

Лекции по общей физике. Термодинамика и статистическая физика

Алексей А. Щербаков

20 декабря 2019 г.

План лекций

1. Термодинамика. Основные понятия. Уравнение состояния. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Теплоемкость. Адиабатический и политропический процессы.
2. Второе начало. Тепловая машина. Теоремы Карно. Неравенство Клаузиуса. Энтропия и закон ее возрастания.
3. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла. Разность теплоемкостей. Термодинамическая устойчивость.
4. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Тройная и критическая точка. Неидеальные газы.
5. Газ Ван-дер-Ваальса. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Равновесие фаз газа Ван-дер-Ваальса. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Эффект Джоуля-Томпсона
6. Принципы статистической физики. Элементы теории вероятностей. Распределения Максвелла. Распределение по энергии.
7. Распределение Гиббса. Среднее число ударов молекул о стенку. Статистическая сумма и энтропия.
8. Явления переноса. Длина свободного пробега. Диффузия. Теплопроводность. Уравнения диффузии и теплопроводности. Броуновское движение. Формула Эйнштейна-Смолуховского.

1 Лекция 1

1.1 Введение

В механике мы имели дело с покоящимися и движущимися материальными точками, либо отдельными твердыми телами и изучали законы их движения. Что будет происходить, если рассматривать совместное движение совокупности материальных точек? Если их не очень много, для каждой из них можно выписать уравнения движения, учесть их взаимодействие, решить эти уравнения строго или приближенно. Если же система становится очень большой, то учесть Ньютоновскую динамику каждой отдельной материальной точки, записывая их скорости, координаты и ускорения, становится не возможно, поскольку число параметров задачи становится чрезмерно большим. Но оказывается, что системы, состоящие из очень большого числа тел или материальных точек, подчиняются своим закономерностям, которые можно выразить с помощью всего нескольких параметров, таких как, например, температура, давление и объем. Изучением таких систем (термодинамических) и занимается термодинамика.

Таким образом, можно различать микроскопические состояния – состояния, в которых в каждый момент времени определены все координаты и импульсы частиц системы; и макроскопические состояния – в которых заданы лишь макроскопические параметры.

Все тела состоят из атомов и молекул. В окружающих нас макроскопических предметах их очень большое количество. Характеристикой этого большого числа атомов и молекул является число Авогадро – количество частиц в одном моле вещества: $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Исторически оно было введено как число атомов, которое содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C , а один моль – это такое количество вещества, которое содержит N_A частиц.

О макроскопических параметрах можно говорить только применительно к термодинамическому равновесию.

В состоянии термодинамического равновесия прекращаются все макроскопические процессы, а макроскопические параметры имеют постоянные по объему системы значения. Здесь имеется в виду, что если произвольно выделить достаточно малую подсистему, которая все еще остается макроскопической, то измеренные макроскопические параметры для этой подсистемы будут теми же самыми, что и для всей системы. При этом на микроуровне происходит непрерывное движение и никакого механического равновесия нет. Термодинамическое равновесие можно определить как для изолированной системы, так и для открытой, если массо- и теплообмен с окружающей средой мал. В стационарном состоянии равновесные параметры не меняются со временем. Термодинамическое равновесие подразумевает также равновесие механическое и химическое.

Чтобы при изменении термодинамических параметров в каждый момент времени можно было говорить об определенном состоянии системы, эти состояния должны быть близки к равновесным. Для этого, в свою очередь, процесс перехода от одного состояния к другому должен быть достаточно медленным. Если X – это один из термодинамических параметров, то нужно потребовать $\tau |dX/dt| \ll |\Delta X|$, где τ – характерное время установления равновесия при малом изменении внешних условий. Такие процессы называются квазистатическими, и для них переходы между состояниями можно описать в виде траекторий.

1.2 Температура

Одним из ключевых понятий термодинамики является температура. Изначально она была введена для характеристики степени нагретости предметов, которую мы можем почувствовать. Однако наши ощущения во-первых индивидуальны, а, во-вторых, зависят от теплопроводности предметов, с которыми мы соприкасаемся (например, одинаково нагреты железные и деревянные предметы кажутся на ощупь нагретыми по-разному). Чтобы ввести количественное понятие температуры, нужно представить изменение этой величины как обмен энергией между телами. Тогда температура будет мерой запасенной в макроскопической системе энергии. В случае идеального газа – газа невзаимодействующих молекул – температура будет мерой средней кинетической энергии хаотического движения частиц газа.

1.3 Идеальные газы

Одними из простейших термодинамических систем являются идеальные газы – газы которые подчиняются законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Закон Бойля-Мариотта: произведение объема данной массы газа на его давление зависит только от температуры:

$$PV = CT \quad (1)$$

Если обозначить P_0, V_0 – давление и объем газа при температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$, то $PV = P_0V_0(1 + \alpha t)$, где t – температура, выраженная в градусах Цельсия, а

$$\alpha \approx \frac{1}{273,16} (^\circ\text{C})^{-1} \quad (2)$$

Согласно закону Гей-Люссака, коэффициент α один и тот же для всех газов.

Уравнение $PV = CT$ называется уравнением состояния. В общем смысле уравнение состояния – любое уравнение, связывающее макроскопические параметры термодинамической системы.

Температура есть мера энергии, запасенной в термодинамической системе. Если между частицами системы отсутствует потенциальная энергия взаимодействия, то вся внутренняя энергия будет обусловлена движением частиц – суммарной кинетической энергией. Рассмотрим столкновения молекул такого газа со стенкой. Пусть $n(\mathbf{v})$ молекул в единице объема газа имеют скорость \mathbf{v} , декартова компонента импульса каждой молекулы $p_x = mv_x$. Если молекула сталкивается со стенкой, она передает ей импульс $2p_x$. За время dt до стенки долетят

молекулы из объема $Sv_x dt$, и число таких молекул – $n(\mathbf{v}) Sv_x dt$, а переданный ими импульс – $2mn(\mathbf{v}) Sv_x dt$. Тогда полный передаваемый импульс стенке и давление на нее будут

$$dp = \sum_{v_x > 0} 2p_x n(\mathbf{v}) Sv_x dt = F_x dt \Rightarrow P = \frac{F_x}{S} = 2 \sum \frac{1}{2} n(\mathbf{v}) p_x v_x = n \langle p_x v_x \rangle \quad (3)$$

Здесь коэффициент $1/2$ появился из-за того, что только половина молекул с заданной скоростью движутся по направлению к стенке, $n = \sum n(\mathbf{v})$ – полное число молекул в единице объема, а $\langle p_x v_x \rangle$ – среднее по всем молекулам. Поскольку все направления в газе равновероятны, то

$$\langle p_x v_x \rangle = \langle p_y v_y \rangle = \langle p_z v_z \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{p}\mathbf{v} \rangle \quad (4)$$

Так как $\langle \mathbf{p}\mathbf{v} \rangle = m \langle \mathbf{v}\mathbf{v} \rangle = 2 \langle \varepsilon_K \rangle$, то

$$P = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_K \rangle \Rightarrow PV = \frac{2}{3} E \quad (5)$$

Для идеального газа

$$PV = \nu RT \Rightarrow \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_K \rangle = \nu RT, N = \nu N_A \Rightarrow \langle \varepsilon_K \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT \quad (6)$$

Здесь $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ – постоянная Больцмана. Она связывает энергию с температурой.

1.4 Работа в квазистатическом процессе

Рассмотрим газ, помещенный в цилиндр с поршнем, площадь которого равна S . Пусть внешняя сила F квазистатически совершила работу по перемещению цилиндра на малую величину dh . Тогда работа внешней силы над газом будет равна $dA' = Fdh = (F/S) Sdh = -PdV$. Знак минус показывает, что работа совершается внешней силой, и объем газа уменьшается. При этом работу газа можно записать как $dA = -dA' = PdV$. Эту формулу можно обобщить, и записать, что работа термодинамической системы при расширении равняется

$$\delta A = pdV \quad (7)$$

Знак δ показывает, что приращение работы зависит от конкретного процесса, в котором это изменение происходит. Например, при изобарическом расширении идеального газа (когда $P = const$)

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) \quad (8)$$

Другой пример – работа идеального газа в изотермическом процессе ($T = const \Rightarrow P = \nu RT/V$):

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT (\log V) \Big|_{V_1}^{V_2} = \nu RT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (9)$$

Если квазистатический процесс изобразить на диаграмме давление-объем, то работа будет равна площади под графиком процесса.

1.5 Первое начало термодинамики

Если термодинамическая система заключена в адиабатическую оболочку, то вся работа внешних сил пойдет на изменение внутренней энергии системы:

$$A'_{12} = U_2 - U_1 \quad (10)$$

Если же система может обмениваться энергией с внешними телами, но ее объем не изменяется, то есть, не совершается работы, то внутренняя энергия системы изменится на количество теплоты (энергию), полученной системой от внешних тел:

$$Q = U_2 - U_1 \quad (11)$$

В общем случае мы можем записать

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (12)$$

то есть, полученное системой количество теплоты идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы. Если система передает энергию окружающим телам, то величина δQ будет отрицательной.

1.6 Теплоемкость

Теплоемкость – это количество теплоты (энергия), необходимое для изменения температуры тела на 1 градус. Поскольку величина δQ зависит от процесса, в котором происходит передача теплоты, то и теплоемкость также будет разной в разных процессах. Чтобы отразить этот факт, пишут

$$c_X = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_X \quad (13)$$

Например, теплоемкости для изохорического (при постоянном объеме) и изобарического (при постоянном давлении) процессов будут записываться как

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V ; c_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (14)$$

а в изотермическом процессе можно считать, что $c_T = \infty$.

Вводя теплоемкость, можно переписать первое начало термодинамики как

$$\delta Q = cdT = dU + PdV \quad (15)$$

Тогда

$$\delta Q|_{V=const} = c_V dT = dU \Rightarrow c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (16)$$

Если осуществляется процесс при постоянном давлении,

$$\delta Q|_{P=const} = c_P dT = dU + PdV = d(U + PV) = dH \Rightarrow c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (17)$$

где термодинамическая функция состояния $H = U + PV$ называется энтальпией.

В случае идеального газа

$$c_P dT = d(U + PV) = (c_V + \nu R) dT \Rightarrow c_P = c_V + \nu R \quad (18)$$

Последнее соотношение называется формулой Майера. Если используются молярные теплоемкости (теплоемкость одного моля), то

$$C_P = C_V + R, C_X = c_x/\nu \quad (19)$$

Еще одним важным процессом в термодинамике является адиабатический – процесс, происходящий без обмена энергией с окружающей средой. В этом процессе $\delta Q = 0$, поэтому $C_{ad} = 0$ и в случае идеального газа

$$0 = dU + PdV \Rightarrow c_v dT = -PdV = -\frac{\nu RT}{V} dV \Rightarrow \int \frac{dT}{T} = -\frac{\nu RT}{c_v} \int \frac{dV}{V} \Rightarrow TV^{\frac{\nu R}{c_v}} = const, PV^\gamma = const \quad (20)$$

где $\gamma = c_P/c_V$ называется показателем адиабаты.

