



Федеральное агентство по образованию
Красноярский государственный университет
Кафедра общей физики



ОБЩАЯ ФИЗИКА
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА
СТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
Часть I

Красноярск 2006

Авторы: О.И.Москвич, О.Н.Бомбенко

УДК

Молекулярная физика. Структурированный конспект лекций. Ч.1: учебно-методический комплекс /Краснояр. гос. ун-т; авт. О.И.Москвич, О.Н.Бомбенко. – Красноярск, 2006. – С.77.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Красноярского государственного университета

©Красноярский
государственный
университет, 2006
© Москвич О.И.,
Бомбенко О.Н.,
2006

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Тема 1. Введение в дисциплину.....	5
Тема 2. Статистический подход к описанию молекулярных явлений.....	12
Приложение: Элементы теории вероятности.....	20
Тема 3. Биномиальное распределение и его предельные случаи в описании молекулярных систем.....	23
Тема 4. Распределение Гиббса.....	29
Тема 5. Распределение Максвелла.....	35
Тема 6. Микроскопическая теория и макроскопические измерения.....	40
Тема 7. Распределение Больцмана.....	48
Тема 8. Классическая теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы.....	52
Тема 9. Классическая теория теплоемкости идеальных газов и твердых тел.....	57
Тема 10. Атмосферы планет.....	62
Тема 11. Явления переноса.....	69
Список литературы.....	77

Предисловие

В основе этого учебно-методического пособия лежит курс лекций по молекулярной физике, который читается мной на физическом факультете Красноярского государственного университета уже почти двадцать лет. Идея создать конспект лекций в структурированной форме казалась мне очень привлекательной, поскольку именно такая форма предполагает компактность, системность и эстетичность представления знаний. Благодаря сотрудничеству с О.Н. Бомбенко эта идея стала реальностью. Обычный линейный конспект лекций она превратила в замечательное структурированное произведение. Оказалось, что переход к информационному пространству образов - это переход к качественно новому образованию, которое требует и формирует у обучаемых некоторые универсальные способности, или компетентности.

Надеюсь, что студенты и коллеги оценят наши старания, и конспект станет популярным учебным изданием.

О.И. Москвич

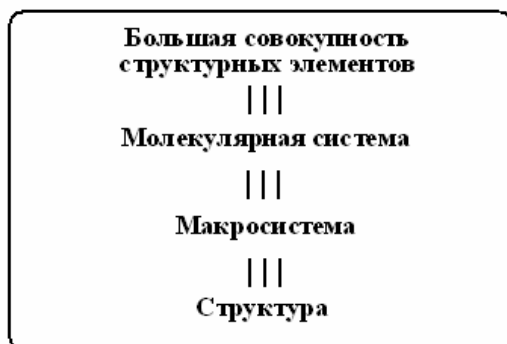
ТЕМА 1 ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

1.1

Весь окружающий нас мир заполнен материальными телами, в том числе и нашими собственными, состоящими из огромного числа молекул. Это *макросистемы*.

Предмет молекулярной физики
Изучение молекулярных форм движения, т.е. движения больших совокупностей молекул.

Под словом «*большие*» следует понимать *не* 10^2 , 10^3 частиц, а 10^{10} , 10^{30} ,....! Например, в каждом кубическом сантиметре пространства аудитории содержится $\sim 10^{19}$ молекул воздуха.



Молекула – в широком смысле, структурный элемент материальной системы.

В рамках нашей дисциплины в качестве молекул, как правило, будем рассматривать объекты микромира:

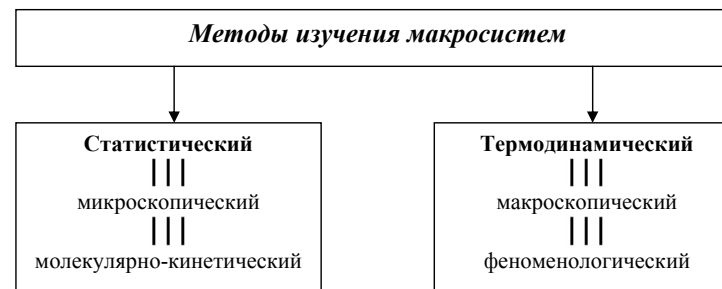
- Элементарные частицы (электроны, фотоны);
- Ядра атомов;
- Атомы и ионы;
- Молекулы (в узком смысле);
- Квазичастицы (фононы).

Движение – сохранение и изменение состояния, развитие, превращение.

Процесс – последовательность изменений.

Хотя настоящий курс базируется на обобщении многочисленных результатов экспериментальных исследований молекулярных систем, включая новейшие достижения в этой области, его *главная цель заключается в освоении методов изучения макросистем*.

Колоссальное число частиц в системе привело к разработке двух радикально отличающихся друг от друга методов исследования макросистем.

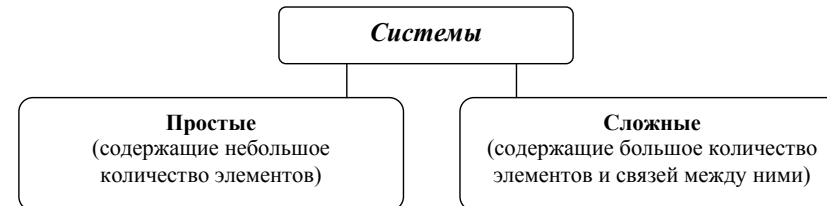


Во введении мы постараемся дать общую характеристику двух подходов в описании макросистем и сформулировать их специфические задачи. Теперь же обратимся к терминологии. Раскроем особенности макросистем и условия различных вариантов их эволюции. Конкретизируем нашу предметную область.

1.2

Определение системы. Классификация систем

Система – (от греч. systema – целое, составленное из частей, соединение), множество элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, которое образует определенную целостность, единство.



Система – конечная область пространства с находящимися в ней физическими объектами исследования.



В первом определении акцент сделан на структуре, как отражении внутреннего строения системы. Во втором внимание заостряется на границе системы, которая может быть как материальной (стенка сосуда), так и воображаемой, проведенной в пространстве мысленно. Граница может быть проницаемой или непроницаемой для вещества, через нее может быть возможен или невозможен обмен энергией, если возможен, то в какой форме и т.д.

Для дальнейшего рассмотрения учебного материала необходимо дать определение такому основополагающему понятию, как *термодинамическое равновесие*.

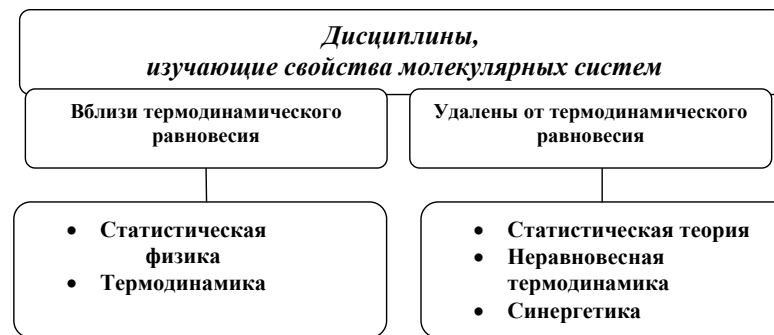
Термодинамическое равновесие – это стационарное состояние изолированной системы, в котором ее макроскопические параметры сохраняют свои постоянные значения во времени и в занимаемом системой пространстве.

В этом состоянии *нет градиентов* температуры, плотности и каких-то других характеристик. В определении равновесного состояния требование изолированности системы существенно. Если система не изолирована, то возможно стационарное состояние, которое не является равновесным.

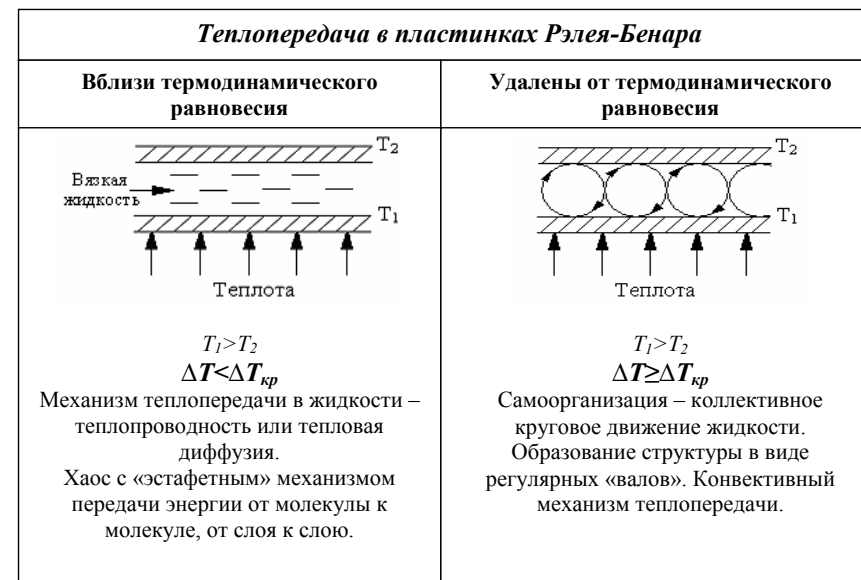
Перспективы развития системы зависят от условий ее нахождения относительно равновесного состояния. Например, для биологической системы термодинамическое равновесие – это смерть. Обратимся к схеме 1.2.1, представляющей различные варианты эволюции молекулярных систем.

1.2.1

<i>Молекулярные системы</i>	
Вблизи термодинамического равновесия	Удалены от термодинамического равновесия
	Диссипативные структуры
↓	↓
Замкнутые	Открытые
<p>Самопроизвольная эволюция связана с дезорганизацией и беспорядком. Хаос достигает своего максимального значения.</p> <p>Состояние изолированной системы, полученное таким путем, соответствует термодинамическому равновесию.</p> <p>Нарушение изоляции системы со «слабым» обменом энергией или веществом приводит к хорошо предсказуемым процессам.</p>	<p>Сложная эволюция. Возможна самоорганизация – возникновение упорядоченных структур.</p> <p>Множественность траекторий развития.</p> <p>Примеры: химические соединения, астрофизические объекты, биологические системы.</p>



Предметная область нашей дисциплины ограничивается левым полем схемы 1.2.1, «в равновесии и вблизи термодинамического равновесия», за исключением некоторых вопросов физики атмосферы Земли. В качестве примера самоорганизации в физической системе рассмотрим процесс теплопередачи в пластинках Рэлея-Бенара. Это стеклянные пластинки, между которыми заключен тонкий слой вязкой жидкости.



В слое силиконового масла, подогреваемого снизу, при определенных условиях ($\Delta T > \Delta T_{кр}$) могут образоваться шестиугольные ячейки Бенара (рис.1).

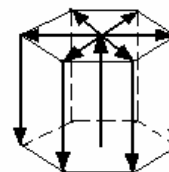


Рис. 1

Конвективный поток тепла поднимается вертикально вверх вдоль оси ячейки. Затем равномерно растекается от центра к периферии верхней грани и далее по боковым граням вниз к горячей подложке. Весь слой масла становится самоорганизованной структурой из подобных ячеек. Размеры ячеек могут достигать десятков миллиметров. Этот пример демонстрирует, что неравновесность может быть источником порядка.

1.4

Исторический аспект развития термодинамики и молекулярной физики

Термодинамика возникла в первой половине 19 века как теоретическая основа теплотехники. Ее первоначальная задача сводилась к изучению закономерностей и условий оптимизации превращения теплоты в работу в паровых машинах. В дальнейшем термодинамика вышла далеко за пределы технической задачи. Центр тяжести переместился в сторону изучения физических явлений в макросистемах. Это произошло во второй половине 19 века.

В это же время появились пионерские работы по молекулярному движению Максвелла. Дальнейшее развитие молекулярно-кинетическая теория получила в работах Больцмана. Концепция атомизма подвергалась критике и нападкам многочисленных оппонентов. Непримируемая идеологическая борьба развернулась в европейском научном сообществе. Против Больцмана на конгрессах и съездах выступали Лошмидт, Мах, Оствальд, Пуанкаре, Планк. Идеи Больцмана были подхвачены иностранными учеными: американцем Гиббсом, поляком Смолуховским, русскими Пироговым и Афанасьевой-Эренфест.

Следует сказать, что вся вторая половина 19 века отмечена интересом общества к массовым явлениям и толповым эффектам. Это прослеживается в различных областях культуры, начиная с музыки и литературы и кончая социальной статистикой и политической психологией.

Краткая характеристика статистического метода

Статистический метод
Система многих частиц характеризуется параметрами и закономерностями, имеющими статистический характер. В основе метода – модель материального тела, или атомная гипотеза.
Модель материального тела
Моделью материального тела называется большая совокупность частиц, свойства которых, законы движения и взаимодействия известны. Модели используются как готовые «продукты», полученные из других областей науки: структурной химии, квантовой физики, квантовой химии, физики твердого тела и т.д. Объекты микромира, как правило, подчиняются законам квантовой физики, однако, при определенных условиях молекулы ведут себя как объекты классической механики.
Область применимости модели материального тела
Выбор модели, это всегда беспокойный процесс угадывания, требующий от исследователя обращения как к рациональному, так и интуитивному уровням познания. Желательно, чтобы модель была не слишком сложной и в тоже время отражала существенные свойства конкретной реальной системы. Область применимости модели задается интервалом температур, давления или характерными размерами сосуда (трубки, отверстия) и тщательно анализируется на основе априорных теоретических представлений. Проверяется сравнением полученных результатов с экспериментальными данными.

Структура статистической теории
События в сложных системах носят случайный характер. Поэтому в молекулярной физике используется математический аппарат теории вероятностей и теории случайных процессов. Ядро теории содержит системообразующий комплекс понятий и определений, а также два постулата. Основные законы теории представлены в форме распределения вероятностей определенных состояний системы или ее подсистем. Во многих случаях эти законы имеют универсальный характер, независимо от вида модели материального тела. Толповые эффекты доминируют над индивидуальными признаками объектов.
Триединая задача молекулярной статистики
<ol style="list-style-type: none"> 1. Установление или рассмотрение основных вероятностных законов. 2. На основе полученных законов расчет средних микроскопических параметров системы: $\langle \varepsilon \rangle, \langle \varepsilon_k \rangle, \langle \varepsilon_p \rangle, \langle \lambda \rangle, \langle v \rangle, \langle v_x^2 \rangle, \langle \mu \rangle, \dots$ 3. Установление связи между средними микроскопическими параметрами системы и ее макроскопическими характеристиками: $P(\langle v_x^2 \rangle), P(\langle \varepsilon_k \rangle), T(\langle \varepsilon \rangle), \eta(\langle \lambda \rangle, \langle v \rangle), E(\langle \mu \rangle)$

Краткая характеристика термодинамического метода

Термодинамический метод
Систему многих частиц можно исследовать, не интересуясь ее внутренней структурой. В этом случае модель материального тела не имеет смысла. Макросистема рассматривается как сплошная среда с плотностью ρ . Для описания используются физические величины, относящиеся к системе в целом – макроскопические параметры, которые могут быть измерены экспериментально.
Макроскопические параметры
<ul style="list-style-type: none"> • Внутренние параметры: $P, T, M, \alpha\%$. • Внешние параметры: $V, \mathbf{B}, \mathbf{E}, \varepsilon_{\text{вн.поле}}$. <p>Уравнение, выражающее функциональную связь между внутренними и внешними макроскопическими параметрами в состоянии термодинамического равновесия, называется <i>обобщенным уравнением состояния системы</i>. Известными примерами уравнений такого рода являются уравнение Клапейрона-Менделеева и уравнение Ван-дер-Ваальса.</p>
Структура термодинамики
<p>Важнейшими исходными понятиями термодинамики являются внутренняя энергия системы, макроскопическая работа и теплота. Физическая природа теплоты не рассматривается. Термодинамика является аксиоматической наукой. Фундамент теории образуют четыре постулата, или принципа.</p> <p>В российской научной традиции их принято также называть началами термодинамики и нумеровать, начиная с нулевого.</p> <p>Индивидуальность системы, ее специфика отражается в двух уравнениях, которые необходимо использовать при теоретическом решении конкретных задач. Это уравнение состояния $P(V, T)$ и уравнение, отражающее зависимость внутренней энергии системы от ее температуры и объема $U(T, V)$. Эти уравнения «компенсируют» отсутствие модели материального тела. Они могут быть получены эмпирически, как результат огромного числа измерений или взяты в пользование из статистической теории.</p>
Задача термодинамики
<p>Постулаты позволяют получать многочисленные соотношения между различными макроскопическими параметрами в аналитической форме. Макроскопические свойства системы могут быть полностью описаны на основе этих уравнений и экспериментальных данных о теплоемкостях.</p> <p>Полное термодинамическое описание вещества на полуэмпирической основе является основной задачей термодинамики.</p>

Несмотря на идеологические расхождения и драматические отношения между творцами термодинамики и молекулярной физики в пору становления этих направлений, в наши дни оба подхода взаимно дополняют друг друга. Их комплексное применение способствует эффективному решению научных задач.

ТЕМА 2 СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

2.1



2.2

Идеальные статистические системы

Продвигаться от простого к сложному – один из важнейших принципов стратегии обучения. Поэтому мы начнем освоение статистического подхода на примере молекулярных систем находящихся при таких условиях, когда их можно считать идеальными.

Полная энергия идеальной статистической системы является аддитивной величиной:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i,$$

где E_i - энергия структурного элемента системы, N – число структурных элементов системы.

Далее на схемах представлены основные модели, используемые для описания молекулярных явлений. Модель идеального газа применима при рассмотрении поступательного движения частиц в конфигурационном пространстве. Для одноатомного газа характерно только такое движение. В случае многоатомного газа (H_2 , CO_2 , NH_3) необходимо учитывать и другие виды движения в зависимости от его температуры, такие как колебания атомов и вращения молекул. С этой целью в классической теории используются механические модели молекул, а именно пространственные структуры материальных точек (шаров) с жесткими или упругими связями. В области применимости квантовых представлений используются соответствующие модели осцилляторов и ротаторов с дискретными энергетическими состояниями.


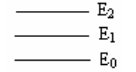
Осциллятор - любая система, поведение которой обнаруживает устойчивый периодический характер.

