газа (рис. 4.5). В состоянии теплового равновесия температура T должна быть постоянной во всем выделенном объеме. Однако давление P газа будет уменьшаться по мере увеличения высоты h над поверхностью Земли, так как на нижние слои действует вес всех расположенных выше молекул. Найдем закон изменения давления P в зависимости от высоты h : $P = P(h)$. Для этого на высоте h над поверхностью Земли выделим бесконечно тонкий слой газа dh с площадью основания S (см. рис. 4.5). Обозначим через P давление газа на нижнюю поверхность выделенного слоя, $(P-dP)$ - давление на верхнюю поверхность. Очевидно, сила давления на верхнюю поверхность $(P-dP) \cdot S$ меньше силы давления на нижнюю поверхность PS на величину, равную весу всех молекул газа в слое dh .

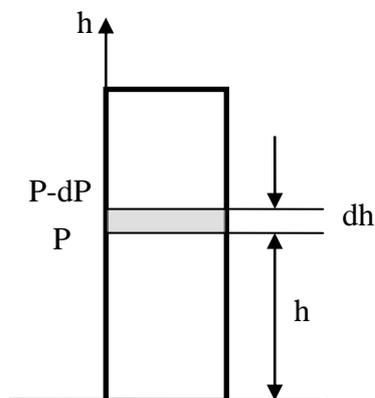


Рис. 4.5

Если $m_0 g$ - вес одной молекулы, n - число молекул в единице объема, $S \cdot dh$ - объем выделенного слоя, то

$$-dP \cdot S = m_0 g \cdot n \cdot S \cdot dh \quad \text{или} \quad -dP = m_0 g \cdot n \cdot dh. \quad (4.20)$$

Очевидно, число молекул n в единице объема также зависит от h . Поэтому выразим давление P через концентрацию n : $P = nkT$, продифференцируем это соотношение по n : $dP = dn \cdot kT$ и подставим dP в (4.20):

$$-dn \cdot kT = m_0 g \cdot n \cdot dh. \quad (4.21)$$

Разделим переменные в (4.21):

$$-\frac{dn}{n} = \frac{m_0 g}{kT} \cdot dh$$

и проинтегрируем почленно:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{h_0}^h \frac{m_0 g}{kT} \cdot dh, \quad ,$$

где n_0 — концентрация молекул на высоте h_0 ,

n — концентрация молекул на высоте h .

Интегрирование и подстановка указанных пределов дает

$$\ln n - \ln n_0 = - \frac{m_0 g}{kT} (h - h_0) \quad \text{или} \quad n = n_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} (h - h_0)}. \quad (4.22)$$

Эта формула определяет зависимость концентрации молекул газа от высоты. На рис. 4.6 изображен график этой зависимости. При $h - h_0 = 0$ $n = n_0$; при $h - h_0 \rightarrow \infty$ $n \rightarrow 0$. По этой формуле можно определить концентрацию молекул на той или иной высоте над поверхностью Земли.

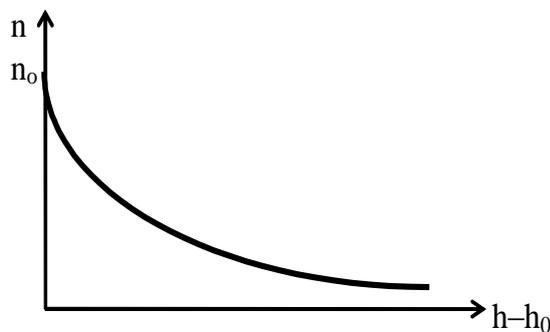


Рис.4.6

Принимая во внимание, что при данной температуре давление газа прямо пропорционально концентрации, т.е. $P_0 = n_0 kT$ и $P = nkT$, из (4.22) получим

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g}{kT} (h - h_0)}. \quad (4.23)$$

Формула (4.23) называется барометрической.

Найденное нами распределение молекул в поле сил тяжести Земли является частным случаем распределения молекул в поле любых потенциальных сил, которое носит название распределения Больцмана.

4.2.3. Распределение Больцмана

Мы получили, что $n = n_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g (h - h_0)}{kT}}$. Но $m_0 g (h - h_0) = \Delta E_p$ – изменение потенциальной энергии молекулы в поле сил тяжести Земли, поэтому можно записать:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_p}{kT}}. \quad (4.24)$$

Больцман показал, что распределение (4.24) справедливо для любого потенциального поля. Закон распределения молекул во внешнем потенциальном поле $n = n_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_p}{kT}}$ носит название распределения Больцмана.