2 Лекция 2

2.1 Внутренняя энергия идеального газа

Идеальный газ – такой газ, в котором потенциальная энергия взаимодействия атомов или молекул пренебрежимо мала. Поэтому внутренняя энергия такого газа складывается из суммарной кинетической энергии всех составляющих его частиц. Поскольку внутренняя энергия U – это макроскопический параметр, а кинетическая энергия каждой частицы может меняться от столкновения к столкновению, то U нужно выразить через среднюю кинетическую энергию молекул:

$$U = \nu N_A \langle \varepsilon_K \rangle \quad (21)$$

Мы видели, что, если не учитывать вращение молекул, то $\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{3}{2}kT$. Если ввести понятие степени свободы – числа независимых координат, которые определяют положение атома или молекулы в пространстве, то можно сказать, что одноатомные молекулы, которые в рамках модели идеального газа можно считать твердыми шариками, имеют три степени свободы, поскольку их положение полностью определяется тремя декартовыми координатами. Тогда, если предположить, что энергия равномерно распределена по степеням свободы, то на одну степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2}kT$. Двухатомные молекулы могут еще и вращаться, и для определения их положения в пространстве нужно еще два угла, то есть, они обладают пятью степенями свободы. Тогда для двух атомных молекул $\langle \varepsilon_K \rangle = \frac{5}{2}kT$. Аналогично, многоатомные молекулы обладают шестью степенями свободы, и для них $\langle \varepsilon_K \rangle = 3kT$. Отсюда можно заключить, что для идеального газа, состоящего из одноатомных, двухатомных, или многоатомных молекул

$$U_{\text{одноатомный}} = \frac{3}{2}\nu RT, U_{\text{двухатомный}} = \frac{5}{2}\nu RT, U_{\text{многоатомный}} = 3\nu RT \quad (22)$$

Тогда можно сразу найти теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и давлении. Для одноатомного $C_V = \frac{3}{2}R$, $C_P = \frac{5}{2}R$; для двухатомного $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_P = \frac{7}{2}R$; для многоатомного $C_V = 3R$, $C_P = 4R$.

2.2 Политропические процессы

Мы увидели, что изобарических и изохорических процессы характеризуются постоянной теплоемкостью. В общем случае процессы с постоянной теплоемкостью $c = \text{const}$ называются политропическими. В случае идеального газа $c_V = \text{const}$ и

$$cdT = c_V dT + PdV = cdT = c_V dT + \nu \frac{RT}{V} dV \quad (23)$$

$$(c - c_V) \frac{dT}{T} = \nu R \frac{dV}{V} \Rightarrow (c - c_V) \int \frac{dT}{T} = \nu R \int \frac{dV}{V} \quad (24)$$

$$\Rightarrow \ln T = \frac{\nu R}{c - c_V} \ln V + \text{const} \Rightarrow TV^{-\frac{\nu R}{c - c_V}} = \text{const} \Rightarrow PV^n = \text{const} \quad (25)$$

где число $n = 1 - \frac{\nu R}{c - c_V} = \frac{c - c_V - \nu R}{c - c_V} = \frac{c - c_P}{c - c_V}$ называется показателем политропы.

2.3 Тепловая машина и циклические процессы

Если состояние термодинамической системы квазистатически изменяется в каком-то процессе так, что конечные термодинамические параметры равны начальным, то говорят, что этот процесс – циклический. На графиках он будет изображаться замкнутой кривой. Если изобразить циклический процесс в координатах PV (давление–объем), то работа в цикле (полный обход по замкнутой кривой) будет равна площади, описываемой кривой. Работа будет положительной, если направление обхода цикла – по часовой стрелке, и отрицательной, если против часовой.

Тепловой машиной называется устройство, которое преобразует работу в теплоту, или наоборот, и действует периодически, то есть, проходит замкнутый цикл термодинамических состояний, по завершении которого

возвращается в одно и то же исходной состояние. Примерами являются всевозможные двигатели, работающие за счет преобразования тепла, получаемого при горении топлива, в энергию механического движения, холодильники и т.п. Одним из простейших двигателей является двигатель Стирлинга:

[видео – двигатель Стирлинга: <https://www.youtube.com/watch?v=wfZuvZiU4Qk>]

[картинка – схема двигателя и цикл]

Этот двигатель работает в цикле, состоящем из двух изохор и двух изотерм, а рабочим телом (термодинамической системой, которая проходит цикл состояний) может являться любой газ или смесь газов (например, воздух). Идеализированный цикл Стирлинга можно представить в виде следующих процессов: нагрев рабочего тела в нижней части рабочего цилиндра; поршень увеличивает объем камеры, так что горячее рабочее тело расширяется в холодную камеру; рабочее тело остывает, и его давление падает; поршень заталкивает рабочее тело обратно в область нагрева.

2.4 Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики определяет допустимые круговые процессы, а также направление процессов, которые могут происходить в природе. В формулировке Клаузиуса оно звучит так: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого был бы переход тепла от более холодного тела к более нагретому. В формулировке Томсона: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы совершение работы за счет теплоты, взятой у какого-либо одного тела.

[картинка – машина Клаузиуса и машина Томсона]

Данные формулировки эквивалентны. Если предположить существование тепловой машины, удовлетворяющей условию Томсона, то получаемое в результате ее работы тепло можно полностью передать термостату с более высокой температурой. То есть, получится процесс Клаузиуса. Обратно, если предположить существование тепловой машины, удовлетворяющей условию Клаузиуса, то можно взять обыкновенную тепловую машину работающую между резервуарами с температурами T_1 и $T_2 < T_1$ и производящую работу $A = Q_1 - Q_2$. Полученное вторым резервуаром количество теплоты Q_2 можно было бы полностью вернуть первому резервуару с помощью машины Клаузиуса. Тогда получится, что работа будет производиться за счет одно лишь первого резервуара, то есть, будет выполнено условие Томсона.

[картинка]

2.5 КПД, цикл Карно и теоремы Карно

Для тепловых машин существует важная характеристика – коэффициент полезного действия. Он равен отношению полезной работы, производимой в цикле, к получаемой энергии (количеству теплоты):

$$\eta = \frac{A}{Q_+} \quad (26)$$

Индекс «+» указывает на то, что здесь используются не полная теплота в цикле, а только получаемое термодинамической системой количество теплоты.

Обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, называется циклом Карно а соответствующая тепловая машина – машиной Карно. Пусть тепловая машина Карно работает между двумя резервуарами с температурами $T_1, T_2 > T_1$. Рассмотрим цикл 1234, при котором на адиабате 12 происходит расширение и охлаждение рабочего тела, на изотерме 23 – сжатие, на адиабате 34 – нагрев, и на изотерме 41 – расширение. Тогда в силу квазистатичности полное изменение внутренней энергии равно нулю и, согласно первому началу термодинамики,

$$0 = \Delta U_{12} + A_{12}, Q_{23} = \Delta U_{23} + A_{23}, 0 = \Delta U_{34} + A_{34}, Q_{41} = \Delta U_{41} + A_{41} \quad (27)$$

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}, Q_+ = Q_{41}, Q_- = |Q_{23}|, Q_{23} < 0 \quad (28)$$

Отсюда полезная работа $A = Q_+ - Q_-$ и КПД

$$\eta = 1 - \frac{Q_-}{Q_+} \quad (29)$$

Если бы можно было придумать машину, для которой $Q_- = 0$, то КПД был бы равен 1, превращая всю полученную от резервуара теплоту в работу, что противоречит формулировке Томсона. Такая нереалистичная тепловая машина называется идеальным двигателем второго рода.

Теорема Карно №1: КПД любой идеальной машины, работающей по циклу Карно зависит только от температур термостатов и не зависит от устройства машины и вида рабочего тела.

Доказательство:

Теорема Карно №2: для заданных температур резервуаров КПД любой тепловой машины, работающей между ними, не может превышать КПД машины Карно.

Доказательство:

2.6 Неравенство Клаузиуса

Рассмотрим, какие следствия можно получить из теорем Карно. КПД любой машины с заданными температурами нагревателя и холодильника не превосходит КПД цикла Карно: $\eta \leq \eta_C$.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (30)$$

2.7 Энтропия

Зафиксируем какие-либо два состояния термодинамического равновесия. Для произвольного обратимого кругового цикла, проходящего через эти состояния, равенство Клаузиуса дает

$$0 = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int_{1 \rightarrow 2} \frac{|\delta Q|}{T} = \int_{2 \rightarrow 1} \frac{|\delta Q|}{T} \quad (31)$$

Поскольку участки траектории процесса $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$ можно выбирать произвольно, то получается, что в случае обратимых переходов интеграл не зависит от траектории и является некоторой функцией состояния:

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 \quad (32)$$

Эта функция состояния S называется энтропией. Она определена с точностью до некоторой постоянной величины.

[рисунок]

Для примера посчитаем энтропию идеального газа, применив его уравнение состояния $PV = \nu RT$. Согласно первому началу,

$$TdS = dU + PdV = c_V dT + PdV \Rightarrow dS = c_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (33)$$

$$\Rightarrow S = \nu C_V \int \frac{dT}{T} + \nu R \int \frac{dV}{V} = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + const \quad (34)$$

Рассмотрим какой-либо неравновесный процесс, при котором система переходит из состояния 1 в состояние 2 и вернем систему в исходное состояние квазистатически в процессе $2 \rightarrow 1$. Тогда

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} \quad (35)$$

Если система замкнута, то $\delta Q = 0$ и $\Delta S \geq 0$, то есть, энтропия замкнутой системы не убывает (закон возрастания энтропии).

