# Курс общей физики Книга 3 Термодинамика Статистическая физика Строение вещества

Б. В. Бондарев, Н. П. Калашников, Г. Г. Спирин



Б. В. Бондарев, Н. П. Калашников, Г. Г. Спирин

# КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

## КНИГА З

# ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

УЧЕБНИК ДЛЯ БАКАЛАВРОВ

2-е издание

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших технических учебных заведений

Книга доступна в электронной библиотечной системе biblio-online.ru

Москва = Юрайт = 2016

**681** 

#### Рецензенты:

Гладун А. Д. — доктор физико-математических наук, заслуженный профессор Московского физико-технического института, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;

Морозов А. Н. – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

#### Бондарев, Б. В.

Курс общей физики : в 3 кн. Книга 3. Термодинамика. Статистическая физика. Строение вещества : учебник для бакалавров / Б. В. Бондарев, Н. П. Калашников, Г. Г. Спирин. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 369 с. — Серия : Бакалавр. Углубленный курс.

ISBN 978-5-9916-1755-0 (Кн. 3) ISBN 978-5-9916-2321-6

В комплекте учебников «Курс общей физики», состоящем из трех книг, рассматриваются все разделы данной дисциплины в определенной последовательности.

По способу представления материала предлагаемый курс физики можно назвать двухуровневым. Каждая достаточно сложная тема изложена здесь дважды: сначала самым простым образом, а затем болсе строго и широко для углубленного изучения.

Третий том посвящен термодинамике, статистической физике и теории строения вещества. Приведено достаточное количество примеров и задач, разбор которых помогает усвоению теоретического материала и прививает навыки самостоятельного решения задач по общей физике.

Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования третьего поколения. Для стидентов технических вузов.

> УДК 53 ББК 22.3я73

ISBN 978-5-9916-1755-0 (Кн. 3) ISBN 978-5-9916-2321-6 © Бондарев Б. В., Калашников Н. П., Спирин Г. Г., 2012 © ООО «Издательство Юрайт», 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

| Предисловие  | 8            |
|--|--------------|
| ЧАСТЬ 1. ТЕРМОДИНАМИКА. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА .  | . 11         |
| Глава 1. Феноменологическая термодинамика  | . 11         |
| 1.1. Макроскопические системы. Состояния. Процессы   | . 11         |
| 1.3. Первое начало термодинамики   | . 18         |
| 1.4. Энтропия. Второе начало термодинамики   | . 21         |
| 1.6. Циклические процессы.       . | . 25<br>. 28 |
| Глава 1*. Феноменологическая термодинамика   |              |
| (продолжение)  | . 32         |
| 1.8. Термодинамические потенциалы. Свободная энергия 1.9. Термодинамические потенциалы системы   | . 32         |
| с переменным числом частиц   | . 36<br>. 39 |
| 1.11. Термодинамика равновесного теплового излучения   | . 41         |
| Глава 2. Статистическая физика   | . 43         |
| 2.1. Вероятность   | . 43         |
| 2.3. Непрерывная случайная величина  | . 48         |
| 2.4. Статистическое описание микросостоянии макросистемы<br>2.5. Энергия макросистемы  | . 51         |
| 2.6. Статистический смысл энтропии. Формула Больцмана<br>2.7. Каноническое распределение Гиббса  | . 54<br>. 56 |
| Глава 2*. Статистическая физика  |              |
| (продолжение)  | . 58         |
| 2.8. Многомерная случайная величина.   | 58           |
| 2.9. Функция распределения.  | . 60         |
| 2.10. Флуктуации   | . 64         |
| 2.11. Флуктуации энергии макросистемы  | . 66         |
| 2.12. Вывод канонического распределения Гиббса   | . 67         |
| 2.13. Каноническое распределение и свободная энергия 2.14. Каноническое распределение и энтропия   | . 70<br>. 72 |

| <ul> <li>2.15. Большое каноническое распределение</li></ul>   | • | • | . 74<br>. 78 |
|---|---|---|--------------|
| ЧАСТЬ 2. ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ  | • | • | . 81         |
| Глава З. Кинетическая теорня равновесного идеального газа   | • | • | . 81         |
| 3.1. Концентрация   | • |   | . 81         |
| 3.2. Функция распределения  | • |   | . 84         |
| 3.3. Средние скорости   | • | • | . 87         |
| 3.4. Давление газа  | • | • | . 89         |
| 3.5. Основное уравнение кинетической теории газа  | • | • | . 91         |
| 3.6. Распределение Максвелла – Больцмана  | • | • | . 92         |
| 3.7. Средние скорости распределения Максвелла   | • | • | . 95         |
| 3.8. Функция Максвелла  | • | • | . 97         |
| Глава 3 <sup>•</sup> . Кинетическая теория равновесного идеального газа   | 1 |   |              |
| (продолжение)   | • | • | .101         |
| 3.9. Вывод формулы для давления газа  |   |   | .101         |
| 3.10. Среднее число ударов молекул о поверхность  |   |   | .105         |
| 3.11. Интеграл Пуассона   | • | • | .106         |
| 3.11. Вывод формул для средних скоростей распределения  |   |   |              |
| Максвелла   | • | • | .107         |
| 3.12. Экспериментальная проверка закона распределения   |   |   |              |
| Максвелла   | • | • | .109         |
| Глава 4. Термодинамика идеального газа  | • | • | .112         |
| 4.1. Молярная масса. Число Авогадро   | • | • | .112         |
| 4.2. Уравнение состояния идеального газа  | • | • | .113         |
| 4.3. Средняя энергия молекулы.  |   |   |              |
| Внутренняя энергия идеального газа  | • | • | .115         |
| 4.4. Изохорический процесс  | • | • | .11/         |
|   | • | • | .119         |
| 4.6. Изотермический процесс   | • | • | 121          |
|   | • | • | 122          |
| 4.0. On the one of th | • | • | 123          |
|   | • | • |              |
| Глава 4*. Термодинамика идеального газа (продолжение).  | • | • | .126         |
| 4.10. Средняя энсргия колебаний многоатомной молекулы.  | • | • | .126         |
| 4.11. Вывод уравнения Пуассона  | • | • | .129         |
| 4.12. Измерения показателя адиабаты   | • | • | .131         |
| 4.15. Энтропия идеального газа и второе начало термодинамики  | • | • | .132         |
| 4.14. экспериментальное определение постоянной дольцмана  |   |   | 130          |
|   | • | • | . 150        |

| 4.15. Статистическая термодинамика идеального одноатомного |      |
|--|------|
| газа   | .141 |
| Глава 5. <b>Явления переноса в газах</b>                   | .144 |
| 5.1. Неравновесные состояния газа.                         |      |
| Локальное термодинамическое равновесие                     | .144 |
| 5.2. Средняя длина свободного пробега молекулы             | .146 |
| 5.3. Поле скоростей. Плотность потока молекул.             | .150 |
| 5.4. Диффузия газов  | .154 |
| 5.5. Вязкость газов  | .157 |
| 5.6. Теплопроводность газов                                | .159 |
| Глава 5*. Явления переноса в газах (продолжение)           | .162 |
| 5.7. Вывол закона Фика                                     | .162 |
| 5.8. Уравнение лиффузии                                    | .164 |
| 5.9. Вывод закона Ньютона для силы вязкого трения          | .167 |
| 5.10. Вывод закона Фурьс                                   | .170 |
| 5.11. Уравнение теплопроводности                           | .172 |
| 5.12. Диффузия во внешнем силовом поле.                    | .176 |
| Глава 6. Реальные газы                                     | .179 |
| 6.1 Межмолекулярное взаимолействие                         | .179 |
| 62 Уравнение Ван-дер-Ваадьса                               | .184 |
| 6.3. Внутренняя энергия реального газа.                    | .185 |
| Глава 6* Реальные газы (продолжение)                       | .186 |
|  | 186  |
| 65. Вырод выражения для внутренней энергии реального газа  | 188  |
| 6.6. Изотермы газа Ван-дер-Ваадьса                         | 190  |
| 67 Процесс Лжоуля – Томсона                                | 193  |
|  |      |
| Глава 7°. Агрегатные состояния вещества.                   | 400  |
| Равновесие фаз и фазовые переходы                          | .196 |
| 7.1. Фазы вещества   | .196 |
| 7.2. Равновесие между фазами                               | .198 |
| 7.3. Изотермы реального газа                               | .200 |
| 7.4. Динамическое равновесие между паром и жидкостью       | .205 |
| 7.5. Кинетика испарения и конденсации                      | .209 |
| 7.6. Удельная теплота испарения. Критическая температура   | .211 |
| 7.7. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса                      | .213 |
| 7.8. Давление пара над жидкостью                           | .216 |
| 7.9. Днаграмма состояний                                   | .218 |
| Глава 8 <sup>*</sup> . Явления на поверхности жидкости     | .220 |
| 8.1. Поверхностное натяжение                               | .220 |
| 8.2. Явления на границе раздела двух жидкостей             | .225 |

| 8.3. Явления на границе твердого тела и жидкости                           | •  | <br> | .226<br>.228 |
|--|----|------|--------------|
|  |    |      | 231          |
|  | •  | •••  | .201         |
| 9.1. Бозоны и фермионы. Принцип Паули                                      | •  | ••   | .201         |
| 9.2. Ферми-таз   | •  | •••  | .200         |
| ЧАСТЬ 3. ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА  | •  | •••  | .239         |
| Глава 10. Электрические свойства твердых тел                               | •  |      | .239         |
| 10.1. Электроны в кристаллах   | •  |      | .239         |
| 10.2. Зонная теория электронных спектров                                   | •  |      | .242         |
| 10.3. Распределение электронов по состояниям.                              |    |      |              |
| Функция Ферми — Дирака   | •  | •••  | .244         |
| 10.4. Металлы, диэлектрики и полупроводники                                | •  | •••  | .248         |
| 10.5. Теория свободных электронов в металлах                               | •  |      | .252         |
| 10.6. Закон Ома. Электропроводность металлов                               | •  | •••  | .257         |
| 10.7. Чистые полупроводники.   | •  | •••  | .259         |
| 10.8. Собственная проводимость полупроводника                              | •  | •••  | .263         |
| 10.9. Примесные полупроводники <i>п-</i> типа                              | •  | •••  | .265         |
| 10.10. Примесные полупроводники <i>р</i> -типа                             | •  | • •  | .268         |
| 10.11. <i>р-п-</i> переход   | •  | •••  | .269         |
| Глава 10*. Электрические свойства твердых тел                              |    |      |              |
| (продолжение)  | •  |      | .271         |
| 10.12. Чистые полупроводники. Энергия Ферми                                |    |      | .271         |
| 10.13. Эффект Холла  | •  | •••  | .276         |
| Глава 11. Тепловые свойства твердых тел                                    | •  | •••  | .281         |
| 11.1. Закон Дюлонга и Пти  |    |      | .281         |
| 11.2. Теория Эйнштейна   | •  |      | .284         |
| Глава 11 <sup>*</sup> . <b>Тепловые свойства твердых тел</b> (продолжение) |    |      | .286         |
| 11.3. Упругие волны  | •  |      | .286         |
| 11.4. Одномерный кристалл  | •  |      | .288         |
| 11.5. Теория Дебая   | •  |      | .291         |
| 11.6. Теплоемкость электронного газа в металлах                            |    |      | .295         |
| 11.7. Тепловое расширение твердых тел                                      | •  | •••  | .297         |
| Глава 12 <sup>•</sup> . Диэлектрики  |    |      | .299         |
| 12.1. Изотропные и анизотропные диэлектрики                                |    |      | .299         |
| 12.2. Поляризуемость.  | •  |      | .303         |
| 12.3. Напряженность электрического поля внутри сферичеси                   | юй | Ì    |              |
| полости в однородно поляризованном диэлектрике.                            |    |      | .305         |
| 12.4. Диэлектрическая проницаемость неполярных                             |    |      |              |
| диэлектриков   | •  |      | .307         |

| 12.5. Диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков 12.6. Пьезоэлектрический эффект. | • | • | .309<br>.317 |
|--|---|---|--------------|
| Глава 13 <sup>•</sup> . Магнитные свойства вещества  | • |   | .319         |
| 13.1. Намагниченность вещества   |   |   | .319         |
| 13.2. Магнитные восприимчивость и проницаемость  |   |   | .321         |
| 13.3. Классификация магнетиков   | • |   | .323         |
| 13.4. Действие неоднородного магнитного поля   |   |   |              |
| на кольцо с током  | • |   | .324         |
| 13.5. Днамагнетизм   | • |   | .327         |
| 13.6. Магнитомсханические явления  | • |   | .332         |
| 13.7. Парамагнетизм  | • | • | .333         |
| 13.8. Постоянный магнит. Спонтанная намагниченность  | • |   | .337         |
| 13.9. Ферромагнетизм   | • |   | .338         |
| 13.10. Домены  |   |   | .349         |
| 13.11. Статистическая физика ферромагнетиков   | • | • | .350         |
| Глава 14. <b>Физика лазеров</b>  | • | • | .356         |
| 14.1. Стационарные состояния электронов  |   |   |              |
| и квантовые переходы   | • | • | .356         |
| 14.2. Кинстика квантовых переходов   | • | • | .359         |
| 14.3. Принцип детального равновесия. Формула Планка  | • |   | .361         |
| 14.4. Прохождение излучения через вещество.  |   |   |              |
| Инверсная населенность уровней   | • | • | .362         |
| 14.5. Квантовые генераторы   | • | • | .367         |
| Литература   | • | • | .369         |

Физика — самая фундаментальная из всех естественных наук. Она изучает самые простые и общие свойства материи и сравнительно простые явления природы. Поэтому физика составляет универсальную основу всей науки и техники.

Схематично научное исследование какого-либо физического явления можно разделить на три этапа: эксперимент (или наблюдения), построение модели и математический формализм. Два последних этапа являются составными частями физической теории, назначение которой составить представление о механизме исследуемого явления и дать его количественное описание. Для построения теории сначала на основании наблюдательных или экспериментальных данных конструируется образная модель изучаемого явления. Модель есть научная абстракция, т.е. понятие, отражающее наиболее существенные свойства данного явления. Модель должна быть достаточно простой для того, чтобы она была пригодна для математического описания. Применение математики позволяет получить количественные соотношения между физическими величинами, которые могут быть проверены на опыте. Если теория верна, то ее предсказания должны подтверждаться результатами экспериментов и наблюдений.

Для установления эмпирических соотношений и законов необходимо определить способы и методы измерения различных физических величин. Измерить какую-либо физическую величину это значит сравнить ее с одноименной величиной, принятой за единицу. Единицы измерения физических величин разделяют на основные и производные от основных. Основные единицы определяют посредством эталонов, выбранных по международному соглашению. Эталон представляет собой меру или прибор, служащие для хранения, воспроизведения и передачи единицы измерения физической величины, принятой за одну из основных. Единицы всех прочих величин устанавливают при помощи физических законов, связывающих эти величины с основными.

В международной системе единиц, обозначаемой сокращенно СИ, основными единицами являются: единица длины — метр (M), единица времени — секунда (c), единица массы — килограмм ( $\kappa c$ ), единица силы тока — ампер (A), единица термодинамической температуры — кельвин (K), единица силы света — кандела ( $\kappa d$ ) и единица количества вещества моль (Monb). Система единиц СИ, как установлено государственным стандартом, должна применяться как предпочтительная в науке, технике и при преподавании.

Размерностью какой-либо физической величины f называется формула, определяющая связь между единицей измерения этой величины и основными единицами. Для обозначения размерности величины f используют символ [f]. Безразмерными называются величины, численные значения которых не зависят от выбора системы единиц измерения. Например, отношение двух величин одинаковой размерности является безразмерной величиной.

Название «общая физика» предполагает существование нескольких специальных разделов физики, в которых изучаются различные частные явления — фрагменты единой картины окружающего нас материального мира. Изучая в рамках общей физики различные явления физического мира, очень важно не заблудиться в трех соснах и увидеть за деревьями лес. Иначе говоря, важно воспринимать различные физические явления как части цельной картины.

Данная учебная дисциплина входит в общенаучный цикл основных образовательных программ бакалавриата.

Для изучения данной дисциплины необходимы компетенции (входные компетенции), уже сформированные у обучающихся в результате освоения предметов высшая математика и физика в старших классах средних общеобразовательных учебных учреждений.

Данная дисциплина является базой для дальнейшего изучения студентами спецкурсов по физике и курсов теоретической физики. Знание ее материалов необходимо также при практической работе выпускников по специальности.

В совокупности с другими дисциплинами базовой части профессионального цикла ФГОС ВПО третьего поколения дисциплина «Физика» обеспечивает инструментарий формирования профессиональных компетенций бакалавра.