4.2.4. Распределение молекул по скоростям (распределение Максвелла)

Пусть N – общее число молекул газа, dN_v – число молекул, модули скоростей которых заключены в интервале от v до $v + dv$.

В 1859 году Д.К. Максвелл вывел закон, позволяющий найти, какое число молекул dN_v из общего числа молекул N обладают скоростями, попадающими в интервал скоростей $(v ; v + dv)$. При этом Максвелл исходил из следующих предположений:

- все молекулы газа одинаковы,
- температура газа постоянна;
- на газ не действуют внешние силы.

Введем в рассмотрение функцию распределения молекул по скоростям или функцию распределения Максвелла. Для этого выделим в газе единичный объем и обозначим через n среднее число молекул газа в единице объема, а dn_v – среднее число молекул газа в единице объема, модули скоростей которых лежат в интервале $(v ; v + dv)$. Очевидно, dn_v будет тем больше, чем больше выбранный интервал скоростей $dv = dv_x dv_y dv_z$, т.е. $dn_v \approx dv_x dv_y dv_z$ или

$$dn_v = n(v) dv_x dv_y dv_z. \quad (4.25)$$

Коэффициент пропорциональности $n(v)$ представляет собой среднюю концентрацию молекул со скоростями, модули которых приходятся на единичный интервал скоростей, и называется функцией распределения Максвелла.

Найдем теперь произведение $dv_x dv_y dv_z$, для чего рассмотрим трехмерное пространство, на осях которого отложены составляющие скорости v_x, v_y, v_z (рис.4.7). Такое пространство называется фазовым пространством скоростей или фазовым v -пространством. Скорости v какой-либо молекулы будет соответствовать точка в этом пространстве.

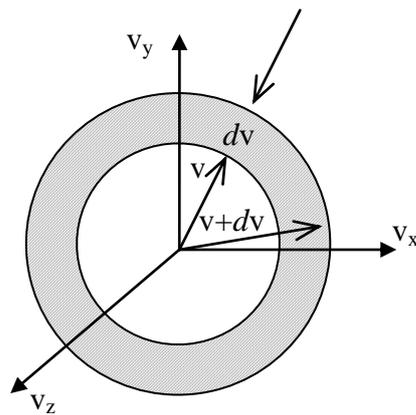


Рис. 4.7

Проведем в этом пространстве две сферы радиусами v и $v + dv$. Всем точкам на поверхности первой сферы будет соответствовать скорость v , на поверхности второй – $(v + dv)$. Скорости, лежащие в интервале $(v ; v + dv)$, изображаются точками в объеме, заключенном между сферами.

$$\text{Этот объем } dv_x dv_y dv_z = \frac{4}{3} \pi (v + dv)^3 - \frac{4}{3} \pi v^3 = 4\pi v^2 dv$$

(т.к. $dv \ll v$, то dv^2 и dv^3 можно пренебречь).
Тогда формула (4.25) запишется в виде

$$dn_v = n(v) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (4.26)$$

Для нахождения функции распределения Максвелла $n(v)$ воспользуемся принципом детального равновесия.

4.2.5. Принцип детального равновесия

Наиболее общая формулировка этого принципа состоит в следующем: любой микропроцесс в равновесной системе протекает с той же скоростью, что и обратный ему процесс.

Применим принцип детального равновесия к процессу упругого столкновения двух молекул одинаковой массы m_0 . Пусть V_1 и V_2 – скорости молекул до упругого столкновения, V_3 и V_4 – после столкновения.

Число таких столкновений в единицу времени в единице объема должно быть пропорционально числу молекул со скоростями V_1 и V_2 , т.е. пропорционально произведению $n(V_1) \cdot n(V_2)$.

Рассмотрим обратный процесс, в котором V_3, V_4 – скорости этих молекул до упругого столкновения, V_1, V_2 – после упругого столкновения. Число таких столкновений в единице объема за единицу времени пропорционально $n(V_3) \cdot n(V_4)$. Если газ находится в равновесном состоянии, то в соответствии с принципом детального равновесия можно считать, что число прямых и обратных столкновений в среднем одинаково в единице объема в единицу времени:

$$n(V_1) \cdot n(V_2) = n(V_3) \cdot n(V_4). \quad (4.27)$$

Как известно, при упругом столкновении выполняется закон сохранения механической энергии:

$$\frac{m_0 v_1^2}{2} + \frac{m_0 v_2^2}{2} = \frac{m_0 v_3^2}{2} + \frac{m_0 v_4^2}{2} \quad \text{или} \quad v_1^2 + v_2^2 = v_3^2 + v_4^2. \quad (4.28)$$

В (4.28) входят квадраты скоростей, поэтому функцию распределения Максвелла $n(v)$ удобнее искать в виде $n(v^2)$. Это облегчит математические выкладки, но не изменит физического смысла.