2.8 Холодильные машины

3 Лекция 3

3.1 Уравнение сосотояния

Если в качестве термодинамической системы рассматривать не только идеальные газы, то оказывается что давление, объем и температуру этих систем в определенных пределах изменения этих параметров можно связать приближенной функциональной зависимостью

$$f(P, V, T) = 0 \quad (36)$$

Эта зависимость называется уравнением состояния, как уже упоминалось в первой лекции. Даже, если не знать явного вида уравнения состояния, можно получить ряд важных соотношений для малых приращений термодинамических параметров. Предположим, например, что мы можем выразить объем через температуру и давление: $V = V(P, T)$. Если фиксировать температуру и изменять объем и давление, то приращения будут связаны через частную производную

$$d_1 V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (37)$$

Если же поддерживать постоянным давление и изменять температуру, то

$$d_2 V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (38)$$

Если же менять и давление, и температуру, то полное малое приращение объема будет

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (39)$$

Такое выражение называется полным дифференциалом функции нескольких переменных. Предположим теперь, что процесс изохорический, то есть, при любых изменениях температуры и давления объем остается постоянным:

$$0 = \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1 \quad (40)$$

Здесь мы воспользовали математическим фактом, справедливым для производных: $(\partial V/\partial T)_P = 1/(\partial T/\partial V)_P$. Теперь рассмотрим первое начало термодинамики:

$$TdS = dU + pdV \Rightarrow dU = TdS - pdV \quad (41)$$

Отсюда видно, что внутреннюю энергию можно рассматривать как функцию только двух переменных, причем эти две переменные можно менять, выражая друг через друга с помощью уравнения состояния. Например, можно записать $U = U(T, V)$. Это уравнение тоже можно рассматривать как уравнение состояние – оно называется калорическим уравнением состояния. Отсюда можно выразить теплоемкость, если воспользоваться полным дифференциалом внутренней энергии:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow C = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} \quad (42)$$

При постоянном объеме

$$C_V = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} \right\}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (43)$$

Если же фиксировать объем, то

$$C_P = \left\{ C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} \right\}_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \quad (44)$$

Если сюда подставить уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, U не зависит от V , получим уравнение Майера: $C_P - C_V = \nu R$. Разность теплоемкостей можно вычислить также и без знания калорического уравнения состояния. Для этого снова воспользуемся определением энтропии:

$$\delta Q = CdT = TdS \Rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (45)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (46)$$

$$= C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (47)$$

3.2 Максимальная и полезная работа

Рассмотрим термодинамическую систему, находящуюся в контакте с некоторой окружающей средой, температура которой неизменна и равна T_0 . Система может изменять свое состояние, обмениваться энергией с этой средой, и совершать работу над внешними телами. Если поставить вопрос, какую максимальную работу может совершить такая система, то на основании неравенства Клаузиуса

$$S_2 - S_1 \geq \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_0} = \frac{A + U_2 - U_1}{T_0} \Rightarrow A \leq \Psi_1 - \Psi_2, \Psi = U - TS \quad (48)$$

То есть, максимальная работа равна убыли термодинамической функции $\Psi = U - TS$. Эта функция называется свободной энергией Гельмгольца. Она показывает, что, если температура системы поддерживается постоянной за счет контакта с внешним резервуаром, то только часть внутренней энергии может быть превращена в работу.

Можно также фиксировать и давление внешней среды P_0 . Тогда работу системы можно разделить на работу против давления среды $P_0(V_2 - V_1)$ и на работу над другими телами, которую можно трактовать как «полезную». Максимальная полезная работа будет определяться неравенством

$$A \leq \Phi_1 - \Phi_2, \Phi = \Psi + PV = U - TS + PV \quad (49)$$

Функция $\Phi = U - TS + PV$ называется термодинамическим потенциалом Гиббса. Потенциал Гиббса важен в химии, поскольку определяет направление протекания самопроизвольных реакций.

3.3 Термодинамические потенциалы

Наряду с внутренней энергией U и энтальпией $H = U + PV$ (теплота, полученная системой в изобарическом процессе) свободная энергия Гельмгольца и термодинамический потенциал Гиббса являются функциями состояния. Их полные дифференциалы:

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow U = U(S, V) \quad (50)$$

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \Rightarrow H = H(S, P) \quad (51)$$

$$d\Psi = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \Rightarrow \Psi = \Psi(T, V) \quad (52)$$

$$d\Phi = d\Psi + PdV + VdP = -SdT + VdP \Rightarrow \Phi = \Phi(T, P) \quad (53)$$

С другой стороны,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (54)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P; V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad (55)$$

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow S = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V; P = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_T \quad (56)$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P; V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T \quad (57)$$

На основании полученных соотношений можно также сделать выводы, что:

- изменение внутренней энергии равно работе, совершенной над системой в адиабатическом процессе, или теплоте, полученной системой в изохорическом процессе;
- изменение энтальпии равно теплоте, полученная системой в изобарическом процессе;
- изменение свободной энергии равно работе, совершенной над системой в изотермическом процессе

Для одного моля идеального газа

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \Rightarrow T = T_0 \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right) \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-R/C_V} \quad (58)$$

$$U = C_V T = \text{const} \cdot e^{S/C_V} V^{1-\gamma} \quad (59)$$

$$S = S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \Rightarrow H = C_P T = \text{const} \cdot e^{S/C_P} P^{(\gamma-1)\gamma} \quad (60)$$

$$\Psi = U - TS = -RT \ln \left(\frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{C_V/R} e^{(S_0 - C_V)/R} \right) \quad (61)$$

$$\Phi = U - TS + PV = -RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{C_P/R} e^{(S_0 - C_P)/R} \right) \quad (62)$$

3.4 Соотношения Максвелла

Теперь воспользуемся тем фактом, что значение вторых смешанных производных термодинамических функций не должно зависеть от порядка дифференцирования (например, для некоторой функции двух переменных $\partial^2 f(x, y) / \partial x \partial y = \partial^2 f(x, y) / \partial y \partial x$):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (63)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (64)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial V \partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (65)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (66)$$

Эти соотношения называются соотношениями Максвелла. Из них следует, что

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (67)$$

В качестве примера применения покажем, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема:

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = 0 \quad (68)$$

3.5 Условия термодинамической устойчивости

Если система адиабатически изолирована, и ее энтропия в некотором равновесном состоянии максимальна, то это состояние термодинамически устойчиво, поскольку термодинамическая энтропия может только возрастать.

Рассмотрим случай, когда система окружена средой с постоянной внешней температурой, и ее объем поддерживается постоянным. Тогда, поскольку при постоянном объеме работа не совершается, то

$$\Psi_1 - \Psi_2 \geq 0 \quad (69)$$

то есть, свободная энергия Гельмгольца в любом процессе не возрастает, а значит, в термодинамическом равновесии стремится к минимуму. Аналогично, если еще и фиксировано давление внешней среды, то минимальным должен быть потенциал Гиббса.

Если какая-то система находится в равновесии, и к ней прикладывается внешнее воздействие, выводящее эту систему из равновесия, то в системе возникают процессы, направленные на компенсацию внешних изменений и возвращение системы в исходное состояние. Например, если адиабатически растягивать резиновый жгут, он нагреется. Но при постоянном натяжении нагрев жгута вызывает его сжатие. Этот принцип называется принципом Ле-Шателье.

3.6 Термодинамика поверхностного натяжения

В качестве примера применения метода термодинамических потенциалов рассмотрим термодинамику поверхностного натяжения. Наблюдая за жидкостями можно заметить, что их поверхность, соприкасаясь с различными телами, по-разному с ними взаимодействует. Молекулы, находящиеся в объеме жидкости со всех сторон окружены находящиеся у поверхности жидкости характеризуется тем, что

Коэффициент поверхностного натяжения – работа, которую нужно затратить, чтобы квазистатически изотермически увеличить поверхность жидкости на единицу при сохранении объема неизменным.

Изотермическая работа равна убыли свободной энергии, которая складывается из поверхностной и объемной составляющей:

$$\Psi = \Psi_{vol} + \Psi_{surf}, \Psi_{vol} \sim V, \Psi_{surf} \sim F \quad (70)$$

Тогда

$$\Psi_{surf} = \sigma F \quad (71)$$

Поскольку в равновесии свободная энергия должна быть минимальной, то и поверхность должна быть минимальной.

Работа внешних сил по увеличению поверхности пленки σdF ; работа пленки $-\sigma dF$, тогда

$$\delta Q = dU - \sigma dF \Rightarrow dU = TdS + \sigma dF \quad (72)$$

Свободная энергия

$$\Psi = U - TS \Rightarrow d\Psi = -SdT + \sigma dF \Rightarrow S = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_F \Rightarrow \Psi = U + T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_F = \sigma F \quad (73)$$

$$U = \left(\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_F \right) F = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) F \quad (74)$$

Для изотермического расширения пленки ей нужно сообщить тепло

$$Q = U - \sigma F = -T \frac{d\sigma}{dT} F \quad (75)$$

Теплота образования единицы поверхности

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT} > 0 \quad (76)$$

4 Лекция 4

4.1 Поверхностное натяжение

На предыдущей лекции мы говорили, что молекулы, находящиеся у поверхности жидкости обладают дополнительной энергией, что приводит к возникновению дополнительной поверхностной энергии вещества, а работа, которую нужно затратить, чтобы изотермически образовать единицу поверхности, называется поверхностным натяжением.

Если рассмотреть каплю одной жидкости на поверхности другой, то на каждой из границ «первая-вторая жидкость», «первая жидкость - воздух», и «вторая жидкость - воздух» будут действовать свои силы поверхностного натяжения, от которых будут зависеть углы, которые поверхности образуют друг с другом:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta_1 + \sigma_{23} \cos \theta_2, \sigma_{12} \sin \theta_1 = \sigma_{23} \sin \theta_2 \quad (77)$$

$$\Rightarrow \cos \theta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \cos \theta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}} \quad (78)$$

Если капля расположена на поверхности твердого тела, то

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23} \Rightarrow \cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \quad (79)$$

а угол θ называется краевым углом. Если он равен нулю, жидкость полностью смачивает твердое тело, а если $\theta = \pi$, то полностью несмачивает.

[видео – иголка на поверхности воды https://www.youtube.com/watch?v=riSLd_3Jh1M]

[видео – кораблик <https://www.youtube.com/watch?v=LY2TmMZRIgA>]

[видео – супергидрофобные поверхности https://www.youtube.com/watch?v=FLegmQ8_dHg&t=59s]

[видео – капиллярный эффект <https://www.youtube.com/watch?v=oytioj6cNdI>]

Рассмотрим искривленную поверхность жидкости. В общем случае она может характеризоваться двумя радиусами кривизны R_1 и R_2 . Выделим на поверхности малый приблизительно прямоугольный участок со сторонами $d_{1,2}$ и запишем силу, которая на него действует:

$$dF = dF_1 + dF_2 = 2\sigma d_2 \sin \frac{\varphi_1}{2} + 2\sigma d_1 \sin \frac{\varphi_2}{2} \approx \sigma d_2 \varphi_1 + \sigma d_1 \varphi_2 = \sigma d_2 \frac{d_1}{R_1} + \sigma d_1 \frac{d_2}{R_2} \quad (80)$$

Тогда разность давлений с двух сторон искривленной поверхности

$$P_{in} - P_{out} = \frac{dF}{dS} \approx \frac{dF}{d_1 d_2} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (81)$$

Эта формула называется формулой Лапласа. Для сферической капли или пузырька воздуха в жидкости радиуса R

$$P_{in} - P_{out} = \frac{2\sigma}{R} \quad (82)$$

4.2 Фазовые переходы

Ранее мы рассматривали термодинамические системы безотносительно классификации их состояний. Сейчас рассмотрим, как различаются различные фазы систем. Фаза – это однородная часть термодинамической системы, отличающаяся от других частей физическими свойствами и отделенная от них четко выраженной границей. Можно сказать, что это гомогенная часть гетерогенной системы. Фазы не следует путать с менее строгим понятием агрегатного состояния вещества. Обычно выделяют три таких состояния – газообразное, жидкое и твердое. В газообразном состоянии возможна только одна фаза. В жидком состоянии возможно появление необычных фаз, например, сверхтекучее состояние жидкого гелия. В твердом состоянии количество фаз одного и того же вещества может быть большим, что связано с формированием различных типов кристаллических решеток.