В результате освоения дисциплины студент должен:

#### знать

• основные законы естественнонаучных дисциплин;

• методы математического анализа, векторной алгебры, моделирования, теоретического и экспериментального исследования;

#### уметь

• написать и объяснить основные законы и уравнения физики;

• использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности;

• применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;

• собрать и настроить элементарные схемы экспериментальных установок с использованием современных измерительных приборов при осуществлении несложных физических учебных экспериментов по заданной методике в физической лаборатории и измерении основных параметров объектов исследования; • составить описания проводимых исследований и анализ результатов, в том числе с помощью компьютерных технологий;

#### владеть

• знаниями основных законов физики;

• умением выводить основные соотношения между физическими величинами, следующих из постулатов теории или результатов эксперимента;

 навыками применения основных законов физики при решении физических задач;

• методикой анализа полученных решений физических задач и проведения численных вычислений с требуемой степенью точности.

Цели общей физики заключаются в формировании понятий и представлений, которые позволяют создать широкую картину мира, по возможности охватывающую все многообразие физических явлений. Для достижения этих целей рассматриваются только самые простые модели исследуемых явлений, которые дают возможность установить управляющие ими законы и написать выражающие эти законы математические соотношения.

Таким образом, в общей физике не решают трудных задач, требующих для этого применения сложного математического аппарата. Он состоит всего лишь из нескольких основных определений и теорем теорий дифференциального и интегрального исчислений, векторной алгебры, математической теории скалярных и векторных полей, теорий обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных.

Книга предназначена главным образом для студентов высших технических учебных заведений. По способу представления изучаемого материала предлагаемый курс физики можно назвать *двухуровневым*. Каждая достаточно сложная тема излагается здесь дважды: сначала самым простым образом, а затем более строго и широко. Главы и разделы, содержащие материал повышенной сложности, отмечены символом «звездочка». Студент, имеющий желание получить углубленные знания, должен освоить материал как первого, так и второго уровня изложения.

Данный учебник состоит из трех книг, в каждой из которых рассматриваются различные разделы общей физики.

В предлагаемой Книге 3 представлены следующие разделы: термодинамика, элементы статистической физики, а также результаты их применения к таким объектам, как газы и жидкости. В рамках знакомства с неравновесными процессами изложены явления переноса в газах.

Рассмотрены основные понятия физики твердого тела, в частности, электрические, тепловые и магнитные свойства веществ.

#### ЧАСТЬ 1

## ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

#### ГЛАВА 1

#### ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

#### 1.1. Макроскопические системы. Состояния. Процессы

Макроскопическими, или макросистемами называют системы, состоящие из очень большого числа частиц (атомов, молекул, электронов, фотонов и др.). Молекулярная физика изучает внутренние состояния макроскопических систем и протекающие в них процессы. Теоретические методы исследования многочастичных систем разделяются на два класса: термодинамические и статистические методы. Таким образом, одна и та же система может быть рассмотрена с двух различных точек зрения. Каждый из этих методов имеет свои достоинства. Задачи по исследованию разнообразных макроскопических систем термодинамическими методами составляют раздел молекулярной физики, называемый термодинамикой. Основу термодинамики образуют несколько фундаментальных законов, которые справедливы для любых макроскопических систем независимо от их физической природы. Поэтому термодинамические соотношения имеют очень общий характер. Статистический метод может быть применен только в том случае, когда имеется возможность построить конкретную микроскопическую модель исследуемой многочастичной системы, т.е. когда известны свойства входящих в эту систему частиц и особенности их взаимодействия. Задачи, решаемые статистическими методами, составляют предмет статистической физики. Результаты, полученные этими методами, обычно имеют частный характер, т.е. справедливы только для систем, состоящих из определенных частиц. Соотношения статистической физики более детальны и содержат больше информации о свойствах и поведении исследуемой системы, чем соотношения, полученные термодинамическими методами. Но всегда эти методы согласуются и дополняют друг друга.

Экспериментальные методы и измерительные приборы (какими бы совершенными они ни были) не позволяют на практике установить значения всех параметров, однозначно определяющих состояния всех частиц макроскопической системы. Измерениям доступны только очень немногие величины, характеризующие не каждую частицу системы в отдельности, а всю систему в целом или какую-либо ее макроскопическую часть. Такие величины называются макроскопическими. К ним относятся температура, давление, объем, энергия системы и некоторые другие ее параметры. Можно измерить температуру и давление газа при помощи термометра и манометра соответственно, количество полученного или отданного телом тепла – при помощи калориметра, но нельзя измерить координаты и скорости всех молекул газа. Состояние  $\sigma$  многочастичной системы, которое однозначно определяется заданием некоторых макроскопических параметров, называется макроскопическим, или макросостоянием. В отличне от макросостояния о микроскопическим, или микросостоянием называется такое состояние а системы, для описания которого необходимо точно указать значения всех параметров, характеризующих каждую из частиц системы в отдельности. Разумеется, это можно сделать только теоретически. Учитывая длиные определения, можно утверждать, что одному и тому же макросостоянию  $\sigma$  соответствует множество различных микроскопических состояний а макросистемы.

При неизменных внешних условиях макроскопическая система со временем переходит в макросостояние  $\sigma$ , в котором она будет находиться до тех пор, пока не изменятся внешние условия. Такое макросостояние называется стационарным. Если в систему не поступают и из нее не выходят вещество и энергия, а сумма всех внешних сил и сумма их моментов равны нулю, то стационарное состояние макросистемы называется равновесным, или состоянием термодинамического равновесия. Система, находящаяся в раввовесном состоянии, сама называется равновесной. В неравновесной системе действуют механизмы, стремящиеся привести ее в равновесное состояние. Процесс  $\sigma = \sigma(t)$  перехода системы из некоторого неравновесного состояния в равновесное называется релаксацией. Время, необходимое для этого перехода, называется временем релаксацин  $\tau$ , а величина  $1/\tau$  - скоростью процесса релаксации. Термодинамической системой называется макроскопическая система, находящаяся в равновесном или близком к равновесному состоянии. Только такие системы являются предметом изучения в термодинамике.

При изменении внешних условий термодинамическое равновесие нарушается и ранее равновесная система оказывается в неравновесном состоянии. Если затем внешние условия изменяться не будут, то система релаксирует к другому равновесному состоянию, которое соответствует измененным внешним условиям. Это новое состояние равновесия установится спустя определенное время релаксации. Если внешние условия изменяются незначительно, то неравновесное состояние, в котором окажется система, будет мало отличаться от исходного равновесного состояния. Пусть внешние условия изменяются так медленно, что после каждого незначительного их изменения следующее изменение происходит только после того, как в системе установится термодинамическое равновесие. Такой медленно протекающий (*квазистатический*) процесс  $\sigma = \sigma(t)$  называется равновесным, или квазиравновесным (т.е. почти равновесным). Строго говоря. термодинамический процесс будет равновесным, когда скорость изменения внешних условий существенно меньше скорости протекающих в системе релаксационных процессов. Равновесный процесс можно рассматривать как непрерывную последовательность равновесных состояний термодинамической системы.

Если в некотором процессе система проходит через ряд неравновесных состояний, то такой процесс называется неравновесным. Необходимым условием изменения состояния системы (т.е. протекания в ней какоголибо процесса) является изменение внешних условий. Поэтому, строго говоря, все реальные процессы в макроскопических системах являются неравновесными, а равновесный процесс можно рассматривать как непрерывную последовательность равновесных состояний только приближенно с некоторой (иногда очень высокой) точностью.

Процесс  $\sigma = \sigma(t)$ , который переводит систему из некоторого равновесного состояния  $\sigma_1$  в другое равновесное состояние  $\sigma_2$ , называется *обра*тимым, если, изменяя внешние условия, можно заставить систему совершить переход из состояния  $\sigma_2$  в состояние  $\sigma_1$  через те же промежуточные состояния, но в обратном порядке. В противном случае процесс называется *необратимым*. Равновесный процесс всегда можно провести в обратном порядке. т.е. равновесный процесс всегда можно провести в обратном порядке. т.е. равновесный процесс является обратимым. Неравновесный процесс всегда протекает необратимо. Необратимость процессов в неравновесных макроскопических системах – одно из основных свойств таких систем.

Термодинамика представляет собой феноменологическую (описательную) теорию, которая на основе нескольких эмпирических аксном и законов, установленных путем обобщения большого числа экспериментальных фактов. поэволяет найти соотношения, связывающие различные макроскопические параметры термодинамических систем, и предсказывать поведение этих систем в определенных внешних условиях. Причем термин макроскопическая термодинамическая система обозначает любую материальную систему, состоящую из достаточно большого числа частиц, независимо от того, какова физическая природа этих частиц, как они взаимодействуют и в каком агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом) находится эта система частиц.

В статистической физике макроскопические системы исследуют с позиций молекулярно-кинетических представлений о строении вещества. Задачей статистичекой физики является обоснование и вывод термодинамических соотношений и законов при помощи микроскопических моделей, которые учитывают как физическую природу частиц, входящих в состав исследуемой макроскопической системы, так и характер их взаимодействия.

#### 1.2. Функции состояния. Аксиомы термодинамики

Каждому равновесному (или близкому к равновесному) состоянию  $\sigma$ термодинамической системы соответствуют определенные значения макроскопических параметров. Поэтому эти параметры называют  $\phi$ ункциями состояния  $\sigma$  термодинамической системы. Макроскопические параметры разделяют на внутренние и внешние. Последние характеризуют воздействия, оказываемые на систему со стороны других тел или полей. Например, внешними параметрами являются напряженности внешних электрического и магнитного полей. Из двух параметров: P – давление и V – объем, один можно считать внешним. Внешние параметры можно рассматривать как независимые переменные, а внутренние – как их  $\phi$ ункции.

Термодинамические величины бывают интенсивными и экстенсивными. Интенсивные параметры макросистемы не зависят от числа частиц в этой системе (или от ее массы) и принимают одно и то же значение для любой части равновесной пространственно однородной термодинамической системы. Такими параметрами являются, например, температура T и давление P.

Экстенсивные, или аддитивные параметры при фиксированных значениях интенсивных параметров пропорциональны числу частиц в системе (или ее массе). Примерами аддитивных величин могут служить объем Vи внутренняя энергия U системы. Аддитивная величина X, характеризующая макроскопическую систему, равна сумме одноименных величин  $X_k$ , соответствующих различным макроскопическим частям этой системы:

$$X=\sum_{k}X_{k},$$

где k = 1, 2, ... - номер составной части макросистемы.

Система, которая не взаимодействует ни с какой другой системой. называется замкнутой, или изолированной. Энергия такой системы со временем не изменяется. Строго говоря, совершенно замкнутых систем в природе не существует. В общем случае термодинамические системы могут взаимодействовать между собой и при этом обмениваться энергией. Если объем V некоторой системы изменяется, то в результате совершения окружающими телами работы над этой системой ее энергия также будет изменяться. Над макросистемой можно совершить работу, изменяя значения и других внешних параметров, например, напряженностей внешних электрического или магнитного полей. Однако энергия может быть передана от одной макросистемы к другой и без совершения работы, т.е. при неизменных значениях внешних параметров. Переданная таким образом энергия называется тепловой, или просто теплом, а такой вид передачи энергия – тепловым взаимодействием, или теплообменом. Это взаимодействие есть результат обмена энергией непосредственно между отдельными частицами макросистем.

Система называется адиабатически изолированной, или теплоизолированной, если она не может обмениваться теплом с другими системами. Энергия такой системы изменяется только тогда, когда изменяются эначения внешних параметров и при этом совершается работа. Равновесный процесс. протекающий в теплоизолированной системе, называется адиабатическим.

Основу термодинамики составляют утверждения, к которым пришли путем обобщения большого количества опытных данных. Эти утверждения сформулированы в виде аксиом и законов, называемых началами термодинамики.

1. Аксиома существования состояния термодинамического равновесия. Для любой макроскопической системы при неизменных внешних условиях возможно состояние термодинамического равновесия, т.е. такое состояние системы, в котором ее внутренние параметры при фиксированных значениях внешних не изменяются с течением времени и из которого она не может выйти самопроизвольно, а только под влиянием внешних воздействий. Неравновесная система при неизменных внешних условиях переходит (релаксирует) со временем в равновесное состояние.

2. Аксиома аддитивности энергии. Внутренней энергией U термодинамической системы называется среднее эначение ее энергия, измеренное в системе отсчета, относительно которой центр масс системы неподвижен, а сама система не вращается. Внутренняя энергия макроскопической системы складывается из кинетических энергий частиц, входящих в ее состав, и потенциальных энергий взаимодействия этих частиц друг с другом. Во внутреннюю энергию системы не входят кинетическая энергия движения системы как целого и та часть потенциальной энергии частиц, которой они обладают, находясь во внешнем силовом поле. Внутренняя энергия есть функция состояния  $\sigma$  термодинамической системы, т.е. каждому макросостоянию системы соответствует определенное значение ее внутренней энергии:

$$U = U(\sigma)$$
.

В термодинамике принято считать, что внутренняя энергия макросистемы равна сумме энергий ее макроскопических частей:

$$U=\sum_{k}U_{k},$$

т.е. предполагается, что энергия взаимодействия макроскопических систем так мала по сравнению с энергией каждой из них в отдельности, что ею можно пренебречь.

3. Аксиома существования температуры, или нулевой закон термодинамики. Существует параметр T, называемый температурой, который характеризует макросистему в состоянии термодинамического равновесия. Этот параметр таков, что равновесные системы, между которыми осуществлен тепловой контакт (т.е. возможен теплообмен), останутся равновесными только при условии, что их температуры одинаковы. При установлении теплового контакта между системами с различными температурами тепло передается от системы с более высокой температурой к системе с более низкой температурой. Как говорят, тепло передается от горячего тела к холодному.

Многие количественные характеристики вещества – объем, электрическое сопротивление и др. – зависят от температуры. Любая из этих зависимостей может быть использована для измерения температуры. Пусть некоторое тело (называемое термометрическим), одна из количественных характеристик которого x зависит от температуры, приведено в тепловое равновесие с тающим льдом. Такой системе приписывают нулевое значение температуры. Пусть этому значению температуры соответствует эначение  $x_0$  термометрической величины x. Затем это тело приводят в тепловое равновесие с кипящей при атмосферном давлении водой, приписывают ему в таком состоянии значение температуры, равное  $100^\circ$ , и определяют соответствующее значение  $x_1$  величины x. Если предположить, что величина x изменяется с температурой линейно, то любому другому равновесному состоянию термометрического тела и телам, находящимся вместе с ним в равновесии, можно приписать температуру

$$t=\frac{x-x_o}{x_1-x_o}\,100^\circ$$

Определенная таким образом шкала температуры называется шкалой Цельсия. Единицей измерения температуры *t* является градус Цельсия (°С).

При сравнении показаний термометров, в которых в качестве термометрических тел используются различные вещества (например, ртуть и спирт) или различные температурные зависимости (например, температурные зависимости объема V = V(t) и электрического сопротивления R = R(t)), может оказаться, что эти показания не совпадают при значениях температуры t, не равных 0° и 100°. Поэтому для однозначности определения температурной шкалы необходимо условиться о выборе термометрического тела, термометрической величины и способа градуировки шкалы.

В физике применяется также абсолютная шкала температуры T. Единицу абсолютной температуры называют кельвином (К). Значения кельвина и градуса Цельсия одинаковы. Абсолютная температура T связана с температурой t по шкале Цельсия соотношением

$$T = t + 273, 15$$

Равновесное состояние  $\sigma$  макроскопической системы однозначно определяется значениями температуры T и других внешних параметров. При этом внутренние параметры являются функциями от внешних. В дальнейшем изложении будем рассматривать только такие системы, состояния которых однозначно определяются значениями температуры T и объема V.

Для того чтобы температура исследуемой системы приняла определенное значение T, достаточно привести эту систему в соприкосновение с равновесной системой, имеющей данную температуру. Если последняя система обладает достаточно большой теплоемкостью, то в результате теплообмена ее температура изменится очень незначительно. Тогда как температура исследуемой системы примет требуемое значение T. Система, обладающая относительно большой теплоемкостью и постоянной температурой и находящаяся в тепловом контакте с исследуемой системой, называется *резервуаром тепла*, или *термостатом*. До тех пор, пока существует теплообмен между термостатом и системой, ее температура будет равна температуре термостата. Равновесный процесс, протекающий в термодинамической системе при постоянной температуре, называется *изотермическим*.