Тогда (4.27) перепишем в виде

$$n(v_1^2) \cdot n(v_2^2) = n(v_3^2) \cdot n(v_4^2). \quad (4.27')$$

Из (4.28) выразим v_4^2 : $v_4^2 = v_1^2 + v_2^2 - v_3^2$ и подставим в (4.27'):

$$n(v_1^2) \cdot n(v_2^2) = n(v_3^2) \cdot n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2).$$

Прологарифмируем полученное соотношение:

$$\ln n(v_1^2) + \ln n(v_2^2) = \ln n(v_3^2) + \ln n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2),$$

а затем продифференцируем его сначала по v_1^2 , потом по v_2^2 :

$$\frac{1}{n(v_1^2)} \cdot \frac{dn(v_1^2)}{dv_1^2} = \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \cdot \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)};$$

$$\frac{1}{n(v_2^2)} \cdot \frac{dn(v_2^2)}{dv_2^2} = \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \cdot \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}.$$

Из сравнения двух полученных выражений следует, что

$$\frac{1}{n(v_1^2)} \cdot \frac{dn(v_1^2)}{dv_1^2} = \frac{1}{n(v_2^2)} \cdot \frac{dn(v_2^2)}{dv_2^2}. \quad (4.29)$$

Равенство (4.29) должно выполняться при любых v_1 и v_2 , которые являются независимыми переменными. Это возможно, если левая и правая части (4.29) равны некоторой постоянной. Обозначим ее через $(-\alpha)$:

$$\frac{1}{n(v^2)} \cdot \frac{dn(v^2)}{dv^2} = -\alpha. \quad (4.30)$$

Разделяя в (4.30) переменные и интегрируя, получим

$$\int \frac{dn(v^2)}{n(v^2)} = -\int \alpha dv^2 \quad \text{или} \quad \ln n(v^2) = -\alpha v^2 + \ln A,$$

$$\ln \frac{n(v^2)}{A} = -\alpha v^2,$$

откуда функция распределения Максвелла

$$n(v^2) = A \exp(-\alpha v^2), \quad (4.31)$$

где A — постоянная интегрирования.

Тогда среднее число молекул в единице объема, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, равно

$$dn_v = A \exp(-\alpha v^2) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (4.32)$$

Можно показать (см. [2,3]), что в данном случае

$$\alpha = \frac{m_0}{2kT}, \quad A = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} = n \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.33)$$

где m_0 — масса молекулы,
 k — постоянная Больцмана,
 T — абсолютная температура.

Подставляя (4.33) в (4.32), окончательно получим

$$dn_v = n \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (4.34)$$

Умножая правую и левую части (4.34) на объем V газа, найдем распределение Максвелла в виде:

$$dN_v = N \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (4.35)$$

4.2.6. Графическое представление распределения Максвелла

Будем откладывать по оси абсцисс скорости v молекул, по оси ординат рассчитанное по (4.35) относительное число молекул $\frac{dN_v}{Ndv}$, скорости которых соответствуют данной абсциссе. Полученная кривая изображена на рис. 4.8 и называется кривой распределения Максвелла.

Рассмотрим две близкие скорости v и $v + dv$. Интервал dv мал, поэтому выбранным значениям скорости будет соответствовать одна ордината $\frac{dN_v}{Ndv}$. Произведение $\frac{dN_v}{Ndv} \cdot dv$ равно относительному числу молекул, скорости которых лежат в интервале $(v; v+dv)$. С другой стороны, произведение $\frac{dN_v}{Ndv} \cdot dv$ равно заштрихованной площади на рис. 4.8. Следовательно, относительное число молекул $\frac{dN_v}{N}$ со скоростями, попадающими в выделенный интервал скоростей, графически изображается площадью заштрихованного прямоугольника. Вся площадь, ограниченная осью абсцисс и кривой распределения, дает относительное число молекул со скоростями от нуля до бесконечности.