4.3 Условие равновесия фаз

В равновесии температура и давление граничащих друг с другом фаз выравниваются (граница раздела здесь считается плоской). При этом на микроскопическом уровне вблизи границы все время происходит переход вещества из одной фазы в другую и обратно. Если установилось динамическое равновесие, то количества вещества, в среднем переходящее из одной фазы в другую и обратно в единицу времени равны, так что средняя по времени масса каждой фазы остается постоянной.

Рассмотрим границу двух фаз (например, вода и смесь пара и воздуха у поверхности жидкости). Пусть, m_1, m_2 – массы фаз, а φ_1, φ_2 – их удельные термодинамические потенциалы Гиббса, так что полный потенциал есть $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$. Если давление и температура системы поддерживаются постоянными, то потенциал Гиббса в равновесии имеет минимум, а φ_1, φ_2 будут постоянными, поскольку они зависят только от температуры и давления. Также сохраняется полная масса вещества $m = m_1 + m_2$. Тогда, если $\varphi_1 > \varphi_2$, то вещество из первой фазы будет переходить во вторую, пока Φ не достигнет минимума. Равновесие возможно только при условии

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) \quad (83)$$

То есть, при любых переходах величина удельного потенциала Гиббса сохраняется, а при изменении состояния вещества эта величина меняется непрерывно.

4.4 Уравнение Клайперона-Клаузиуса

Рассмотрим переход между жидкостью и ее насыщенным паром на диаграмме «температура - давление». Оказывается, что эта кривая ограничена некоторыми максимальными значениями давления и температуры, выше которых физические свойства жидкости и пара оказываются неразличимыми. Точка, в которой обрывается кривая фазового равновесия жидкость-пар, которая разделяет две различающиеся фазы вещества, называется критической. Если на диаграмме обойти вокруг этой точки, то можно перевести вещество из жидкого состояния в газообразное непрерывным изменением термодинамических параметров. Например, для критической точки воды $P \approx 218$ атм, $T \approx 647$ К.

Рассмотрим кривую динамического равновесия. При смещении вдоль кривой

$$d\varphi_1(P, T) = d\varphi_2(P, T), d\varphi = -sdT + vdP \Rightarrow v_1dP - s_1dT = v_2dP - s_2dT \quad (84)$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (85)$$

Здесь v_1, v_2, s_1, s_2 – удельные объемы и энтропии вещества в двух фазах. При изменении фазы выделяется или поглощается тепло. При переходе из газообразного состояния в жидкое выделяется теплота $q_{12} = T(s_2 - s_1)$. В общем случае это удельная теплота фазового превращения. Подставляя удельную теплоту в предыдущее уравнение, получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q_{12}}{v_2 - v_1} \quad (86)$$

4.5 Равновесие жидкость-пар

Если дальше рассматривать фазовый переход жидкость-пар, то в простейшем случае можно предположить, что удельная теплота не зависит от температуры, пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара $v_2 \gg v_1$, и описывать пар с помощью модели идеального газа. Тогда

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{q}{Tv}, Pv = \frac{1}{\mu}RT \Rightarrow \frac{dP}{dT} \approx \frac{\mu q}{RT^2}P \Rightarrow \frac{dP}{P} \approx \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln P = -\frac{\mu q}{RT} + const \quad (87)$$

или

$$\ln P - \ln P_0 = \frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow P = P_0 \exp \left(\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (88)$$

Это уравнение можно переписать, найдя зависимость плотности от температуры:

$$P = \frac{\rho}{\mu}RT \Rightarrow \rho = \rho_0 \frac{T_0}{T} \exp \left(\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (89)$$

При увеличении температуры плотность насыщенного пара растет.

Если рассмотреть нагрев насыщенного пара, то при условии того, что пар остается насыщенным в течение всего процесса, теплоемкость будет определяться не только нагревом исходной массы пара, но и смещением вдоль кривой фазового равновесия. Плотность насыщенного пара растет с увеличением температуры, поэтому при нагреве пар нужно сжимать. При сжатии происходит нагрев. Тогда возможна реализация трех вариантов:

1. тепло, выделяющееся при сжатии, слишком велико, и, чтобы пар оставался насыщенным, его нужно охлаждать (иначе он будет ненасыщенным). Теплоемкость будет отрицательной
2. тепло, выделяющееся при сжатии, недостаточно, и пар, чтобы пар не стал пересыщенным, к пару нужно подводить тепло. Теплоемкость будет положительной.
3. тепло, выделяющееся при сжатии, как раз достаточно, чтобы сохранить пар в насыщенном состоянии. Тогда его теплоемкость равна нулю.

Найдем удельную теплоемкость пара. Запишем первый закон термодинамики через энтальпию:

$$\delta Q = dh - v dP \quad (90)$$

Если считать пар идеальным газом, то его удельная энтальпия зависит только от температуры, и $dh/dT = c_P$. Тогда удельная теплоемкость пара в процессе, в котором пар все время остается насыщенным

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dh}{dT} - v \frac{dP}{dT} = c_P - \frac{q}{T} \quad (91)$$

4.6 Тройная точка и кривые равновесия фаз

Точка, в которой в равновесии находятся жидкая, твердая и газообразная фазы, называется тройной. Для нее выполнено

$$\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T) \quad (92)$$

Тройная точка воды: $T = 0.01^\circ \text{C}$, $P \approx 612 \text{ Па}$. Больше число фаз в равновесии находится не может ни для какого вещества. Диаграммы, изображающие кривые равновесия фаз на плоскости PT , называются диаграммами состояния. Для твердых тел, для которых возможно существование различных кристаллических структур, эти диаграммы имеют различные области, соответствующие этим структурам.

Если в круговом очень малом цикле обойти тройную точку, то согласно равенству Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow q_{жп} + q_{пт} + q_{тж} = 0 \Rightarrow q_{тж} = q_{жп} + q_{пт}$$

Процесс кипения – процесс парообразования в объеме жидкости. Он начинается благодаря наличию в жидкости микроскопических пузырьков воздуха. Они начинают увеличиваться в тот момент, когда давление насыщенного пара в них становится больше внешнего давления, которое складывается из атмосферного и гидростатического давления окружающей жидкости. Температуру кипения можно уменьшить, если уменьшить давление над поверхностью жидкости (в горах вода кипит при температуре ниже 100°C). Если жидкость очень чистая и в ней почти нет микроскопических пузырьков, то ее можно перегреть – нагреть до температуры выше температуры кипения так, что кипения не будет. Аналогично, процесс кристаллизации начинается на микроскопических частичках и пузырьках. Переохлажденная жидкость – та, у которой температура ниже температуры плавления, и которая все еще остается в жидком состоянии.

[видео – переохлажденная жидкость <https://www.youtube.com/watch?v=MBgE1p7UKBM>]

[видео – кипение при пониженном давлении <https://www.youtube.com/watch?v=pGGth7-NYTQ>]

4.7 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности

Вследствие поверхностного натяжения, поверхность жидкости может иметь неплоскую форму. Если поверхность жидкости вогнута, то давление насыщенного пара над ее поверхностью меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью при той же температуре. И наоборот, если для выпуклой поверхности давление больше. Это можно увидеть, если рассмотреть два сообщающихся сосуда, помещенных в термостат,

один из которых представляет собой капилляр, а второй достаточно широкий, чтобы поверхность жидкости можно было считать плоской. Если жидкость смачивает капилляр, то ее поверхность в нем вогнута, и уровень находится выше уровня жидкости в широком сосуде. Поскольку давление насыщенного пара постоянно на фиксированной высоте, можно заключить, что это давление над вогнутой поверхностью меньше давления пара над плоской поверхностью.

[рисунок]

Разность давления пара на перепаде высоты жидкости в капилляре определяется формулой

$$P_0 - P = \rho_{\text{п}} g h = \frac{g h}{v_{\text{п}}} \quad (93)$$

Пусть P' – давление под искривленной поверхностью жидкости в капилляре. Тогда

$$P_0 - P' = \rho_{\text{ж}} g h = \frac{g h}{v_{\text{ж}}} \quad (94)$$

Согласно формуле Лапласа

$$P' - P = -\frac{2\sigma}{r} \quad (95)$$

откуда

$$P_0 - P + \frac{2\sigma}{r} = (P_0 - P) \frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{ж}}} \Rightarrow P = P_0 - \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \quad (96)$$

Если поверхность жидкости в капилляре выпуклая, и высота столба жидкости в нем ниже уровня в широком сосуде, то

$$P = P_0 + \frac{2\sigma}{r} \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \quad (97)$$

5 Лекция 5

5.1 Реальные газы

До сих пор мы пользовались лишь одним конкретным уравнением состояния, связывающим термодинамические параметры вещества – уравнением идеального газа. Это уравнение состояния верно в приближении невзаимодействующих частиц, представляющих собой материальные точки. В реальных термодинамических системах существует взаимодействие между частицами. Если рассматривать две молекулы газа, то на близком расстоянии они отталкиваются, а на далеком – притягиваются. На основании данных фактов можно вывести уравнения состояния отличные от уравнения Менделеева-Клапейрона, которые будут лучше описывать реальные физические системы.

5.2 Газ Ван-дер-Ваальса

Идея вывода уравнения состояния неидеального газа состоит в том, как «поправить» уравнение состояния идеального газа, учтя межмолекулярные взаимодействия.

Сначала учтем отталкивание молекул, находящихся очень близко друг к другу. Примем упрощение, что частицы газа являются твердыми шариками радиуса r объема $V_0 = 4\pi r^3/3$, так что их центры не могут сблизиться на расстояния меньше $2r$. Для каждой пары таких частиц запрещенный объем, в котором не может находиться каждая из них будет определяться сферой радиуса $2r$, а средний запрещенный объем, приходящийся на одну частицу из пары будет в два раза меньше: $V_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3}\pi (2r)^3 \right) = 4V_0$. Если в объеме V содержится ν молей газа, то эффективно объем, занимаемый газом уменьшается на величину $V - \nu b$, $b = 4N_A V_0$.