Если равновесное состояние  $\sigma$  термодинамической системы однозначно определяется значениями двух параметров (например, температуры T и объема V), то такое состояние  $\sigma$  можно изобразить точкой на координатной плоскости, где на осях координат откладываются значения этих параметров. Так как равновесный процесс можно рассматривать как непрерывную последовательность равновесных состояний, его можно изобразить соответствующей кривой на плоскости. На рис. 1.1 изображен равновесный процесс  $\sigma = \sigma(t)$ , переводящий термодинамическую систему из состояния  $\sigma_1$  в состояние  $\sigma_2$ . Число процессов, при помощи которых такой переход может быть осуществлен, бесконечно велико. Любая кривая, соединяющая точки  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , изображает один из таких процессов. Конкретный равновесный процесс может быть описан посредством зависимости V = V(T) объема от температуры или другого уравнения, связывающего любые два из параметров P, V и T. Неравновесные состояния и процессы  $\sigma = \sigma(t)$  не поддаются геометрической интерпретации.



термодинамический процесс

Из трех параметров P, V и T, характеризующих равновесное состояние термодинамической системы, независимыми являются только два (например, T и V). Зависимость давления от температуры и объема

$$P = P(T, V) \tag{1.1}$$

называется уравнением состояния рассматриваемой равновесной термодинамической системы.

#### 1.3. Первое начало термодинамики

Как и все внутренние параметры, внутренняя энергия U зависит от параметров, определяющих макроскопическое состояние  $\sigma$  термодинамической системы в некоторый момент времени  $t: U(t) = U(\sigma(t))$ . Например, если равновесное макросостояние системы можно однозначно определить заданием значений ее температуры и объема, то внутренняя энергия такой системы в равновесном состоянии должна быть функцией от этих параметров:

$$U = U(T, V)$$
. (1.2)

Разумеется, система обладает какой-то внутренней энергией U, даже когда она находится в неравновесном состоянии  $\sigma$ , но в этом случае внутренняя энергия уже не будет функцией вида (1.2), которая зависит только от макроскопических параметров таких, как температура и объем.

Математический аппарат, применяемый в термодинамике, не дает воможности найти зависимости давления и внутренней энергии от температуры и объема, которые учитывают индивидуальные особенности частиц макроскопической системы и ее агрегатное состояние. Эти зависимости устанавливаются или эмпирически (т.е. опытным путем), или теоретически методами статистической физики. Если термодинамической системе в некотором процессе  $\sigma = \sigma(t)$  за время от t до t + dt сообщить определенное количество тепла  $\delta Q$  и совершить над ней работу  $\delta A'$ , то ее внутренняя энергия изменится на величину

$$dU = \delta Q + \delta A', \qquad (1.3)$$

где dU - приращение внутренней энергии, т.е.

$$dU = U(t + dt) - U(t),$$
  $dU = U(\sigma(t + dt)) - U(\sigma(t)).$ 

Если процесс  $\sigma = \sigma(t)$ , в течение которого в системе происходили описанные изменения, является равновесным, то величину dU можно понимать как дифференциал функции (1.2). В обозначениях  $\delta Q$  и  $\delta A'$  символ  $\delta$ применяется вместо символа d для того, чтобы подчеркнуть тот факт, что величины  $\delta Q$  и  $\delta A'$ , вообще говоря, не являются дифференциалами каких-либо функций или независимых переменных величин, а есть просто бесконечно малые количества тепла и работы. Равенство (1.3) подразумевает, что работа, теплота и внутренняя энергия суть понятия эквивалентные, и выражает собой закон сохранения и превращения энергии в тепловых процессах. Это равенство выражает собой *первое нача*ло термодинамики, которое иначе называется принципом эквивалентности теплоты и работы.

В силу третьего закона Ньютона работа  $\delta A'$ , совершенная над системой, равна с обратным знаком работе  $\delta A$ , совершенной самой системой над окружающими телами:

$$\delta A' = -\delta A$$

При помощи этого равенства первое начало термодинамики можно записать так:

$$\delta Q = dU + \delta A \,. \tag{1.4}$$

Согласно этому равенству количество тепла  $\delta Q$ , сообщенное системе, равно сумме приращения ее внутренней энергии и работы  $\delta A$ , совершенной системой над внешними телами. Основная заслуга и приоритет в установлении закона сохранения и превращения энергии в тепловых процессах принадлежит немецкому ученому Юлиусу Роберту Майеру (1814 - 1878).

Найдем выражение для работы  $\delta A$ , совершаемой термодинамической системой при изменении ее объема. Рассмотрим сначала газ, заключенный в цилиндрическом сосуде с подвижным поршнем (рис. 1.2). Сила, с которой газ давит на поршень, равна произведению давления газа на

площадь поверхности поршня: F = PS. При перемещении поршня на расстояние dx газ совершает работу



Рис. 1.2. К вычислению работы газа при расширении

$$\delta A = F \, dx = P \, S \, dx$$

Так как dV = S dx - бесконечно малое приращение объема газа, получим следующее выражение для элементарной работы:

$$\delta A = P \, dV \,. \tag{1.5}$$

Это выражение справедливо при любых бесконечно малых деформациях объема системы.

Пусть исследуемая термодинамическая система в результате некоторого (в общем случае неравновесного) процесса  $\sigma = \sigma(t)$  перешла из состояния  $\sigma_1$  в состояние  $\sigma_2$ . Тепло Q, полученное системой при таком переходе, передавалось ей в течение этого процесса постепенно малыми порциями  $\delta Q$ . Поэтому величина Q равна сумме  $\delta Q$ :

$$Q = \int_{\sigma(t)} \delta Q . \tag{1.6}$$

Так же постепенно в ходе процесса изменялась внутренняя энергия системы. Вследствие того, что внутренняя энергия является функцией состояния системы, сумма бесконечно малых приращений dll внутренней энергии будет равна согласно формуле Ньютона – Лейбница разности ее значений, соответствующих конечному и начальному состояниям системы:

$$\int_{\sigma(t)} dU = U(\sigma_2) - U(\sigma_1) \equiv U_2 - U_1 = \Delta U . \qquad (1.7)$$

Суммируя величины  $\delta Q$ , dU и  $\delta A$ , входящие в равенство (1.4), с учетом формул (1.6) и (1.7) придем к интегральной форме первого начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + A , \qquad (1.8)$$

где

$$A = \int_{\sigma(t)} \delta A \tag{1.9}$$

– работа, совершенная системой в рассматриваемом процессе  $\sigma = \sigma(t)$ .

Если в системе протекает равновесный процесс, описываемый зависимостью P = P(V) давления от объема, то в силу формул (1.5) и (1.9) работа A, совершенная системой, будет равна определенному интегралу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P(V) \, dV \,, \qquad (1.10)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – значения объема системы, соответствующие ее начальному и конечному состояниям  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Зависимость P = P(V) можно изобразить графически в виде кривой на плоскости переменных P и V (рис. 1.3). В соответствии с геометрической интерпретацией определенного интеграла работа (1.10) численно равна площади криволинейной трапеции под кривой P = P(V).



Рис. 1.3. Работа А равна площади под кривой P = P(V)

#### 1.4. Энтропия. Второе начало термодинамики

Эмпирически было установлено, что существует функция состояния

$$S = S(\sigma)$$

термодинамической системы, называемая энтропией. Для равновесных состояний энтропия зависит от температуры и объема:

$$S = S(T, V) \tag{1.11}$$

п определяется соотношением

$$dS = \frac{\delta Q}{T} , \qquad (1.12)$$

где  $\delta Q$  – количество тепла, сообщенное системе в пекотором равновесном процессе за время dt; dS – соответствующее приращение энтропии, т.е. дифференциал функции (1.11).

Согласно этому определению энтропия является аддитивной величиной. В самом деле, пусть двум макроскопическим частям равновесной термодинамической системы, находящейся при температуре T, сообщили количества тепла соответственно  $\delta Q_1$  и  $\delta Q_2$ . Таким образом вся система получила количество тепла

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \, .$$

По определению приращения энтропий всей системы и отдельных ее частей при этом будут

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$
,  $dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T}$ ,  $dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T}$ .

Из этих равенств следует, что

$$dS = dS_1 + dS_2$$

И

$$S=S_1+S_2.$$

Что и требовалось доказать.

Если в адиабатически изолированной системе ( $\delta Q = 0$ ) протекает равновесный процесс, то соотношение (1.12) принимает вид

$$dS = 0$$
.

Экспериментально установлено, что в любом неравновесном процессе  $\sigma = \sigma(t)$ , протекающем в адиабатически изолированной системе, энтропия со временем изменяется так, что ее приращение

$$dS = S(t + dt) - S(t) \equiv S(\sigma(t + dt)) - S(\sigma(t))$$

всегда положительно:

dS > 0.

Это утверждение – одна из формулировок второго начала термодинамики, которая называется законом возрастания энтропии. В сялу этого закона энтропия адиабатически изолированной системы или остается постоянной, когда система находится в равновесном состоянии. или возрастает со временем, когда в системе протекает необратимый процесс  $\sigma = \sigma(t)$ :

$$\frac{dS}{dt} \ge 0.$$
 (1.13)

Для неравновесной системы, которая не является адиабатически изолированной, количество тепла  $\delta Q$ , полученного ею в ходе некоторого необратимого процесса, и соответствующее приращение энтропии dS удовлетворяют неравенству

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \,. \tag{1.14}$$

Очевидно, что присутствие в этой формуле температуры ограничивает область ее применения. Неравенство (1.14) имеет смысл только для таких неравновесных систем, температура которых во всех точках занимаемых ими объемов одинакова.

Объединим формулы (1.12) и (1.14) и запишем их так:

$$T dS \ge \delta Q$$
, (1.15)

здесь знак равенства соответствует обратимым, а знак неравенства – необратимым процессам. Эта формула является нанболее общим выражением второго начала термодинамики, определяющего направление, в котором протекает эволюция  $\sigma = \sigma(t)$  неравновесной макроскопической системы. Первым ввел в употребление понятие энтропии и сформулировал второе начало термодинамики немецкий физик-теоретик Рудольф Клаузиус (1822 – 1888).

При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия системы также стремится к нулю:

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

Это утверждение составляет содержание принципа Нериста (Вальтер Нерист (1864 – 1941) – немецкий физик), который называют также третьим началом термодинамики.

#### 1.5. Теплоемкость

Пусть в некотором равновесном процессе макроскопической системе передано количество тепла  $\delta Q$ . В результате температура системы увеличилась на величину dT. Отношение

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \tag{1.16}$$

называется *теплоемкостью* системы в данном процессе. Теплоемкость C, отнесенная к массе M системы, называется удельной теплоемкостью:

$$c=\frac{C}{M}.$$

Теплоемкость одного моля вещества называется молярной теплоемкостью.

Теплоемкость является характеристикой не только самой системы, но и протекающего в ней равновесного процесса. При этом теплоемкость

удобно рассматривать как функцию от температуры: C = C(T). Одна и та же система в различных процессах описывается различными температурными зависимостями теплоемкости. Замечательной особенностью теплоемкости является то, что ее значения сравнительно просто могут быть установлены экспериментально. Для этого следует измерить количество тепла  $\delta Q$  при помощи калориметра и соответствующее приращение температуры dT при помощи термометра, а затем по формуле (1.16) найти значение теплоемкости. Чтобы установить температурную зависимость теплоемкости для какого-либо процесса, такие измерения следует провести при различных значениях температуры.

Проще всего измерять теплоемкость в условиях, когда или объем, или давление постоянны. Равновесный процесс, протекающий в системе при сохранении ее объема (V = const), называется изохорическим. В таком процессе система работы не совершает:  $\delta A = 0$ . Поэтому согласно первому началу термодинамики  $dU = \delta Q$ . При этом в соответствии с формулой (1.16) теплоемкость при постоянном объеме будет

$$C_{V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} . \tag{1.17}$$

Здесь и далее подстрочный символы обозначает величину, значение которой следует зафиксировать при вычислении производной.

Когда в системе протекает равновесный термодинамический процесс, ее внутреннюю энергию можно рассматривать как функцию (1.2) от температуры и объема. В этом случае приращение внутренней энергии можно описать формулой

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

При этом количество тепла

$$\delta Q = dU + \delta A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) dV.$$

Разделив это выражение на приращение температуры *dT*, с учетом (1.17) получим:

$$C = C_V + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) \frac{dV}{dT} \,. \tag{1.18}$$

Для того чтобы по этой формуле найти зависимость теплоемкости от температуры, необходимо математически описать процесс, протекающий в исследуемой системе. Это можно сделать, например, посредством функции V = V(T). Подстановка этой функции в формулу (1.18) дает искомую зависимость C = C(T).

Полную информацию о термодинамических характеристиках и свойствах реальных веществ можно получить, эная уравнение состояния P = P(T, V) и температурные зависимости теплоемкостей  $C_V$  и  $C_P$  при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно. Эти зависимости могут быть установлены или экспериментально, или теоретически путем приближенных численных расчетов.

#### 1.6. Циклические процессы

Процесс, протекающий в некоторой термодинамической системе, называют циклическим, или просто циклом, если после ряда изменений ее состояния система возвращается в исходное состояние. Равновесный циклический процесс можно представить замкнутой кривой C на плоскости P-V (рис. 1.4). Термодинамическую систему, в которой протекает циклический процесс, называют рабочим веществом. Как правило, один и тот же цикл совершается рабочим веществом многократно.

Циклический процесс; как и любой другой процесс, имеет определенную длительность. В ходе процесса рабочее вещество некоторое время получает тепло, а затем оно его отдает. Тело, от которого рабочее вещество получает тепло, называют нагревателем. Другое тело, которому рабочее вещество отдает тепло, называют холодильником. В циклическом процессе рабочее вещество то расширяется, то сжимается. При расширении рабочее вещество сошершает работу над окружающими телами, а при сжатии над рабочим веществом совершают работу окружающие тела.

Применим первое начало термодинамики (1.8) для описания циклического процесса. Так как после завершения цикла рабочее вещество возвращается в исходное состояние, изменение внутренней энергии будет равно нулю:

$$\Delta U = 0$$
 .

В таком случае тепло Q, полученное рабочим веществом за цикл, будет равно совершенной им работе:

$$P = \begin{bmatrix} L_1 & C \\ \sigma_1 & A \\ & A \\ & L_2 \\ 0 & V_1 & V_2 & V \end{bmatrix}$$

Рис. 1.4. Циклический процесс

$$Q = A. \tag{1.19}$$

Пусть  $Q^+$  есть тепло, полученное рабочим веществом за один цикл от нагревателя, а  $Q^-$  – тепло, отданное рабочим веществом за один цикл

холодильнику. Следовательно, суммарное тепло Q, полученное рабочим веществом за цикл, будет

$$Q = Q_{\perp}^{+} - Q^{-} . \tag{1.20}$$

Возможны два типа циклических процессов. Пусть величины Q и A положительны. Это означает, что рабочее вещество получает от нагревателя больше тепла, чем отдает холодильнику. При этом оно совершает работу A, которую называют полезной. Периодически действующее устройство, совершающее работу за счет полученного тепла, называют тепловой машиной. Можно сказать, что тепловая машина преобразует тепловую энергию в механическую работу. Когда рабочее вещество получает от нагревателя меньше тепла, чем отдает холодильнику, величины Q и A будут отрицательны. Периодически действующее устройство, в котором рабочее вещество при совершении над ним работы отбирает тепло от некоторого тела m и передает его в окружающую среду, называется голодильной.

Циклический процесс может протекать в одном из двух возможных направлений. В одном случае точка, представляющая равновесное состояние системы, будет перемещаться с течением времени вдоль кривой *С* по часовой стрелке, а в другом – против.

Точки  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , соответствующие наименьшему  $V_1$  и наибольшему  $V_2$ значениям объема V, делят контур C на две части. Обозначим верхнюю и нижнюю части этого контура буквами  $L_1$  и  $L_2$  соответственно. Пусть из состояния  $\sigma_1$  в состояние  $\sigma_2$  рабочее вещество переходит в процессе, изображаемом кривой  $L_1$ . При этом оно совершает работу

$$A_1=\int_{L_1}P\,dV\,,$$

которая равна площади под кривой  $L_1$ . Затем рабочее вещество сжимается и переходит из состояния  $\sigma_2$  в состояние  $\sigma_1$  в процессе  $L_2$ . Работа

$$A_2=\int_{L_2}P\,dV\,,$$

совершаемая при сжатии отрицательна, а ее абсолютное значение равно площади под кривой L<sub>2</sub>. Работа, совершенная за цикл, будет

$$A = A_1 + A_2 = A_1 - |A_2|.$$

Так как  $A_1 > |A_2|$ , работа A в рассматриваемом случае есть положительная величина. Следовательно, устройство, в котором состояние рабочего вещества изменяется так, что точка, изображающая это состояние на плоскости PV, перемещается с течением времени вдоль кривой C по часовой стрелке, является тепловой машиной. Таким образом, полезная работа A равна площади внутри контура C.