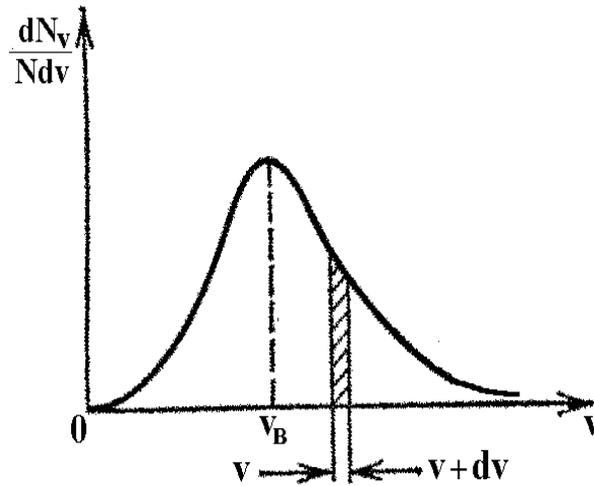


Рис. 4.8

Из графика (рис.4.8) следует, что:

- 1) относительное число молекул с очень малыми и очень большими скоростями невелико;
- 2) существует скорость, при которой кривая распределения имеет максимум. Эта скорость называется наиболее вероятной скоростью V_B . Наибольшее число молекул газа обладают скоростями, близкими к наиболее вероятной скорости.

Пользуясь законом распределения молекул по скоростям, Максвелл определил наиболее вероятную скорость:

$$V_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}, \quad (4.36)$$

среднюю арифметическую скорость:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4.37)$$

и среднюю квадратичную скорость:

$$V_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (4.38)$$

Легко видеть, что $V_B < \langle v \rangle < V_{кв}$.

Изобразим теперь кривые распределения Максвелла при температурах T_1 и T_2 , причем $T_2 > T_1$ (рис. 4.9).

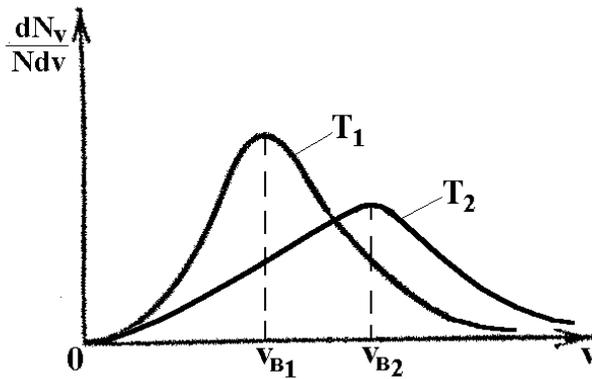


Рис. 4.9

Из сравнения кривых следует, что, во-первых, с повышением температуры наиболее вероятная скорость молекул возрастает и, во-вторых, кривая распределения становится более пологой, а распределение молекул газа более равномерным.

В заключение отметим, что закон распределения Максвелла носит статистический характер. Если газ предоставлен самому себе, то с течением времени в нем устанавливается такое состояние, в котором распределение молекул по скоростям обнаруживает лишь малые случайные отклонения от распределения Максвелла.

Закон распределения Максвелла был проверен экспериментально, например, в опыте Штерна (1920 г.), в опытах Ламмерта (1929 г.) и др.

4.2.7. Распределение Максвелла-Больцмана

Законы распределения Максвелла и Больцмана можно объединить в один закон распределения Максвелла-Больцмана.

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из N одинаковых молекул, температура которой не меняется с течением времени. Состояние каждой молекулы характеризуется тремя координатами x, y, z и тремя составляющими скорости или импульса p_x, p_y, p_z . Состояние системы из N молекул характеризуется $3N$ координатами и $3N$ составляющими импульса. Многомерное пространство, на осях которого откладываются обобщенные координаты q и обобщенные импульсы p , называется фазовым пространством. Состояние каждой молекулы в каждый момент времени в фазовом пространстве изображается точкой, называемой фазовой точкой.

Пусть система состоит из одной частицы, которая может двигаться по одной оси (рис. 4.10).