[картинка – молекулы-шарики]

Притяжение молекул на дальних расстояниях приводит к уменьшению давления на стенку сосуда. На молекулы, находящиеся у стенки, действует нескомпенсированная сила со стороны остальных молекул, направленная от стенки. Это приводит к уменьшению импульса, который молекулы передают стенке при столкновении с ней, а значит, к уменьшению давления. Сила, действующая на одну молекулу, пропорциональна

плотности числа частиц n . Так как полное число молекул, сталкивающихся со стенкой также пропорционально n , то уменьшение давления пропорционально квадрату плотности $\Delta P \sim n^2$. Так как $n = \nu N_A/V$, можно записать поправку к давлению как

$$\Delta P = a \frac{\nu^2}{V^2} \quad (98)$$

где a – некоторая постоянная, характеризующая газ. Тогда

$$P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \Delta P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - a \frac{\nu^2}{V^2} \Rightarrow \left(P + a \frac{\nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (99)$$

или для одного моля

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (100)$$

5.3 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Несмотря на то, что уравнение Ван-дер-Ваальса было выведено для газа, не сильно отличающегося от идеального, путем введения небольших поправок в уравнение идеального газа, оказывается, что таких поправок достаточно, что качественно проанализировать свойства веществ в широком диапазоне параметров, включая фазовые переходы жидкость-газ.

Нарисуем в координатах «давление-объем» изотермы для полученного уравнения сосотояния:

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0 \quad (101)$$

При высоких температурах можно пренебречь поправкой к давлению и

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V - b} \quad (102)$$

Это гипербола с асимптотами $P = 0$ и $V = b$. В общем случае получается кубическое уравнение относительно объема, так что изотерма может иметь два экстремума и пересекать изобару $P = const$ в одной, двух или трех точках. Для критической температуры характер поведения изотерм меняется от монотонной кривой к кривой, имеющей два экстремума. Соответствующие значения давления и температуры соответствуют критическому сосотоянию вещества, рассмотренному на прошлой лекции.

[картинка – изотермы]

Найдем критические параметры для уравнения сосотояния Ван-дер-Ваальса. Учтем, что в критической точке все три корня уравнения сосотояния совпадают, то есть,

$$P_k V_k^3 - (RT_k + P_k b) V_k^2 + a V_k - ab = 0, P_k (V - V_k)^3 = 0 \quad (103)$$

$$P_k (V - V_k)^3 = 0 \Rightarrow P_k (V^3 - 3V^2 V_k + 3V V_k^2 - V_k^3) = 0 \quad (104)$$

$$\Rightarrow RT_k + P_k b = 3P_k V_k; a = 3P_k V_k^2; ab = P_k V_k^3 \quad (105)$$

$$\Rightarrow V_k = 3b; P_k = \frac{a}{27b^2}; T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (106)$$

Если поделить температуру, давление и объем на соответствующие критические значения, то получатся так называемые приведенные параметры:

$$\tau = \frac{T}{T_k}; \pi = \frac{P}{P_k}; \varphi = \frac{V}{V_k} \quad (107)$$

Уравнение сосотояния в этих параметрах

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (108)$$

не зависит от параметров, характеризующий конкретный газ, то есть, одинаково для всех веществ. Отсюда следует закон соответственных сосотояний: если какие-либо два из трех приведенных параметров τ , π , φ равны для двух разных веществ, то должны быть равны и третьи параметры. Иначе говоря, эти вещества находятся в соответственных сосотояниях.

5.4 Равновесие фаз

Возрастающий участок кривой на изотермах газа Ван-дер-Ваальса соответствует неравновесным состояниям, поскольку одно из условий термодинамического равновесия есть (здесь мы пользуемся им без доказательства)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (109)$$

что означает, что при изотермическом увеличении объема давление вещества должно снижаться. Для равновесных состояний возрастающие участки изотерм необходимо отбросить, а оставшие участки можно интерпретировать как изотермы, соответствующие жидкой и газообразной фазе вещества.

[картинка – изотермы]

Процесс фазового перехода должен изображаться на изотерме горизонтальным участком, поскольку при постоянном давлении удельный объем жидкой фазы намного меньше газообразной. Чтобы определить, где необходимо провести горизонтальный участок, предположим, что мы можем перевести вещество квазистатически по нефизичному участку теоретической изотермы и горизонтальному участку обратно. Тогда из условия изотермичности процесса и неравенства Клаузиуса следует, что

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \oint \delta Q = 0 \Rightarrow \oint (dU + PdV) = 0 \Rightarrow \oint PdV = 0 \quad (110)$$

То есть, площади заштрихованных фигур должны быть равны. Это правило называется правилом Максвелла.

Участки изотерм, выходящие за проведенную прямую фазового перехода $P = const$, могут быть реализованы физически и соответствуют перегретой жидкости и пересыщенному пару.

[картинка – изотермы, двухфазная область]

Рассматривая горизонтальный участок, можно определить отношение масс жидкой и газообразной фаз в каждой его точке. Если m и V – полная масса и объем вещества в данной точке участка, а m_1, m_2 – массы жидкой и газообразной фаз соответственно, то $m = m_1 + m_2$. Если бы все вещество оказалось в жидком состоянии, его объем был бы V_1 , а если в газообразном, то V_2 . Тогда

$$\frac{m_1}{\rho_1} = \frac{m_1}{m} \frac{m}{\rho_1} = \frac{m_1}{m} V_1; \quad \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{m_2}{m} \frac{m}{\rho_2} = \frac{m_2}{m} V_2 \quad (111)$$

$$V = \frac{m_1}{m} V_1 + \frac{m_2}{m} V_2, \quad m = m_1 + m_2 \Rightarrow m_1 V + m_2 V = m_1 V_1 + m_2 V_2 \Rightarrow \frac{m_2}{m_1} = \frac{V - V_1}{V_2 - V} \quad (112)$$

Нарисовав семейство изотерм неидеального газа, можно выделить область существования двухфазного состояния. Вне этой области вещество является однородным, так что можно его перевести из газообразного в жидкое состояние в процессе, где все параметры системы меняются непрерывно (об этом мы уже говорили на прошлой лекции).

Рассмотрим пример нагревания жидкости и ее насыщенного пара в изолированном сосуде постоянного объема. Процесс будет изображаться вертикальной прямой в координатах объем-давление. В зависимости от положения на начальной изотерме граница раздела жидкость-пар может не меняться, или сдвигаться, так что при достижении критического состояния будет заметно исчезновение мениска, либо до достижения критической температуры вещество перейдет полностью либо в жидкое, либо в газообразное состояние.

[видео – критическое состояние углекислоты: <https://www.youtube.com/watch?v=GER3NxsPT0A>]

5.5 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса

Вычислим внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса. Для этого стартуем с первого начала и воспользуемся одним из соотношений Максвелла:

$$TdS = dU + PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (113)$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V - b} = P + \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (114)$$

Интегрируем при постоянной температуре:

$$U = -\frac{a}{V} + f(T) \quad (115)$$

Здесь $f(T)$ – «постоянная» интегрирования, которая не зависит от объема, а значит, может являться только функцией температуры. Далее используем общее соотношение для теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{df}{dT} \Rightarrow f(T) = \int C_V(T) dT \Rightarrow U = \int C_V(T) dT - \frac{a}{V} \quad (116)$$

Если пренебречь зависимостью теплоемкости от температуры

$$U = C_V T - \frac{a}{V} \quad (117)$$

Эта формула справедлива для физически однородного вещества, то есть, для однофазной системы. Из формулы видно, что по сравнению с идеальным газом внутренняя энергия зависит не только от температуры, но и сил межмолекулярного притяжения, которые мы учитывали при выводе уравнения состояния. Они эффективно действуют как дополнительное давление со стороны поверхностного слоя газа на внутренний объем газа, и работа этого давления при изотермическом расширении

$$\int \Delta P dV = \int \frac{a^2}{V} dV = -\frac{a}{V} + const \quad (118)$$

Чтобы найти выражение для энтропии, выразим ее как функцию объема и температуры и воспользуемся соотношением Максвелла:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT = R \frac{dV}{V-b} + C_V \frac{dT}{T} \quad (119)$$

$$\Rightarrow S = R \log(V-b) + \int C_V(T) \frac{dT}{T} + const \quad (120)$$

$$S = \nu \left(R \log(V - \nu b) + \int C_V(T) \frac{dT}{T} + const \right) \quad (121)$$

5.6 Расширение газа в вакуум

Рассмотрим адиабатически изолированный сосуд, состоящий из двух частей, разделенных перегородкой. В одной части находится газ при некоторой температуре и давлении, а во второй – вакуум. Если мгновенно убрать перегородку, газ расширится на весь объем. Если газ считать идеальным, то его внутренняя энергия не изменится (к газу не подводится тепло, и он не совершает работу, поскольку во второй половине сосуда был вакуум), а значит, не изменится и температура. Этот процесс нельзя считать адиабатическим, поскольку расширение происходит неравновесно. При этом изменяется энтропия:

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + const \Rightarrow \Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (122)$$

Если расширяется не идеальный газ, а реальный, то его температура уменьшится:

$$U = const \Rightarrow C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_2} \Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V} \frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2} < 0 \quad (123)$$

поскольку совершается работа против сил притяжения молекул за счет их кинетической энергии.

5.7 Процесс Джоуля-Томсона и охлаждение

Эффект Джоуля-Томсона – изменение температуры газа при дросселировании – пропускании газа через малые отверстия. В простейшем опыте в одной части теплоизолированного сосуда находится газ под давлением P_1 , а во второй – под давлением P_2 , а эти две части разделены пористой перегородкой. Пусть часть газа перешла из первой части во вторую. Над газом совершена работа P_1V_1 , а газ совершил работу P_2V_2 . При стационарном течении сквозь перегородку ее температура и термодинамическое состояние не меняется, тогда полная работа, совершенная над газом идет на изменение его внутренней энергии

$$A = P_1V_1 - P_2V_2 = U_2 - U_1 \Rightarrow U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \Rightarrow H = U + PV = const \quad (124)$$

То есть, в процессе Джоуля-Томсона не меняется энтальпия. Для идеального газа $dH = C_P dT$, тогда, если сохраняется энтальпия, то не изменяется и температура. Для неидеальных газов это не так.

Эффект Джоуля-Томсона называется положительным, если газ в процессе охлаждается, и отрицательным, если нагревается. Если изменение давления в процессе мало ($P_1 \approx P_2$), то эффект называется дифференциальным. Если изменение давления велико, эффект называется интегральным.