Ротатор - вращающееся твердое тело.

Широко используемой в различных областях физики магнитных явлений, включая теорию ферромагнетизма и радиоспектроскопию, является модель системы спинов. Это сугубо квантовая модель, не имеющая классического аналога. Приведенная ниже классификация моделей базируется на двух основных характеристиках: критерий применимости, энергия одной частицы.

Классификация моделей идеальных систем

Классические модели	Квантовые модели
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 5px; display: inline-block;">Идеальный газ</div>	
<p>Молекула- материальная точка, объект классической механики. Частицы взаимодействуют по закону упругого столкновения шаров, только в момент их максимального сближения</p> <p><i>Критерий применимости модели:</i></p>	<p>Молекула – объект, подчиняющийся законам квантовой механики. Ее движение описывается волновой функцией.</p> <p><i>Критерий применимости модели:</i></p>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> L – характерный размер сосуда, в котором находится газ, d – диаметр частицы, </div>	
$L \gg d, T \gg T_g$	$L \approx d, T \leq T_g$
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; display: inline-block;"> $T_g = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{3n_0}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$ - температура вырождения или характеристическая температура, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ – постоянная Больцмана </div>	
<p>Отсутствует пространственная конкуренция между частицами. Низкая концентрация n_0. <i>Энергия поступательного движения одной частицы:</i></p> $E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}.$	<p>Существует пространственная конкуренция частиц. Высокая концентрация n_0. <i>Энергия поступательного движения одной частицы:</i></p> $E = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right),$ <p>любое сочетание трех квантовых чисел определяет одно из разрешенных дискретных энергетических состояний: $n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots$</p>

Классические модели	Квантовые модели
Система гармонических осцилляторов	
<p>Критерий применимости модели:</p> <p>$T \gg T_v$</p>	<p>Критерий применимости модели:</p> <p>$T \geq T_v$,</p>
<p>$E_k = \frac{fx^2}{2} + \frac{m(x')^2}{2}$, $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$</p> <p>f – жесткость связи x – смещение относительно положения равновесия.</p>  <p>механическая модель двух-атомной молекулы с упругой связью.</p>	<p>Энергия одномерного осциллятора:</p> <p>$E_i = \left(\frac{1}{2} + n\right)h\nu$, квантовое число n определяет дискретные состояния</p> <p>$n=0, 1, 2 \dots E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ - наименьшая энергия, энергия нулевых колебаний ($n=0$).</p> 
Система ротаторов	
<p>Критерий применимости модели:</p> <p>$T \gg T_r$, энергия изменяется непрерывно по степеням свободы.</p>	<p>Критерий применимости модели:</p> <p>$T \geq T_r$, энергетические уровни дискретны.</p>
<p>Энергия одномерного ротатора:</p> <p>$E_{вр} = \frac{I_{xx}\omega_x^2}{2}$</p> <p>I – момент инерции молекулы относительно оси вращения.</p> <p>Максимальное число вращательных степеней свободы равно трем: $i_{вр} = 3$. Для линейных молекул максимальное число $i_{вр} = 2$</p>	<p>Энергия одномерного ротатора:</p> <p>$E_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$, квантовое число l определяет момент импульса частицы L, каждому значению l соответствует $2l+1$ возможных квантовых состояний.</p>

Система спинов

Спин – специфическое квантовое свойство; собственный механический момент частицы. Спином характеризуются элементарные частицы (электроны, протоны), ядра атомов. Если заряженная частица обладает спином, то она обладает и спиновым магнитным моментом.

В идеальной системе взаимодействие между спиновыми магнитными моментами почти отсутствует, это значит что магнитное поле, создаваемое частицей в месте расположения другой частицы $\mathbf{B}_{лок} \approx 0$, кроме случаев максимального сближения частиц.

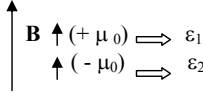
Квантовое число, определяющее это свойство – s, может принимать целые и полуцелые значения. Количество проекций спина на выделенное направление равно $(2s+1)$.

Электрон обладает спином $\frac{1}{2}$, проекция его механического момента на выделенное направление может принимать случайным образом два значения:

$$2s + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2, \quad S = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Проекция магнитного момента электрона также может принимать одно из двух значений $\pm \mu_0$: $\uparrow + \mu_0$, $\downarrow - \mu_0$

Во внешнем магнитном поле \mathbf{B} возможны два энергетических состояния:



Основные понятия молекулярной статистики: статистический ансамбль, микроскопическое и макроскопическое состояние системы, вероятность состояний, статистические постулаты



Макроскопическое и микроскопическое состояния системы



При нахождении в одном и том же макросостоянии система непрерывно меняет свои микросостояния. Для квантовых систем осуществляется переход из одного дискретного состояния в другое. В случае классических моделей возникает проблема различия микросостояний, поскольку координаты и скорости меняются непрерывно. Эта трудность была преодолена путем разбиения конфигурационного пространства и пространства импульсов на ячейки. Объем ячейки в конфигурационном пространстве равен $d^3 \approx 10^{-30} \text{ м}^3$, где d – характерный диаметр молекулы. Объем ячейки в пространстве импульсов возможно определить из квантово-механических представлений: $\Delta p^3 = \frac{h^3}{d^3}$.

После разбиения пространства на ячейки была получена система, в которой смена состояний происходит дискретным образом, поэтому количество состояний в такой системе можно подсчитать. Число доступных системе микросостояний очень велико, поэтому для определения вероятности микроскопического состояния используется аналог частотного определения вероятности.

Для полного понимания и успешного усвоения учебного материала по молекулярной статистике необходимо изучить раздел «Элементы теории вероятности» (приложение к теме 2). Чтобы продолжить лекцию, нам следует непосредственно обратиться к определениям из пункта 2.4(см. приложение).

Вероятность состояния статистической системы



Вероятность по ансамблю:

$$P_{ja} = \frac{N_{aj}}{N_a} - \text{вероятность}$$

нахождения частицы в j -ой ячейке, N_{aj} – число систем в ансамбле, в которых частица находится в j -ой ячейке,

N_a – число систем в ансамбле.

Поскольку многократное проведение испытаний для молекулярной системы даже как мысленный эксперимент *невозможно*, поэтому в молекулярной физике эта процедура заменяется одномоментной фиксацией состояния объекта во всех системах микроканонического ансамбля.

$$P_\alpha = \frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma_0}, \quad \Gamma_0, \Gamma_\alpha \gg 1,$$

где Γ_0 - общее число микросостояний, доступных для системы, Γ_α - число микросостояний, приводящих к данному состоянию α ; Γ_α - термодинамическая вероятность макроскопического состояния.

Статистические постулаты

Молекулярная статистика как научная теория опирается на два основополагающих допущения, не имеющих в настоящее время доказательств, и поэтому называемых *постулатами*. Несмотря на это все последующие положения, законы, следствия и выводы теории имеют строгие логические доказательства и экспериментальные подтверждения.

Статистические постулаты

Постулат равновероятности доступных микроскопических состояний изолированной системы в состоянии термодинамического равновесия:

I. Если изолированная статистическая система находится в состоянии термодинамического равновесия, то все доступные ей микроскопические состояния *равновероятны*.

II. Если микроскопические состояния изолированной статистической системы не равновероятны, то система *не* находится в состоянии термодинамического равновесия, но *на пути к нему*.

Эргодическая гипотеза:

Вероятность по ансамблю равна вероятности по времени:

$$P_{ja} = \bar{P}_{jt}$$

Среднее по ансамблю равно среднему по времени:

$$\langle x^2 \rangle_a = \langle x^2 \rangle_t$$

Комментарий к эргодической гипотезе

Микроскопические параметры, характеризующие отдельные молекулы системы, постоянно меняются во времени случайным образом. Можно ли рассчитать средние значения этих параметров с помощью применения формальной процедуры? В качестве примера рассмотрим усреднение квадрата координаты определенной частицы, x^2 . По

определению среднего по времени следует записать: $\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt$. Изменение

координаты будем рассматривать как результат перехода частицы из одной ячейки конфигурационного пространства в другую:

$$\int_0^T x^2(t) dt = \sum_{i=1}^m x_i^2 \Delta t_i,$$

где m – число скачков в течении времени T .

$$\sum_{i=1}^m \Delta t_i = T.$$

При $T \rightarrow \infty$ частица много раз попадает в каждую ячейку, за время T в j -ой ячейке она проведет время

$$T_j = \sum \Delta t_i, \text{ где сумма берется по всем } i, \text{ соответствующим } j\text{-ой ячейке;}$$

$$T = \sum_{j=1}^N T_j; \text{ с учетом вышеизложенного}$$

$$\langle x^2 \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j x_j^2 = \sum_j \bar{P}_j x_j^2, \text{ где}$$

$\bar{P}_{jt} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_j}{T}$ - это выражение формально определяет вероятность по времени. Однако рассчитать эту вероятность невозможно, поскольку невозможно хронометрировать «судьбу» незримой частицы. Возникают вопросы:

- Равна ли вероятность по времени вероятности по ансамблю?
- Допустимо ли заменить «невозможную» процедуру усреднения по времени на процедуру усреднения по ансамблю?

Эргодическая гипотеза отвечает на эти вопросы утвердительно. Впервые гипотеза была высказана в 1871г. Л.Больцманом, затем Дж.Максвелл в 1879г. проанализировал возможность замены средних по времени средними по ансамблю.

Приложение

2.4

Элементы теории вероятности

Случайное событие – событие, которое при осуществлении совокупности условий S может либо произойти, либо не произойти.

Суммой $A+B$ двух событий A и B называют событие, состоящее в появлении события A , или события B , или обоих этих событий. **Суммой нескольких событий** называют событие, которое состоит в появлении хотя бы одного из этих событий.

Произведением двух событий A и B называют событие AB , состоящее в совместном появлении (совмещении) этих событий. **Произведением нескольких событий** называют событие, состоящее в совместном появлении всех этих событий.

События независимы, если вероятность наступления одного из них не зависит от того, наступило или не наступило другое событие.

События являются взаимно исключающими, если вероятность наступления одного события исключает наступление другого.

Аксиоматическое определение вероятности:

Каждому событию A поставлено в соответствие неотрицательное действительное число $P(A)$. Это число называется вероятностью события A .

Частотное определение вероятности.

Вероятность – отношение числа испытаний N_A , в которых событие A произошло, к общему числу

испытаний N , причем $N \rightarrow \infty$. $P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}$

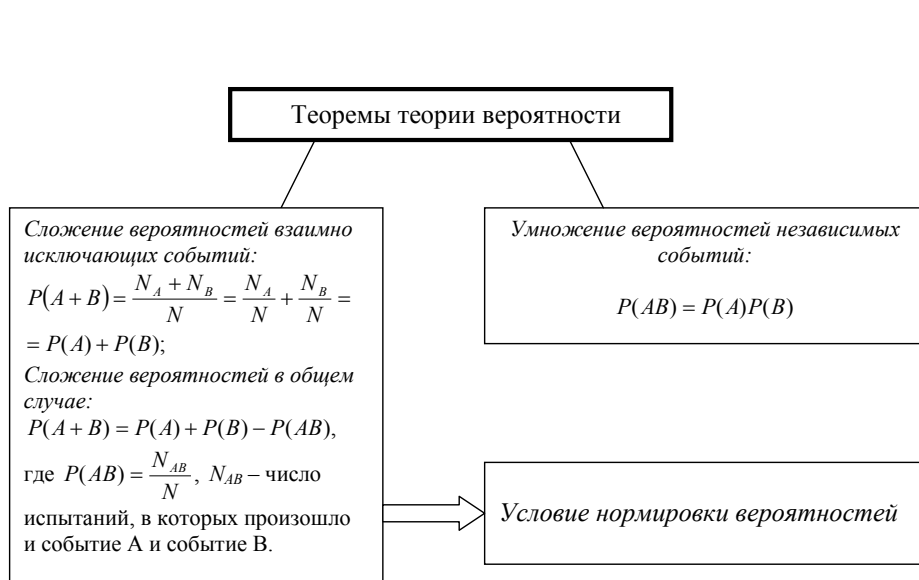
$$0 \leq P(A) \leq 1$$

Вероятность достоверного события равна 1:

$$P(A) = \frac{N_A}{N} = \frac{N}{N} = 1, \text{ где } N_A = N$$

Вероятность невозможного события равна 0:

$$P(A) = \frac{N_A}{N} = \frac{0}{N} = 0, \text{ где } N_A = 0$$



Условие нормировки вероятностей

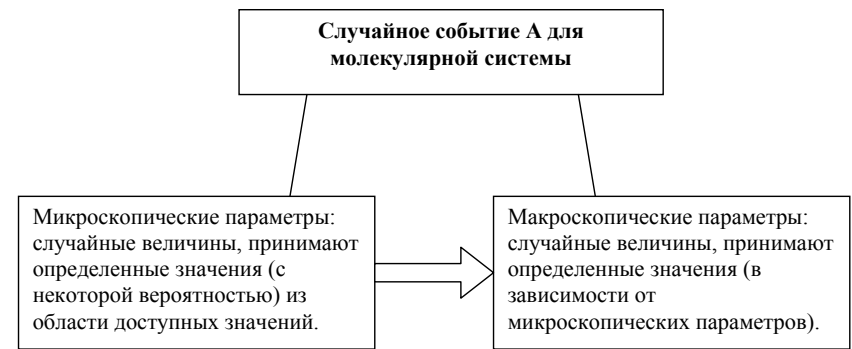
Рассмотрим совокупность взаимно исключающих событий. Эта совокупность называется *полной*, если каждый исход испытаний принадлежит ей.

Согласно теореме сложения вероятностей взаимно исключающих событий:

$$P(\sum A_i) = \sum P_i(A_i) = \sum \frac{N_i}{N} = \frac{1}{N} \sum N_i = \frac{N}{N} = 1;$$

$$\sum P_i = 1 \quad \text{- условие нормировки вероятности.}$$

Состояния физической системы всегда однозначны, т.е. образуют полную совокупность событий. Условие нормировки для вероятности состояния физической системы отражает факт: *если физическая система существует, то она находится в одном из доступных ей состояний.*



Важной характеристикой случайной величины является ее среднее значение, или математическое ожидание.

Процедура усреднения случайных величин	
<i>Непрерывно изменяющаяся величина</i>	<i>Дискретно изменяющаяся величина</i>
$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x dP(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx,$ <p>где x – принимает значения в интервале $(-\infty, +\infty)$; $f(x)$ – плотность вероятности</p>	$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N x_i P(x_i),$ <p>суммирование по всем доступным значениям параметра x.</p>

Флуктуация физической величины – отклонение случайной величины от ее среднего значения.
<p>Абсолютная мера флуктуации – дисперсия:</p> $\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2,$ <p>σ – стандартное (среднеквадратичное) отклонение.</p> <p>Относительная мера флуктуации:</p> $\alpha = \frac{\sigma(x)}{\langle x \rangle} \text{ - относительное стандартное отклонение}$

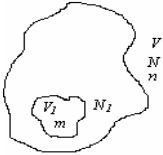
ТЕМА 3

БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ЕГО ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ В ОПИСАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

При описании статистических систем нас, конечно же, интересует пространственное распределение частиц. Наличие каких-либо силовых полей или их отсутствие определяет различные законы распределения вероятностей. Начнем исследование с простейшего случая – равновесного пространственного распределения частиц классического идеального газа в отсутствие силовых полей. Наша задача получить закон распределения вероятностей на основе базового определения вероятности макроскопического состояния изолированной системы (см.2.3).

3.1

Схема вывода закона распределения вероятностей

<i>Описание системы</i>	
Рассмотрим изолированную систему, представляющую классический идеальный газ (рис.1):	
	<p>V – объем, занимаемый газом; n – число частиц, находящихся в нем;</p> <p>$N = \frac{V}{d^3}$ – число ячеек, которые могут занимать частицы, $N \gg n$;</p> <p>V_1 – некоторый фиксированный объем, часть V, $V_1 \leq V$, это мысленно выделенное подпространство, не имеющее материальных границ;</p> <p>$N_1 = \frac{V_1}{d^3}$ – число ячеек в объеме V_1; в объеме V_1 может находиться случайное число частиц m ($m=0, 1, 2 \dots n$), $N_1 \geq m$.</p>
<i>Актуальные свойства модели системы</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • Пространство, занимаемое газом однородно и изотропно (нет выделенных мест и направлений); • Частицы отличимы друг от друга (например, пронумерованы). <p>Последнее неожиданное допущение фиксирует факт отсутствия пространственной конкуренции между молекулами классического идеального газа ($N \gg n$). Предположение о различимости частиц означает, что два микросостояния, в которых частицами заняты одни и те же ячейки, различны, если, например, две частицы поменялись местами в каких-то ячейках. Следует обратить внимание на то, что рассматриваемые частицы совершенно одинаковы, поэтому свойства двух микросостояний, в которых частицы обменялись местами, должны быть абсолютно идентичными, тем не менее, мы считаем эти микросостояния различными, поскольку системе требуется определенное время для того, чтобы пройти эти «одинаковые» микросостояния. Различимость частиц в дальнейшем заставит нас выбрать «нужные» формулы комбинаторики для подсчета числа микросостояний системы.</p>	

<i>Постановка задачи</i>
<p>Какова вероятность $P(V_1, m)$ макроскопического состояния системы, при котором в объеме V_1 находится m частиц?</p>
<i>Вывод закона</i>
<ul style="list-style-type: none"> • По определению вероятность макроскопического состояния системы: $P(V_1, m) = \frac{\Gamma(V_1, m)}{\Gamma_0},$ • Полное число микросостояний Γ_0 рассчитаем, как число размещений n различных частиц по N ячейкам: $\Gamma_0 = \frac{N!}{(N-n)!},$ • Число размещений m частиц в объеме V_1 по N_1 ячейкам: $\gamma_1(V_1, m) = \frac{N_1!}{(N_1-m)!},$ • Число состояний, доступных для $n-m$ остальных частиц в объеме $V-V_1$: $\gamma_2(V-V_1, n-m) = \frac{(N-N_1)!}{(N-N_1-(n-m))!}.$ Каждое из микросостояний γ_1 комбинирует со всеми микросостояниями γ_2 в силу их независимости: $\Gamma(V_1, m) \sim \gamma_1 \cdot \gamma_2;$ • Поскольку частицы различимы, то фиксированное число молекул m, определяющее макросостояние, можно выбрать не одним способом. Количество способов – это число сочетаний, которыми можно выбрать m различных частиц из n различных частиц: $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!};$ • Окончательно $\Gamma(V_1, m) = C_n^m \gamma_1 \gamma_2$ – общее число микросостояний, посредством которых реализуется интересующее нас макросостояние. • Ответ: $P(V_1, m) = \frac{\Gamma(V_1, m)}{\Gamma_0} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot \frac{N_1!(N-N_1)!(N-n)!}{(N_1-m)!(N-N_1-(n-m))!N!},$ (3.1) <p>Трудно представить, что такая громоздкая формула может найти хоть какое-нибудь применение. Будем работать дальше, в надежде на happy end!</p>

Математические преобразования больших чисел. Введение общепринятых обозначений

Используя формулу Стирлинга можно существенно упростить формулу (3.1):

Для больших чисел:

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \text{ или } \ln n! \approx n \ln n - n,$$
формула Стирлинга

$$P(V_1, m) = \frac{\Gamma(V_1, m)}{\Gamma_0} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot \left(\frac{N_1}{N}\right)^m \left(1 - \frac{N_1}{N}\right)^{n-m}$$

Введем общепринятые обозначения:

$$p = \frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V} - \text{вероятность нахождения частицы в } V_1,$$

$$q = 1 - \frac{N_1}{N} = 1 - p - \text{вероятность нахождения частицы в остальной части объема,}$$

$$\boxed{p + q = 1} \quad (3.2)$$

– условие нормировки одночастичной вероятности.