Разобьем ось q на малые интервалы dq , ось p — на малые интервалы dp . Все фазовое пространство разобьется на элементарные ячейки объемом $dp \cdot dq$. Величина $d\Gamma = dp \cdot dq$ называется элементом объема двумерного фазового пространства, величина $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ — элементом объема шестимерного фазового пространства. Аналогично определяется элемент объема $6N$ -мерного фазового пространства:

$$d\Gamma = dq_1, dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}.$$

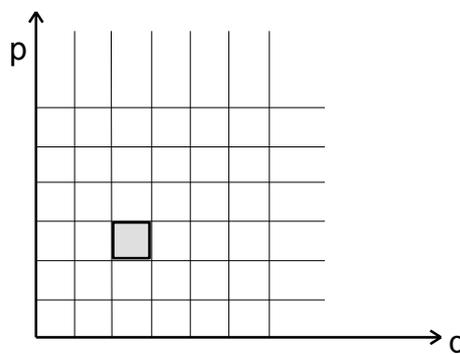


Рис. 4.10

В классической механике координаты и импульсы меняются непрерывно, поэтому $d\Gamma$ может быть как угодно малым. В квантовой механике координаты и импульсы связаны соотношением неопределенностей, откуда следует, что элемент объема фазового пространства конечен и не может быть меньше h^{3N} в случае $6N$ - мерного пространства и h^3 в случае шестимерного фазового пространства.

Обозначим через dN среднее число молекул, которые находятся в объеме $d\Gamma$ фазового пространства, т.е. скорости этих молекул лежат в пределах от v_x, v_y, v_z до $v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z$, а координаты – в пределах от x, y, z до $x+dx, y+dy, z+dz$. Тогда

$$dN = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Gamma, \quad (4.39)$$

где $E = \frac{mv^2}{2} + E_p$ – полная энергия частицы,

$$A = n \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2},$$

n — концентрация молекул,

k — постоянная Больцмана,

T — абсолютная температура,

m_0 — масса молекулы (ср. с (4.33)).

Этот закон называется законом распределения Максвелла-Больцмана.

В распределении (4.39) полная энергия может принимать непрерывный ряд значений. Если энергия частицы может принимать только дискретный ряд значений, то распределение Больцмана имеет вид:

$$N_i = A \cdot \exp(-E_i/kT), \quad (4.40)$$

где N_i — среднее число частиц с энергией E_i ,
 A — некоторая константа.

4.2.8. Распределение Гиббса

Оказалось, что формула $N_i = A \cdot \exp(-E_i/kT)$ применима для статистического описания не только отдельных молекул, но и макроскопических систем.

Рассмотрим изолированную макроскопическую систему Σ . Разобьем ее на малые одинаковые макроскопические подсистемы σ , слабо взаимодействующие друг с другом. Благодаря этому взаимодействию подсистемы могут обмениваться энергией и находиться в различных состояниях с энергией E_i . Среднее число N_i подсистем, находящихся в состоянии с энергией E_i , равно

$$N_i = A \cdot \exp(-E_i/kT).$$

Приведем еще одну трактовку этого распределения.

Равновесное состояние системы не зависит от того, какой средой она окружена, а зависит только от температуры этой среды. Пусть σ — произвольная макроскопическая система, окруженная любой протяженной средой, температура которой поддерживается постоянной. Такую среду называют термостатом, а о системе σ говорят как о системе в термостате. В этом случае также применима формула (4.40). Число N_i определяет относительную вероятность того, что система σ при термодинамическом равновесии находится в i -м энергетическом состоянии. Понимаемая в таком смысле формула $N_i = A \cdot \exp(-E_i/kT)$ называется каноническим распределением Гиббса. Оно лежит в основе построения статистической механики.

4.2.9. Термодинамическая вероятность и флуктуации

Ранее отмечалось, что свойства равновесного состояния термодинамической системы можно охарактеризовать небольшим числом параметров (P, V, T), называемых макроскопическими. Состояние газа, характеризуемое макроскопическими параметрами, называется макроскопическим или макросостоянием.

Однако состояние газа можно охарактеризовать и более детально, задав координаты и составляющие импульса каждой молекулы. Состояние газа, характеризуемое координатами и импульсами всех его молекул, называется микросостоянием. Если, например, газ состоит из N молекул, то его микросостояние характеризуется $3N$ координатами (x_i, y_i, z_i) и $3N$ компонентами импульсов (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}) . Эти величины являются случайными и даже в стационарном состоянии непрерывно меняются, хотя P , V и T постоянны.

Под термодинамической вероятностью или под статистическим весом Ω макросостояния понимается число микросостояний или микрораспределений, которыми может быть осуществлено данное макросостояние.

В качестве примера рассмотрим сосуд, в котором находятся три молекулы 1, 2, 3 (рис 4.11). Эти молекулы могут по-разному распределяться между правой и левой половинами сосуда.