Рассмотрим дифференциальный эффект. Запишем энтальпию как функцию давления и температуры и учтем, что процесс Джоуля-Томсона – изоэнтальпийный:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} \quad (125)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad (126)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (127)$$

Таким образом, отношение малого изменения температуры к малому изменению давления в процессе Джоуля-Томсона

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right) = -\frac{1}{C_P} \frac{T(\partial P/\partial T)_V + V(\partial P/\partial V)_T}{(\partial P/\partial V)_T} \quad (128)$$

Для идеального газа $PV = RT \Rightarrow T(\partial V/\partial T)_P - V = 0$. Для газа Ван-дер-Ваальса получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P(\partial P/\partial V)_T} \left(\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} \right) \quad (129)$$

откуда видно, что знак эффекта меняется при температуре инверсии

$$T_{inv} = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2} \quad (130)$$

Интегральный эффект при условии, что в начальном состоянии газ описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, а в конечном является достаточно разреженным, и подчиняется уравнению идеального газа:

$$H_1 = H_2 \Rightarrow C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = C_P T_2 = (C_V + R) T \Rightarrow \quad (131)$$

$$\Rightarrow (C_V + R)(T_2 - T_1) \Rightarrow \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \Rightarrow T_{inv} = \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1} \quad (132)$$

В процессе Джоуля-Томсона совершается работа над газом при его выталкивании из первого объема. Газ совершает работу по расширению во второй объем и по преодолению сил межмолекулярного отталкивания. Если первая работа больше, то газ нагревается, а если вторая, – охлаждается. Изменение энтропии в процессе

$$dH = TdS + VdP = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \quad (133)$$

всегда больше нуля, то есть, процесс необратим.

С помощью процесса Джоуля-Томсона в 1898 г. Джеймс Дюар впервые получил жидкий водород.
[видео – пример дросселирования: <https://www.youtube.com/watch?v=jxo-a0ATC28&t=1s>]

6 Лекция 6

6.1 Статистическая физика

С точки зрения молекулярной физики термодинамические величины – это средние значения. Они имеют статистический характер (см. вывод формул для давления и температуры через среднюю квадратичную скорость движения частиц), поэтому поведение термодинамических систем можно описать методами теории вероятностей и математической статистики.

[видео – доска Гальтона: <https://www.youtube.com/watch?v=Y4VUDfR81sY>]

6.2 Вероятность

Случайное событие – какое-либо событие, которое может произойти, или не произойти (достоверное событие – точно произойдет; невозможное событие – никогда не произойдет).

Вероятность (классическое определение) – отношение числа благоприятных исходов какого-либо испытания к полному числу всевозможных исходов испытания.

$$P(A) = \frac{N_A}{N} \quad (134)$$

Пример: вытаскивание шаров из ящика (белый, синий, красный), бросание монетки.

Несовместные события – исключают друг друга (завтра будет дождь или не будет). Свойства: 1. $0 < P < 1$. 2. вероятность достоверного события равна 1; 3. вероятность невозможного события равна 0.

Вероятность (статистическая) – относительная частота события при большом числе наблюдений.

Сложение вероятностей: вероятность суммы несовместимых событий равно сумме вероятностей каждого из событий в отдельности (вероятность вынуть цветной шар).

$$P(A_1 + A_2 + A_3 + \dots) = P(A_1) + P(A_2) + P(A_3) + \dots \quad (135)$$

Пример полного множества несовместных событий: на контрольной из двух задач: 1. решены обе задачи; 2. не решена ни одна задача; 3. решена первая задача, но не решена вторая; 4. решена вторая задача, но не решена первая.

Сумма вероятностей всех единственно возможных несовместимых событий равна 1.

Вероятность произведения двух событий равна произведению вероятности одного из них на вероятность другого, вычисленную при условии, что первое событие произошло:

$$P(AB) = P(A)P(B|A) \quad (136)$$

Если каждое из двух событий независимо, то $P(AB) = P(A)P(B)$ (два ящика с цветными шарами).

Пример: вероятность дождя в субботу 50%, вероятность дождя в воскресенье 50%, какова вероятность, что на выходных пойдет дождь?

Решение: вероятность того, что дождь пойдет в субботу, а в воскресенье будет либо дождь, либо ясно: $P_1 = 0.25 \cdot 0.5 + 0.25 \cdot 0.5 = 0.25$; вероятность того, что в субботу будет ясно, а в воскресенье пойдет дождь: $P_2 = 0.75 \cdot 0.5 = 0.375$. Тогда полная вероятность $P = P_1 + P_2 = 0.625$.

Вероятность физических процессов можно интерпретировать как предел частоты благоприятных реализаций испытания при бесконечном числе испытаний:

$$P(A) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_A}{n} \quad (137)$$

Среднее значение измеряемой величины:

$$\langle a \rangle = \frac{n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots + n_m a_m}{n_1 + n_2 + \dots + n_m} \quad (138)$$

Математическое ожидание (предел средней величины при бесконечном числе испытаний):

$$M(a) = P_1 a_1 + P_2 a_2 + \dots + P_m a_m \quad (139)$$

Если множество исходов некоторого события бесконечно и непрерывно, то говорят о вероятности dP величины a принять значение в интервале от a до $a + da$. Эта вероятность пропорциональна ширине интервала и равна:

$$dP = \rho(a) da \quad (140)$$

Функция $\rho(a)$ – плотность вероятности (пример – измерение температуры). Поскольку полная вероятность величине a принять хоть какое-то значение, то

$$\int \rho(a) da = 1 \quad (141)$$

Математическое ожидание в случае непрерывной величины

$$M(a) = \int a\rho(a) da \quad (142)$$

6.3 Распределение скоростей молекул газа

Рассмотрим газ в состоянии теплового равновесия. Если действие всех внешних сил скомпенсировано или равно нулю, то оболочка с газом неподвижна относительно некоторой инерциальной системы отсчета. Значит все направления скоростей в пространстве равновероятны. Возьмем произвольную точку в пространстве и отложим от нее скорости всех молекул газа \mathbf{v}_i . Пространство всех точек концов векторов скоростей – трехмерное пространство скоростей, которым можно ввести декартову систему координат. Нахождение всех координат и скоростей молекул в любой момент времени практически невозможно для макроскопических систем, однако эту задачу можно рассмотреть с точки зрения статистики.

Сосуд с газом – фиксированный объем – сколько молекул в среднем находится в данном объеме.

Пространство скоростей – рассмотрим малый объем $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ – число точек в нем dN (это малое число по сравнению с полным числом молекул, но много больше единицы). С течением времени dN будет меняться около некоторого среднего значения. Тогда вероятность для молекулы иметь скорость интервале от (v_x, v_y, v_z) до $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ будет

$$dP = \frac{dN}{N} = f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z \quad (143)$$

$f(\mathbf{v})$ – функция распределения молекул по скоростям. Поскольку молекул очень много, можно ожидать, что эта функция будет плавной и непрерывной.

Введем функции распределения для молекул, определяющие проекции их скоростей: вероятность молекуле иметь скорость в интервале от v_x до $v_x + dv_x$ есть

$$dP_x = \varphi(v_x) dv_x \quad (144)$$

и аналогично для двух других осей с той же функцией, поскольку все направления равновероятны: $dP_y = \varphi(v_y) dv_y$, $dP_z = \varphi(v_z) dv_z$. По той же причине

$$\varphi(v_x) = \varphi(-v_x), f(\mathbf{v}) = f(v^2) \quad (145)$$

Предположение Максвелла: события, заключающиеся в том, что молекула будет иметь проекции скорости вдоль трех осей в заданных малых интервалах независимы. Тогда по формуле умножения вероятностей:

$$dP = \varphi(v_x) dv_x \cdot \varphi(v_y) dv_y \cdot \varphi(v_z) dv_z \Rightarrow f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) \quad (146)$$

Перейдем к переменной энергии молекул $\varepsilon_x = mv_x^2/2$, $\varepsilon_y = mv_y^2/2$, $\varepsilon_z = mv_z^2/2$, $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$. Тогда

$$f(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) = \varphi(\varepsilon_x) \varphi(\varepsilon_y) \varphi(\varepsilon_z) \quad (147)$$

Это функциональное уравнение на независимые величины $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$. Рассмотрим такое изменение этих величин, что $\varepsilon_x + \varepsilon_y = const$, $\varepsilon_z = const$. Тогда

$$\varphi(\varepsilon_x) \varphi(\varepsilon_y) = const \Rightarrow \ln \varphi(\varepsilon_x) + \ln \varphi(\varepsilon_y) = const \Rightarrow \frac{1}{\varphi(\varepsilon_x)} \frac{d\varphi(\varepsilon_x)}{d\varepsilon_x} d\varepsilon_x = -\frac{1}{\varphi(\varepsilon_y)} \frac{d\varphi(\varepsilon_y)}{d\varepsilon_y} d\varepsilon_y \quad (148)$$

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y = const \Rightarrow d\varepsilon_x + d\varepsilon_y = 0 \Rightarrow \frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} \quad (149)$$

В одной части последнего равенства стоит функция только ε_x , в другой – только ε_y . То есть, они должны быть равны одной и той же постоянной

$$\frac{\varphi'(\varepsilon_x)}{\varphi(\varepsilon_x)} = \frac{\varphi'(\varepsilon_y)}{\varphi(\varepsilon_y)} = -\alpha \Rightarrow \varphi(\varepsilon_x) = C \exp(-\alpha\varepsilon_x) \Rightarrow f(\varepsilon) = C^3 \exp(-\alpha\varepsilon) \quad (150)$$

Постоянную находим из условия нормировки полной вероятности:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} C \exp\left(-\alpha \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x = 1 \quad (151)$$

Чтобы посчитать интеграл, удобно взять его квадрат и перейти при интегрировании по плоскости к полярным координатам:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx \Rightarrow I^2 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta y^2) dy \right) = \quad (152)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} \exp(-\beta r^2) r dr = \frac{\pi}{\beta} \Rightarrow I = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (153)$$

Тогда возвращаясь к нормировке

$$C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\alpha \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x = C \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha m}} = 1 \Rightarrow C = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}} \quad (154)$$

Чтобы найти постоянную α вычислим среднюю кинетическую энергию молекулы:

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_x \varphi(\varepsilon_x) dv_x = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} \exp\left(-\alpha \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x \quad (155)$$

Введем переменную интегрирования $\xi = \sqrt{\alpha m/2} v_x$ и проинтегрируем по частям ($fg = \int (fg)' dx = \int f' g dx + \int f g' dx$):

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \left[-\frac{1}{2}\xi \exp(-\xi^2) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \right] = \frac{1}{2\alpha} \quad (156)$$

С другой стороны, мы знаем, что $\langle \varepsilon_x \rangle = kT/2$, откуда $\alpha = 1/kT$. Таким образом,

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \quad (157)$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (158)$$

[картинка – распределение Максвелла]

Чтобы найти распределение по модулю скорости $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, заменим малый кубический объем в пространстве скоростей шаровым объемом (объем тонкого шарового слоя $d\omega_1 = 4\pi v^2 dv$):

$$dP = f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = f(\mathbf{v}) 4\pi v^2 dv = F(v) dv \Rightarrow F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (159)$$

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1 \quad (160)$$

Скорость, при которой $F(v)$ максимальна, называется наиболее вероятной скоростью:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \Rightarrow 4\pi (2v_m) \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_m^2}{2kT}\right) - 4\pi v_m^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{2mv_m}{2kT} \exp\left(-\frac{mv_m^2}{2kT}\right) = 0 \Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (161)$$

Средняя скорость (нужно два раза проинтегрировать по частям):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} vF(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (162)$$

7 Лекция 7

7.1 Распределение Больцмана

При выводе распределения Максвелла мы предполагали, что средняя концентрация молекул газа всюду одинакова. При наличии внешних полей это не так. Если поместить идеальный газ в термостате в поле тяжести, то его концентрация будет убывать с высотой. Рассмотрим столб идеального газа и выделим малый участок высотой dz . Вес столба должен быть уравновешен разностью давлений (учтем, что $P = nk_B T$):

$$P(z) - P(z + dz) = -\frac{dP}{dz} dz = \frac{mg}{S} \Rightarrow k_B T \frac{dn}{dz} dz = -nmg dz \Rightarrow k_B T \frac{dn}{dz} = -nmg \quad (163)$$

$$\Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz \Rightarrow n = n_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) \quad (164)$$

где ε_p – потенциальная энергия молекулы газа. Перейдем к давлению:

$$m = \frac{\mu}{N_A} \Rightarrow P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu g}{RT} z\right) = P_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right) \quad (165)$$

Последняя формула называется барометрической формулой.