Формула для вероятности макросостояния. Закон Бернулли, или биномиальное распределение

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m q^{n-m}, \quad (3.3)$$

Для полученного распределения выполняется условие нормировки вероятностей:

$$\sum_{m=0}^n P(m) = \sum_{m=0}^n C_n^m p^m q^{n-m} = (q + p)^n - \text{бином Ньютона,}$$

в соответствии с (1): $(q + p)^n = 1$;

$$\text{следовательно: } \sum_{m=0}^n P(m) = 1$$

Благодаря связи с биномом Ньютона формула (3.3) получила свое наиболее распространенное название – *биномиальное распределение*. Ее синонимичное название – закон Бернулли, в честь ее автора известного европейского математика Якоба Бернулли. Заметим, что Я.Бернулли получил (3.3) иным способом, на основе теоремы умножения вероятностей независимых событий.

3.2 Графическое представление биномиального распределения и его основные характеристики

Биномиальное распределение применимо не только когда $m \rightarrow \infty$ и $n \rightarrow \infty$, но и в том случае, если m и n – невелики. Зависимость $P(m)$ от m показана на рис.2: а) $n=4, p=0.4$; б)

$n=3, p=0.8$; в) $n=16, p=0.7$; г) $n \rightarrow \infty, p = const$; д) $n \rightarrow \infty, p \rightarrow 0, \langle m \rangle = 1$; е) $n \rightarrow \infty, p \rightarrow 0, \langle m \rangle = \frac{1}{2}$.

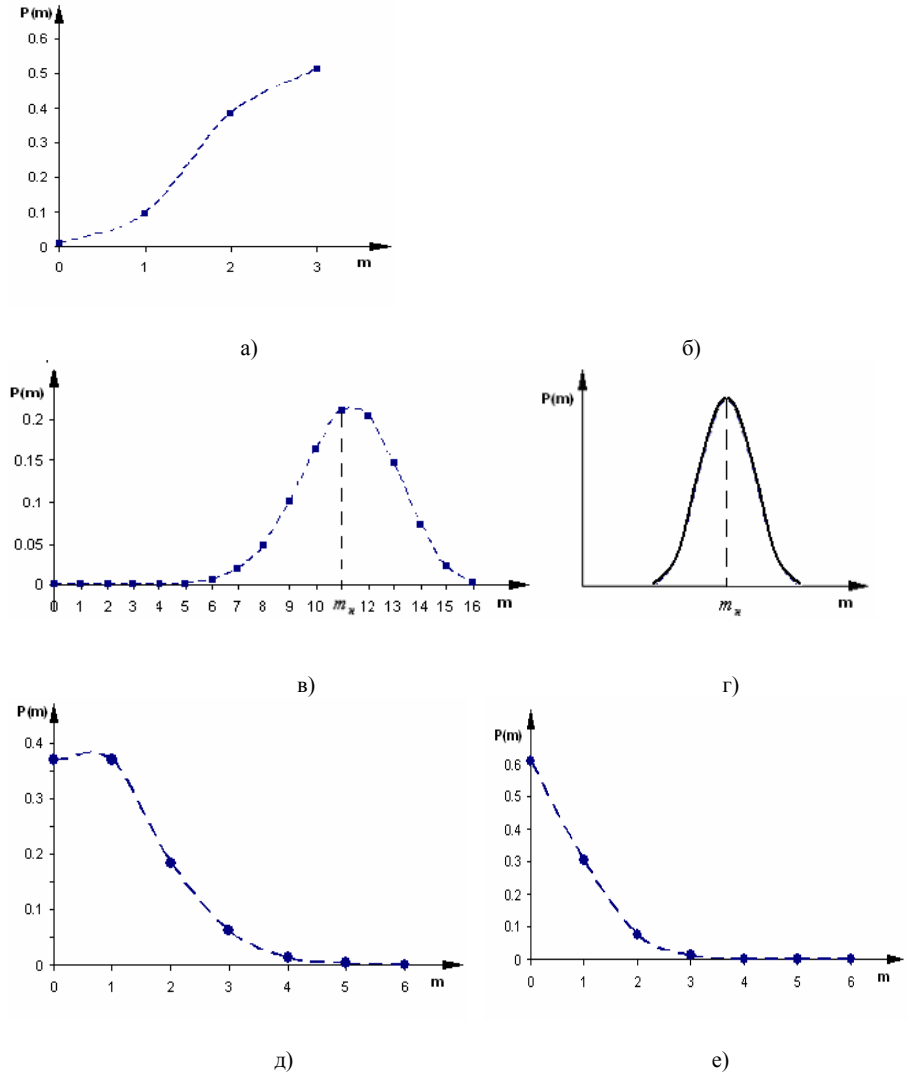
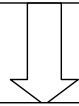


Рис.2

Предельные случаи биномиального распределения

В теории вероятности анализ предельных форм биномиального распределения базируется на строгих доказательствах. Этому вопросу посвящены специальные теоремы. Ниже приведены конечные результаты, имеющие важное значение для описания статистических систем ($n \rightarrow \infty$).

Характеристики биномиального распределения		
Наивероятнейшее значение m_n	Среднее значение m , $\langle m \rangle$	Дисперсия, как мера флуктуации m
<p>Исследование функции $P(m)$ на экстремум проводится стандартным методом $\frac{dP(V_1, m)}{dm} = 0$;</p> <p>решение этого уравнения: $m_n = np$.</p>	<p>$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^n mP(V_1, m) = np$</p> <p>- среднее значение; $\langle m \rangle = m_n$.</p>	<p>$\sigma^2(m) = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = npq$</p> <p>$\sigma(m) = \sqrt{npq}$,</p> <p>$\sigma$ – характеризует абсолютную растянутость графических кривых (ширину «колокольчика», см.рис.2)</p> <p>Например: если $n \rightarrow \infty$, а $p \ll 1$, тогда $q \approx 1$, следовательно $\sigma(m) = \sqrt{np} = \sqrt{\langle m \rangle}$</p>



Наиболее вероятная концентрация частиц в объеме V_1:
$n_n = \frac{m_n}{V_1} = \frac{np}{V_1} = \frac{nV_1}{V_1V} = \frac{n}{V} = n_0;$ <p>n_0 – концентрация, соответствующая равномерному распределению частиц по всему объему.</p>

Предельные случаи биномиального распределения	
<p>Распределение Пуассона(закон редких событий): $n \rightarrow \infty, np = const (p \ll 1)$</p> <p>$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} e^{-\langle m \rangle}$ - вероятность редких событий (см. рис.2, д), $\sigma(m) = \sqrt{\langle m \rangle}$.</p> <p><i>Например:</i> технические катастрофы, биологические мутации, вылет частиц при радиоактивном распаде ядра, эффузия – молекулярное истечение газа из сосуда через небольшое отверстие в тонкой стенке.</p>	<p>Распределение Гаусса(нормальное распределение): $n \rightarrow \infty, p = const$</p> <p>$f(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{m-\langle m \rangle}{\sigma}\right)^2}$ - распределение плотности вероятности, где m непрерывно изменяющаяся величина ($\langle m \rangle \gg 1$) (см. рис.2, г).</p> <p><i>Например:</i> распределение молекул по компонентам скорости в состоянии теплового равновесия, распределение попаданий в мишень (прицельная стрельба), закон ошибок в метрологии.</p>
<p>В предельных случаях биномиальное распределение приобретает более простую математическую структуру, поэтому, при решении конкретных задач, рекомендуем, прежде всего, определить к какому предельному случаю относится задачная ситуация и применить соответствующую формулу, что значительно упростит решение.</p>	

ТЕМА 4 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

Одной из важнейших проблем молекулярной физики является вопрос о распределении энергии ε_0 между отдельными частями изолированной системы. На вопрос, какова вероятность того, что некоторая подсистема обладает определенной энергией ε_α , при условии, что


$$\varepsilon_\alpha \ll \varepsilon_0 \quad (4.1),$$

получил ответ американский физик–теоретик Джозайя Уиллард Гиббс в 1901 году.

Вывод закона распределения энергий на основе базового определения вероятности макроскопического состояния системы приведен ниже.

4.1

Схема вывода распределения Гиббса

Описание системы	
Рассмотрим систему, принадлежащую микроканоническому ансамблю, тогда любая ее часть – подсистема, принадлежит каноническому ансамблю (рис.3):	
	ε_0 – полная энергия системы; ε_α – энергия подсистемы; $\varepsilon_0 - \varepsilon_\alpha$ – энергия оставшейся части системы
Рис.3	
Актуальные свойства модели системы	
<ul style="list-style-type: none"> • Система находится в состоянии термодинамического равновесия; • Подсистема, как отдельная система канонического ансамбля, может содержать произвольное, но не очень большое, число частиц, поскольку ее энергия должна быть всегда много меньше полной энергии системы (4.1); • Виды движения, наличие или отсутствие силовых полей имеют единственное ограничение – они должны быть совместимы с состоянием термодинамического равновесия; 	
Постановка задачи	
Какова вероятность $P(\varepsilon_\alpha)$ того, что рассматриваемая подсистема находится в состоянии с энергией ε_α?	

Вывод закона
<p>Определение вероятности $P = \frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma_0}$ справедливо для системы принадлежащей микроканоническому ансамблю, поэтому мы определяем вероятность интересующего нас события через микроскопические состояния всей системы. Для простоты проведем вывод закона для дискретного случая распределения энергии.</p> <ul style="list-style-type: none"> • По определению вероятность макроскопического состояния системы: $P(\varepsilon_\alpha) = \frac{\Gamma_\alpha(\varepsilon_0 - \varepsilon_\alpha)}{\Gamma_0(\varepsilon_0)};$ • $\Gamma_\alpha(\varepsilon_0 - \varepsilon_\alpha)$ - число микросостояний полной системы, посредством которых осуществляется состояние с энергией ε_α у подсистемы; • $\Gamma_0(\varepsilon_0)$ - полное число микросостояний системы; • Используя очевидное соотношение: $a = \exp \ln a$ <p>преобразуем формулу для вероятности макроскопического состояния:</p> $P(\varepsilon_\alpha) = \frac{1}{\Gamma_0(\varepsilon_0)} e^{\ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0 - \varepsilon_\alpha)};$ <ul style="list-style-type: none"> • Поскольку $\varepsilon_\alpha \ll \varepsilon_0$, а логарифм – медленно меняющаяся функция, разложим $\ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0 - \varepsilon_\alpha)$ в ряд Тейлора в точке ε_0, ограничившись в разложении линейным по ε_α членом: $\ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0 - \varepsilon_\alpha) = \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0) - \varepsilon_\alpha \frac{\partial \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0)}{\partial \varepsilon_0}$, где $\Gamma_\alpha(\varepsilon_0)$ - число микросостояний полной системы, посредством которых осуществляется состояние с нулевой энергией у рассматриваемой подсистемы; • $\frac{\partial \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0)}{\partial \varepsilon_0} > 0$ – т.е. с увеличением энергии число микросостояний растет; • Ответ: $P(\varepsilon_\alpha) = \frac{1}{\Gamma_0(\varepsilon_0)} e^{\ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0) - \varepsilon_\alpha \frac{\partial \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0)}{\partial \varepsilon_0}} = A e^{-\varepsilon_\alpha \beta}$, <p>где $A = \frac{1}{\Gamma_0(\varepsilon_0)} e^{\ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0) - \frac{\Gamma_\alpha \varepsilon_0}{\Gamma_0}}$ - постоянная, которая определяется из условия нормировки.</p> <p style="text-align: center;"><i>Полученные результаты можно перенести и на случай непрерывного изменения энергии.</i></p>

Определение температуры в статистике
<p>С увеличением энергии системы число доступных ей микросостояний растет, причем для обычных систем крайне быстро, поэтому постоянная β всегда положительная величина.</p> <p>β - <i>характеристика</i> как подсистемы, так и полной системы, которая находится в состоянии <i>термодинамического</i> равновесия. Именно через этот универсальный параметр в статистике вводится <i>термодинамическая</i> температура:</p> $\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0)}{\partial \varepsilon_0} \quad (4.2).$ <p>Таким образом температура является фундаментальным свойством системы, она обратно пропорциональна относительной скорости изменения количества микросостояний при увеличении энергии системы. Определение температуры (4.2) мы будем называть «первичным» или «из первых принципов». Существуют и другие способы определения температуры, мы познакомимся с ними позже.</p>
Определение энтропии в статистике
<p>Энтропия, как и энергия, является фундаментальной характеристикой макроскопической системы. Энтропию называют мерой хаоса или мерой неопределенности. Определение энтропии в статистике связано с именем австрийского ученого Людвиг Больцмана (1844 – 1906гг), основателя статистической физики и физической кинетики. Формула Больцмана для энтропии имеет вид:</p> $S = k \ln \Gamma_\alpha \quad (4.3).$ <p>Действительно, если больше S, значит больше Γ_α и значит больше хаос и неопределенность (Какое из множества микросостояний Γ_α реализуется?) При стремлении изолированной системы к состоянию термодинамического равновесия термодинамическая вероятность Γ_α стремится к максимуму, а значит и <i>энтропия в равновесном состоянии имеет максимальное значение</i>. То есть «хаос» и «равновесие» - слова синонимы. Упорядоченная система характеризуется низкой энтропией. Порядок несет информацию. В середине двадцатого века энтропийное определение информации ушло за пределы молекулярной статистики в теорию информации, кибернетику, лингвистику и многие другие области.</p> <p>Определение температуры (4.2) можно записать с использованием понятия энтропии:</p> $\frac{1}{T} = \frac{k \partial \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon)}{\partial \varepsilon};$ $\frac{1}{T} = \frac{\partial(k \ln \Gamma_\alpha)}{\partial \varepsilon};$ $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \text{ или } dS = \frac{\partial E}{T} \quad (4.4)$ <p>Эта формула, как мы увидим в дальнейшем, является «мостом», соединяющим два метода: статистический и термодинамический.</p>

Распределение Гиббса, или каноническое распределение (рабочие формулы)	
<p>Дискретное распределение энергии:</p> $P_\alpha(\varepsilon_\alpha) = A e^{-\beta \varepsilon_\alpha};$ <p>Если к состоянию подсистемы с энергией ε_α приводит не одно микроскопическое состояние подсистемы, тогда:</p> $P_\alpha(\varepsilon_\alpha) = A g_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha} \quad (4.5),$ <p>где g_α - <i>кратность вырождения</i>: число микроскопических состояний подсистемы приводящих к состоянию с фиксированным значением ε_α</p>	<p>Непрерывное распределение энергии:</p> $\varepsilon \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ $dP(\varepsilon) = A e^{-\beta \varepsilon} dg(\varepsilon) = A e^{-\beta \varepsilon} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.6),$ <p>где $\rho(\varepsilon)$ - плотность состояний с энергией $\varepsilon \in [\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$,</p> $f(\varepsilon) = \frac{dP(\varepsilon)}{d\varepsilon}$ - плотность вероятности.

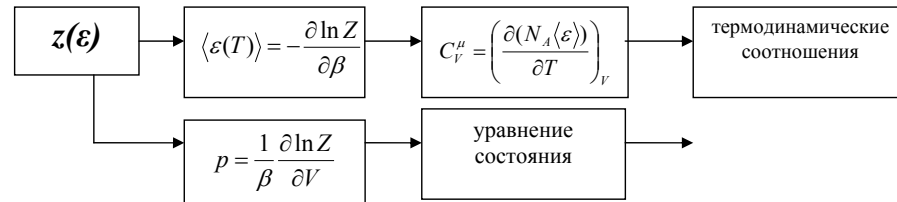
Статистическая сумма. Метод статистической суммы

Статистическая сумма Z	
не имеет физического смысла, вводится для формализации и упрощения расчетов в статистических исследованиях	
<p>Дискретное распределение энергии:</p> $Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}},$ <p>из условия нормировки:</p> $\sum_{\alpha} P_{\alpha} = \sum_{\alpha} A g_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}} = 1,$ $A = \frac{1}{\sum_{\alpha} g_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}}} = \frac{1}{Z}$	<p>Непрерывное распределение энергии:</p> $Z = \int_0^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon} \rho(\varepsilon) d\varepsilon,$ <p>из условия нормировки:</p> $\int_0^{+\infty} dP = \int_0^{+\infty} A e^{-\beta \varepsilon} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 1 - \text{условие нормировки,}$ $A = \frac{1}{\int_0^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon} \rho(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{1}{Z},$
Метод статистической суммы	
<p>С помощью статистической суммы можно выразить многие важнейшие характеристики системы и, прежде всего, ее среднюю энергию и дисперсию этой величины:</p> $\langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{\nu} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\nu};$ $\sigma^2(\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = - \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \beta};$	

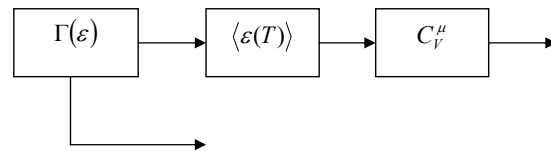
4.5

Методы анализа статистических систем из первых принципов

Первый метод анализа статистических систем основан на понятии статистической суммы (см.4.4). Схематично его применение можно изобразить следующим образом:



Второй метод основан на фундаментальном определении температуры в статистике (см.4.2). Производящей функцией является $\Gamma(\varepsilon)$, дающая возможность с помощью (4.2) получить $\langle \varepsilon(T) \rangle$ и далее.