При помощи формулы (1.20) преобразуем равенство (1.19) к виду

$$Q^+ = A + Q^- . (1.21)$$

Из этого равенства следует, что часть тепла  $Q^+$  сообщаемого рабочему веществу нагревателем, идет на совершение им работы A, а другая часть  $Q^-$  передается рабочим веществом холодильнику. Очевидно, что экономически выгодно по возможности уменьшать количество тепла, отдаваемого холодильнику. При этом полезная работа будет больше. Эффективность тепловой машины характеризуется козффициентом полезного *действия* (КПД)  $\eta$ , который определяется как отношение совершаемой рабочим веществом за один цикл полезной работы A к получаемому за это время количеству тепла  $Q^+$ :

$$\eta = \frac{A}{Q^+} \,. \tag{1.22}$$

Коэффициент полезного действия принимает значения от 0 до 1. Чем выше КПД, тем экономичнее работает тепловая машина. При помощи равенства (1.21) выражению (1.22) можно придать вид

$$\eta = 1 - \frac{Q^-}{Q^+} \,. \tag{1.23}$$

Рассмотрим теперь циклический процесс, протекающий в обратном направлении, т.е. процесс, в ходе которого точка, изображающая состояние рабочего вещества на плоскости PV, перемещается по кривой C против часовой стрелки. Теперь рабочее вещество переходит из состояния  $\sigma_1$ в состояние  $\sigma_2$  в процессе, изображаемом кривой  $L_2$ . В этом процессе рабочее вещество, расширяясь, совершает работу  $A_2 > 0$ . При переходе из состояния  $\sigma_2$  в состояние  $\sigma_1$  в процессе, изображаемом кривой  $L_1$ , рабочее вещество сжимается. Совершаемая им в этом процессе работа отрицательна ( $A_1 < 0$ ) и по абсолютной величине больше работы  $A_2$ :  $|A_1| > A_2$ . Поэтому работа, совершенная за цикл будет

$$A = A_1 + A_2 = -|A_1| + A_2 < 0.$$
 (1.24)

Абсолютное значение |A| этой работы равно площади, ограниченной контуром C. Величина |A| есть работа, совершаемая за один цикл внешними телами над рабочим веществом. Из соотношений (1.19) и (1.20) и неравенства (1.24) следует, что тепло  $Q^+$ , которое рабочее вещество получает от некоторого тела m, меньше тепла  $Q^-$ , которое оно отдает в окружающую среду:

$$Q^+ < Q^-$$

Итак, над рабочим веществом за один цикл совершается работа |A|. При этом оно забирает тепло  $Q^+$  от тела *m* и отдает еще больше тепла  $Q^$ в окружающую среду. Периодически действующее устройство, в котором осуществляется такой циклический процесс, является холодильной машиной. В данном случае экономически выгодно, чтобы количество отбираемого тепла  $Q^+$  было как можно большим. Поэтому эффективность холодильной машины характеризуют отношением  $Q^+/|A|$ , которое называют *толодильным коэффициентом*. Чем больше холодильный коэффициент, тем эффективнее работает холодильная машина.

#### 1.7. Цикл Карно

Кривая, изображающая адиабатический процесс, называется адиабатой; а кривая, изображающая изотермический процесс, – изотермой. Рассмотрим циклический процесс, который представлен контуром C, состоящим из двух адиабат и двух изотерм. Такой процесс называется циклом Карно. Этот процесс назван так в честь французского физика и инженера Никола Карно (1796 – 1832). Для осуществления цикла Карно рабочее вещество поочередно необходимо или теплоизолировать, или приводить в тепловой контакт с одним из двух термостатов (рис. 1.5). Термостат с более высокой температурой  $T_1$  играет роль нагревателя, а термостат с более низкой температурой  $T_2$  – роль холодильника.



Рис. 1.5. Цика Карно

При тепловом контакте с нагревателем в рабочем веществе протекает изотермический процесс  $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2$ , в котором оно получает тепло  $Q^+$  и расширяется. При этом энтропия рабочего вещества увеличивается от значения  $S_1$  в состоянии  $\sigma_1$  до значения  $S_2$  в состоянии  $\sigma_2$ . Затем, адиабатически расширяясь, рабочее вещество переходит из состояния  $\sigma_2$  в состояние  $\sigma_3$ . При этом его энтропия сохраняет постоянное значение  $S_2$ . При контакте с холодильником рабочее вещество изотермически сжимается и отдает тепло  $Q^-$ , а его энтропия уменьшается. Достигнув состояния  $\sigma_4$ , рабочее вещество продолжает сжиматься, но уже аднабатически, и переходит в состояние  $\sigma_1$ . Так как в аднабатическом процессе энтропия не изменяется, при переходе  $\sigma_4 \rightarrow \sigma_1$  она будет равна значению  $S_1$ . На плоскости переменных T и S цикл Карно изображается прямоугольным контуром (рис. 1.6).

В силу определения энтропин (1.12) ее приращение в изотермическом процессе  $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2$  равно

$$S_2 - S_1 = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q^+}{T_1}$$

Аналогично в процессе  $\sigma_3 \rightarrow \sigma_4$  приращение энтропии будет

$$S_1 - S_2 = \int_{\sigma_3}^{\sigma_4} \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q^-}{T_2}$$



Рис. 1.6. Диаграмма цикла Карно

Из этих равенств следует, что

$$\frac{Q^+}{T_1} = \frac{Q^-}{T_2} \,. \tag{1.25}$$

Используя соотношение (1.25), по формуле (1.23) найдем КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \,. \tag{1.26}$$

Как видно из этой формулы, КПД тепловой машины, работающей по обратимому циклу Карно, не зависит от состава рабочего вещества и конструкции машины, а определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Рассмотрим произвольный циклический процесс некоторой тепловой машины. Когда рабочее вещество получает тепло (обозначим эти фазы цикла символом +), его энтропия увеличивается от наименьшего значения  $S_1$  до наибольшего значения  $S_2$ . При этом рабочее вещество проходит через состояние, в котором его температура принимает наибольшее значение  $T_{max}$ . Когда рабочее вещество отдает тепло (эти фазы цикла

обозначим символом –), его энтропия уменьшается от значения  $S_2$  до значения  $S_1$ . При этом в некоторый момент времени рабочее вещество оказывается в состоянии с наименьшим значением температуры  $T_{min}$ .

Согласно определению энтропии (1.12) ее приращение в процессе + будет

$$S_2 - S_1 = \int_+ \frac{\delta Q}{T}$$

В этом процессе температура T некоторым образом изменяется, но удовлетворяет неравенству

$$T \leq T_{max}$$
 .

С учетом этого неравенства можно записать

$$S_2 - S_1 = \int_+ \frac{\delta Q}{T} \ge \int_+ \frac{\delta Q}{T_{max}} = \frac{1}{T_{max}} \int_+ \delta Q = \frac{Q^+}{T_{max}}, \qquad (1.27)$$

где  $Q^+$  – тепло, полученное рабочим веществом от нагревателя.

Приращение энтропии в процессе, когда рабочее вещество отдает тепло, будет

$$S_1 - S_2 = \int_{-}^{} \frac{\delta Q}{T}$$

Здесь  $\delta Q < 0$ . Запишем это соотношение так:

$$S_2 - S_1 = \int_{-}^{-} \frac{-\delta Q}{T}$$

В этом процессе температура Т изменяется так, что

$$T \geq T_{min}$$
 .

С учетом этого неравенства можно записать

$$S_2 - S_1 = \int_{-}^{-} \frac{-\delta Q}{T} \leq \int_{-}^{-} \frac{-\delta Q}{T_{min}} = \frac{1}{T_{min}} \int_{-}^{-} -\delta Q = \frac{Q^-}{T_{min}},$$
 (1.28)

где Q<sup>-</sup> - тепло, отданное рабочим веществом холодильнику.

Формулы (1.27) и (1.28) приводят к неравенству

$$\frac{Q^{-}}{T_{min}} \ge \frac{Q^{+}}{T_{max}}$$
, или  $\frac{Q^{-}}{Q^{+}} \ge \frac{T_{min}}{T_{max}}$ . (1.29)

Последнее неравество и формула (1.23) дают возможность записать следующее неравенство для КПД цикла:

$$\eta = 1 - \frac{Q^{-}}{Q^{+}} \le 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}.$$
 (1.30)

Правая часть этого неравенства есть КПД цикла Карно, в котором изотермические процессы протекают при температурах  $T_{min}$  и  $T_{max}$ . Таким образом, согласно неравенству (1.30) среди различных циклов с заданными значениями наименьшей и наибольшей температур тепловая машина, работающая по циклу Карно, обладает наибольшим коэффициентом полезного действия.

#### ГЛАВА 1\*

#### ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

(продолжение)

#### 1.8. Термодинамические потенциалы. Свободная энергия

Для получения соотношений между термодинамическими величинами удобно применять метод потенциалов, разработанный американским физиком-теоретиком Дж. Гиббсом (1839 – 1903).

При помощи первого начала термодинамики (1.4), формулы (1.5) для элементарной работы в определения (1.12) энтропии равновесной системы составим следующее выражение для дифференциала внутренней энергии:

$$dU = T \, dS - P \, dV \,, \tag{1.31}$$

которое дает основание рассматривать внутреннюю энергию равновесной термодинамической системы как функцию аргументов S и V:

$$U = U(S, V)$$
. (1.32)

При этом энтропия S и объем V называются естественными переменными для внутренней энергин U, а функция (1.32) – термодинамическим потенциалом.

По определению дифференциал функции (1.32)

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} \, dS + \frac{\partial U}{\partial V} \, dV \,. \tag{1.33}$$

При сравнении правых частей равенств (1.31) и (1.33) получим:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V , \qquad (1.34)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} \,. \tag{1.35}$$

Подстрочные символы в правых частях этих формул обозначают величины, значения которых следует зафиксировать при вычислении частных производных. Из формул (1.34) и (1.35) видно, что знание функции (1.32) позволяет посредством ее дифференцирования установить зависимости температуры и давления от энтропин и объема: T = T(S, V) и P = P(S, V). Поэтому функция U = U(S, V) и называется потенциалом.

Формулу (1.34) можно принять в качестве определения абсолютной температуры и использовать для установления температурной шкалы, которая называется термодинамической шкалой температуры.

Интересно отметить, что формула (1.35) напоминает соотношение

$$F=-\frac{dU}{dx}$$

связывающее силу F и потенциальную энергию U. Это сходство не является случайным. Можно доказать, что формула (1.35) есть следствие последнего соотношения.

Функция состояния

$$F = F(\sigma)$$
,

определяемая как

$$F = U - TS, \qquad (1.36)$$

называется свободной энергией термодинамической системы. Так же, как внутренняя энергия и энтропия, свободная энергия может быть определена как для равновесных, так и для неравновесных состояний макроскопических систем. Необходимо только, чтобы температурное поле этих систем было пространственно однородным, так как эначение температуры входит в определение (1.22) свободной энергии.

Продифференцировав соотношение (1.36), найдем приращение свободной энергии:

$$dF = dU - T \, dS - S \, dT \, .$$

Подстановка в эту формулу выражения (1.31), которое справедливо уже только для равновесных процессов, дает

$$dF = -S \, dT - P \, dV \,. \tag{1.37}$$

Отсюда видно, что свободную энергию равновесной системы удобно рассматривать как функцию от температуры и объема:

$$F = F(T, V)$$
. (1.38)

Другими словами, температура и объем являются для свободной энергии естественными переменными.

По определению дифференциал функции (1.38)

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV. \qquad (1.39)$$

Сравнение выражений (1.37) и (1.39) приводит к формулам

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V},\qquad(1.40)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \,, \tag{1.41}$$

в которых при дифференцировании по температуре объем считается постоянным, а при дифференцировании по объему постоянной считается температура. Эти формулы позволяют по известной функции (1.38) установить зависимости (1.1) и (1.11) давления и энтропии от температуры и объема. Поэтому свободная энергия как функция от температуры и объема является термодинамическим потенциалом.

Исключив из равенств (1.36) и (1.40) энтропию, получим уравнение Гиббса – Гельмгольца (Герман Гельмгольц (1821 – 1894) – немецкий физик):

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} . \tag{1.42}$$

Напомним, что зависимость (1.38) имеет смысл только для системы. находящейся в равновесном состояни. Свободная энергия системы, в которой протекает неравновесный процесс  $\sigma = \sigma(t)$ , изменяется со временем, даже когда температура и объем этой системы постоянны. Второе начало термодинамики дает возможность установить, как изменяется свободная энергия неравновесной системы в таких условиях, т.е. при T = const H V = const. Так как при постоянном объеме система работы не совершает,  $\delta A = 0$ , согласно первому началу термодинамики (1.4) все полученное системой тепло идет на увеличение ее внутренней энергия:

$$\delta Q = dU .$$

При помощи этого соотношения преобразуем второе начало термодинамики (1.15) к виду

$$dU - T \, dS \leq 0 \, .$$

Когда температура системы тоже постоянна, это неравенство можно эаписать так:

$$d(U-TS)\leq 0.$$

Разделив это неравенство на время dt, в течение которого произошли эти изменения внутренней энергии и энтропии, с учетом соотношения (1.36) придем к условию

$$\frac{dF}{dt} \le 0. \tag{1.43}$$

Согласно этому неравенству в необратимых процессах  $\sigma = \sigma(t)$ , протекающих при постоянных значениях температуры T и объема V, свободная энергия системы уменьшается и принимает наименьшее значение, даваемое формулой (1.38), когда система приходит в равновесное состояние. Это утверждение называется принципом убывания свободной энергии.

Будем рассматривать внутреннюю энергию и энтропию равновесной системы как функции (1.2) и (1.11) от температуры и объема. Дифференциалы этих функций

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV \qquad (1.44)$$

Н

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} dV \qquad (1.45)$$

связаны соотношением (1.31). Разрешим это соотношение относительно энтропии:

$$dS = \frac{1}{T} \left( dU + P \, dV \right)$$

и преобразуем полученное равенство при помощи формулы (1.44) так:

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) dV \right\}, \qquad (1.46)$$

где давление также есть функция от температуры и объема. Сопоставление формул (1.45) и (1.46) дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} \,. \tag{1.47}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} + P(T, V) \right\} .$$
(1.48)

Если известны функции U = U(T, V) и P = P(T, V), то зависимость энтропии от температуры и давления S = S(T, V) может быть установлена в результате решения системы уравнений (1.47) и (1.48).

Применяя теорему о равенстве смешанных частных производных

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \,\partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \,\partial V}$$

с учетом формул (1.47) и (1.48) получим:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right\} \,.$$
После дифференцирования этих выражений и несложных преобразований придем к уравнению

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} - P, \qquad (1.49)$$

которое связывает функции U = U(T, V) и P = P(T, V).

# 1.9. Термодинамические потенциалы системы с переменным числом частиц

Существуют макросистемы, природные особенности которых таковы, что число частиц в них является переменной величиной. Примером такой системы может служить тепловое излучение, содержащееся внутри полости в твердом теле. Стенки полости непрестанно испускают и поглощают кванты излучения – фотоны. Поэтому число фотонов в полости не является постоянным. Другим примером систем с переменным числом частиц служат системы, в которых протекают химические или квазихимические реакции. В ходе реакций количество одних частиц уменьшается, а других увеличивается. В этом разделе будем рассматривать системы, состоящие из одинаковых (тождественных) частиц. Каждому состоянню  $\sigma$  такой системы соответствует определенное число N, содержащихся в ней частиц. Иначе говоря, число N является функцией состояния  $\sigma$  и может рассматриваться как один из внешних параметров, характеризующих состояние системы. Заметим, что число частиц в системе есть аддитивная величина.