Совместное распределение Максвелла-Больцмана выражается через полную энергию молекул:

$$dn = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}\right) d\omega \quad (166)$$

Это концентрация молекул в рассматриваемом месте пространства, скоростные точки которых лежат в элементе объема $d\omega$ пространства скоростей.

7.2 Среднее число молекул, сталкивающихся со стенкой

Найдем среднее число соударений молекул газа со стенкой сосуда в единицу времени. Пусть в сосуде N молекул, и dN_v из них имеют скорости в интервале от v до $v + dv$. Среди этих молекул такие, направления скоростей которых лежат в пределах малого телесного угла $d\Omega$. Так как все направления равновероятны, то

$$dN_{v,d\Omega} = dN_v \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (167)$$

Выразим телесный угол через угол θ с осью Z , перпендикулярной поверхности сосуда в данной точке:

$$ds = 2\pi R \sin \theta R d\theta \Rightarrow d\Omega = \frac{ds}{R^2} = 2\pi \sin \theta d\theta \Rightarrow dN_{v,d\Omega} = \frac{dN_v}{2} \sin \theta d\theta \quad (168)$$

Из этих молекул до участка стенки площадью dS за время dt долетят молекулы, заключенные в косом цилиндре с основанием dS и высотой $v \cos \theta dt$. Количество этих молекул равно

$$dz_{v,d\Omega} = dN_{v,d\Omega} \frac{dS v \cos \theta dt}{V} \quad (169)$$

где V – объем сосуда. Чтобы найти полное число столкновений, нужно сначала проинтегрировать по всем углам:

$$dz_v = \int_0^{\pi/2} \frac{dN_v}{2} \sin \theta d\theta \frac{dSv \cos \theta dt}{V} d\theta = \frac{dN_v}{2} \frac{dSv dt}{V} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{dN_v}{4} \frac{dSv dt}{V} \quad (170)$$

Суммирование по скоростям и деление на площадь и время даст полное число молекул, соударяющихся с единичной площадкой в единицу времени:

$$Z = \frac{1}{4} \frac{dS dt}{V} \int v dN_v = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{N} \int v dN_v \right) = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (171)$$

Если скорости молекул распределены по Максвеллу, то:

$$Z = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (172)$$

7.3 Средняя длина свободного пробега

Оценим среднюю скорость молекул воздуха при комнатной температуре. Состав атмосферного воздуха примерно следующий: 78 озота, 20 кислорода, 1 аргона, 0,03 углекислого газа и очень небольшие добавки других газов. Например, для озота и кислорода средняя скорость молекул получается

$$\langle v \rangle_{N_2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{N_2}}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}}{3,14 \cdot 14 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}} \approx 674 \text{ м/с} \quad (173)$$

$$\langle v \rangle_{O_2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{O_2}}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}}{3,14 \cdot 16 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}} \approx 630 \text{ м/с} \quad (174)$$

Несмотря на такие большие скорости, распространение запахов (распространение молекул, ответственных за запах) в воздухе происходит намного медленнее. Причиной этому являются столкновения молекул. Если описывать газ с микроскопической статистической точки зрения, то можно говорить о средней длине свободного пробега молекул – среднем расстоянии между двумя последовательными столкновениями молекул.

Чтобы оценить среднюю длину свободного пробега, рассмотрим молекулу в виде твердого шара диаметра d , движущуюся среди других неподвижных молекул. За время Δt данная молекула столкнется со всеми другими молекулами, которые попадут в объем $\Delta V = \sigma v \Delta t$, где $\sigma = \pi d^2$ – площадь поперечного сечения цилиндра радиуса d . Число столкновений будет определяться концентрацией $N = n \Delta V$. Тогда средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{v \Delta t}{N} = \frac{v \Delta t}{n \sigma v \Delta t} = \frac{1}{n \sigma} \quad (175)$$

не будет зависеть от скорости, а только от концентрации и среднего сечения (площади), зависящего от размера молекул. Эта формула приближенная, поскольку она получена в предположении, что все кроме одной молекулы неподвижны. Строгий расчет с помощью распределения Максвелла даст незначительное изменение:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (176)$$

Если рассматривается смесь газов, то молекулы каждого типа сталкиваются с разными типами молекул. Этому будут соответствовать разные сечения σ . Например, для смеси из двух газов

$$\sigma_{11} = \pi (2r_1)^2, \sigma_{12} = \sigma_{21} = \pi (r_1 + r_2)^2, \sigma_{22} = \pi (2r_2)^2 \Rightarrow \quad (177)$$

$$\Rightarrow N_1 = n_1 \sigma_{11} v \Delta t + n_2 \sigma_{12} v \Delta t \Rightarrow \lambda_1 = \frac{v \Delta t}{N_1} = \frac{1}{n_1 \sigma_{11} + n_2 \sigma_{12}} \quad (178)$$

Пример: при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре длина пробега молекул воздуха $\sim 70 \text{ нм}$.

7.4 Броуновское движение

Хаотическое движение молекул жидкостей и газов приводят к появлению такого явления, как броуновское движение – хаотическое движение мельчайших частиц, взвешенных в жидкости или газе. Это движение обусловлено столкновениями частиц жидкости или газа со взвешенной частицей.

[видео – Броуновское движение: <https://www.youtube.com/watch?v=hy-clLi8gHg>]

[видео – Броуновское движение: <https://www.youtube.com/watch?v=UUSLONqcY6k>]

[видео – Броуновское движение: <https://www.youtube.com/watch?v=cDcprgWiQEY>]

Чтобы описать такое движение воспользуемся соотношением

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (179)$$

Рассмотрим шарик, движущейся в жидкости, или газе. При небольших скоростях сила сопротивления пропорциональна скорости

$$F \sim V \Rightarrow V = BF \quad (180)$$

где коэффициент B называется подвижностью частицы. Тогда уравнение движения броуновской частицы (сначала рассмотрим одномерное движение)

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{1}{B} \frac{dx}{dt} + F_B \quad (181)$$

Здесь сила F_B – постоянно меняющаяся сила, учитывающая беспорядочные толчки со стороны молекул жидкости или газа. Тогда

$$\frac{d(x^2)}{dt} = 2x \frac{dx}{dt}; \quad \frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \frac{d^2 x}{dt^2} \Rightarrow \quad (182)$$

$$\Rightarrow Mx \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{1}{B} x \frac{dx}{dt} + xF_B \Rightarrow M \left(\frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right) = -\frac{1}{B} \frac{d(x^2)}{dt} + xF_B \quad (183)$$

$$\Rightarrow M \frac{d^2(x^2)}{dt^2} + \frac{1}{B} \frac{d(x^2)}{dt} - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = 2xF_B \quad (184)$$

Усредним это уравнение по всем множеству одинаковых броуновских частиц. При этом ввиду хаотичности перемещения и силы $\langle xF \rangle = 0$. Тогда

$$\Rightarrow M \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle - M \left\langle \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle = 0 \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle - 2kT = 0 \quad (185)$$

Покажем, что средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени движения. Поскольку за каждый промежуток времени перемещения хаотичны и независимы, то $x_{t+\tau} = x_t + x_\tau$. Возведем это равенство в квадрат и усредним по множеству частиц: $\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle (x_t + x_\tau)^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle$, поскольку $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$. То есть средний квадрат смещения как функция времени есть линейная функция: $\langle x^2 \rangle = At$. Тогда подставляя в уравнение получим константу A :

$$\frac{d^2}{dt^2} At + \frac{1}{B} \frac{d}{dt} At - 2kT = 0 \Rightarrow A = 2kTB \quad (186)$$

и

$$\langle x^2 \rangle = 2kTBt \quad (187)$$

Эта формула называется формулой Эйнштейна. В случае трех изменений

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 6kTBt \quad (188)$$

7.5 Явления переноса

Хаотическое движение частиц приводит к возникновению явлений переноса: перенос тепла называется теплопроводностью, перенос массы – диффузией, а перенос импульса связывают с вязкостью.