Последовательное описание молекулярных систем из первых принципов возможно для простых идеальных объектов. Учет межмолекулярного взаимодействия сильно усложняет задачу. Для таких систем полный анализ – это термодинамический анализ на полуэмпирической основе.

4.6

«Путеводитель» по молекулярной статистике

Логика дальнейшего изучения молекулярных явлений представлена на этой схеме. Распределение Гиббса – это мощный «корень», из которого вырастают четыре направления нашей дисциплины, каждое из которых ассоциируется с разветвленным «деревом задач».



ТЕМА 5 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

В состоянии термодинамического равновесия в отсутствии силовых полей все направления скоростей молекул газа при тепловом движении равновероятны, вследствие изотропности пространства. Абсолютные величины скоростей молекул также не могут быть одинаковыми, поскольку столкновения между частицами происходят постоянно, в результате чего их скорости в каждый момент времени меняются. Закон распределения по скоростям молекул идеального газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия впервые установил английский физик Джеймс Кларк Максвелл в 1859 году. В настоящее время известно не менее трех способов вывода этого закона. Мы получим закон распределения дедуктивным способом, рассматривая его как частный случай распределения Гиббса, когда частицы обладают только кинетической энергией.

5.1

Схема вывода распределения Максвелла

<i>Описание системы</i>
Рассматриваемая система представляет собой классический идеальный газ в состоянии термодинамического равновесия, внешние силовые поля отсутствуют. В качестве подсистемы рассматривается одна молекула, которая может обмениваться энергией с другими подсистемами (молекулами) в результате столкновений.
<i>Актуальные свойства модели системы</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Подсистем – молекул очень большое число, следовательно, условие (4.1) $\varepsilon_\alpha \ll \varepsilon_0$ - выполняется, поэтому для вывода закона можем использовать распределение Гиббса; • Силовых полей нет, частица обладает только кинетической энергией $\varepsilon_k = \frac{mv^2}{2} \quad (5.1).$
<i>Постановка задачи</i>
Какова вероятность $dP(v)$ того, что частица обладает абсолютной скоростью v в интервале $[v; v+dv]$?

Вывод закона

- По условию, частица обладает только кинетической энергией (5.1), которая зависит от абсолютной скорости, следовательно:

$$dP(\varepsilon_k) \Rightarrow dP(v);$$
- Используя (4.5) можем записать: $dP(v) = \tilde{A} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \rho(v) dv$, где $\rho(v) dv$ - число микросостояний, которые приводят частицу к одной и той же кинетической энергии;
- $\rho(v) dv \sim d\Omega$ - объему сферического слоя в *пространстве скоростей* (рис.4)

Пространство скоростей

Выберем систему координат с осями v_x, v_y, v_z , из начала координат которой отложим все возможные векторы скоростей любой молекулы системы, концы этих векторов – *скоростные точки*. Совокупность всех скоростных точек образует трехмерное пространство – *пространство скоростей* (рис.4).

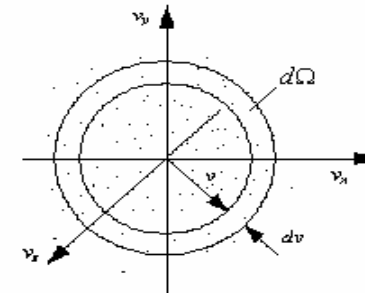


Рис.4

Получаем: $\rho(v) dv = \tilde{A} d\Omega = \tilde{A} 4\pi v^2 dv$;

- Исходя из условия нормировки вероятностей: $\int_0^\infty dP(v) = 1$,
определяем $\tilde{A} = \frac{1}{\int_0^\infty 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}$, проинтегрировав полученное выражение получаем ответ;
- **Ответ:** $dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 dv$ - *Распределение Максвелла по абсолютным скоростям. Ниже приведено распределение Максвелла в различных системах координат.*

Распределение Максвелла (рабочие формулы)

Сферическая система координат:

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 dv \quad (5.1);$$

декартова система координат:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (5.2);$$

цилиндрическая система координат:

$$dP(v_{\parallel}, v_{\perp}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2)}{2kT}} 2\pi v_{\perp} dv_{\parallel} dv_{\perp} \quad (5.3).$$

В ряде задач удобно использовать распределение Максвелла по энергиям молекул, которое имеет следующий вид:

$$dP(\varepsilon_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_k} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} d\varepsilon_k \quad (5.4).$$

Приведенные выше формулы распределения Максвелла позволяют находить средние значения различных микроскопических параметров, зависящих от скорости или ее отдельных компонент, в соответствии с общей процедурой усреднения (см.2.4.4).

При выводе распределения сам Максвелл использовал другой путь, исходя только из двух предположений, а именно:

- 1) пространство изотропно,
- 2) частиц очень много и они непрерывно сталкиваются.

Он доказал, что одномерное распределение плотностей вероятностей $f(v_x)$, $f(v_y)$, $f(v_z)$ имеет вид, который в теории вероятностей называется распределением Гаусса.

Кроме того, Максвелл предположил, что попадания молекулы в скоростные интервалы $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$ - это события *независимые* (см.2.4), поэтому, определив распределение по компонентам скоростей, можно применить теорему умножения вероятностей для независимых событий (см.2.4.2) и в результате получить распределение по скоростям в декартовой системе координат. Формальный переход из декартовой системы координат в сферическую решает вопрос о распределении по абсолютным скоростям. Правильность предположения Максвелла была доказана в дальнейших исследованиях как самого Максвелла, так и других ученых.

5.2

Графическое представление распределения Максвелла. Характерные скорости распределения

Широкое применение при решении задач имеют плотности вероятности распределения Максвелла по абсолютной скорости и по отдельным картезианским компонентам:

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

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

Вид плотностей вероятности показан на рис.5: а) примерный вид одномерной плотности вероятности $f(v_x)$; б) примерный вид плотностей вероятности $f(v)$ распределения Максвелла по абсолютным скоростям для различных температур.

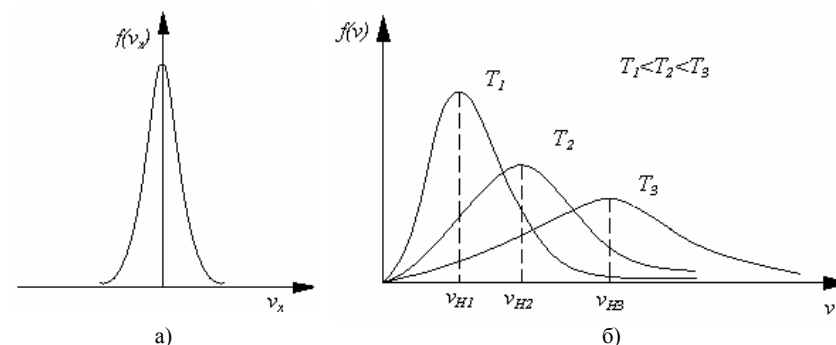


Рис.5

С увеличением температуры максимум функции $f(v)$ смещается в сторону больших скоростей, а его величина уменьшается, при этом площадь под кривыми остается равной единице.

Характерные скорости распределения Максвелла

Наивероятнейшая скорость v_H	Средняя скорость $\langle v \rangle$	Средняя квадратичная скорость $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$
Соответствует максимуму функции $f(v)$ (см.рис.5), определяется из условия $\frac{df(v)}{dv} = 0$: $v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$	По определению среднего (см.2.4.4): $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v dP(v) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$	По определению: $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 dP(v) = \frac{3kT}{m};$ $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

На семинарских занятиях и при выполнении контрольных заданий вы встретитесь с множеством разнообразных задач, которые решаются с помощью распределения Максвелла. В частности получаются часто используемые результаты:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT,$$

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT = \langle \varepsilon_k \rangle \quad (!)$$

Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Экспериментальная проверка распределения Максвелла

В опытах по проверке распределения Максвелла используется такое физическое явление как *эффузия*. В некоторый сосуд заключен газ, который находится в состоянии термодинамического равновесия. В одной из стенок сосуда имеется небольшое отверстие, которое по размерам много меньше длины свободного пробега молекул. Это возможно, если газ достаточно разрежен. Поскольку это отверстие достаточно мало, его существование «почти» не нарушает равновесия газа в сосуде. С помощью ряда подобных щелей можно получить узкий пучок молекул – *эффузионный пучок*, который выходит в вакуумированное пространство. Так как число выходящих из сосуда молекул невелико, взаимодействием молекул в таком пучке можно полностью пренебречь. Этот пучок сохраняет информацию о свойствах молекул газа, находящегося в равновесии внутри сосуда, следовательно, можно проверить, соответствует ли распределение молекул в сосуде по скоростям предсказаниям, вытекающим из максвелловского распределения.

Опыт Штерна-Герлаха	Опыт Ламмерта	Опыт в однородном гравитационном поле
<p>Для сортировки молекул по скоростям используется вращающийся цилиндр со щелью:</p>  <p>Когда щель попадает на линию пучка, через нее внутрь цилиндра входит порция молекул. Молекулы с различными скоростями достигают противоположной стенки цилиндра с различным запаздыванием по отношению к моменту прохождения щели и поэтому попадают на разные участки внутренней стенки цилиндра.</p>	<p>Для сортировки молекул по скоростям используется метод вращающихся дисков с щелями вдоль радиуса:</p>  <p>Если щели повернуты на угол φ относительно друг друга, то при угловой скорости ω диски повернутся на угол φ в течении промежутка времени $\Delta t = \varphi / \omega$. Поэтому через обе щели, расстояние между которыми l, пройдут молекулы со скоростью $v = l / \Delta t = l \omega / \varphi$. Меняя ω (или l) можно пропускать молекулы с разными (определенными) скоростями.</p>	<p>В этом опыте используется сила тяжести:</p>  <p>Более медленные молекулы, падая в поле тяжести, отклоняются по направлению к земле быстрее, чем быстрые молекулы, в результате чего молекулы с разными скоростями проходят разное расстояние от щели.</p>
<p>Измеряя число молекул, попавших на различные участки, можно вычислить распределение молекул в пучке по скоростям.</p>	<p>Измеряя число молекул, прошедших сквозь щели в каждом опыте, вычисляют распределение молекул по скоростям.</p>	<p>Измеряя число молекул на определенном расстоянии от щели, вычисляют распределение молекул по скоростям.</p>
<p>Регистрация молекул производится различными методами в зависимости от их свойств. В простейшем случае они осаждаются на экран и по толщине осажденного слоя можно судить об их числе.</p>		

ТЕМА 6
МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ
ИЗМЕРЕНИЯ

Критерием справедливости или истинности любой физической теории является эксперимент. Напомним, что одной из основных задач молекулярной статистики является установление связи между средними микроскопическими параметрами молекулярной системы и ее макроскопическими характеристиками. Все макроскопические параметры системы могут быть получены из микроскопических представлений, но их экспериментальное определение требует измерений, производимых в макроскопических масштабах. Поэтому связь *микроскопической теории* с экспериментом может быть осуществлена только с помощью *макроскопических измерений*.

В этой главе мы рассмотрим как теоретические, так и экспериментальные аспекты этой проблемы.

6.1

Давление
(определение макроскопического параметра)

По определению, давление – это отношение силы, действующей нормально к поверхности, к величине этой поверхности:

$$P = \frac{F_n}{S} = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{S},$$

где F_n - сила, действующая нормально к площади S ,
 p – импульс, передаваемый стенке молекулами.

Таким образом, из определения следует, что *давление газа – это нормальная составляющая импульса, передаваемого стенке, площадью 1 м^2 молекулами в результате их столкновений за 1 с .*

В приведенном нами выводе будем обозначать давление – P , а импульс – p .

Схема вывода формулы для давления

Описание системы
Рассматриваемая система – идеальный газ, который находится в сосуде в состоянии термодинамического равновесия; силовые поля отсутствуют.
Актуальные свойства модели системы
В отсутствие силовых полей распределение молекул идеального газа по скоростям подчиняется закону распределения Максвелла. Поскольку мы будем рассматривать только нормальные к стенке составляющие скоростей молекул, можно воспользоваться одномерным видом распределения.
Постановка задачи
Получить уравнение, определяющее давление P на основе микроскопических представлений.

Вывод уравнения

- Изобразим рассматриваемую систему на схематическом рисунке (рис.6):

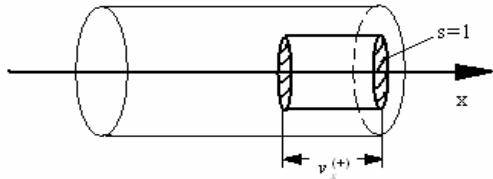


Рис.6

Обозначим направление перпендикулярно стенке сосуда как ось X. Тогда вклад в давление будут вносить только «иксовые» составляющие импульса молекул. Мысленно выделяем объем V в виде цилиндра, где площадь основания цилиндра $s=1 \text{ м}^2$, а длина цилиндра равна составляющей скорости $v_x^{(+)}$, где (+) означает направление по оси X, т.е. к стенке. Рассматриваем именно такой объем (с длиной цилиндра $v_x^{(+)}$) потому, что только молекулы, находящиеся в этом цилиндре могут за 1 секунду достигнуть стенки сосуда.

- Переданный стенке при одном столкновении с молекулой импульс:

$$\Delta p = 2mv_x^{(+)},$$

- Обозначим вклад в давление в направлении оси X, который дает группа молекул, или «команда», с некоторой фиксированной скоростью, точнее со скоростями в интервале $[v_x^{(+)}, v_x^{(+)} + dv_x^{(+)}] - dP_x$, тогда

$$dP_x = \Delta p \cdot dn(v_x^{+}),$$

где $dn(v_x^{+})$ - число молекул со скоростями v_x^{+} в выбранном объеме $V(v_x^{+})$ (см. рис.6);

- $dn(v_x^{+}) = d\bar{n}(v_x^{+}) \cdot V(v_x^{+})$, где $d\bar{n}(v_x^{+})$ - концентрация частиц, обладающих скоростями в интервале $[v_x^{(+)}, v_x^{(+)} + dv_x^{(+)}]$;

$$d\bar{n}(v_x^{+}) = n_0 f(v_x^{+}) dv_x^{+}, \quad V(v_x^{+}) = v_x^{+} \cdot s = v_x^{+} \cdot 1 = v_x^{+},$$

здесь $n_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{n}$ - равновесная концентрация молекул в объеме V, $f(v_x^{+})$ - одномерная плотность вероятности распределения Максвелла.

- Таким образом,

$$dP_x = 2mn_0 f(v_x^{+})(v_x^{+})^2 dv_x^{+} \quad (6.1);$$

Вывод уравнения

- Полученное уравнение (6.1) интегрируем по области значений $v_x^{+} \in [0, +\infty]$, учитывая, что летящие в отрицательном направлении молекулы $v_x^{-} \in [-\infty, 0]$ не сталкиваются с данной стенкой сосуда, следовательно, не вносят вклад в давление:

$$P_x = 2mn_0 \int_0^{\infty} f(v_x^{+})(v_x^{+})^2 dv_x^{+} = 2mn_0 \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m(v_x^{+})^2}{2kT}} (v_x^{+})^2 dv_x^{+} = n_0 kT$$

Проведя подобные расчеты для P_y , P_z , получим такой же результат. Как и следовало ожидать, в изотропной среде давление газа изотропно:

$$\boxed{P_x = P_y = P_z = n_0 kT} \quad (6.2)$$

– закон Паскаля

Основное уравнение кинетической теории идеальных газов

Выразим в (6.2) температуру через среднюю кинетическую энергию движения молекул (см. тема 5):

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle \varepsilon_k \rangle}{k},$$

подставим полученное выражение в (6.2). Получим:

$$\boxed{p = \frac{2}{3} n_0 \langle \varepsilon_k \rangle} \quad (6.3)$$

– основное уравнение кинетической теории идеальных газов
(основное уравнение МКТ).

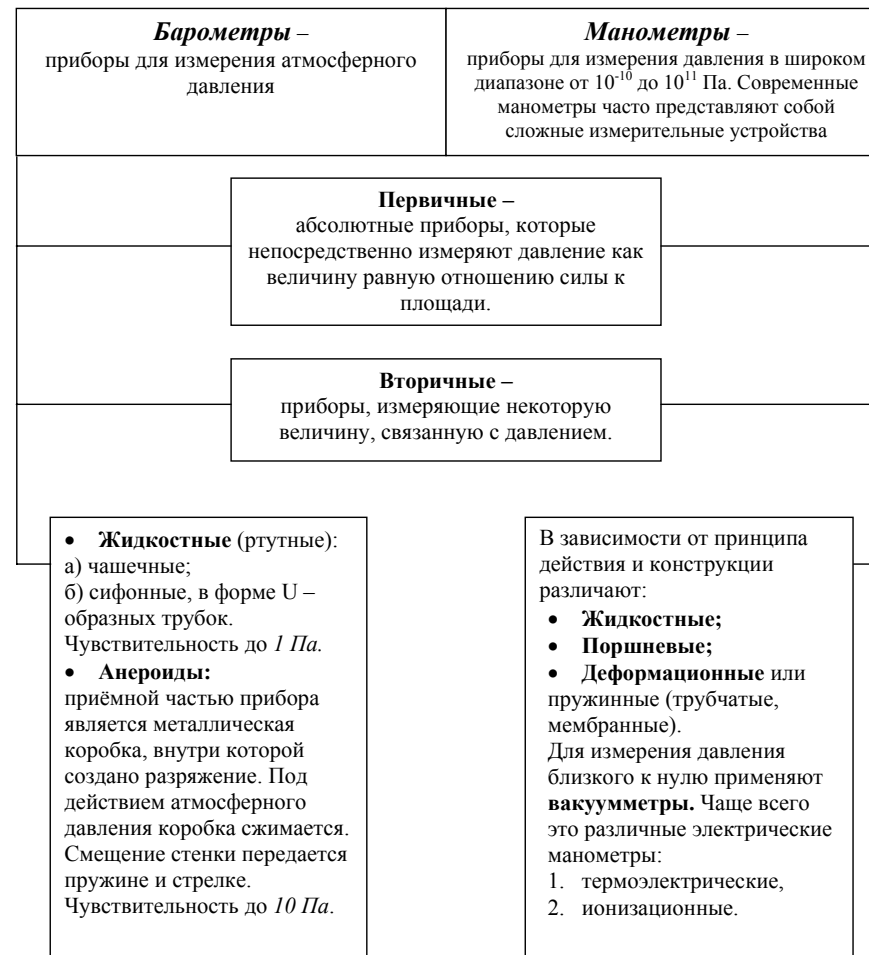
6.2

Все эмпирические законы идеальных газов были получены раньше, чем основное уравнение МКТ. В тоже время, они являются естественными следствиями этого уравнения и легко получаются из него «на кончике пера».