Внутренняя энергия системы с переменным числом частиц может изменяться не только из-за теплового взаимодействия с окружающей средой или при совершении над ней работы, но также вследствие изменения числа содержащихся в системе частиц, т.с. внутренняя энергия равновесной системы будет зависеть от числа N частиц в системе. Теперь вместо зависимости (1.32) следует рассматривать функцию

$$U = U(S, V, N)$$
. (1.50)

Дифференциал этой функции, кроме выражения (1.31), будет содержать слагаемое, пропорциональное приращению dN числа частиц:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN, \qquad (1.51)$$

где величина µ, называемая *химическим потенциалом*, обозначает частную производную

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} . \tag{1.52}$$

Введем еще одну функцию состояния G, которая называется термодинамическим потенциалом Гиббса. Для пространственно однородной системы потенциал Гиббса определяется соотношением

$$G = U - T S + P V$$
. (1.53)

Дифференциал этой функции

$$dG = dU - T \, dS - S \, dT + P \, dV + V \, dP$$

для случая, когда в системе протекает равновесный термодинамический процесс, при помощи равенства (1.51) можно преобразовать к виду

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN . \qquad (1.54)$$

Из этой формулы следует, что для потенциала Гиббса равновесной системы естественными переменными служат температура T, давление P и число частиц N:

$$G = G(T, P, N)$$
. (1.55)

При этом, как видно из формулы (1.54), химический потенциал есть частная производная от функции (1.55) по переменной N:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu \,. \tag{1.56}$$

Все аргументы функции (1.55) за исключением N суть интенсивные параметры, тогда как сама функция G и число частиц N являются аддитивными величинами. Это означает, что для двух каких-либо составных частей равновесной пространственно однородной системы параметры Tи P одинаковы, а термодинамические потенциалы  $G_1, G_2$  и числа  $N_1, N_2$ частиц таковы, что

$$G_1 + G_2 = G$$
 и  $N_1 + N_2 = N$ 

где G и N – термодинамический потенциал всей системы и число частиц в ней. Учитывая формулу (1.56), можно утверждать, что эти соотношения будут справедливы только, если функция (1.55) имеет вид

$$G = N \mu(T, P)$$
. (1.57)

Согласно этой формуле химический потенциал есть термодинамический потенциал Гиббса, приходящийся на одну частицу.

Подстановка выражения (1.57) в равенство (1.53) приводит к соотношению

$$U - TS - \mu N + PV = 0, \qquad (1.58)$$

которое справедливо только для равновесных состояний многочастичной системы.

Второе начало термодинамики (1.15)

$$T\,dS\geq\delta Q$$

определяет изменения термодинамических функций, которые они претерпевают в течение какого-либо необратимого процесса. При помощи первого начала термодинамики запишем этот закон в виде

 $T\,dS \geq dU + P\,dV\,.$ 

Если в течение некоторого необратимого процесса температура и давление в системе поддерживаются постоянными, то последнее неравенство с учетом определения (1.53) можно записать так:

$$d(U - TS + P dV) \leq 0$$
, или  $dG \leq 0$ .

На основании этого неравенства можно утверждать, что потенциал Гиббса в ходе неравновесного процесса, протекающего при постоянных значениях температуры и давления, уменьшается и принимает наименьшее значение, когда система приходит в равновесное состояние:

$$\frac{dG}{dt} \leq 0$$

Введем термодинамический потенциал Ω при помощи соотношения

$$\Omega = U - T S - \mu N . \qquad (1.59)$$

Дифференциал этой функции

$$d\Omega = dU - T \, dS - S \, dT - \mu \, dN - N \, d\mu \, .$$

При помощи формулы (1.51) найдем приращение, которое получает потенциал  $\Omega$  за время dt в каком-либо равновесном процессе:

$$d\Omega = -S \, dT - P \, dV - N \, d\mu \,. \tag{1.60}$$

Из этого выражения следует, что для равновесной системы потенциал  $\Omega$  зависит от температуры T, объема V и химического потенциала  $\mu$ :

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu), \qquad (1.61)$$

а частные производные этой функции связаны с энтропией, давлением и числом частиц соотношениями

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu},\qquad(1.62)$$

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\,\mu},\qquad(1.63)$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$
 (1.64)

Разрешив уравнение (1.59) относительно энтропни и подставив полученное выражение в формулу (1.62), придем к равенству

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\,\mu} = \frac{1}{T}\left(\Omega + \mu N - U\right). \tag{1.65}$$

### 1.10. Условия равновесия фаз

Рассмотрим систему, состоящую из некоторого числа N одинаковых частиц. Если внешние поля отсутствуют, то единственным внешним параметром системы будет занимаемый ею объем V. В соответствии с формулой (1.50) внутренняя энергия такой системы в равновесном состоянии однозначно определяется заданием значений энтропии S, объема V и числа частиц N. Однако может оказаться, что при заданных значениях S, V и N равновесная система не является пространственно однородной, а распадается на две соприкасащиеся однородные части, находящиеся в различных состояниях. Такие состояния вещества, которые могут сосуществовать в равновесни друг с другом, называются различными фазами вещества, или его агрегатными состояниями.

Условия, при которых две фазы одного вещества сосуществуют, соприкасаясь между собой, можно получить следующим образом. В силу аддитивности внутренней энергии будем иметь равенство

$$U = U_1 + U_2 , (1.66)$$

где  $U_k = U_k(S_k, V_k, N_k)$  - внутренняя энергия k-й фазы,  $k = 1, 2; S_k, V_k, N_k$  - соответствующие этой фазе энтропия, объем и число частиц, которые также являются аддитивными величинами:

$$S = S_1 + S_2$$
,  $V = V_1 + V_2$ ,  $N = N_1 + N_2$ . (1.67)

Дифференциал функций (1.50) определяется выражением (1.51), а дифференциалы функций  $U_k = U_k(S_k, V_k, N_k)$  – аналогичными выражениями

$$dU_{k} = T_{k} \, dS_{k} - P_{k} \, dV_{k} + \mu_{k} \, dN_{k} \, . \tag{1.68}$$

Из равенства (1.66) следует, что приращение dU внутренней энергии системы равно сумме приращений внутренних энергий се составных частей:

$$dU = dU_1 + dU_2 . (1.69)$$

Подстановка в это равенство выражений (1.51) и (1.68) с учетом соотношений (1.67) позволяет преобразовать его к виду

$$T (dS_1 + dS_2) - P (dV_1 + dV_2) + \mu (dN_1 + dN_2) =$$
  
=  $\sum_{k=1}^{2} (T_k dS_k - P_k dV_k + \mu_k dN_k).$  (1.70)

Так как дифференциалы  $dS_1$ ,  $dS_2$ ,  $dV_1$ ,  $dV_2$ ,  $dN_1$  и  $dN_2$  независимых переменных  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $N_1$  и  $N_2$  могут принимать любые значения, будем считать, что в равенстве (1.70) только один из них не равен нулю. При этом придем к выводу, что температура, давление и химический потенциал во всех частях равновесной двухфазной системы принимают одни и те же значения:

$$T_1 = T_2 = T$$
,  $P_1 = P_2 = P$ ,  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ . (1.71)

Это и есть искомые условия равновесия фаз. Все величины, входящие в эти условия, являются интенсивными. Таким образом, доказано, что интенсивные параметры принимают одинаковые значения для любой части равновесной системы, даже когда эта система не является пространственно однородной.

Условия сосуществования фаз можно вывести иначе следующим образом. Во-первых, температуры обеих фаз должны быть одинаковы в силу нулевого закона термодинамики. Во-вторых, равенство давления вытекает из третьего закона Ньютона, согласно которому силы взаимодействия фаз на границе раздела равны по величине. Наконец, третье условие равновесия фаз – равенство их химических потенциалов – можно получить так. Термодинамический потенциал Гиббса для всей двухфазной системы есть функция (1.57), а для различных ее фаз

$$G_1 = N_1 \mu_1(T, P), \qquad G_2 = N_2 \mu_2(T, P).$$
 (1.72)

Потенциал Гиббса и числа частиц являются аддитивными величинами

$$G = G_1 + G_2$$
,  $N = N_1 + N_2$ .

Сложение выражений (1.72) должно дать функцию (1.57). Такое может быть только в том случае, если

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) . \tag{1.73}$$

Это уравнение связывает значения температуры и давления, при которых возможно сосуществование фаз и определяет на координатной плоскости переменных P и T линию, которую называют кривой равновесия фаз, или кривой сосуществования фаз.

# 1.11. Термодинамика равновесного теплового излучения

Равновесное тепловое излучение это – электромагнитное излучение, находящееся в равновесии с телами, температура которых поддерживается постоянной. Например, такое излучение заполняет полость внутри твердого тела при постоянной температуре T. Равновесное тепловое излучение является изотропным, т.е. его интенсивность во всех направлениях одинакова. Освещенность E какой-либо поверхности изотропным излучением и давление P, которое излучение оказывает на эту поверхность, связаны с плотностью энергии излучения w соотношениями

$$E = \frac{1}{4} c w , \qquad (1.74)$$

$$P = \frac{1}{3} w , \qquad (1.75)$$

где с – скорость света.

Плотность энергии равновесного излучения есть некоторая функция от температуры

$$w = w(T) . \tag{1.76}$$

Эту функцию можно найти из уравнения (1.49), в котором внутреннюю энергию U теперь следует рассматривать как энергию теплового излучения, заполняющего полость объема V. По определению

$$U(T, V) = w(T) V$$
. (1.77)

Подстановка функций (1.75) и (1.77) в уравнение (1.49) после несложный преобразований приводит к дифференциальному уравнению для функции w = w(T)

$$\frac{dw}{dT} = \frac{4w}{T}$$

Это есть уравнение с разделяющимися переменными, т.е. его можно записать так:

$$\frac{dw}{w} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Интегрирование дает

$$w(T) = B T^{4} , \qquad (1.78)$$

где *В* – постоянная интегрирования. Подставим эту функцию в формулу (1.74). Придем к закону Стефана – Больцмана

$$E = \sigma T^4 , \qquad (1.79)$$

где  $\sigma = c B/4$ .

По формулам (1.47) и (1.48) можно найти энтропию S равновесного теплового излучения как функцию температуры T и объема V. Подставим в эти формулы функции (1.75), (1.77) и (1.78). Получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = 4 B T^{2} V, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \frac{4}{3} B T^{3}.$$

Нетрудно проверить, что функция S = S(T, V) с такими производными имеет вид

$$S(T, V) = \frac{4}{3} B T^3 V + \text{const}$$

Аддитивную постоянную следует положить равной нулю в силу очевидного условия

$$\lim_{V\to 0}S(T, V)=0$$

Таким образом, будем иметь

$$S(T, V) = \frac{4}{3} B T^{3} V. \qquad (1.80)$$

При этом будет справедливо соотношение

$$T S = \frac{4}{3} w V . (1.81)$$

Найдем химический потенциал равновесного теплового излучения. Для этого разрешим равенство (1.58) относительно  $\mu$ . Придем к формуле

$$\mu = \frac{1}{N} \left( U - T S + P V \right).$$

Нетрудно убедиться в том, что подстановка выражений (1.75), (1.77) и (1.81) приводит к равенству

$$\mu \equiv 0$$
.

согласно которому химический потенциал равновесного теплового излучения равен нулю.

#### ГЛАВА 2

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

#### 2.1. Вероятность

Уравнения динамики при заданных начальных условиях имеют единственное решение. Это означает, что, зная положение и скорость тела в некоторый момент времени l<sub>o</sub>, при помощи уравнений движения можно абсолютно точно установить положение этого тела и его скорость в любой другой момент времени. Именно благодаря этому свойству законов динамики удается с высокой точностью предсказывать движение планет солнечной системы и их спутников, рассчитывать траектории движения искусственных космических тел в околоземном пространстве, описывать поведение довольно сложных машин и механизмов. Однако практически не всегда можно найти единственное решение уравнений динамики по причине отсутствия полной информации о начальных условиях и силах, действующих на исследуемую систему, или из-за математических трудностей, возникающих при решении дифференциальных уравнений.

Существуют системы, поведение которых не поддается описанию посредством одних только законов динамики. В таких системах протекают процессы, ход которых невозможно предсказать совершенно точно и которые называются случайными. В одних явлениях случайность присутствует как следствие неполноты знаний наблюдателя о всех деталях исследуемой системы, о ее прошлом и о воздействиях, которым она подвергается. Другим явлениям случайность может быть присуща в силу их физической природы. В любом варианте для описания случайных явлений следует применять статистические методы. В частности это относится к макроскопическим системам, состоящим из очень большого числа частиц. Теоретически возможно записать в символической форме уравнения движения всех частиц, входящих в состав макросистемы, с учетом всех действующих на них сил. Но из-за многочисленности этих уравнений их решению препятствуют непреодолимые математические трудности. Поэтому для количественного описания многочастичных систем приходится использовать иной математический аппарат, основанный на понятии вероятности. Применительно к системам, в которых протекают случайные процессы, законы динамики частично или полностью теряют свою силу и уступают место закономерностям другого свойства. называемым статистическими.

Событие, которое может произойти или не произойти по недоступным контролю со стороны наблюдателя причинам, называется случайных событием. Случайный процесс есть последовательность случайных событий, происходящих в некоторой физической системе. Составить полное детерминистическое описание поведения такой системы не представляется возможным. Но даже в казалось бы совершенно беспорядочном поведении можно выделить определенные закономерности. Эти закономерности могут быть установлены только в результате проведения достаточно большого числа наблюдений и измерений. Для этого необходимо исследуемую систему, в которой протекает случайный процесс, наблюдать в течение достаточно продолжительного промежутка времени, или произвести одноразовое исследование состояний большого числа одинаковых систем. Специальная обработка полученного таким образом цифрового материала позволяет выявить статистические закономерности в беспорядочном поведении поведении системы.

Основной количественной характеристикой случайного события или случайного процесса является вероятность. Вероятность есть мера возможности осуществления того или иного случайного события. В статистической физике вероятность определяют при помощи так называемого статистического ансамбая, который представляет собой совокупность большого числа воображаемых или действительных одинаковых экземпляров исследуемой системы.

Пусть множество различных состояний исследуемой системы является конечным или счетным, т.е. каждому состоянию системы можно поставить во взаимно однозначное соответствие натуральное число i = 1, 2, 3, ... Проще говоря, все состояния системы можно перенумеровать. Такие системы называются *дискретными*. Самыми простыми примерами дискретных систем могут служить монета, которая после ее подбрасывания ложится на горизонтальную плоскость вверх одной из своих сторон, или кубик игральной кости, который может принимать шесть возможных положений на плоскости, соответствующих различным числам точек на его верхней грани. Множество внутренних состояний атомов и молекул также является счетным. В физике такие состояния принято называть квантовыми.

Рассмотрим статистический ансамбль, состоящий из N одинаковых дискретных систем, в каждой из которых протекает случайный процесс. Пусть в некоторый момент времени t среди систем этого ансамбля в состоянии с номером i находится  $N_i(t)$  систем. Очевидно, что сумма всех этих чисел равна числу систем в ансамбле:

$$\sum_{i} N_i(t) = N . \qquad (2.1)$$

Вероятностью того, что одна какая-то система ансамбля в момент времени *l* находится в *i*-ом состоянии, называется величина

$$W_i(t) = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i(t)}{N}, \qquad (2.2)$$

т.е. предел, к которому стремится отношение числа  $N_i(t)$  к числу N систем в ансамбле, когда последнее неограниченно возрастает. Зависнмость вероятности (2.2) от номера состояния (или от какой-либо другой величины, однозначно определяющей состояние системы) называется функцией распределения систем ансамбля по состояниям. Из определения (2.2) следует, что вероятность может принимать любые значения в пределах от нуля до единицы:

$$0 \leq W_1 \leq 1$$
 .

Просуммируем обе части равенства (2.2) по всем возможным значениям номера *i*. С учетом (2.1) получим так называемое условие нормировки вероятности

$$\sum_{i} W_i = 1.$$
 (2.3)

Определенная посредством равенства (2.2) функция  $W = W_i(t)$  аргументов *i* и *t* дает статистическое описание случайного процесса, протекающего в исследуемой дискретной системе. Зная эту функцию, можно вычислить вероятность, с которой система окажется в том или ином состоянии в заданный момент времени.

Случайный процесс называется стационарным, если его характер не изменяется с течением времени. Такой процесс, например, протекает в любой равновесной макроскопической системе, которая время от времени переходит из одного микроскопического состояния  $\alpha$  в другое при неизменном макросостоянии. Для стационарного случайного процесса вероятность  $W_i$  не зависит от времени и может быть определена иначе. Система, в которой протекает случайный процесс, в течение достаточно продолжительного промежутка времени длительностью  $\Delta t$  будет многократно переходить из одного состояния в другое, а в одном и том же состоянии побывает несколько раз. Пусть  $\Delta t_i$  есть суммарное время (часть времени  $\Delta t$ ), в течение которого система находилась в *i*-м состоянии. Очевидно, что

$$\sum_{i} \Delta t_{i} = \Delta t . \qquad (2.4)$$

Для стационарного случайного процесса вероятность  $\widetilde{W}_i$  гого, что система в какой-то момент времени окажется в *i*-ом состоянии, можно определить как предел отношения времен  $\Delta t_i$  к  $\Delta t$  при  $\Delta t \to \infty$ :

$$\widetilde{W}_i = \lim_{\Delta t \to \infty} \frac{\Delta t_i}{\Delta t} \,. \tag{2.5}$$

Определенная таким образом вероятность в силу равенства (2.4) также удовлетворяет условию нормировки (2.3).