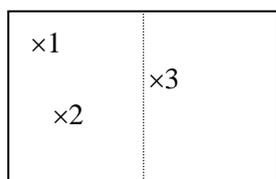


Рис. 4.11

Возможные способы распределения этих молекул приведены в таблице. Здесь мы исходим из естественного предположения, что каждая молекула с равной вероятностью может находиться как в левой, так и в правой половине сосуда. Это следует из так называемого постулата равновероятности: в равновесной изолированной системе все микросостояния равновероятны.

Молекулы, находящиеся слева	1, 2, 3	0	1, 2	1, 3	2, 3	1	2	3
Молекулы, находящиеся справа	0	1, 2, 3	3	2	1	2, 3	1, 3	1, 2
Номер макросостояния	I	II	III			IV		
Статистический вес	1	1	3			3		

Макросостояния определяются числом частиц в каждой половине сосуда. В нашем случае возможны четыре макросостояния: I, II, III и IV. Микросостояния характеризуются номерами частиц в каждой половине сосуда. Из таблицы видно, что макросостояниям I и II соответствует по одному микросостоянию. Статистический вес этих макросостояний равен 1. Статистический вес макросостояний III и IV равен 3, так как каждое из них может быть осуществлено тремя способами.

Таким образом, наибольшую термодинамическую вероятность или статистический вес имеют те макросостояния, в которых молекулы распределены по всему объему сосуда. Переход от порядка (все молекулы в одной части сосуда) к беспорядку (молекулы беспорядочно распределены по всему объему) повышает термодинамическую вероятность Ω состояния. Например, при движении с трением механическая энергия переходит во внутреннюю энергию, так как механическое движение упорядочено и обладает меньшей вероятностью, чем неупорядоченное тепловое движение молекул тела.

Следовательно, термодинамическая вероятность Ω является мерой беспорядка, мерой нестройности в системе.

Из сказанного следует, что наибольшей термодинамической вероятностью обладает равновесное состояние системы, состояние теплового равновесия. Поэтому если система, предоставленная самой себе, в некоторый момент времени не находится в состоянии равновесия, то наиболее вероятным будет ее приближение к равновесию. Если система перешла в состояние равновесия, то самопроизвольный переход ее в неравновесное состояние, строго говоря, не невозможен, но имеет подавляюще малую вероятность. В этом заключается природа необратимости тепловых процессов, которая проявляется в стремлении систем перейти в равновесное состояние.

Однако в природе непрерывно происходят самопроизвольные отклонения от равновесия, но весьма ничтожные и кратковременные. Такие случайные малые и кратковременные отклонения от равновесия называются флуктуациями. Мерой флуктуации является стандартное отклонение от среднего значения $\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$, где x – некоторая физическая величина.

Так, благодаря флуктуациям температура 1 мг воды, находящейся в равновесии при комнатной температуре, испытывает колебания порядка 10^{-8} К.

Больцман сформулировал следующее утверждение: все процессы в природе протекают в направлении, приводящем к увеличению вероятности состояния.

Это утверждение носит название второго начала термодинамики и выражает статистический характер этого закона.

4.2.10. Статистический вес состояния и энтропия. Принцип возрастания энтропии

Оказалось, что в качестве количественной характеристики вероятности состояния удобнее брать не статистический вес Ω , который не обладает свойством аддитивности, а величину, пропорциональную натуральному логарифму Ω .

Величина $S = k \cdot \ln \Omega$, где k —постоянная Больцмана, называется энтропией системы.

Из определения энтропии следует, что:

- 1) энтропия системы в равновесном состоянии максимальна;
- 2) энтропия изолированной системы при протекании в ней необратимого процесса возрастает, т.е. приращение энтропии $\Delta S > 0$;
- 3) энтропия изолированной системы при протекании в ней обратимого процесса не меняется, т.е. $\Delta S = 0$.

Объединим два последних утверждения: энтропия изолированной системы не может убывать $\Delta S \geq 0$.

(Знак “=” относится к обратимым процессам, знак “>” – к необратимым.)

Это утверждение называется законом возрастания энтропии или вторым началом термодинамики.

При абсолютном нуле всякое тело, как правило, находится в основном состоянии, статистический вес которого $\Omega = 1$. Из формулы $S = k \cdot \ln \Omega$ следует, что при $\Omega = 1$ энтропия $S = 0$, т.е. при приближении к абсолютному нулю энтропия системы также стремится к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Это утверждение называется теоремой Нернста или третьим началом термодинамики.