Различные формы основного уравнения МКТ и связанные с ним закономерности		
Уравнение Клапейрона – Менделеева (1874г.)	Закон Дальтона (1801г.)	Закон Авогадро (1811г.)
<p>Обозначим: n – общее число молекул, V – объем газа, ν – количество молей вещества, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.</p> $n_0 = \frac{n}{V} -$ <p>подставляя в (6.2) получим:</p> $pV = nkT \quad (6.4)$ $n = \nu N_A -$ <p>подставим в (6.4):</p> $pV = \nu RT \quad (6.5),$ <p>где $R = kN_A$ – универсальная газовая постоянная.</p> $M = \frac{m}{\nu},$ <p>где M – молярная масса, m – масса вещества:</p> $pV = \frac{m}{M} RT \quad (6.6)$ <p>– уравнение Клапейрона – Менделеева</p>	<p>Отдельные компоненты смеси идеальных газов можно считать независимыми. Поэтому каждая компонента создает давление равное (6.2), а <i>полное давление равно сумме давлений компонент:</i></p> $p = n_{01}kT + n_{02}kT + \dots + n_{0i}kT = p_1 + p_2 + \dots + p_i$ <p>(6.7) – закон Дальтона, где p_i – парциальные давления.</p> $pV = \frac{m}{\langle M \rangle} RT, \text{ где}$ $\frac{1}{\langle M \rangle} = \left(\frac{1}{m} \right) \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_i}{M_i} \right)$	<p>При одинаковых температурах и давлениях в равных объемах любого газа содержится одинаковое число молекул.</p> <p>Это утверждение является прямым следствием уравнения (6.4).</p> <p>При нормальных условиях ($p = 101,325 \text{ кПа}$; $T = 273,15 \text{ К}$; $V = 1 \text{ м}^3$) это число задается <i>постоянной Лошмидта:</i></p> $N_L = 2,686754 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$

6.3

Измерение давления



Температура (резюме)

Определение температуры		
В статистике понятие «температура» вводится тремя способами:		
<p>Первичное определение (см. глава 4):</p> $\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln \Gamma_\alpha(\varepsilon_0)}{\partial \varepsilon_0}$ <p>температура - фундаментальное свойство системы.</p>	<p>Определение температуры через среднюю энергию (см. глава 6):</p> $T = \frac{2 \langle \varepsilon_k \rangle}{3 k}$ <p>температура прямо пропорциональна средней энергии $\langle \varepsilon_k \rangle$ теплового движения; в частности, пропорциональна средней энергии поступательного движения частиц.</p>	<p>Температура – мера флуктуации микроскопических параметров системы.</p> <p>Подробнее это определение будет рассмотрено в теме 8.</p>

Измерение температуры. Принципы построения эмпирических шкал

Эмпирически температура определяется как мера «нагретости» тела. Температура является *косвенно* измеряемой величиной, это измерение происходит посредством **термометрической величины**. Тело, выбираемое для измерения «нагретости», которое приводится в контакт с телом, температуру которого надо измерить – **термометрическое тело**. Кроме того, для установления температурной шкалы требуется определить ряд постоянных **реперных точек**, т.е. неизменных, воспроизводимых температур.

Построение эмпирической шкалы на основе газового термометра

Эмпирическая температура при фиксированной шкале и реперных точках не одинакова при различном выборе термометрического тела и термометрической величины, это означает, что различные термометры при измерении температуры одного и того же тела будут давать, как правило, разные показания. Для устранения возникшей проблемы за основной термометр был принят газовый, по которому было решено градуировать все остальные термометры. Причины выбора в качестве основного газового термометра указаны ниже:

Преимущества газовой шкалы температур

- Идеальные газы (достаточно разреженные реальные газы) с большой точностью подчиняются закону Бойля-Мариотта: *произведение объема V данной массы газа на его давление p зависит только от температуры:*

$$pV = CT \quad (6.8),$$

где C – постоянная, зависящая только от массы и химической природы газа.
- Если для идеального газа $V = const$, то в этом случае вторым независимым законом идеальных газов наряду с законом Бойля-Мариотта следует считать закон Шарля:
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (6.9),$$
- Опытным путем доказано, что температура T , определенная по формуле (6.8), очень слабо зависит от химической природы газа, которым наполнен резервуар газового термометра. Таким образом, показания различных газовых термометров при измерении температуры одного и того же тела очень мало отличаются друг от друга.

Построение газовой шкалы температур

Практически газовый термометр можно реализовать двумя способами. В одном способе объем газа V поддерживается постоянным, индикатором температуры служит давление p . В другом случае поддерживается постоянное давление газа, измерение температуры сводится к измерению объема. Принципиально оба способа равноправны, но первый способ наиболее удобен, поэтому и применяется на практике.

- Термометрическая величина – давление газа p ; термометрическое тело – газ; реперные точки – точки замерзания и кипения воды, T_1 и T_2 соответственно.
- Градус температуры выбирают таким, чтобы выполнялось следующее условие:
$$T_2 - T_1 = 100;$$
- Экспериментально измеряются для некоторой массы газа, близкого к идеальному, давления p_1 и p_2 , соответствующие T_1 и T_2 :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} = 1,3661;$$

- Получили: $T_1 = 273,15K$; $T_2 = 373,15K$

Абсолютная шкала температур. Шкала Кельвина

Температуры кипения и замерзания воды зависят от давления, к тому же фиксируются с недостаточной точностью, поэтому в СИ условились определять шкалу температур **по одной реперной точке – тройной точке воды**. Это единственное состояние, когда в равновесии находятся три фазы (жидкая, газообразная и твердая), при строго определенных значениях T и p .

- Термометрическое тело – газ;
- Термометрическая величина – давление, $V = const$;
- Реперная точка – тройная точка воды.

Температура реперной точки, по определению, принята равной 273,16K.

Единица температуры определяется как 1/273,16 температурного интервала между тройной точкой и точкой абсолютного нуля, которая на 273,16K ниже температуры тройной точки воды.

Таким образом, температуру можем определить по формуле:

$$T = \frac{273,16}{p_0} p \quad (6.10),$$

где $p_0 = 610Pa$ – давление в тройной точке воды.

Наряду с абсолютной температурной шкалой в физике и в повседневной жизни применяются такие эмпирические шкалы, как:

- шкала Цельсия, $t^{\circ}C = T - 273,16$;
- шкала Фаренгейта, $t^{\circ}F = 9/5t^{\circ}C + 32$;
- шкала Реомюра, $t^{\circ}R = 0,8t^{\circ}C$.

6.6

Термометры



6.8

Основное уравнение эффузии

О явлении эффузии и применении молекулярных пучков в научных исследованиях упоминалось в главе 5. Следует отметить, что молекулярные пучки имеют широкое экспериментальное применение. С наибольшим успехом используются для следующих целей:

1. С помощью пучка можно изучать свойства молекул газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия внутри сосуда (см. гл.5);
2. Молекулярный пучок дает возможность изучать изолированные атомы и молекулы, что позволяет определять их фундаментальные атомные и ядерные свойства.

Плодотворность этого метода видна хотя бы из того, что подобные исследования увенчались несколькими Нобелевскими премиями. Среди них отметим, например, опыты Штерна и Герлаха, приведшие к открытию спина и связанного с ним магнитного момента электрона; опыты Раби и его сотрудников, давшие возможность выполнить точные измерения магнитных моментов ядер; а также, опыты Куша и Лэмба, которым мы обязаны современным пониманием квантовой теории электромагнитных взаимодействий [9].

Явление эффузии описывается *основным уравнением*, которое определяет скорость эффузии через микроскопические и макроскопические параметры. Скорость эффузии I – это число частиц протекающих за время t через отверстие сечением s_λ , диаметр которого $d \ll \lambda$ (см.гл.5):

$$I = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle s_\lambda \cdot t \quad (6.11)$$

Подставляя в уравнение (6.11) выражения для $\langle v \rangle$ (см. гл.5) и n_0 (см.6.2) получим:

$$I = K \frac{1}{\sqrt{m} \sqrt{T}} p \cdot s_\lambda \cdot t \quad (6.12)^*$$

где $K = const$.

Уравнение эффузии (6.11), (6.12) применяется при рассмотрении явлений переноса в вязких и ультраразряженных газах. Эта тема будет рассматриваться в главе 11.

* Вывод основного уравнения эффузии включен в программу семинарских занятий.

ТЕМА 7 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

В отсутствие внешних сил средняя концентрация молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова (см. гл.3). Если газ находится во внешнем силовом поле, ситуация становится иной. Внешнее поле оказывает существенное влияние на распределение концентрации молекул. Распределение Гиббса, в принципе, способно описать распределение частиц в силовом поле. Важно, чтобы силовое поле и состояние термодинамического равновесия были совместимы. Если энергия присутствующего поля зависит от t и v , в этом случае равновесие существовать не может, таким образом мы должны ограничиться рассмотрением потенциального поля, которое зависит только от координат. Анализ показывает, что и потенциальные поля не все совместимы с состоянием термодинамического равновесия. Существует только три подходящих случая: **однородное гравитационное поле, поле центробежных сил, электростатическое поле.**

Полная энергия частицы, находящейся во внешнем потенциальном поле:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_n = \frac{mv^2}{2} + \varepsilon_n(x, y, z),$$

тогда распределение Гиббса:

$$dP(\varepsilon) = A e^{-(\varepsilon_n + \varepsilon_k)/\beta} \rho(\varepsilon_n) d\varepsilon_n \rho(\varepsilon_k) d\varepsilon_k = dP(\varepsilon_n) dP(\varepsilon_k) \quad (7.1)$$

Как видно, распределение «распадается» на два независимых распределения, в одном из которых $\varepsilon_k = \varepsilon_k(v)$ - распределение Максвелла (см.гл.5), в другом - $\varepsilon_n = \varepsilon_n(x, y, z)$ - это соответствует распределению Больцмана, его общее выражение имеет вид:

$$dP_B = A e^{-\beta \varepsilon_n(x, y, z)} d\varepsilon_n \quad (7.2)$$

Во многих задачах удобнее использовать не вероятность (7.2), а связанную с ней пространственную концентрацию частиц.

7.1

Схема вывода пространственной концентрации частиц в потенциальном поле

Описание системы
Рассматриваемая система – идеальный газ, в состоянии теплового равновесия, который находится в поле потенциальных сил.
Актуальные свойства модели системы
Вероятность нахождения частиц в локальной области пространства с координатами x, y, z определяется распределением Гиббса.
Постановка задачи
Получить пространственную концентрацию частиц в потенциальном поле.
Вывод уравнения
<ul style="list-style-type: none"> Принимая во внимание, что ε_n - функция координат ($\varepsilon_n = \varepsilon_n(x, y, z)$), запишем распределение Больцмана (7.2) как: $dP(x, y, z) = \tilde{A} e^{-\frac{\varepsilon_n(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \quad (7.3);$ Учитывая, что среднее число частиц с энергией ε_n, согласно п.2.4, равно: $dN = NdP(\varepsilon_n),$ $dN = N\tilde{A} e^{-\frac{\varepsilon_n(x, y, z)}{kT}} dx dy dz,$ $\frac{dN}{dx dy dz} = N\tilde{A} e^{-\frac{\varepsilon_n(x, y, z)}{kT}} \quad (7.4),$ где $dx dy dz$ – рассматриваемый элементарный объем. Левая часть уравнения (7.4) представляет собой локальную концентрацию частиц в точке (x, y, z). <ul style="list-style-type: none"> Объединяя константы запишем: $n(x, y, z) = n_0(0) e^{-\frac{\varepsilon_n(x, y, z)}{kT}} \quad (7.5)$ <p>- пространственная концентрация частиц в потенциальном поле.</p> <p>Смысл константы $n_0(0)$ - это концентрация в том месте, где $\varepsilon_n = 0$</p> <p>В случае однородного гравитационного поля, $\varepsilon_n = mgz$:</p> $n(z) = n_0(0) e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (7.6),$ <p>$n_0(0)$ – концентрация на нулевом уровне ($z=0$);</p> <p>В поле центробежных сил (в центрифуге), $\varepsilon_n = -\frac{m\omega_0^2 r^2}{2}$:</p> $n(r) = n_0(0) e^{\frac{m\omega_0^2 r^2}{2kT}} \quad (7.7),$ <p>$n_0(0)$ – концентрация на оси вращения центрифуги ($r=0$).</p>

7.2

Графическое представление распределения Больцмана

Рассмотрим зависимость $n(z)$ в однородном гравитационном поле и $n(r)$ для поля центробежных сил. На рисунке 7 представлены графики: а) $n(z)$ в гравитационном поле для различных m ; б) $n(z)$ в гравитационном поле для различных T ; в) $n(r)$ в поле центробежных сил для $\omega_2 < \omega_1$; г) $n(r)$ в поле центробежных сил для $T_2 > T_1$.

Обратим внимание на то, что площадь под кривой равна полному числу частиц в системе, следовательно, площади под кривыми m_1 и m_2 на рис.7(а) одинаковы, если, конечно, число частиц с разными массами одно и тоже, аналогично на рис.7 (б, в, г).

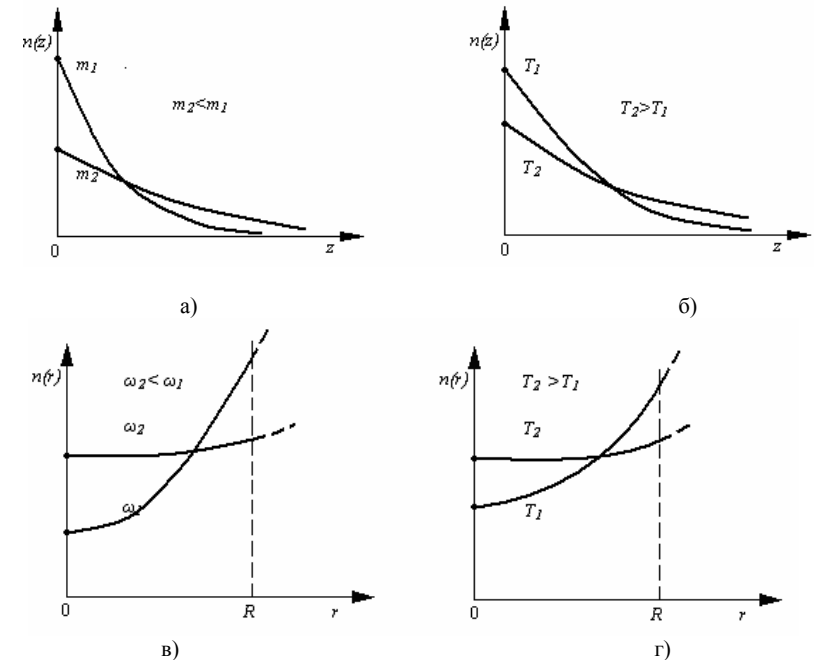


Рис.7

7.3

Экспериментальное подтверждение распределения Больцмана

Изменение концентрации молекул с высотой обнаруживается на протяжении нескольких километров в атмосфере. Чтобы наблюдать зависимость $n(z)$ в лабораторных условиях, необходимо иметь в наличии частицы, которые с одной стороны будут иметь достаточно крупные размеры, позволяющие их увидеть хотя бы в микроскоп, а с другой стороны потенциальная энергия частиц должна быть небольшой, чтобы наблюдать закон распределения на небольшом интервале высот Δz .

Французский экспериментатор Ж.Б.Перрен пришел к заключению, что это можно достигнуть, помещая частицы в жидкость, плотность которой лишь на немного меньше

плотности материала частиц, тогда поле тяжести будет сильно ослаблено архимедовой силой. При этих условиях можно считать, что частица обладает эффективной массой m^* :

$$m^* = V_q(\rho_q - \rho_{ж}),$$

где V_q – объем шарообразной частицы,

ρ_q – плотность вещества частицы,

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости.

Перед Перреном встало несколько экспериментальных задач, с которыми он блестяще справился:

Получение макромолекул
Перрен получил макромолекулы из гуммигута, путем смешивания его со спиртом и многократного встряхивания, в результате чего им была получена эмульсия ярко-желтого цвета, в которой при наблюдении в микроскоп можно было различить множество зернышек сферической формы, т.е. «молекул».
Выделение частиц одинакового размера
Для отбора зернышек одинакового размера Перрен подвергал взвешенные в воде частицы многократному центрифугированию, в результате чего получал однородную эмульсию, состоящую из шарообразных частиц с радиусом порядка микрометра.
Измерение радиуса макромолекулы
Прямым методом определить размеры частиц было невозможно, т.к. диаметры частиц были порядка или меньше длины световой волны, поэтому Перрен измерял длину ряда, составленного из известного и достаточно большого числа зернышек, вплотную прилегающих друг к другу. Таким путем Перрен получил для диаметра зернышка размер около 0,37 мкм.
Подсчет количества частиц на определенной высоте
Измерения надо было производить при ничтожных разностях высот – несколько сотых миллиметра, поэтому распределение концентрации частиц исследовалось с помощью микроскопа. Объектив был очень сильного увеличения с малой глубиной фокуса, так что одновременно можно было видеть только частицы, находящиеся внутри очень тонкого горизонтального слоя с толщиной порядка микрометра. Фокусируя микроскоп на определенный горизонтальный слой эмульсии, можно было сосчитать число частиц в этом слое. Разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа. В результате эксперимента была подтверждена экспоненциальная зависимость $N(z)$:
$N = N_0 e^{-\frac{m^* g z}{kT}}$

Кроме подтверждения закона распределения Больцмана на основе экспериментальных данных были определены постоянная Больцмана k и постоянная Авогадро N_A . Реконструкция этой задачи рассмотрена на семинарском занятии №7[8].