Интуитивно представляется почти очевидным, что для стационарных процессов оба определения вероятности должны быть эквивалентны:

$$\widetilde{W}_i = W_i$$

Это утверждение называется эргодической теоремой.

В дальнейшем изложении будем исходить из определения вероятности при помощи статистического ансамбля, так как это определение с теоретической точки зрения является более конструктивным.

## 2.2. Дискретная случайная величина

Состояние реальной дискретной системы, кроме номера *i*, который, вообще говоря, не имеет физического смысла, характеризуется одной или несколькими величинами, имеющими определенный физический смысл. Например, каждая система состоит из некоторого числа частиц и обладает некоторой энергией. Обозначим одну из таких величин буквой X, а ее значение, соответствующее *i*-му состоянию – X(i). Причем различным состояниям системы и, следовательно, различным номерам *i* может соответствовать одно и то же значение X. Множество значений X(1), X(2), X(3), ..., которые может принимать величина X, является дискретным. Поэтому эта величина называется дискретмой случайной величиной. Совокупность всех значений величины X называется спектром ее значений. В данном случае спектр значений X является дискретным.

Пусть среди N систем статистического ансамбля в момент времени tимеется число N(t, X) систем, для которых величина X принимает заданное значение X. Предел отношения этого числа к числу N систем в ансамбле при неограниченном возрастании последнего называется вероятностью W(t, X) того, что в момент времени t одна какая-то выбранная наугад система находится в состоянии, которому соответствует значение X:

$$W(t, X) = \lim_{N \to \infty} \frac{N(t, X)}{N} .$$
 (2.6)

Зависимость W = W(l, X) называется функцией распределения дискретной случайной величины X.

Просуммируем обе части равенства (2.6) по всем возможным значениям величины X. Так как

$$\sum_{X} N(t, X) = N, \qquad (2.7)$$

придем к условию нормировки вероятности

$$\sum_{X} W(t, X) = 1.$$
 (2.8)

Величина X является однозначной функцией номера состояния i: X = X(i), т.е. каждому состоянию системы соответствует одно определенное значение X(i) физической величины X. Обратная функция i = i(X), вообще говоря, не является однозначной, т.е. одно и то же значение X может соответствовать различным состояниям системы. Поэтому число N(t, X) систем ансамбля, для которых величина X принимает заданное значение X, будет связано с числом  $N_i(t)$  систем в *i*-м состоянии соотношением

$$N(t, X) = \sum_{i=i(X)} N_i(t), \qquad (2.9)$$

где суммирование производится только по номерам состояний i = i(X), соответствующим заданному значению X. Разделив соотношение (2.9) на N, в пределе при  $N \to \infty$  в соответствии с формулами (2.2) и (2.6) получим:

$$W(t, X) = \sum_{i=i(X)} W_i(t) . \qquad (2.10)$$

Это равенство составляет содержание теоремы о сложении вероятностей.

Пусть для каждой из систем ансамбля в момент времени t производится измерение значений величины X. Среднее значение  $\overline{X}$  этой величины по результатам произведенных измерений определяют как отношение суммы всех полученных значений X к числу измерений N:

$$\overline{X} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} X_k ,$$

где k – номер измерения, т.е. номер системы в ансамбле. Так как среди N измеренных значений величины X какое-либо значение X встречается N(t, X) раз, будем иметь формулу

$$\overline{X} = \frac{1}{N} \sum_{X} X N(t, X) . \qquad (2.11)$$

Теоретически измерения можно производить сколь угодно большое число раз. Тогда в пределе при  $N \to \infty$  с учетом определения (2.6) придем к формуле

$$\overline{X} = \sum_{X} X W(t, X) . \qquad (2.12)$$

Формулу (2.11) используют для расчета среднего значения по результатам действительных измерений, число которых всегда конечно. Залача статистической физики заключается в отыскании функции распределения W = W(t, X) случайной величины X и вычислении ее среднего значения  $\overline{X}$  по формуле (2.12). Совпадение экспериментального и тсоретического средних значений является критерием правильности теории исследуемого явления.

Среднее значение величины f, которая является функцией аргумента X: f = f(X), определяется формулой

$$\overline{f} = \sum_{X} f(X) W(t, X) . \qquad (2.13)$$

В частности, среднее значение квадрата величины Х можно вычислить по формуле

$$\overline{X^2} = \sum_X X^2 W(t, X) \, .$$

## 2.3. Непрерывная случайная величина

Если множество возможных состояний исследуемой системы не является счетным, то состояние такой системы можно охарактеризовать одной или несколькими имеющими определенный физический смысл величинами x, y и т.п., которые обладают непрерывным спектром значений. Например, такими величинами являются координаты x, y, z и скорости  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  частицы, которая может свободно перемещаться в некоторой области пространства.

Рассмотрим статистический ансамбль, состоящий из N тождественных систем. К примеру, ансамбль может представлять собой газ из N одинаковых атомов, заполняющий некоторый объем пространства V. Пусть x есть некоторая испрерывная всличина, характеризующая состояние одной системы ансамбля, а  $x^{(k)}$  – значение, которое эта величина принимает в момент времени t для k-й системы ансамбля

(k = 1, 2, ..., N). Распределение значений  $x^{(k)}$  величины x на числовой оси удобно для наглядности изобразить графически следующим образом. Разделим ось x на равные отрезки длиной  $\Delta x$  каждый точками  $x_i = i \Delta x$ , где  $i = 0, \pm 1, \pm 2, ...$  Подсчитаем число  $\Delta N_i$  значений  $x^{(k)}$ , попадающих в интервал  $[x_{i-1}, x_i)$ . Отложим на оси ординат значение

$$w_i = \frac{\Delta N_i}{N \,\Delta x} \tag{2.14}$$

и проведем на этом уровне над рассматриваемым интервалом горизонтальный отрезок прямой линии. Проделав описанную операцию для каждого отрезка, получим на плоскости переменных *х* и *w* ступенчатую кривую, называемую *гистограммой* (рис. 2.1).

Если все N значений  $x^{(k)}$  укладываются в один интервал длиной  $\Delta x$ , то гистограмма будет иметь вид прямоугольника высотой  $1/\Delta x$ . Если же длина  $\Delta x$  меньше наименьшего расстояния  $|x^{(k)} - x^{(k')}|_{min}$  между точками на числовой оси, отмечающими значения  $x^{(k)}$ , то числа  $\Delta N_i$  будут равны или 0, или 1. При этом гистограмма будет представлять собой совокупность N хаотически расположенных на оси x прямоугольников высотой  $(N \Delta x)^{-1}$  каждый. Пусть длина  $\Delta x$  удовлетворяет неравенствам

$$|x^{(k)} - x^{(k')}|_{min} < \Delta x < x^{(k)}_{max} - x^{(k)}_{min},$$

где  $x_{min}^{(k)}$  н  $x_{max}^{(k)}$  – соответственно наименьшее и наибольшее из эначений  $x^{(k)}$ . При этом условии гистограмма будет иметь вид, изображенный на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Гистограмма

Так как полное число значений  $x^{(k)}$  равно N, справедливо соотношение

$$\sum \Delta N_i = N$$
 ,

которому при помощи формулы (2.14) можно придать вид

$$\sum_{i} w_i \Delta x = 1. \qquad (2.15)$$

Произведение  $w_i \Delta x$  есть площадь *i*-го прямоугольника гистограммы. Таким образом, согласно равенству (2.15) площадь гистограммы равна единице.

В пределе при  $N \to \infty$  и  $\Delta x \to 0$  гистограмма превращается в гладкую кривую, описываемую непрерывной неотрицательной функцией w = w(t, x), которая в соответствии с формулой (2.14) такова, что

$$w(t, x) = \lim_{\substack{N \to \infty \\ \Delta x \to 0}} \frac{\Delta N(t, x)}{N \Delta x}, \qquad (2.16)$$

где  $\Delta N(t, x)$  есть число систем ансамбля, для которых значения величины x попадают в интервал  $[x, x + \Delta x)$ . Функция w = w(t, x) называется плотностью вероятности, или функцией распределения непрерывной случайной величины x. Смысл этой функции можно выяснить следующим образом. Используя общепринятые обозначения бесконечно малых величин, запишем равенство (2.16) так:

$$w(t, x) dx = \lim_{N \to \infty} \frac{dN(t, x)}{N}, \qquad (2.17)$$

где dx - бесконечно малое приращение величины x, dN(t, x) - число систем ансамбля, для которых величина x принимает значения, принадлежащие интервалу [x, x+dx). Но правая часть равенства (2.17) по определению есть вероятность dW того, что для одной произвольно выбранной в момент времени t системы ансамбля значение величины x лежит в интервале [x, x + dx). Таким образом, смысл плотности вероятности заключается в том, что

$$dW = w(t, x) dx. \qquad (2.18)$$

Так же как и площадь гистограммы, площадь под кривой w = w(t, x) равна единице. Поэтому вместо равенства (2.15) будем иметь следующее условие нормировки плотности вероятности:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(t, x) dx = 1. \qquad (2.19)$$

Это условие следует понимать так: сумма вероятностей того, что случайная величина *z* принимает какое-то одно из всех возможных значений, равна единице. Вероятность того, что величина x для одной из систем ансамбля в момент времени t принимает значение, принадлежащее интервалу (a, b), равна

$$W\{t, x \in (a, b)\} = \int_a^b w(t, x) dx.$$

Согласно правилу (2.13) для вычисления среднего эначения каждое значение усредняемой величины необходимо умножить на соответствующую вероятность и полученные произведения сложить. Аналогично среднее значение  $\overline{f}$  некоторой функции f = f(x) от непрерывной случайной величины x можно вычислить по формуле

$$\overline{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) w(t, x) dx . \qquad (2.20)$$

# 2.4. Статистическое описание микросостояний макросистемы

Для задания микроскопического состояния  $\alpha$  многочастичной системы необходимо точно указать значения всех параметров, характеризующих состояние каждой из частиц системы в отдельности. Это можно сделать только теоретически. Например, нет возможности указать координаты и скорости всех молекул газа. Микроскопические состояния многочастичной системы можно исследовать статистическими методами, используя математический аппарат теории вероятности. Нельзя сказать, в каком именно микросостоянии  $\alpha$  находится рассматриваемая макросистема, но можно вычислить вероятность с которой система в момент времени t может оказаться в состояния  $\alpha$ .

Рассмотрим некоторую дискретную систему. В физических задачах для идентификации состояния дискретной системы не всегда удобно использовать порядковый номер *i* состояния, так как эта величина не имеет, вообще говоря, физического смысла. Для этой цели обычно используют величины, имеющие определенный физический смысл. Величины  $X_1, X_2, ..., X_s$ , характеризующие состояние дискретной системы, называются математически независимыми, если ни одна из них не является функцией остальных. Пусть совокупность  $X_1, X_2, ..., X_s$  независимых физических величин однозначно определяет микросостояние  $\alpha$  рассматриваемой системы. В таком случае их число *s* называется числом *стеленей свободы* системы. При этом многомерная величина

$$X \equiv \{X_1, X_2, ..., X_n\}$$

может быть использована вместо номера микросостояния системы a, а функцию распределения  $W = W_i(t)$  можно записать так:

$$W = W(t, X) . \tag{2.21}$$

Это есть вероятность того, что система в момент времени t находится в состоянии X. Функция W = W(t, X) описывает распределение систем статистического ансамбля по микросостояниям и называется функцией распределения. Согласно определению вероятности число систем ансамбля, которые в момент времени t находятся в состоянии X, равно N W(t, X), где N – число систем в ансамбле.

Условне нормировки (2.3) для функции распределения (2.21) будет иметь вид

$$\sum_{X} W(t, X) = 1, \qquad (2.22)$$

где суммирование производится по всем значениям X, взаимно однозначно соответствующим различным состояниям системы.

Рассмотрим макросистему, микросостояния которой характеризуются непрерывными величинами  $x_1, x_2, ..., x_s$ . Пусть эти величины математически независимы, а их совокупность однозначно определяет микросостояние  $\alpha$  рассматриваемой системы. Для статистического описания такой макросистемы необходимо использовать плотность вероятности

$$w=w(t,x),$$

где

$$\boldsymbol{x} \equiv \{\boldsymbol{x}_1, \, \boldsymbol{x}_2, ..., \, \boldsymbol{x}_s\}$$

совокупность величин, характеризующих микросостояние системы.
 Условие нормировки для этой функции можно записать так:

$$\int w(t, x) \, dx = 1 \, .$$

При помощи функции распределения W = W(t, X) можно дать более строгое и обоснованное с теоретической точки эрения определение макроскопического состояния  $\sigma$  многочастичной системы. Теперь можно утверждать, что макросостояние  $\sigma$  какой-либо системы есть совокупность ее микросостояний  $\alpha$ , в каждом из которых она может находиться с той или иной вероятностью. Другими словами, можно сказать, что статистическое описание макросостояния  $\sigma$  системы осуществляется посредством функции распределения W = W(t, X).

Макроскопические параметры состояния такие, как внутренняя энергия и энтропия, являются функциями макросостояния  $\sigma$  системы:  $U = U(\sigma), S = S(\sigma)$ . Так как состояние  $\sigma$  определяется функцией распределения, функции состояния должны каким-то образом зависеть от этой функции. Одной из основных задач статистической физики является установление зависимостей макроскопических параметров состояния системы от функции распределения:

$$U = U\{W(t, X)\}, \qquad S = S\{W(t, X)\}.$$

Такие зависимости в математике называют функционалами.

#### 2.5. Энергия макросистемы

Энергия Е любой системы зависит от ее микросостояния. Для дискретной системы эту зависимость можно представить в виде

$$E=E(X).$$

Пусть исследуемая система находится в макросостоянии  $\sigma$ , описываемом функцией распределения W = W(t, X). Используя формулу (2.13), можно записать следующее выражение для среднего значения энергии системы в этом состоянии:

$$\overline{E}(\sigma) = \sum_{X} E(X) W(t, X) . \qquad (2.23)$$

Внутреннюю энергию U макросистемы отождествляют со средним значением  $\overline{E}$  ее энергии, т.е.

$$U \equiv \overline{E} \,. \tag{2.24}$$

Эту формулу более подробно можно записать следующим образом:

$$U(\sigma) = U\{W(t, X)\} = \sum_{X} E(X) W(t, X).$$

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц. В том случае, когда можно пренебречь энергией взаимодействия частиц, энергия Е многочастичной системы будет равна сумме энергий каждой из частиц в отдельности:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i , \qquad (2.25)$$

где є<sub>і</sub> – энергия і-й частицы. В силу свойства среднего значения случайной величины среднее значение энергии системы невзаимодействующих частиц равно сумме средних значений энергий отдельных частиц:

$$\overline{E}=\sum_{i=1}^N \overline{\epsilon}_i.$$

Если все частицы одинаковы, то их средние энергии равны друг другу:

$$\overline{\varepsilon}_i = \overline{\varepsilon}$$
,

где  $\mathcal{E}$  – среднее эначение энергии  $\mathcal{E}$  одной частицы. Поэтому внутренняя энергия системы невзаимодействующих частиц равна произведению средней энергии одной частицы на их число:

$$U = \overline{E} = N \overline{\varepsilon} . \tag{2.26}$$

## 2.6. Статистический смысл энтропии. Формула Больцмана

Энтропию системы можно выразить через ее функцию распределения. Пусть система находится в произвольном неравновесном макроскопическом состоянии  $\sigma(t)$ , описываемом зависящей от времени функцией распределения W = W(t, X). В качестве определения энтропии в статистической физике используют формулу

$$S(\sigma) = S\{W(t, X)\} = -k \sum_{X} W(t, X) \ln W(t, X), \qquad (2.27)$$

где k – положительная постоянная, называемая постоянной Больцмана (Людвиг Больцман (1844 – 1906) – австрийский физик-теоретик). В сокращенном виде эту формулу можно записать так:

$$S=-k\,\overline{\ln W(t,X)}\;.$$

Ниже будет показано, что определения энтропии в термодинамике и статистической физике эквивалентны.