7.5.1 Диффузия

Если рассматривать смесь газов или жидкостей, концентрация которых неоднородна (меняется по объему), то процесс перераспределения компонент смеси относительно друг друга называется диффузией. Это процесс неравновесный. Рассмотрим для примера двухкомпонентную смесь с плотностью частиц $n = n_1 + n_2$. Относительные концентрации компонентов смеси:

$$c_1 = \frac{n_1}{n}, c_2 = \frac{n_2}{n}, c_1 + c_2 = 1 \quad (189)$$

Плотность потока частиц – количество частиц, проходящих через единичную площадку в единицу времени. Потоки компонентов определяются законом Фика (его можно считать экспериментальным фактом):

$$j_1 = -Dn \frac{dc_1}{dx}, j_2 = -Dn \frac{dc_2}{dx} \quad (190)$$

При этом

$$j_1 + j_2 = -Dn \left(\frac{dc_1}{dx} + \frac{dc_2}{dx} \right) = -Dn \frac{d}{dx} (c_1 + c_2) = 0 \quad (191)$$

То есть, диффузия не приводит к изменению плотности среды, а только меняет относительные концентрации смеси в разных точках пространства. D – коэффициент диффузии ($[D] = \text{м}^2/\text{с}$). Если $n_1 + n_2 = n = \text{const}$, то

$$j_1 = -D \frac{dn_1}{dx}, j_2 = -D \frac{dn_2}{dx} \quad (192)$$

Чтобы связать коэффициент диффузии со статистическими параметрами газа рассмотрим перенос молекул вдоль какой-либо оси x через площадки, отстоящие друг от друга на длину свободного пробега λ . Число молекул, долетающих до площадки ΔS за малый промежуток времени Δt будет (см формулу для числа молекул, сталкивающихся со стенкой сосуда в единицу времени)

$$N_+ = \frac{1}{4} n (x - \lambda) \langle v \rangle \Delta t \Delta S \quad (193)$$

$$N_- = \frac{1}{4} n (x + \lambda) \langle v \rangle \Delta t \Delta S \quad (194)$$

При малых изменениях можно считать, что концентрация линейно зависит от координаты, и поэтому $n(x \pm \lambda) \approx n_0 \pm \lambda (dn/dx)$. Диффузионный поток по определению

$$j = \frac{N_+ - N_-}{\Delta t \Delta S} = -\frac{1}{4} \langle v \rangle (n(x + \lambda) - n(x - \lambda)) \approx -\frac{1}{2} \langle v \rangle \lambda \frac{dn}{dx} \quad (195)$$

Тогда коэффициент диффузии для максвелловского идеального газа ($\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$)

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \sim \frac{\langle v \rangle}{n\sigma} \sim \frac{T}{P} \sqrt{\frac{T}{m}} \sim \frac{T^{3/2}}{P\sqrt{m}} \quad (196)$$

[видео – диффузия в жидкости и зависимость от температуры: <https://www.youtube.com/watch?v=1R4XMdEURB0>]

Поскольку диффузия обусловлена броуновским движением, можно ожидать, что коэффициент диффузии будет связан с подвижностью частиц. Когда мы говорили о броуновском движении, мы выделяли броуновские частицы, которые испытывали соударения с частицами жидкости или газа. Но сами частицы жидкости или газа также можно считать броуновскими. Рассмотрим газ, находящийся в поле тяжести. На молекулы действует сила $f = mg$, а их потенциальная энергия $\varepsilon_p = -mgz = -fz$. При установившемся движении броуновской частицы ее средняя скорость связана с действующей на нее силой через подвижность

$$v_z = Bf \quad (197)$$

Поток таких частиц будет $j = nv_z = nBf$. С другой стороны мы знаем, что стационарная концентрация молекул в поле тяжести меняется с высотой и определяется распределением Больцмана $n = n_0 \exp(-\varepsilon_p/kT) = n_0 \exp(fz/kT)$. Тогда в стационарном состоянии поток, обусловленный наличием силы тяжести должен быть уравновешен противоположным потоком, обусловленным диффузией:

$$nBf = D \frac{dn}{dz} \Rightarrow n_0 \exp(fz/kT) Bf = \frac{f}{kT} D n_0 \exp(fz/kT) \Rightarrow D = kTB \quad (198)$$

Полученная формула называется формулой Эйнштейна.

8 Лекция 8

8.1 Теплопроводность

Теплопроводность – один из видов теплопереноса, который осуществляется за счет обмена энергией между частицами вещества и приводит к выравниванию температуры во всем объеме. Как и диффузия, это неравновесный процесс. Плотность потока тепла – количество тепловой энергии, переносимой через единичную площадку через единицу времени, его размерность $[q] = \text{Дж}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$. В случае переноса энергии в одном измерении плотность потока дается законом Фурье:

$$q = -\chi \frac{dT}{dx} \quad (199)$$

Величина χ – коэффициент теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности можно получить по аналогии с коэффициентом диффузии. Рассмотрим одномерный перенос энергии через некоторую площадку и учтем, что средняя энергия частиц меняется линейно в малой окрестности площадки:

$$j = \frac{\langle \varepsilon \rangle (x - \lambda) N - \langle \varepsilon \rangle (x + \lambda) N}{\Delta t \Delta S} = \frac{\frac{1}{4} n \langle v \rangle \Delta t \Delta S}{\Delta t \Delta S} (\langle \varepsilon \rangle (x - \lambda) - \langle \varepsilon \rangle (x + \lambda)) \quad (200)$$

$$\approx -\frac{1}{4} n \langle v \rangle \lambda \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dx} = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle \lambda c_v \frac{dT}{dx} \quad (201)$$

Здесь c_v – теплоемкость при постоянном объеме в расчете на одну частицу. Тогда коэффициент теплопроводности

$$\chi = \frac{1}{4} n \lambda \langle v \rangle c_v \sim \langle v \rangle \sim \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (202)$$

8.2 Вязкость

С точки зрения молекулярной физики вязкость – это явление переноса тангенциальной компоненты импульса в направлении, перпендикулярном скорости течения. Рассмотрим движение жидкости в направлении x со скоростью u . Сила вязкого трения, которое действует на площадку площадью S , расположенную параллельно скорости течения (нормаль к площадке параллельна оси z)

$$F_x = -\eta S \frac{du}{dz} \quad (203)$$

Эта формула выражает закон Ньютона. Коэффициент η называется коэффициентом вязкости (коэффициент динамической вязкости). Этот коэффициент можно вывести по аналогии с коэффициентами диффузии и теплопроводности. Запишем горизонтальный импульс, переносимый сверху вниз и снизу вверх:

$$p_x^+ = m u_x (z - \lambda) N^+, p_x^- = m u_x (z + \lambda) N^-, u_x (z \pm \lambda) \approx u_x (z) \pm \lambda \frac{du_x}{dz}, N^+ = N^- \quad (204)$$

$$\Rightarrow \frac{F_x}{S} = \frac{\Delta p_x}{\tau} = \frac{m u_x (z - \lambda) N^+ - m u_x (z + \lambda) N^-}{S \tau} \approx -\frac{1}{2} n \langle v \rangle m \lambda \frac{du_x}{dz} \Rightarrow \eta = \frac{1}{2} n \langle v \rangle m \lambda = \frac{1}{2} \rho \langle v \rangle \lambda = \rho D \quad (205)$$

8.3 Течение Пузёйля

Рассмотрим движение жидкости по трубе круглого сечения. Выделим круговой цилиндр радиуса r и длины dx . На его боковую сторону действует сила вязкого трения

$$dF_v = -dS \eta \frac{du}{dr} = -2\pi r dx \eta \frac{du}{dr} \quad (206)$$

При этом движение жидкости происходит за счет разности сил давления на основания цилиндра:

$$dF_p = \pi r^2 (P(x) - P(x + dx)) = -\pi r^2 dx \frac{dP}{dx} \quad (207)$$

При стационарном течении эти силы должны быть уравновешены:

$$dF_v = dF_p \Rightarrow -2\pi r dx \eta \frac{du}{dr} = -\pi r^2 dx \frac{dP}{dx} \Rightarrow 2\eta \frac{du}{dr} = r \frac{dP}{dx} \quad (208)$$

Скорость u и ее производная du/dr не зависят от горизонтальной координаты x . Поэтому dP/dx есть константа, а, значит, давление линейно меняется вдоль горизонтальной оси и определяется только начальным и конечным значениями на концах трубы:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{P_2 - P_1}{L} \quad (209)$$

Тогда

$$\frac{du}{dr} = r \frac{P_2 - P_1}{2\eta L} \Rightarrow \int_u^0 du = \frac{P_2 - P_1}{2\eta L} \int_r^R r dr \Rightarrow u(r) = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} (R^2 - r^2) \quad (210)$$

где учтено, что у стенки трубы при $r = R$ скорость равна нулю. Скорость на оси трубы максимальна и равна

$$u_0 = \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} R^2 \quad (211)$$

Найдем расход жидкости – количество жидкости, протекающее через поперечное сечение трубы за единицу времени:

$$dQ = v(r) 2\pi r dr \rho \Rightarrow Q = 2\pi \rho \frac{P_1 - P_2}{4\eta L} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \pi \rho \frac{P_1 - P_2}{2\eta L} \left(\frac{1}{2} R^2 r^2 - \frac{1}{4} r^4 \right) \Big|_0^R = \pi \rho \frac{P_1 - P_2}{8\eta L} R^4 \quad (212)$$

Ламинарное и турбулентное течение.

8.4 Эффузия

Если размер отверстия порядка длины свободного пробега молекул газа, то закономерности течения газов меняются. Медленное течение газа через малое отверстие называется эффузией. Пусть газ с плотностью n находится в сосуде, в котором проделано малое отверстие площади S . Тогда количество молекул, вылетающих из сосуда в единицу времени, равно

$$N_t = jS = \frac{1}{4} n \langle v \rangle S = \frac{1}{4} n S \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (213)$$

Если сосуд разделен на две части перегородкой с малым отверстием, то в состоянии равновесия потоки из одной части сосуда в другую и обратно выравниваются и, учитывая, что $P = nkT$, получаем

$$\frac{1}{4} n_1 S \sqrt{\frac{kT_1}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n_2 S \sqrt{\frac{kT_2}{2\pi m}} \Rightarrow \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \quad (214)$$

Таким образом, при разных температурах в сосудах устанавливается разное давление. Этот эффект называется эффектом Кнудсена.

Эффузионные течения используются для разделения разных газов. Пусть в одном из двух сосудов, между которыми есть малое отверстие, находится смесь газов с молярными массами μ_1, μ_2 . Пренебрежем обратным потоком из смежного сосуда. Тогда

$$j \sim n \sqrt{\frac{T}{\mu}} \Rightarrow \left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{new} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (215)$$

Если смесь еще несколько раз подвергнуть эффузии, то новое отношение концентраций будет связано с первоначальным как

$$\left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{new} = \frac{n_1}{n_2} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{N/2} \quad (216)$$

Так, например, разделяют изотопы урана ${}^{235}_{92}U$ и ${}^{238}_{92}U$, входящие в состав газа UF_6 .

Рассмотрим молекулярное течение газа через трубку, диаметр которой меньше длины свободного пробега. Распространение молекул в трубке можно считать процессом диффузии, поскольку они хаотически отражаются от стенок трубки и других молекул. Длину свободного пробега можно принять равной удвоенному радиусу $\lambda \approx 2R$. Тогда коэффициент диффузии $D = \langle v \rangle \lambda / 2 = \langle v \rangle R$. Плотность потока частиц в трубке

$$j = -D \frac{dn}{dx} = -\langle v \rangle R \frac{dn}{dx} \quad (217)$$

При стационарном течении $j = \text{const}$ и $dn/dx = (n_2 - n_1) / L$. Тогда масса газа, протекающая через трубку в единицу времени (расход) будет

$$Q = j m S = m R \frac{n_1 \langle v \rangle_1 - n_2 \langle v \rangle_2}{L} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2\pi k}} S \frac{R}{L} \left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right) = \frac{\sqrt{\pi m} R^3}{\sqrt{2k}} \frac{1}{L} \left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right) \quad (218)$$