Эти классические опыты были выполнены в 1908-1911 гг. и имели большое значение для утверждения идей молекулярной статистики.

ТЕМА 8 КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРЕМА О РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ

На семинарских занятиях по теме «Распределение Максвелла» вы прямыми вычислениями получили следующие результаты для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT,$$

$$\left\langle \varepsilon_k^{пост} \right\rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Больцман обобщил этот вывод в виде *классической теоремы о равнораспределении средней энергии по степеням свободы*. Теорема расширяет идею о равномерном распределении энергии для многоатомных молекул и идеальных твердых тел.

8.1

Теорема о равномерном распределении средней энергии по степеням свободы

Формулировка теоремы
<i>На каждую степень свободы статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, приходится одна и та же величина средней энергии:</i>
$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} kT$
Актуальные свойства модели статистической системы
<ul style="list-style-type: none"> • Система находится в состоянии термодинамического равновесия; • Распределение энергии между малыми частями системы (молекулами и атомами) описывается распределением Гиббса. Массы частиц могут быть различными; • Температура системы соответствует области применимости классических идеальных моделей материального тела.

Доказательство теоремы

- В основе доказательства лежит тот факт, что выражение для всех видов внутренней энергии молекулы, приходящейся на одну степень свободы, имеет однотипную квадратичную форму: $\varepsilon_i = \frac{a_i \varphi_i^2}{2}$, где φ_i - обобщенная координата, описывающая поступательное или вращательное движение молекулы как целого или колебательное движение отдельного атома в молекуле (φ : v_x, ω_y, x, \dots). Положительная константа a_i описывает инертные или упругие свойства микроструктуры (a : $m, I_{yy}, m_j, k \dots$).
- Энергия молекулы

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{i^*} \varepsilon_i$$

сумма всех квадратичных форм, исчерпывающе описывающая энергию сложной или простой частицы.

- Обратим внимание, что закон Гиббса применим к распределению энергии ε , но не ε_i . Другими словами выражение**

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/\beta} d\varepsilon_i}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon_i/\beta} d\varepsilon_i} \quad \text{неверно!}$$

- Получить правильное и простое решение (доказательство) можно путем перехода от распределения по энергиям ε к многомерному распределению по обобщенным координатам. Математическая структура этого распределения точно такая, как у распределения Максвелла в декартовой системе координат в пространстве скоростей.

$$dP(\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_{i^*}) = \prod_{j=1}^{i^*} dP_j(\varphi_j),$$

$$dP_j(\varphi_j) = A_j \exp\left(-\frac{a_j \varphi_j^2}{2} \beta\right) d\varphi_j,$$

$$A_j = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a_j \varphi_j^2}{2} \beta\right) d\varphi_j} = \left(\frac{a_j \beta}{2\pi}\right)^{1/2}.$$

- Применим процедуру усреднения к квадрату обобщенной координаты:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{a_i \langle \varphi_i^2 \rangle}{2} = \frac{a_i}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int \varphi_i^2 dP(\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_{i^*}) = \frac{a_i}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i^2 dP_i(\varphi_i) \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\tilde{P} = \frac{a_i}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i^2 dP_i(\varphi_i),$$

где $d\tilde{P} = \frac{dP}{dP_i}$, $\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\tilde{P} = 1$ - по условию нормировки.

Оставшийся интеграл легко берется по частям:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{a_i}{2} A_i \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_i^2 e^{-\frac{a_i \varphi_i^2}{2} \beta} d\varphi_i = \frac{1}{2\beta},$$

$$\boxed{\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT} \quad (8.1)$$

Что и требовалось доказать.

Опираясь на теорему, можно сделать вывод, что для расчета средней внутренней энергии молекулы достаточно знать число квадратичных форм, тогда:

$$\langle \varepsilon \rangle = i^* \frac{1}{2} kT \quad (8.2)$$

Величины i и i^* связаны между собой следующим образом (см. таблицу):

i – число независимых переменных, которыми определяется состояние системы; <i>механические степени свободы</i> .	i^* - число квадратичных форм типа $\frac{a\varphi^2}{2}$, с помощью которых записывают энергию многоатомной молекулы; <i>статистические степени свободы</i> .
Максимально возможное число i^*:	
$\boxed{i^* = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}} \quad (8.3),$	

8.2

Броуновское движение. Броуновский критерий точности физических измерений

Одним из экспериментальных подтверждений теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы является *броуновское движение*. Это явление было открыто английским ботаником Броуном в 1827 г.

Броуновское движение – это движение мельчайших частиц, взвешенных в жидкости или газе. Это движение никогда не прекращается, оно вечно и самопроизвольно.

Интенсивность броуновского движения зависит от следующих факторов:

- вязкость среды,
- температура жидкости (газа),
- размеры броуновских частиц.

Броуновское движение вызывается толчками, испытываемыми взвешенными частицами со стороны окружающих молекул, совершающих тепловое движение. Толчки никогда в точности не уравновешивают друг друга, под влиянием ударов молекул окружающей среды скорость броуновской частицы непрерывно и беспорядочно меняется по величине и направлению.

Различают поступательное и вращательное броуновское движение. Полная теория броуновского движения была дана в 1905-1906 гг. А.Эйнштейном и независимо польским физиком М.Смолуховским. Полученные ими результаты были экспериментально подтверждены измерениями Ж.Перрена и Т.Сведберга. Теория броуновского движения находит приложение в физической химии дисперсных систем (теория коагуляции растворов). В метрологии броуновское движение рассматривают как основной фактор, ограничивающий точность чувствительных измерительных приборов.

Описание броуновского движения

Поступательное

Для того чтобы охарактеризовать поступательное броуновское движение, будем исходить из решения, полученного нами для среднего квадрата координаты за время t при равномерном блуждании частицы (семинар 2):

$$\langle x^2 \rangle = \alpha t \quad (8.4)$$

где α – константа, подлежащая определению.

• Поскольку отклонения броуновской частицы в любом направлении равновероятны, то

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle,$$

и следовательно, для среднего

трехмерного квадрата удаления частицы $\langle r^2 \rangle$ можно записать:

$$\langle r^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle = 3\alpha t \quad (8.5)$$

• Нахождение постоянной α осуществляется на основе уравнения движения частицы под действием случайной силы в вязкой среде:

$$m\ddot{x} = -b\dot{x} + F_x \quad (8.6)$$

где m – масса частицы, F_x – случайная сила, действующая на нее, b – коэффициент трения из-за вязкости среды

• В результате целого ряда математических преобразований (подробные выкладки даны в [1]), уравнение (8.6) удастся привести к виду:

$$\langle m(\dot{x})^2 \rangle = \alpha b / 2 \quad (8.7)$$

• После замены левой части уравнения (8.7) на kT (по теореме о равномерном распределении энергии) получим:

$$\alpha = 2kT / b;$$

в случае рассмотрения шарообразной броуновской частицы используется формула Стокса:

$$b = 6\pi\mu r_0,$$

где r_0 – радиус шарообразной частицы, μ – динамическая вязкость среды;

• Для трехмерного смещения броуновской частицы:

$$\langle r^2 \rangle = 3\alpha t = 6kT / b \quad (8.8)$$

– формула Эйнштейна - Смолуховского

Вращательное

Такое движение в теоретическом описании проще поступательного и легче поддается опытному исследованию. Это можно сделать с помощью небольшого легкого зеркала, подвешенного на упругой нити.

Под действием ударов молекул окружающего воздуха зеркальце совершает беспорядочные крутильные колебания около положения равновесия.

• Закон сохранения энергии при вращательных колебаниях можем записать следующим образом:

$$\langle \varepsilon_k \rangle + \langle \varepsilon_n \rangle = \frac{J\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{2} + \frac{D\langle \varphi^2 \rangle}{2} = const,$$

где J – момент инерции зеркала относительно оси кручения нити, φ – угол поворота зеркала от положения равновесия, D – модуль кручения нити.

• Согласно теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы получим следующее равенство:

$$\frac{1}{2}J\langle \dot{\varphi}^2 \rangle = \frac{1}{2}D\langle \varphi^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (8.9)$$

• Для крутильных колебаний зеркала находим:

$$\langle \varphi^2 \rangle = kT / D \quad (8.10)$$

Эту величину можно измерить. При $T = 300K$, $\langle \varphi^2 \rangle \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ рад}^2$

$\sigma^2(\varphi) = \langle \varphi^2 \rangle$ – это и есть отклонение от положения равновесия, обусловленное вращательным броуновским движением. Прецизионные измерения физических величин чувствительны к дрожанию мелких подвижных частей приборов (стрелок, зеркал на весах и т.д.)

Не только механические, но и электрические флуктуации вносят вклад в погрешность приборов. Тепловое движение электронов вызывает флуктуации электронной плотности, что в свою очередь приводит к флуктуациям электрического потенциала в проводнике. Белый, или тепловой шум в резисторах описывается формулой Найквиста:

$$\sigma^2(U) = 4kTR\Delta f \quad (8.11)$$

где U – падение напряжения на активном сопротивлении R , Δf – полоса частот пропускающего устройства.

В 30-е годы XX века был сформулирован **броуновский критерий точности физических измерений**, который накладывает ограничение на максимально доступную точность измерения приборов.

Броуновский критерий точности физических измерений

При любом однократном измерении отклика A , т.е. реакции прибора на внешнее воздействие, *относительная погрешность ε не будет меньше, чем величина*

$$\frac{\overline{\Delta A}_{op}}{A} \% \text{ - броуновский стандарт.}$$

$$\varepsilon \geq \frac{\overline{\Delta A}_{op}}{A} \% \quad (8.12)$$

Для рассмотренных выше примеров:

$$\overline{\Delta A}_{br} = \begin{cases} \sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} & \text{– мера вращательного броуновского движения мелких деталей прибора} \\ \sqrt{\langle U^2 \rangle} & \text{– уровень собственных электрических шумов прибора} \end{cases}$$

Снижение погрешности измерений

- **Накопление сигнала** – многократные измерения. Уменьшение броуновского стандарта обратно пропорционально \sqrt{n} , где n – число опытов, в свою очередь $n \sim \tau$, где τ – время измерений. Например: если $\tau_1 = 1c$, то при увеличении времени измерений до $\tau_2 = 100c$ броуновский стандарт уменьшается в 10 раз ($\sqrt{\tau_2} = 10$).
- Уменьшение полосы частот пропускающего устройства (узкополосная измерительная схема).
- Снижение температуры T , в результате чего уменьшаются абсолютные значения самих флуктуаций.

Температура как мера флуктуаций

Следует обратить внимание, что во всех рассмотренных случаях (поступательное и вращательное броуновское движения, найквистовский шум) дисперсии случайных величин пропорциональны kT . Это универсальное свойство проявляется в различных физических явлениях. Например, голубой цвет неба объясняется молекулярным рассеянием света на флуктуациях плотности воздуха в малых объемах ($L \sim \lambda$).

$$\sigma^2(I) \sim \frac{kT}{\lambda^4},$$

где I – интенсивность, а λ – длина волны рассеянного света.

ТЕМА 9 КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теплоемкостью называется величина, равная:

$$C_\alpha = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_\alpha \quad (9.1),$$

где α фиксирует определенный процесс.

Теплоемкость единицы массы вещества – удельная $C_\alpha^{уд}$;

Теплоемкость одного моля вещества – молярная C_α^μ .

9.1

Классическая теория теплоемкости идеальных газов

Наиболее широкое применение имеют молярные теплоемкости идеального газа при постоянном объеме C_V^μ ($V=const$) и давлении C_p^μ ($p=const$). Между собой они связаны соотношением, которое называется *уравнением Майера*:

$$C_p^\mu = C_V^\mu + R \quad (9.2)$$

Вывод формул для C_V^μ и C_p^μ

Постановка задачи
Получить выражения для C_V^μ и C_p^μ через статистические степени свободы
Вывод
<ul style="list-style-type: none"> • Молярная теплоемкость при постоянном объеме определяется как: $C_V^\mu = \left(\frac{dU^\mu}{dT} \right)_V \quad (9.3)$ • Внутреннюю энергию системы (см. тема 8 и 6), можем записать следующим образом: $U^\mu = N_A \langle \varepsilon \rangle = N_A kT \frac{i^*}{2} = \frac{i^*}{2} RT \quad (9.4)$ • Используя (9.2), (9.3), (9.4), получим: $C_V^\mu = \frac{i^*}{2} R \quad (9.5)$ $C_p^\mu = \frac{i^* + 2}{2} R. \quad (9.6)$

Как видно из полученных формул (9.5) и (9.6), C – постоянная величина, однако число i^* может принимать разные значения в зависимости от того, какая механическая модель оказывается адекватной в данной области температур. В рамках самой классической теории предсказать это, установить некие критерии невозможно. Анализ экспериментально измеренных теплоемкостей газов в широком диапазоне температур свидетельствует, что существуют области, где формулы (9.5), (9.6) вовсе неприменимы. Недостаточность классической теории теплоемкостей, обозначенные трудности были преодолены после построения теории на квантовой основе.

Область применимости классической теории

В качестве примера рассмотрим экспериментально наблюдающуюся температурную зависимость C_V^μ для молекулярного водорода (рис.9).

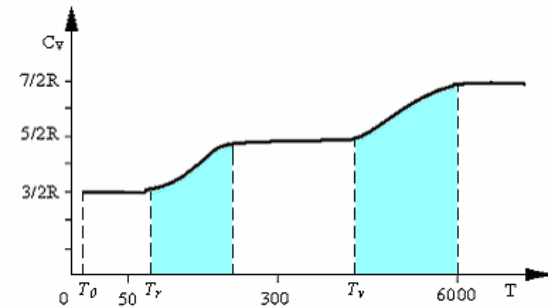


Рис.9

Из графика видно, что при низкой температуре молекула водорода ведет себя как точечная частица, для которой характерны только поступательные степени свободы ($i^*=3$). При достижении температуры $T_r \sim 100K$ начинают «включаться» вращательные степени свободы, а при $T_v \sim 10^3K$ – колебательные. Области значений T , где $C_V=const$ соответствуют области применимости классических моделей; области значений T , где C_V растет с увеличением температуры – области применимости квантовых моделей материальных тел. Расчет характеристических температур (см. тему 2) является основой для выделения областей применимости различных моделей. Отметим, что температура T_r для всех двухатомных газов значительно ниже T_r водорода. Поэтому для двухатомных молекул в широком диапазоне температур, от нескольких десятков кельвин до тысячи, $i^*=5$.

В таблице «Области применимости моделей идеальных систем» приведен подробный анализ областей применимости классических и квантовых моделей для двухатомных молекул.

Области применимости моделей идеальных систем

Область температур	Модель материального тела	Число степеней свободы
Пусть применимость классической модели идеального газа начинается с $T_0 > 0$. $T_0 < T < T_r$	Классический идеальный газ	Только поступательное движение: $i^* = 3$
<i>Максимально возможное число степеней свободы равно трем только для одноатомного газа, в случае многоатомной молекулы к поступательным добавляются вращательные и колебательные степени свободы (см тема 8).</i>		
$T = T_r$, $T \geq T_r$	Система квантовых ротаторов	Молекулы постепенно «включаются» во вращательное движение ($i_{вр}^*$ - не имеет смысла)
$T_r \ll T < T_v$	Система идеальных классических ротаторов	Все молекулы участвуют во вращательном движении $i_{вр}^* = 2$, $i^* = 5$
$T = T_v$, $T \geq T_v$, $T \sim 10^3 K$	Система квантовых осцилляторов	Атомы постепенно «включаются» в колебательные движения ($i_{кол}^*$ - не имеет смысла)
$T \gg T_v$	Система идеальных классических осцилляторов	$i_{кол}^* = 2$ $i^* = 7$
С ростом температуры $\sim 10^4 - 10^5 K$ происходит ионизация молекул. Газ представляет смесь двухатомных и одноатомных молекул. При температуре $\sim 10^6 K$ происходит полная ионизация. Система находится в состоянии плазмы.	Ядра атомов и электроны – модель классического идеального газа	Для полностью ионизованной плазмы $i^* = 3$

9.2

Классическая теория теплоемкости твердых тел

Теория теплоемкости кристаллов основана на модели идеального твердого тела, N независимых атомов которого колеблются около положений равновесия, других движений нет. Каждый атом имеет три колебательных степени свободы. На одну степень свободы приходится в среднем энергия kT : $kT/2$ – в виде кинетической, $kT/2$ – в виде потенциальной.

Согласно (9.4) для одного моля одинаковых атомов

$$U = 3N_A kT = 3RT.$$

В твердых телах уравнение Майера (9.2) не выполняется. Пренебрегая тепловым расширением кристаллов можно записать:

$$C_V^\mu = C_p^\mu = C^\mu$$

Используя (9.3) получим выражение, называемое **законом Дюлонга-Пти**:

$$C^\mu = 3R \quad (9.7)$$

Молярная теплоемкость всех твердых тел, состоящих из одного сорта атомов, одинакова и равна $3R$.

Этот закон хорошо выполняется только при сравнительно высоких температурах.

При $T \rightarrow 0$ теплоемкость убывает по закону $C \sim T^3$ (см.рис.10), что не находит объяснения в классической теории.