Строго говоря, макроскопическое состояние  $\sigma(t)$ , в котором находится макросистема в данный момент времени t, описывается функцией W = W(t, X) распределения системы по микросостояниям. Однако такое описание является достаточно сложным для образного восприятия. Поэтому Больцман предложил более простое и наглядное (но менее строгое) определение макроскопического состояния. Согласно этому определению произвольному макроскопическому состоянию  $\sigma$  системы соответствует конечное число  $\Gamma(\sigma)$  различных ее микроскопических состояний  $\alpha$ , в каждом из которых система может находиться с равной вероятностью  $\overline{W}(\sigma)$ . При этом во всех других микросостояниях система находиться не может, т.е. для них вероятность равна нулю. Данное определение можно записать посредством формулы

$$W(t, X_{\alpha}) = \begin{cases} \overline{W}(\sigma) & \text{при } \alpha \in \sigma, \\ 0 & \text{при } \alpha \notin \sigma; \end{cases}$$
 (2.28)

где  $X_{\alpha}$  - значение дискретной величины X, характеризующее микросостояние  $\alpha$ . Эта формула задает упрощенную функцию распределения, описывающую макросостояние  $\sigma$ . Число  $\Gamma(\sigma)$  микросостояний  $\alpha \in \sigma$ называется статистическим весом, или термодинамической вероятностью макроскопического состояния  $\sigma$ .

Для функции (2.28) условие нормировки (2.22) принимает вид

$$\Gamma(\sigma) \,\overline{W}(\sigma) = 1 \,. \tag{2.29}$$

Подстановка этой функции в формулу (2.27) приводит к выражению

$$S(\sigma) = -k \Gamma(\sigma) \overline{W}(\sigma) \ln \overline{W}(\sigma)$$
,

которое при помощи соотношения (2.29) можно записать так:

$$S(\sigma) = k \ln \Gamma(\sigma)$$
. (2.30)

Это – знаменитая формула Больцмана, раскрывающая статистический смысл энтропии.

Такие равнозначные понятия как случайность, хаос и беспорядок характеризуют собой любое макроскопическое состояние  $\sigma$  многочастичной системы. Термодинамическая вероятность  $\Gamma(\sigma)$  является самой простой количественной характеристикой макросостояния  $\sigma$ . Она может служить мерой уровня беспорядка в системе, находящейся в данном макросостоянии  $\sigma$ .

Полная определенность, т.е. отсутствие беспорядка, имеет место для системы, про которую достоверно известно, что она находится в каком-то одном определенном микросостоянии  $\alpha$ . В этом случае число  $\Gamma(\sigma)$  микросостояний равно единице, а энтропия согласно формуле Больцмана равна нулю. Чем больше термодинамическая вероятность  $\Gamma(\sigma)$  макросостояния  $\sigma$ , тем меньше информации о том, в каком именно микросостоянии находится исследуемая система, содержится в описывающей это макросостояние  $\sigma$  функции распределения (2.28), т.е. тем больше беспорядка имеется в системе.

Согласно формуле Больцмана энтропия так же, как и термодинамическая вероятность, может служить мерой уровня беспорядка в системе: чем выше уровень беспорядка, тем больше энтропия. Теперь закон возрастания энтропии (1.13) можно сформулировать следующим образом. Неравновесный процесс в адиабатически изолированной системе протекает так, что беспорядок в ней все время увеличивается до тех пор, пока система не придет в состояние термодинамического равновесия. Отметим, что речь идет только об адиабатически изолированных системах. В открытых системах энтропия и беспорядок при определенных условиях могут уменьшаться именно благодаря обмену энергией и информацией с окружающими телами.

### 2.7. Каноническое распределение Гиббса

Рассмотрим некоторую дискретную макроскопическую систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. В этом случае функция распределения не будет зависеть от времени: W = W(X). Эга функция должна иметь строение общее для всех равновесных систем. Вид этой функции был установлен Гиббсом:

$$W(X) = \nu \exp\left(-\beta E(X)\right). \qquad (2.31)$$

Это выражение называется каноническим распределением Гиббса. Оно имеет фундаментальное значение в теории равновесных состояний макроскопических систем. Равновесная функция распределения (2.31) зависит от энергии системы E(X) и содержит два параметра  $\beta$  и  $\nu$ .

Для дискретной системы спектр значений ее энергии E(X) также является дискретным. Отдельные значения энергии принято называть уровнями энергии. Энергия E любой материальной системы обладает общим свойством. Какова бы ни была физическая природа системы, существует одно единственное ее состояние, в котором энергия этой системы принимает наименьшее значение  $E_{min}$ . Это состояние называется основным. Но не существует состояния с наибольшей энергией, т.е. энергия любой системы может быть сколь угодно большой:  $E \ge E_{min}$ . На основании этого неравенства можно сделать следующее заключение. Параметр  $\beta$  в формуле (2.31) принимает только положительные значения:  $\beta > 0$ . В противном случае вероятность W может стать бесконечно большой при  $E \to \infty$ . Но этого не должно быть по той причине, что вероятность по определению не превышает единицу. Ниже будет показано, что параметр  $\beta$  обратно пропорционален абсолютной температуре:

$$\beta = \frac{1}{kT} \,. \tag{2.32}$$

Его называют обратной температурой.

Согласно формуле (2.31) вероятность W экспоненциально зависит от энергии E системы:

$$W(E) = \nu e^{-\rho E} .$$

Это положительная монотонно убывающая функция. Ее график показан на рис. 2.2.

Параметр *v* может быть найден из условия нормировки (2.22) и называется поэтому нормировочным множителем. Подстановка выражения (2.31) в условие нормировки (2.22) дает

$$\nu = \frac{1}{Z} , \qquad (2.33)$$

где величина

$$Z = \sum_{X} \exp\left(-\beta E(X)\right)$$
(2.34)

называется статистической суммой.



Рис. 2.2. Равновесная функция распределения

Равновесная система, микросостояния которой определяются непрерывной случайной величиной *x*, описывается функцией распределения

$$w(x) = \nu \exp\left(-\beta E(x)\right), \qquad (2.35)$$

где

$$\nu=\frac{1}{Z},$$

а величина

$$Z = \int \exp\left(-\beta E(x)\right) dx \qquad (2.36)$$

называется статистическим интегралом.

#### ГЛАВА 2\*

#### СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

(продолжение)

# 2.8. Многомерная случайная величина. Статистическая независимость

Пусть состояние системы, кроме величины X, характеризуется еще одной физической величиной Y, которая также, как и величина X, является однозначной функцией состояния системы: Y = Y(i). Совокупность  $\{X, Y\}$  двух случайных величин называется *двухмерной случайной величиной*. Все определеняя и формулы предыдущего раздела можно использовать для статистического описания дискретной случайной величины Y и двухмерной величины  $\{X, Y\}$ . Так, согласно формуле (2.6) вероятность W(t, Y) того, что одна произвольно выбранная система ансамбля в момент времени t находится в состоянии, которое соответствует заданному значению Y, определяется как

$$W(t, Y) = \lim_{N \to \infty} \frac{N(t, Y)}{N}, \qquad (2.37)$$

где N(t, Y) – число систем ансамбля, для которых величина Y в момент времени t принимает заданное значение Y. Следуст заметить, что функции W(t, X) и W(t, Y) могут отличаться друг от друга не только своими аргументами. В общем случае это две различные функции. Если в первой функции заменить аргумент X на Y, то получим функцию, которая, вообще говоря, не совпадает с функцией W(t, Y) распределения величины Y. Однако в любом случае функция W(t, Y) так же, как и функция W(t, X), удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{Y} W(t, Y) = 1.$$
 (2.38)

Пусть N(t, X, Y) есть число систем ансамбля, находящихся в момент времени t в состояниях с заданными значениями X и Y. Очевидно, что

$$\sum_{X} N(t, X, Y) = N(t, Y), \qquad (2.39)$$
$$\sum_{Y} N(t, X, Y) = N(t, X).$$

Предел отношения числа N(t, X, Y) к числу N систем в ансамбле при неограниченном увеличении последнего есть вероятность того, что одна какая-то система ансамбля находится в момент времени t в состоянии, которое соответствует заданным значениям X и Y:

$$W(t, X, Y) = \lim_{N \to \infty} \frac{N(t, X, Y)}{N}$$
 (2.40)

Зависимость W = W(t, X, Y) называется функцией распределения двухмерной случайной величины  $\{X, Y\}$ .

Просуммируем обе части равенства (2.40) по всем значениям величины X. С учетом соотношения (2.37) и (2.39) получим:

$$\sum_{X} W(t, X, Y) = W(t, Y) . \qquad (2.41)$$

Аналогично

$$\sum_{Y} W(t, X, Y) = W(t, X) .$$

Суммирование обеих частей равенства (2.41) по всем значениям У с учетом (2.38) приводит к условию пормировки

$$\sum_{X} \sum_{Y} W(t, X, Y) = 1.$$
 (2.42)

Все системы ансамбля, которые находятся в состояниях, соответствующих одному и тому же значению Y, в свою очередь образуют ансамбль, который называется подансамблем. Число систем в этом ансамбле равно N(t, Y). Среди систем подансамбля N(t, X, Y) систем находятся в состояниях с заданным значением X. Поэтому согласно принятому определению вероятности предел отношения числа N(t, X, Y) к числу N(t, Y) систем в подансамбле при неограниченном возрастании последнего

$$W(t, X \mid Y) = \lim_{N \to \infty} \frac{N(t, X, Y)}{N(t, Y)}$$
(2.43)

есть вероятность того, что одна из систем ансамбля находится в состоянии с заданным значением X, но при условия, что рассматриваются только такие системы, для которых величина Y равна вполне определенному значению Y. По этой причине вероятность W(t, X | Y) называется условной вероятностью.

Из определений (2.37), (2.40) и (2.43) вытекает соотношение

$$W(t, X, Y) = W(t, X | Y) W(t, Y).$$
(2.44)

Случайные величины X и Y называются статистически независимыми, если каждая из них принимает то или иное значение вне зависнмости от того, какое значение имеет другая величина. Если величины Xи Y статистически независимы, то число систем, находящихся в состояниях с заданным значением X, должно быть пропорционально полному числу систем в ансамбле независимо от того, какое значение принимает для этих систем величина Y:

$$\frac{N(t, X, Y)}{N(t, Y)} = \frac{N(t, X)}{N}$$

В пределе при  $N \rightarrow \infty$  будем иметь

$$W(t, X | Y) = W(t, X)$$
. (2.45)

Подстановка (2.45) в (2.44) дает

$$W(t, X, Y) = W(t, X) W(t, Y)$$
. (2.46)

Таким образом, для статистически независимых случайных величин их общая функция распределения равна произведению функций распределения каждой их этих величин в отдельности.

Среднее значение некоторой величины f, зависящей от X и Y: f = f(X, Y), определяется формулой

$$\overline{f} = \sum_{X} \sum_{Y} f(X, Y) W(t, X, Y). \qquad (2.47)$$

В частности, среднее значение произведения Х У есть

$$\overline{XY} = \sum_{X} \sum_{Y} XYW(t, X, Y). \qquad (2.48)$$

Для статистически независимых величин в силу соотношения (2.46) будем иметь

$$\overline{XY} = \overline{X} \cdot \overline{Y}, \qquad (2.49)$$

т.е. среднее значение произведения статистически независимых случайных величин равно произведению их средних значений.

Пусть состояние системы характеризуется двумя величинами x и y, имеющими непрерывный спектр значений. Теперь для статистического описания системы следует использовать плотность вероятности

$$w=w(t, x, y),$$

смысл которой заключается в том, что выражение

$$dW = w(t, x, y) \, dx \, dy \tag{2.50}$$

есть вероятность того, что в момент времени t система находится в состоянии, для которого значение величины x принадлежит интервалу (x, x + dx), а значение y – интервалу (y, y + dy).

Если выражение (2.50) проинтегрировать по всем возможным значениям x, то получим вероятность w(t, y) dy того, что значение величины y принадлежит интервалу (y, y + dy). После сокращения на dy получим:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(t, x, y) \, dx = w(t, y) \,, \qquad (2.51)$$

где w(t, y) - функция распределения величины <math>y. Нетрудно заметить, что формула (2.51) является аналогом формулы (2.41). Аналогично можно записать

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(t, x, y) \, dy = w(t, x) \, . \tag{2.52}$$

Вообще, все формулы и соотношения, полученные для функций от дискретных случайных величин, можно применять для непрерывных случайных величин с тем только отличием, что суммирование следует заменить интегрированием. Так вместо условия нормировки (2.42) теперь будем иметь следующее условие:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} w(t, x, y) dx dy = 1. \qquad (2.53)$$

Два знака интеграла в левой части этого равенства означают, что интегрирование производится по двум переменным: *х* и *у*. Такие интегралы называются *кратными*. Условие нормировки (2.53) можно вывести из равенства (2.52), если проинтегрировать обе его части по *х* и использовать условие (2.19).

Среднее значение  $\overline{f}$  функции f = f(x, y) двух случайных величин xи y определяется формулой

$$\overline{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) w(t, x, y) dx dy. \qquad (2.54)$$

Для статистически независимых случайных величин x и y плотность вероятности w(t, x, y) равна произведению плотностей w(t, x) и w(t, y):

$$w(t, x, y) = w(t, x) w(t, y)$$
. (2.55)

#### 2.9. Функция распределения

Микросостояния  $\alpha$  дискретной системы удобно идентифицировать при помощи совокупности независимых физических величин  $X_1, ..., X_s$ , количество которых равно числу *s* степеней свободы этой системы. Другими словами, многомерная величина

$$X \equiv \{X_1, X_2, \dots, X_s\}$$

может быть использована вместо номера микросостояния системы  $\alpha$ . При этом функция распределения будет некоторым образом зависеть от X:

$$W = W(t, X) \equiv W(t, X_1, ..., X_s)$$
.

Условие нормировки (2.3) для этой функции

$$\sum_{X} W(t, X) = 1$$
 (2.56)

более подробно можно записать следующим образом:

$$\sum_{X_1} \dots \sum_{X_s} W(t, X_1, \dots, X_s) = 1.$$
 (2.57)

Так как многомерная величина X однозначно определяет состояние системы, любая другая физическая величина f, характеризующая эту систему, может быть представлена как функция от X:

$$f=f(X)\equiv f(X_1,...,X_s).$$

Среднее значение этой величины определяется формулой

$$\overline{f} = \sum_{X} f(X) W(t, X), \qquad (2.58)$$

которая по форме совпадает с формулой (2.13), но в действительности символизирует суммирование по  $X_1, X_2, ..., X_s$ :

$$\overline{f} = \sum_{X_1} \dots \sum_{X_s} f(X_1, \dots, X_s) W(t, X_1, \dots, X_s).$$
(2.59)

Пусть

$$x \equiv \{x_1, x_2, ..., x_s\}$$

есть многомерная непрерывная величина, однозначно определяющая микросостояние исследуемой системы, *s* – число степеней свободы. Случайный процесс, протекающий в такой системе, описывают при помощи плотности вероятности

$$w = w(t, x) \equiv w(t, x_1, \ldots, x_s),$$

которая называется функцией распределения многомерной случайной величины x и удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} w(t, x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s = 1.$$
 (2.60)

Это условие символически можно записать следующим образом:

$$\int w(t, x) dx = 1, \qquad (2.61)$$

где

$$dx = dx_1 \dots dx_s$$

Среднее значение  $\overline{f}$  функции  $f = f(x) \equiv f(x_1, ..., x_s)$  определяется стандартной формулой

$$\overline{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, \dots, x_s) w(t, x_1, \dots, x_s) dx_1 \dots dx_s \equiv$$
$$\equiv \int f(x) w(t, x) dx. \qquad (2.62)$$

При вычислении сумм (2.57), (2.59) и интегралов (2.60) и (2.62) следует помнить, что многомерные величины  $\{X_1, ..., X_s\}$  и  $\{x_1, ..., x_s\}$  должны принимать только такие значения, чтобы каждое микросостояние системы отмечалось ими только один раз. При суммировании и интегрировании по всем возможным значениям многомерных величин это правило нарушается для систем, состоящих из тождественных частиц.

Рассмотрим следующий пример. Пусть система состоит из двух тождественных частиц, движущихся вдоль оси x. Состояние такой системы определяется эначениями  $x_1$  и  $x_2$  координат этих частиц. При этом многомерные величины  $\{x_1, x_2\}$  и  $\{x_2, x_1\}$ , отличающиеся перестановкой координат, соответствуют одному и тому же состоянию системы в силу тождественности частиц. Если производить интегрирование по всем возможным значениям координат, то каждое состояние будет отмечено дважды, а не один раз, как положено. В таком случае для исправления ошибки полученный результат следует разделить на 2. В общем случае, когда система состоит из произвольного числа N частиц, деление следует производить на число перестановок N величин, каждая из которых характеризует состояние одной частицы, т.е. на N!. При этом вместо формул (2.60) и (2.62) будем иметь

$$\frac{1}{N!} \int w(t, x) \, dx = 1 \,, \qquad (2.63)$$

$$\overline{f} = \frac{1}{N!} \int f(x) w(t, x) dx, \qquad (2.64)$$

где x – многомерная величина, определяющая состояние системы из N тождественных частиц, а интегрирование производится по всем возможным эначениям параметров, определяющих состояние одной частицы.