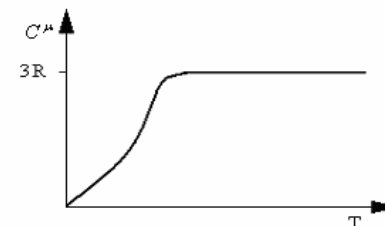


Рис.10

Если кристалл представляет соединение разных сортов атомов, то число колебательных степеней свободы следует умножить на число атомов согласно его химической формуле. Например, для кристалла Ax_3 число атомов равно 4, следовательно, $C^\mu = 4 \cdot 3R = 12R$.

Применение квантовых моделей в теории теплоемкости твердых тел

В рамках классической теории оказалось невозможным объяснить зависимость теплоемкости твердых тел от температуры. Для решения этого вопроса Эйнштейн предложил использовать простейшую квантовую модель твердого тела (1907г.).

ТЕМА 10 АТМОСФЕРЫ ПЛАНЕТ

Модель Эйнштейна

- Моделью является кристалл, состоящий из N атомов, каждый из которых является квантовым гармоническим осциллятором. Колебания атомов происходят *независимо друг от друга с одинаковой частотой ν* . Энергия квантового гармонического осциллятора дискретна:

$$\varepsilon_\nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n=0,1,2,\dots \quad (9.8)$$

- Среднее значение $\langle \varepsilon_\nu \rangle$ находится методом статистической суммы (см. тема 4). Энергия одного моля:

$$U = 3N_A \langle \varepsilon_\nu \rangle = 3N_A \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (9.9)$$

- Для молярной теплоемкости кристаллической решетки получим следующее выражение – *формулу Эйнштейна*:

$$C^\mu = \frac{3R(h\nu/kT)^2}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} e^{h\nu/kT} \quad (9.10)$$

При *высоких* температурах формула Эйнштейна переходит в выражение (9.7). При $T \rightarrow 0$ и $C^\mu \rightarrow 0$, что в общем совпадает с результатами опыта, однако количественного согласия не наблюдается. Причина – избыточная упрощенность модели.

Как показал анализ, в твердом теле *нельзя* рассматривать атомы как независимые, необходимо принять во внимание их коллективные взаимодействия. Учет этого взаимодействия был осуществлен в модели Дебая (1912г.)

Модель Дебая

- Кристаллическая решетка рассматривается как *связанная* система взаимодействующих атомов. Колебания такой системы – результат наложения многих гармонических колебаний с различными частотами.
- Задача состоит в нахождении спектра частот системы гармонических осцилляторов.

Согласно теории Дебая:
при *высоких* температурах выражение для теплоемкости соответствует закону Дюлонга-Пти (9.7);
при $T \rightarrow 0$ теплоемкость убывает по закону $C \sim T^3$, что совпадает с экспериментальными данными.

Мы ограничились только кратким рассмотрением теории Эйнштейна и упоминанием теории Дебая. Подробно эти темы будут изучаться в курсе физики твердого тела.

Атмосферы планет, в том числе и Земли, не находятся в равновесном состоянии. Если бы такое состояние было возможным, то концентрация частиц в атмосфере должна была бы изменяться с высотой согласно распределению Больцмана (см. тему 7):

$$n_0(r) = n_0(r_0) e^{-G \frac{mM}{kT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right)} \quad (10.1)$$

где $\varepsilon_n = -G \frac{mM}{r}$ – потенциальная энергия частицы массы m в поле тяготения шарообразного небесного тела, r_0 – радиус планеты.

Из (10.1) следует, что при $r \rightarrow \infty$ концентрация стремится к пределу $n_0(r_0)$. Обратите внимание, на бесконечности такое же значение концентрации молекул как у поверхности планеты! Это невозможно, поскольку общее количество молекул в атмосфере планеты конечно. Равновесие возможно только при $n_0(r_0) = 0$, т.е. при полном отсутствии атмосферы. Это противоречие возникает вследствие неприменимости распределения Больцмана к реальным атмосферам.

В атмосферах планет вследствие распределения молекул по скоростям всегда имеется некоторое количество частиц, скорость которых больше второй космической скорости, величина которой зависит от массы планеты. Так для Земли $v_{II} = 11.2$ км/с, для Луны $v_{II} = 2.4$ км/с. Молекулы с такой скоростью способны преодолеть силу планетного притяжения, их называют «убегающими». Эти молекулы находятся в «хвосте» распределения Максвелла, и их относительное число незначительно. Тем не менее, за значительные промежутки времени потеря молекул является чувствительной. Время потери атмосферы зависит также от радиуса планеты, температуры, состава атмосферы и т.д.

Приближенная оценка времени рассеяния идеализированной изотермической атмосферы для различных планет приводится в [10]-§79, согласно которой $\tau = 10^8 \div 10^{10}$ лет.

10.1

Барометрическая формула

Если рассматривать идеализированную изотермическую атмосферу, где g и T не зависят от высоты, тогда из формулы Больцмана для концентрации (7.6) и выражения для давления (6.2) получим *барометрическую формулу*:

$$\begin{aligned} n_0(z) &= n_0(0) e^{-\frac{mgz}{kT}}, \\ P(z) &= n_0(z) kT, \\ P(z) &= P_0(0) e^{-\frac{mgz}{kT}} = P_0(0) e^{-\frac{\rho g z}{RT}} \end{aligned} \quad (10.2)$$

Земная атмосфера не является равновесной, T и g меняются с высотой. Поэтому барометрическая формула (10.2) имеет очень ограниченную область применения.

На практике для описания зависимости давления от высоты используется *международная барометрическая формула*, которая имеет область определения до 11000 м:

$$P(h) = 101.3 \left(1 - \frac{6.5h}{288} \right)^{5.255} \quad (10.3)$$

где P – давление в кПа, h – высота в км. Эта формула получена эмпирическим способом.

Термофизическая модель атмосферы Земли

Под термофизической моделью будем понимать описание основных механизмов, объясняющих изменение температуры с высотой в атмосфере Земли. Эти механизмы возможно раскрыть, опираясь на химический состав атмосферы на разных высотах и спектральный состав падающей от Солнца лучистой энергии. Атмосфера Земли подразделяется на области главным образом на основе существующих градиентов температур (см.рис.11), в тропосфере в среднем градиент T составляет 1К на 200м.

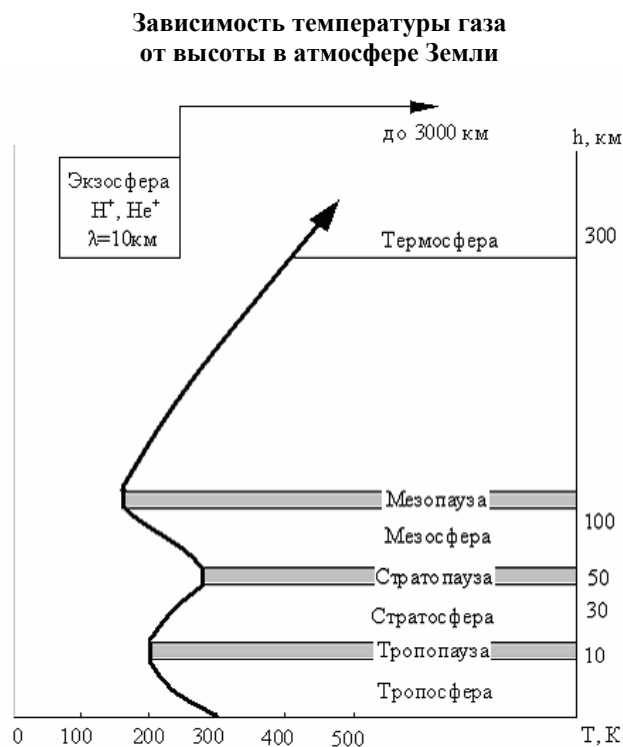


Рис.11

Механизмы, объясняющие изменение T с высотой:

- Нижние слои тропосферы – постоянство высокой температуры обусловлено парниковым эффектом;
- Тропосфера – температура падает с увеличением высоты;
- Стратосфера – инверсия T вследствие экзотермических реакций озонового цикла;
- Мезосфера – уменьшение температуры связано с отсутствием источников энергии;
- Термосфера – рост T объясняется близостью Солнца. Концентрация частиц в этом слое атмосферы на 5 порядков ниже, чем в тропосфере, поэтому здесь температура является характеристикой средней энергии отдельных частиц, а не макросистемы в целом;
- Экзосфера – изотермическая область.

Тепловой баланс в атмосфере Земли

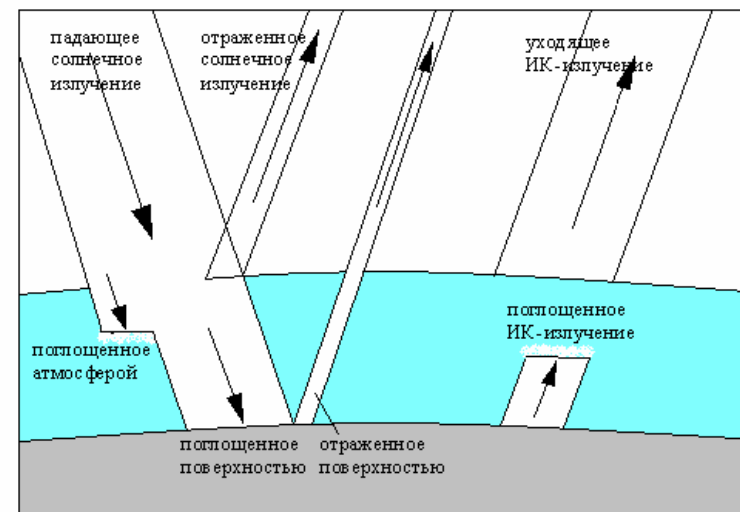


Рис.12

Падающий поток представляет собой:

- Видимый свет;
- Ультрафиолетовое излучение (жесткое УФ-излучение не пропускает озоносфера).

После взаимодействия падающего излучения с земной поверхностью часть его преобразуется с появлением спектра частот в инфракрасном (ИК) диапазоне. Отраженное видимое и УФ-излучение уходят в космос, в то время как часть ИК-составляющей при определенных условиях задерживается атмосферой, что и приводит к повышению температуры в нижних слоях тропосферы.

Парниковый эффект

Сущность парникового эффекта
<p>Если в атмосфере планеты присутствуют молекулы, обладающие колебательными степенями свободы уже при 0°C, то они поглощают энергию переизлученного поверхностью планеты радиационного потока в <i>ик</i>-диапазоне:</p> $\Delta v_{ик} = \Delta v_{кол}^{атом}$ <p>Преобразование энергии электромагнитного излучения <i>ик</i>-диапазона в тепловую энергию колебаний таких молекул приводит к <i>повышению температуры атмосферы</i> в области их концентрации:</p> $h\nu_{ик} \rightarrow kT$
«Парниковые» газы
<p>У двухатомных молекул (O_2, N_2, H_2) колебательное движение появляется при очень высоких температурах $\sim 10^3 K$. Поэтому они <i>не могут</i> создавать парниковый эффект. <i>К парниковым газам относятся:</i></p> <p style="text-align: center;">CO_2 H_2O, SO_2, NH_3, CH_4 и любые другие молекулы с числом атомов больше двух.</p> <p>Вследствие парникового эффекта температура поверхности Земли поддерживается достаточно высокой и благоприятной для существования разнообразных форм органической жизни.</p>
Проблема глобального потепления
<p>За последние 100 лет среднегодовая температура у поверхности Земли увеличилась на 1°. В настоящее время в научных кругах существует две точки зрения на этот факт:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Естественная флуктуация климата (автоколебания температуры); 2) Усиление парникового эффекта за счет повышения концентрации парниковых газов техногенного происхождения. <p>Стремительный рост концентрации парниковых газов может привести к катастрофическим последствиям: таянию полярных и горных ледников, повышению уровня мирового океана, затоплению обширных густозаселенных территорий суши, глобальному изменению климата.</p>
Киотский протокол
<p>В декабре 1997 года на встрече в Киото (Япония) делегатами из более чем ста шестидесяти стран была принята конвенция, обязывающая развитые страны сократить выбросы CO_2.</p> <p>Киотский протокол обязывает тридцать восемь индустриально развитых стран сократить к 2008-2012 годам выбросы CO_2 на 5% от уровня 1990 года.</p> <p>Протокол предусматривает систему квот на выбросы парниковых газов. Суть его заключается в том, что каждая из стран получает разрешение на выброс определенного количества таких веществ. Если какое-то государство превысит квоту выбросов, то в этом случае оно сможет купить право на дополнительные выбросы у тех стран, которые не превышают выделенной квоты.</p>

Озоносфера Земли

Озон
<p>Озон – трехатомный молекулярный кислород O_3. Максимум концентрации O_3 в стратосфере на высоте 20-30 км. Этот насыщенный озоновый слой и называется озоносферой. Молекулы озона поглощают энергию ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda < 300 nm$, спасая все живое на Земле от губительного жесткого ультрафиолета. Экзотермические реакции озонового цикла приводят к росту температуры с высотой в стратосфере.</p>
Фотохимические реакции озонового цикла
$\begin{cases} O_2 + h\nu \rightarrow O + O, \\ O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M + 100 кДж, \\ O + O_3 \rightarrow 2O_2 + 390 кДж, \\ O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O, \\ M : O_2, N_2, \dots \end{cases}$ <p>Концентрация O_3 (в стратосфере) = $10^{12} - 10^{13} см^{-3}$</p>
Мониторинг озонового слоя
<p>Систематические измерения содержания озона в атмосфере начались в Англии и Швейцарии в 1926 году. Позднее начала формироваться мировая озонометрическая сеть, а в 60-е годы XX века появилась и советская сеть. В настоящее время в мире работают около 120 озонометрических станций, из них около 40 – на территории России.</p> <p>В результатах измерений обычно приводят толщину озонового слоя в мм, это <i>приведенная толщина</i>, которую занимал бы O_3 при нормальных условиях. Обычно толщина слоя озона составляет $\sim 3,5$ мм, если его истощение достигает более 25% – говорят об «озоновых дырах».</p> <p>В антарктической озоновой дыре истощение озона составляет более 50%.</p>

Озоновые «дыры»
<p>В 1996 году ученые Ш.Роуланд, М.Молина из Калифорнийского университета в США и П.Крутцен из Института химии им. Макса Планка в Германии были удостоены Нобелевской премии за установление причин снижения концентрации стратосферного озона. Они смогли доказать, что основными разрушителями озона являются атомы хлора или брома, отделившиеся под действием солнечной радиации от молекул, синтезированных человеком химических веществ, которые имеют очень широкое применение. Например:</p> <p style="text-align: center;">Фреон + $h\nu = Cl + \dots$</p> <p style="text-align: center;">Один атом Cl разрушает 10^4 молекул O_3.</p>
Монреальский Протокол
<p>В октябре 1987 года в Монреале, 36 стран (СССР в 1988 году) подписали Протокол о сокращении производства опасных озоноразрушающих веществ. Международное соглашение предусматривало замораживание на уровне 1986 года производство пяти наиболее широко применяемых хлорфторуглеродов, а затем сокращение их производства на 20% к 1993 году и на 30% - к 1998 году В ноябре 1992 года в Копенгагене были приняты новые поправки, в соответствии с которыми появилось требование о поэтапном выводе из производства метилбромида и гидрохлорфторуглерода. К июню 1995 года почти 150 стран подписали Монреальский протокол (МП), а на юбилейной встрече в Монреале в сентябре 1997 таких стран было уже 163. В 1997 в Монреале договорились о необходимости введения лицензирования во всех странах МП экспортно-импортных операций с озоноразрушающими веществами, а также о сокращении сроков вывода из потребления метилбромида, который является очень дешевым и эффективным пестицидом.</p>

10.3

Концепция «ядерной зимы»

Важные результаты, относящиеся к прогнозированию климатических последствий ядерной войны, были получены в начале восьмидесятых годов XX века на основе математического моделирования крупномасштабных процессов в атмосфере. Основные выводы научных работ, выполненных одновременно в Вычислительном центре АН СССР* и в США группой ученых во главе с профессором К.Саганом и П.Эрликом, а также Национальным Центром атмосферных исследований, полностью совпали.

В результате даже сравнительно небольшой по масштабам ядерной войны в атмосферу поднимутся огромные облака дыма и пыли, которые могут вызвать глобальную «ядерную зиму».

* выдающимися советскими учеными А.П.Александровым и Н.Н.Моисеевым

«Ядерная зима»
Сценарии ядерной войны
<p>Рассмотрено несколько десятков различных сценариев ядерных конфликтов, происходящих в северном полушарии. Суммарная мощность взорванных боезарядов варьируется от 100 до 10000 мегатонн. Нашей цивилизацией накоплено огромное количество горючих материалов. В промышленных зонах мира концентрация горючих веществ достигает 40г на см²! В результате ядерных ударов по городам неизбежно возникнут массовые пожары с выделением в атмосферу высокотемпературных продуктов сгорания – сажи, пепла и ядовитых газов. Масса этих субмикронных частиц оценивается сотнями мегатонн.</p>
Огненные смерчи - суперподъемники
<p>При достаточной интенсивности пожаров и соответствующих метеорологических условиях могут возникать колоссальных размеров огненные смерчи. Они способны поднять облака, состоящие из мельчайших частиц сажи и дыма в верхние слои атмосферы: в верхнюю тропосферу (выше 5 км) и в стратосферу (выше 12 км).</p>
Антипарниковый эффект
<p>Темные частицы сажи имеют высокую поглощающую способность солнечного излучения. Поглощение света слоем аэрозоля, расположенного в верхней тропосфере и выше, вызовет затмение поверхности Земли – «ядерную ночь». Сам «черный» слой будет сильно нагреваться и переизлучать радиационный поток в космос. Интенсивность солнечного света, достигающего поверхности Земли, экспоненциально уменьшается с увеличением в атмосфере количества аэрозоля. Переизлученный поток энергии в <i>и</i>к-диапазоне практически исчезает. Парниковым газам в нижней тропосфере нечего поглощать. Это и есть, так называемый, антипарниковый эффект. В результате температура на поверхности Земли в течение 2-3 дней понизится на 30-50 градусов по сравнению с нормальной для данного времени года. Столь резкое охлаждение приведет к локальной «ядерной зиме» даже летом.</p>
Глобальный характер климатических последствий
<p>Из-за коренной перестройки системы циркуляции в атмосфере катастрофа за несколько недель распространится на весь земной шар. Начнется массовая гибель флоры и фауны (это только из-за климатического фактора!). По оценкам специалистов характерное время «ядерной зимы» в жестком варианте ядерного конфликта – около года, а в мягком – около трех месяцев.</p>
Заключение
<p>Мы рассмотрели только один аспект постядерных климатических последствий. Но и этого достаточно, чтобы понять: долговременные разрушения окружающей среды и нарушения глобальной экосистемы могут, в конце концов, оказаться для человека более губительными, чем разрушительные последствия ядерных взрывов и выпадение радиоактивных осадков. В свете этих фактов в восьмидесятые годы прошлого века произошла кардинальная перестройка военных доктрин и ядерных стратегий мировых держав.</p>

**ТЕМА 11
ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА**

На первой вводной лекции мы договорились, что будем рассматривать макросистемы вблизи термодинамического равновесия. До рассмотрения темы «Атмосферы планет» мы неукоснительно следовали этой договоренности, но тут не удержались. Мы ограничились обзором информации относящейся к широкому кругу как экспериментальных, так и теоретических исследований сильно неравновесной системы, такой как атмосфера Земли. Обозначенные проблемы имеют глобальный характер и рассматриваются в контексте совместности с существованием биосферы и всего человечества. Теперь же мы обратимся к рассмотрению менее глобальных, но практически значимых явлений в неравновесных системах в условиях, когда отклонения от равновесия малы.

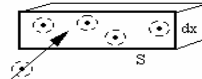
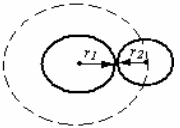
Выведенная из состояния равновесия, любая макросистема стремится вернуться в равновесное состояние. Нарушение равновесия сопровождается возникновением потоков вещества, энергии или электрического заряда и др. Соответствующие процессы называют **явлениями переноса**.

Примерами таких процессов, которые нам предстоит изучать, являются: диффузия, теплопроводность, внутреннее трение. Строгая молекулярно-кинетическая теория перечисленных явлений очень сложна. Она сводится к приближенным решениям так называемого кинетического уравнения Больцмана. Уравнение Больцмана – это микроскопическое нестационарное интегро-дифференциальное уравнение для функции распределения $f(v, r, t)$ в неравновесном состоянии.

Мы ограничимся элементарной теорией явлений переноса, а именно методом средней длины свободного пробега. Прежде чем приступить к количественному анализу явлений переноса, введем такие понятия как: поперечное сечение рассеяния σ , средняя длина свободного пробега λ , средняя частота столкновений ν , среднее время между столкновениями τ .

11.1

Кинематические характеристики молекулярного движения

σ	λ
<p>Определяет вероятность столкновения молекулы с конкретным результатом:</p>  $dP = \sigma n_0 dx \quad (11.1)$ <p>В общем случае $\sigma = \sigma(\varepsilon)$. Для молекул идеального газа $\sigma = const$, а конкретный результат – упругое столкновение:</p>  <p>Для расчета σ идеального газа используется модель твердых сфер (см. рис). Если система состоит из молекул одного сорта: $\sigma_{11} = \sigma = \pi(2r_1)^2 = \pi d^2$ (11.2), d – эффективный диаметр молекулы. Если молекулы разного сорта:</p> $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (11.3)$ <p>σ также называют эффективным сечением молекулы.</p>	<p>λ – длина пути, при которой вероятность столкновения (11.1) частицы равна 1. Молекулы могут испытывать столкновения с себе подобными или с молекулами другого сорта или сортов.</p> <p>Если система состоит из молекул одного сорта:</p> $1 = \sigma n_0 \lambda,$ $\lambda = \frac{1}{\sigma n_0} \quad (11.4)$ <p>Если молекулы в системе разного сорта:</p> $\lambda_1 \sigma_{11} n_1 + \lambda_1 \sigma_{12} n_2 = 1,$ $\lambda_2 \sigma_{22} n_2 + \lambda_2 \sigma_{21} n_1 = 1,$ $\lambda_1 = \frac{1}{\sigma_{11} n_1 + \sigma_{12} n_2} \quad (11.5)$ $\lambda_2 = \frac{1}{\sigma_{22} n_2 + \sigma_{21} n_1}$
τ	ν
$\tau = \frac{\lambda}{\langle v_{omn} \rangle} \quad (11.6)$ <p>Прямое вычисление $\langle v_{omn} \rangle$ с помощью распределения Максвелла дает следующий результат:</p> $\langle v_{omn} \rangle = \langle v \rangle \sqrt{2} \quad (11.7)$ <p>Оценка τ при нормальных условиях:</p> $\tau = \frac{10^{-8}}{10^2} = 10^{-10} \text{ с.}$	$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle \sqrt{2}}{\lambda} \quad (11.8)$ <p>Оценка ν при нормальных условиях:</p> $\nu = 10^{10} \text{ с}^{-1}$

11.2

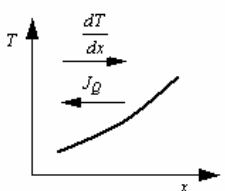
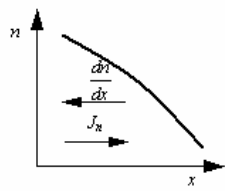
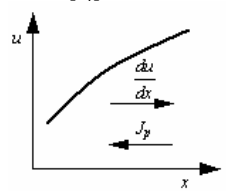
Стационарные уравнения переноса в газах, жидкостях и твердых телах

Уравнения переноса таких процессов как теплопроводность, диффузия, внутреннее трение были получены в рамках феноменологической теории. Все они имеют однотипную математическую структуру, отражающую причинно-следственную связь. В качестве причины рассматривается наличие градиента некоторого макроскопического параметра, следствием же является возникновение потока определенного молекулярного свойства.

Реакция системы на внешнее воздействие в конкретных процессах переноса однозначно определяется **принципом Ле Шателье – Брауна**:

Если на систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия, воздействуют внешние факторы, стремящиеся вывести ее из этого состояния, то в системе возникают процессы, стремящиеся уничтожить изменения, вызываемые внешними воздействиями.

Рассмотрим стационарные одномерные уравнения переноса, которые использовались в научной практике задолго до создания молекулярно-кинетической теории.

Теплопроводность	Самодиффузия	Внутреннее трение
$J_Q = -\chi \frac{dT}{dx} \quad (11.9)$ <p>- уравнение Фурье. J_Q – поток тепла, $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры, χ – коэффициент теплопроводности; $[J_Q] = \text{Вт}/\text{м}^2$</p> 	$J_n = -D \frac{dn}{dx} \quad (11.10)$ <p>- уравнение Фика. J_n – поток концентрации «меченых» атомов, $\frac{dn}{dx}$ – градиент их концентрации, D – коэффициент самодиффузии. $[J_n] = (\text{с} \cdot \text{м}^2)^{-1}$</p> 	$J_p = -\eta \frac{du}{dx} \quad (11.11)$ <p>- уравнение Максвелла. J_p – поток импульса, $\frac{du}{dx}$ – градиент скорости упорядоченного движения молекул, η – коэффициент вязкости. $[J_p] = \text{Н}/\text{м}^2$</p> 

Такой вид уравнений справедлив для газов, жидкостей и твердых тел. Знак «-» в уравнениях обусловлен тем, что направление потока, противоположно градиенту макроскопического параметра. Специфика системы «зашифрована» в коэффициентах переноса. В рамках макроскопического подхода эти коэффициенты определяют эмпирическим способом. Молекулярно-кинетическая теория позволяет получить выражения для этих коэффициентов с использованием соответствующих моделей материальных тел.

Нашей главной задачей является **получение связи между макроскопическими коэффициентами переноса и микроскопическими параметрами для идеального газа.**

Решение поставленной задачи будет базироваться на выводе **обобщенного уравнения переноса**. Используемый для этой цели метод средней длины свободного пробега является оценочным. Главное достоинство такого подхода состоит в простоте и акценте на физической сущности явления. Ожидаемые результаты могут отличаться от точных в числовых коэффициентах. Точные решения получаются из кинетического уравнения Больцмана.

11.3

Вывод обобщенного уравнения переноса методом средней длины свободного пробега

Описание системы
Рассматриваемая система – идеальный газ в слабо неравновесном состоянии. G характеризует некоторое молекулярное свойство, отнесенное к одной молекуле газа (энергия, импульс, концентрация, электрический заряд). G – функция координаты, медленно изменяется вдоль одного направления, например $G(x)$, но не зависит от времени.
Актуальные свойства модели системы
Если в равновесном состоянии $G = \text{const}$, то при наличии градиента G будет происходить движение или перенос G в направлении его уменьшения. Переносчиками G являются встречные молекулярные потоки. Плотность этих потоков описывается известным уравнением
$J = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle.$
Поскольку не известно как меняется молекулярное свойство G в пространстве, воспользуемся его разложением в ряд Тейлора в окрестности некоторой точки. В качестве малого параметра рассматривается величина $x \ll \lambda$. Это неравенство и приводит к неопределенности числового множителя в коэффициенте переноса.
Постановка задачи
Получить обобщенное уравнение переноса на основе микроскопических представлений

Вывод уравнения

- Величину малого параметра x обычно берут равной $\lambda, \frac{2}{3}\lambda, \frac{1}{2}\lambda, \dots$. Возьмем $\frac{\lambda}{2}$.
- Изобразим рассматриваемую ситуацию на схематическом рисунке 12:

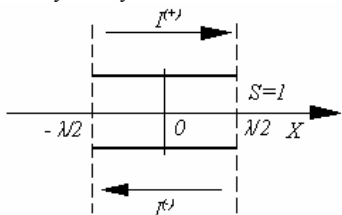


Рис.12

Ось X направлена вдоль градиента G .

- Величина $\lambda/2$ достаточно мала, поэтому G на таком расстоянии x от 0 можно представить в виде:

$$G\left(\pm \frac{\lambda}{2}\right) = G(0) \pm \frac{\lambda}{2} \frac{\partial G(x)}{\partial x};$$

- Следовательно, плотность потока G в направлении отрицательных значений оси X :

$$I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(0) + \frac{\lambda}{2} \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\},$$

Плотность потока G в направлении положительных значений оси X :

$$I_G^{(+)} = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \left\{ G(0) - \frac{\lambda}{2} \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right\}$$

- Суммарная плотность потока в положительном направлении оси X :

$$I_G = I_G^{(+)} + I_G^{(-)} = -\frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \quad (11.12)$$

- Точное значение числового коэффициента получено в теории Больцмана и равно $1/3$, учитывая это, запишем:

$$I_G = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{\partial G}{\partial x} \quad (11.13)$$

- обобщенное уравнение переноса

Используя полученное уравнение, можем определить связь между макроскопическими коэффициентами переноса и микроскопическими параметрами идеального газа:

Коэффициент теплопроводности χ	Коэффициент самодиффузии D	Коэффициент вязкости η
$G = \frac{U^\mu(T)}{N_A} = \frac{C_V^\mu \cdot T}{N_A},$ $I_U = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \lambda C_V^{\nu 0} \frac{dT}{dx},$ $\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho C_V^{\nu 0} \quad (11.14)$ $[\chi] = \text{Вт} / \text{м} \cdot \text{с}$ $\chi_{H_2} \approx 0.17 \text{ Вт} / \text{м} \cdot \text{с}$ $\chi_{O_2} \approx 0.02 \text{ Вт} / \text{м} \cdot \text{с}$	$G = \frac{n_1}{n_0},$ <p>где n_1 – концентрация «меченых» атомов,</p> $I_{n_1} = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{dn_1}{dx},$ $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \quad (11.15)$ $[D] = \text{м}^2 / \text{с}$ $D \sim 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$	$G = tu,$ <p>где u – скорость,</p> $I_u = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{du}{dx},$ $\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \rho \quad (11.16)$ $[\eta] = \text{Па} \cdot \text{с}$ $\eta = 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$

Экспериментальные измерения макроскопических коэффициентов переноса и полученные для них выражения в рамках микроскопической теории, позволяют экспериментально определить такие параметры как λ , σ , d . Кроме того, формулы 11.14-11.16 позволяют проанализировать связь между коэффициентами переноса и микроскопическими параметрами (семинары №№9,10) [8].

К тому же, несмотря на то, что вывод коэффициентов переноса для жидкостей и твердых тел не входит в программу нашего курса, этот вопрос рассматривается в лабораторной работе №8 [7].

11.4

Явления переноса в разреженных газах

Состояние разреженного газа называют *вакуумом*. Степень разрежения характеризуют тремя параметрами: n_0 , λ и p . Понятие вакуума относительно, чем больше размеры области, тем при меньшем давлении он достигается. В теоретических рассуждениях обычно используется сравнение величины λ с линейным размером сосуда – d , ограничивающего объем газа. Принято различать четыре степени вакуума:

Соотношение λ и d	Вакуум
$\lambda \leq d$	низкий
$\lambda \sim d$	средний
$\lambda > d$	глубокий (высокий)
$\lambda \gg d$	ультраразреженный (сверхвысокий)

Для описания явлений переноса наиболее «прозрачным» является случай ультраразреженного газа. Поскольку в этих условиях столкновения между молекулами практически отсутствуют, то и «эстафетный» механизм передачи молекулярных свойств не работает. Молекулы по прямым линиям летят от одной стенки сосуда к другой и обмениваются с ними, например, энергией (это уже не теплопроводность, а теплопередача) или импульсом упорядоченного движения (трение при малых давлениях). Механизмы переноса можно легко смоделировать, используя уравнение эффузии (см. задачи семинара 10) [8].

Интересные явления наблюдаются в сосудах с газом, сообщающихся через очень тонкую пористую перегородку. Размеры пор могут быть столь малыми ($d \sim 10^{-7} \text{ м}$), что в них соблюдаются условия вакуума уже при нормальном атмосферном давлении. Если по разные стороны перегородки имеется один и тот же газ и поддерживаются различные температуры, то наблюдается явление **тепловой эффузии**. А если по разные стороны перегородки находятся разные газы при одних и тех же начальных давлениях и температурах – наблюдается явление **изотермической эффузии**.

Эффузия разреженных газов	
Тепловая	Изотермическая
<p> $m_1 = m_2$ $T_1 \neq T_2$ $p_1 \neq p_2$ </p>	<p> $m_1 \neq m_2$ $T_1 = T_2$ $p_1 = p_2$ </p>
<p>Число частиц в эффузионном потоке через перегородку в одном направлении:</p> $N = \frac{1}{4} n_0 \langle v \rangle s = \frac{1}{4} n_0 s \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = n_0 s \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{ps}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{Cp}{\sqrt{m} \sqrt{T}}$ <p>Результирующий поток складывается из двух встречных потоков ($N_1 - N_2$) и в равновесном состоянии равен нулю.</p>	
<p>В равновесном состоянии:</p> $\frac{C}{\sqrt{m}} \left(\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \right) = 0;$ $\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \quad (11.17)$ <p>Там где температура больше, давление так же больше. Если первоначально давления были равны $p_1 = p_2$, то газ начнет перетекать от более низкой к более высокой температуре – эффект Кнудсена.</p>	<p>В начальный момент времени ($T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$) потоки N_1 и N_2 неравны:</p> $\frac{N_1}{N_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} \quad (11.18),$ <p>если $m_1 > m_2$, то $N_1 < N_2$. Это значит, что более легкий газ будет быстрее проходить через пористую перегородку, чем более тяжелый. При $t \rightarrow \infty$ происходит одновременное выравнивание давления по обе стороны перегородки и концентрации молекул каждого сорта. Зависимость p от времени по разные стороны перегородки показана на рис.:</p>

Рассмотренные виды эффузии имеют практическое значение. Изотермическая эффузия лежит в основе одного из методов разделения изотопов. Тепловая эффузия играет важную роль в явлениях природы, обеспечивая обмен воздуха в почве, необходимый для нормальной жизни растений.

В заключение отметим, что темой «Явления переноса» мы завершаем первую часть курса, в которой показали возможности микроскопического подхода в описании различных молекулярных явлений с использованием моделей идеальных систем. После изучения термодинамического метода мы вновь вернемся к применению молекулярно-кинетической теории к системам с межмолекулярным взаимодействием.

Список литературы

1. Гершензон Е.М. и др. Молекулярная физика: Учеб пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2000. – 272 с.
2. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. - 7-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2000. – 479 с.
3. Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы.- 2-е изд., дополн. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001. – 208 с.
4. Карпенков С.Х. КСЕ: Учеб. для вузов- 8-е изд., испр.– М.: Анод.Проект, 2004. – 640 с.
5. Мак-Ивен М., Филипс Л. Химия атмосферы. – М.: Мир, 1978. – 376 с.
6. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учеб. для физ. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.
7. Общая физика. Молекулярная физика: Метод. указ. к лаб. работам для студ. 1-го курса физ. фак-та / Краснояр. гос. ун-т; Красноярск, 2003. – 107 с.
8. Общая физика. Молекулярная физика: План-конспект семинарских занятий /Краснояр. гос. ун-т; Сост. О.И.Москвич, О.Ю.Селиверстова. – Красноярск, 2001. – 41с.
9. Рейф Ф. Статистическая физика: Учеб. руковод.- 3-е изд., испр. – М.: Наука, 1986. – (Берклев. курс физики). – 336 с.
10. Ричард П. Турко, Оуэн Б. Тун и др. Климатические последствия ядерной войны / В мире науки, 1984, №10, с.4-16.
11. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.2. М.: Наука, 1979. – 552 с.
12. Смородинский Я.А. Температура. – М.: Наука, 1981. – 160 с.

Общая физика. Молекулярная физика

Авторы Ольга Ивановна Москвич,
Ольга Николаевна Бомбенко

Редактор И.А.Вейсиг
Оригинал-макет Г.В. Казанцевой

Тиражируется на электронных носителях

Заказ 470

Дата выхода 02.04.07

Адрес в Internet: www.lan.krasu.ru/studies/editions

Отдел информационных ресурсов управления информатизации КрасГУ
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, ауд. 22-05, e-mail: info@lan.krasu.ru

Издательский центр Красноярского государственного университета
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: rio@lan.krasu.ru