Функция распределения W = W(t, X) (или w = w(t, x)) определяет макроскопическое состояние  $\sigma$  многочастичной системы. Макросостояние  $\sigma$  системы есть совокупность ее микросостояний  $\alpha$ , в каждом из которых она может находиться с той или иной вероятностью. Иначе говоря, статистическое описание макросостояния  $\sigma$  системы осуществляется посредством функции распределения W = W(t, X). Макроскопические параметры состояния  $\sigma$  рассматриваются в статистической физики как функционалы от функции распределения. Например, такими функционалами являются внутренняя энергия и энтропия системы

$$U = U\{W(t, X)\}, \qquad S = S\{W(t, X)\}.$$

### 2.10. Флуктуации

Если какая-либо система совершает беспорядочные переходы из одного микросостояния  $\alpha$  в другое, т.е. в ней протекает случайный процесс, то физическая величина f, характеризующая состояние этой системы, также будет беспорядочно изменяться с течением времени (флуктуировать). Значения, которые наиболее часто принимает случайная величина f, группируются в некоторой окрестности ее среднего значения  $\overline{f}$ . Отклонения значений величины f от среднего значения  $\overline{f}$  (флуктуации) принято характеризовать положительной величиной

$$\Delta f = \sqrt{\left(\overline{f - \overline{f}}\right)^2} , \qquad (2.65)$$

которая называется средним квадратичным, или стандартным отклонснисм. Подкоренное выражение в формуле (2.65)

$$D = \overline{\left(f - \overline{f}\right)^2} \tag{2.66}$$

называется дисперсией случаяной величины f.

Из определения (2.58) среднего значения вытекают следующие два его свойства: 1) среднес значение суммы двух случайных величин  $f_1$  и  $f_2$  равно сумме средних значений этих величии:

$$\overline{(f_1+f_2)}=\overline{f_1}+\overline{f_2}, \qquad (2.67)$$

2) среднее значение произведения случайной величины / на постоянную C равно произведению среднего значения  $\overline{f}$  на эту постоянную:

$$\overline{(Cf)} = C\overline{f} . \tag{2.68}$$

В самом деле,

$$\overline{(f_1 + f_2)} = \sum_X \left( f_1(X) + f_2(X) \right) W(t, X) =$$
$$= \sum_X f_1(X) W(t, X) + \sum_X f_2(X) W(t, X) = \overline{f_1} + \overline{f_2}$$
$$\overline{Cf} = \sum_X Cf(X) W(t, X) = C \sum_X f(X) W(t, X) = C \overline{f}.$$

11

$$\overline{(Cf)} = \sum_{X} Cf(X) W(t, X) = C \sum_{X} f(X) W(t, X) = C\overline{f}.$$

Что и требовалось доказать.

Используя эти свойства, преобразуем выражение (2.66) следующим образом:

$$D = \overline{\left(f^2 - 2\overline{f}f + \overline{f}^2\right)} = \overline{f^2} - \overline{f}^2. \qquad (2.69)$$

Насколько мала или велика какая-либо физическая величина, можно сказать только, сравнив эту величину с другой величиной той же размерности. Значение стандартного отклонения  $\Delta f$  случайной величины fестественно сравнить со средним значением 7 этой величины. Для этого следует вычислить отношение

$$\delta = \frac{\Delta f}{\overline{f}} \,, \tag{2.70}$$

которое называется относительным отклонением. Чем меньше б, тем слабее флуктуации случайной величины. Если относительное отклонение очень мало, то случайную величину можно считать почти определенной и равной ее среднему значению.

### 2.11. Флуктуации энергии макросистемы

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц. Когда можно пренебречь энергией взаимодействия частиц, энергия E этой системы будет равна сумме энергий каждой из частиц в отдельности:

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i , \qquad (2.71)$$

где  $\varepsilon_i$  - энергия *i*-й частицы. В силу свойства (2.67) среднего значения случайной величины среднее значение энергии системы невзаимодействующих частиц равно сумме средних значений энергий отдельных частиц:

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{N} \overline{\varepsilon}_i \, .$$

Так как все частицы одинаковы, их средние энергии равны:  $\bar{\epsilon}_i = \bar{\epsilon}$ , где  $\bar{\epsilon}$  - среднее значение энергии одной частицы. Поэтому

$$\overline{E} = N \overline{\epsilon} . \tag{2.72}$$

Вычислим среднее значение квадрата энергии системы

$$E^{2} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{j} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} \left( \varepsilon_{i} + \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \varepsilon_{j} \right) =$$
$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i}^{2} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} \varepsilon_{i} \varepsilon_{j} . \qquad (2.73)$$

Так как частицы не взаимодействуют друг с другом, энергии  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_j$  при  $i \neq j$  можно считать статистически независимыми случайными величинами. При этом среднее значение их произведения в силу теоремы (2.49) будет равно произведению их средних значений, т.е.

$$\overline{\varepsilon_i \, \varepsilon_j} = \overline{\varepsilon}_i \, \overline{\varepsilon}_j = \overline{\varepsilon}^2$$
 при  $i \neq j$ .

Используя это равенство и свойство (2.68) среднего значения, с учетом того, что первая сумма в выражении (2.73) содержит N слагаемых, а вторая – N(N-1), получим:

$$\overline{E^2} = N \,\overline{\varepsilon^2} + N \,(N-1) \,\overline{\varepsilon}^{\,2} \,. \tag{2.74}$$

Согласно формуле (2.69) дисперсия случайной величины Е равна

$$D=\overline{E^2}-\overline{E}^2$$

 $D = N \left( \overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2 \right).$ 

Подстановка выражения (2.72) и (2.74) дает

$$\Delta E = \sqrt{N} \, \Delta \varepsilon \, ,$$

где

- среднее квадратичное отклонение для энергии є одной частицы. При этом относительное отклонение

. ---

 $\Delta \varepsilon = \sqrt{\overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2}$ 

$$\frac{\Delta E}{\overline{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta \epsilon}{\overline{\epsilon}} \,. \tag{2.75}$$

Так как для макроскопических систем число N принимает очень большие значения, относительное отклонение для эпергии многочастичной системы всегда очень мало. Это утверждение справедливо также в том случае, когда эпергией взаимодействия частиц пренебрегать нельзя. Поэтому эпергию E макроскопической системы можно считать не случайной, а вполне определенной величиной, которая с высокой точностью равна своему среднему значению  $\overline{E}$ . Это значение отождествляют с внутренней энергией макросистемы:

 $U \equiv \overline{E} . \tag{2.76}$ 

### 2.12. Вывод канонического распределения Гиббса

Рассмотрим некоторую дискретную макроскопическую систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. Функция распределения такой системы не будет зависеть от времени:

$$W=W(X)\,,$$

где X – многомерная величина, взаимно однозначно определяющая микросостояние системы. Эта функция должна иметь строение общее для всех равновесных систем. В то же время она должна учитывать индивидуальные особенности каждой исследуемой системы. Функцию W = W(X), обладающую такими свойствами можно найти, если предположить, что функция распределения равновесной макросистемы является сложной функцией параметров состояния  $\alpha$ , в которой промежуточной переменной служит энергия системы:

$$W = f(E(X)) . \tag{2.77}$$

Эта функция образована двумя зависимостями, первая из которых

$$E = E(X)$$

есть зависимость энергии системы от параметров X, определяющих ее микросостояние, а вторая

$$W = f(E) \tag{2.78}$$

- зависимость функции распределения системы от ее энергии. Если первая зависимость для каждой конкретной системы может считаться известной, то зависимость (2.78) требуется установить.



Рис. 2.3. Две составные части макросистемы

Пусть рассматриваемая система является составной частью 1 другой, большей по размерам, равновесной системы. Выделим в последней системе еще одну какую-либо часть 2 (рис. 2.3). Микросостояния первой системы вместо величины X будем отмечать многомерной величиной  $X_1$ , а второй – величиной  $X_2$ . Эти две системы, несмотря на то, что они могут находиться на значительном расстоя-

нии друг от друга, будем рассматривать как единую систему, микросостояние которой характеризуется совокупностью  $\{X_1, X_2\}$  величин  $X_1$  и  $X_2$ , а ее энергия  $E_{12}$  равна сумме энергий двух рассматриваемых систем:

$$E_{12}(X_1, X_2) = E_1(X_1) + E_2(X_2), \qquad (2.79)$$

где  $E_i(X_i)$  – энергия *i*-й системы (i = 1, 2). Равенство (2.79) выражает собой принятую в термодинамике аксиому аддитивности энергии, согласно которой энергией взаимодействия макроскопических систем можно пренебречь. По этой причине случайные величины  $X_1$  и  $X_2$  являются статистически независимыми. Вследствие этого функция распределения

 $W_{12}(X_1, X_2)$  сложной системы 1+2 будет равна произведению функций распределения  $W_1(X_1)$  и  $W_2(X_2)$  ее составных частей 1 и 2:

$$W_{12}(X_1, X_2) = W_1(X_1) \cdot W_2(X_2)$$
. (2.80)

В силу предположения, выражаемого зависимостями (2.77) и (2.78), функция распределения каждой из систем зависит только от ее энергии. Поэтому равенство (2.80) можно записать так:

$$f_{12}(E_{12}) = f_1(E_1) \cdot f_2(E_2)$$
.

Логарифмирование обеих частей этого равенства дает

$$\ln f_{12}(E_1 + E_2) = \ln f_1(E_1) + \ln f_2(E_2), \qquad (2.81)$$

где учтено, что  $E_{12} = E_1 + E_2$ . Обе части равенства (2.81) являются функциями двух независимых переменных  $E_1$  и  $E_2$ . Найдем и приравняем друг другу дифференциалы этих функций (так как равны сами функции). Получим:

$$\frac{1}{f_{12}}\frac{df_{12}}{dE_{12}}\left(dE_1+dE_2\right) = \frac{1}{f_1}\frac{df_1}{dE_1}dE_1 + \frac{1}{f_2}\frac{df_2}{dE_2}dE_2 \qquad (2.82)$$

В силу того, что  $E_1$  и  $E_2$  – независимые переменные, их дифференциалы  $dE_1$  и  $dE_2$  могут принимать любые значения. Положим в равенстве (2.82) сначала  $dE_2 = 0$ , а затем  $dE_1 = 0$ . В результате придем к равенству

$$\frac{1}{f_{12}}\frac{df_{12}}{dE_{12}}=\frac{1}{f_1}\frac{df_1}{dE_1}=\frac{1}{f_2}\frac{df_2}{dE_2}$$

в котором каждая часть представляет собой функцию только одного независимого от других аргумента. Такое равенство возможно только в том случае, когда каждая из этих функций равна одной и той же постоянной величине. Обозначив эту постоянную  $-\beta$ , будем иметь уравнение

$$\frac{1}{f}\frac{df}{dE} = -\beta.$$
 (2.83)

которое справедливо для любой из функций  $f_{12}$ ,  $f_1$  или  $f_2$ , т.е. для любой части равновесной макроскопической системы. В этом смысле искомая функция (2.78) является универсальной.

Уравнение (2.83) есть дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, т.е. его можно привести к виду

$$\frac{df}{f} = -\beta \, dE \, .$$

Интегрирование этого уравнения приводит к функции

$$f(E) = \nu \exp(-\beta E), \qquad (2.84)$$

где *v* – постоянная интегрирования.

Так как энергия любой системы может быть сколь угодно большой, параметр  $\beta$  в формуле (2.84) должен быть положительным:  $\beta > 0$ . Иначе вероятность f(E) может стать больше единице при  $E \to \infty$ .

При помощи функции (2.84) равновесную функцию распределения (2.77) можно записать так:

$$W(X) = \nu \exp\left(-\beta E(X)\right). \qquad (2.85)$$

Таким образом получили каноническое распределение Гиббса.

Равновесная функция распределения (2.85) содержит в себе два не зависящих от X параметра  $\nu$  и  $\beta$ . Нормировочный множитель  $\nu$  может быть найден из условия нормировки (2.56):

$$\nu = \frac{1}{Z} , \qquad (2.86)$$

где статистическая сумма

$$Z = \sum_{X} \exp\left(-\beta E(X)\right). \qquad (2.87)$$

Что касается параметра  $\beta$  канонического распределения, то необходимо подчеркнуть, что он по своему определению имеет одно и то же значение для любой части равновесной макроскопической системы. Физический смысл этого параметра выясним в следующем разделе.

## 2.13. Каноническое распределение и свободная энергия

Введем величины в и F при помощи соотношений

$$\theta = \frac{1}{\beta} , \qquad (2.88)$$

$$\nu = \exp \frac{F}{\theta} , \qquad (2.89)$$

которые дают возможность преобразовать выражение (2.85) к виду

$$W(X) = \exp \frac{F - E(X)}{\theta}. \qquad (2.90)$$

Подстановка этого выражения в условие нормировки (2.56) приводит к равенству

$$\sum_{X} \exp \frac{F - E(X)}{\theta} = 1,$$

которое неявным образом задает зависимость  $F = F(\theta)$ . Продифференцируем обе части этого равенства по  $\theta$ . С учетом того, что F есть функция от  $\theta$ , получим:

$$\sum_{X} \left( -\frac{F-E(X)}{\theta^2} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) W(X) = 0.$$

Суммирование по X с учетом того, что

$$\sum_{X} W(X) = 1, \qquad \sum_{X} E(X) W(X) = \overline{E},$$

приводит к уравнению

$$-\frac{\mathrm{i}}{\theta^2}\left(F-\overline{E}\right)+\frac{1}{\theta}\frac{\partial F}{\partial \theta}=0,$$

разрешив которое относительно средней энергии  $\overline{E}$  системы, будем иметь равенство

$$\overline{E}=F-\theta\,\frac{\partial F}{\partial\theta}$$

Сравним это равенство с уравнением Гиббса - Гельмгольца (1.42)

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Это сравнение позволяет сделать заключение, что 1) введенная величина F есть свободная энсргия системы, 2) средняя энергия системы тождественна ее внутренней энергии:  $\overline{E} \equiv U$  и 3) параметр  $\theta$  пропорционален абсолютной температуре T:

$$\theta = \mathbf{k} T \,, \tag{2.91}$$

гле коэффициент пропорциональности k называется постоянной Больцмана, численное значение которой

$$k = 1,380 \cdot 10^{-23} \, \text{Jorc/K}$$
.

Из соотношений (2.88) и (2.91) следует, что величина  $\beta$  обратно пропорциональна температуре:

$$\beta = \frac{1}{kT} \,. \tag{2.92}$$
Разрешив равенство (2.89) относительно свободной энергии, с учетом (2.86) получим формулу

$$F = -\theta \ln Z , \qquad (2.93)$$

которая позволяет найти свободную энергию равновесной системы как функцию температуры, объема и других параметров состояния. Для этого предварительно необходимо вычислить статистическую сумму (2.87) или статистический интеграл. Следует, однако, заметить, что эти вычисления сопряжены со значительными математическими трудностями и могут дать точный результат только в очень немногих сравнительно простых задачах.

Зная свободную энергию, внутреннюю энергию U можно найти из уравнения Гиббса – Гельмгольца. Энтропию системы найдем из соотношения (1.36):

$$S = \frac{U - F}{T} \,. \tag{2.92}$$

При помощи формулы (1.41) можно составить уравнение состояния исследуемой термодинамической системы.

#### 2.14. Каноническое распределение и энтропия

Энтропию системы можно выразять через ее функцию распределения. Для этого преобразуем выражение (2.92) к виду

$$S = -k \sum_{X} \frac{F - E(X)}{\theta} W(X) .$$

Так как в силу (2.90)

$$\frac{F-E(X)}{\theta}=\ln W(X)\,,$$

будем иметь формулу

$$S\{W(X)\} = -k \sum_{X} W(X) \ln W(X), \qquad (2.93)$$

определяющую зависимость энтропии от функции распределения:

$$S=-k\,\overline{\ln W}\,.$$

Эту формулу можно обобщить на случай, когда система находится в произвольном неравновесном состоянии  $\sigma(t)$ , описываемом зависящей от времени функцией распределения W = W(t, X):

$$S(\sigma) = S\{W(t, X)\} = -k \sum_{X} W(t, X) \ln W(t, X) \equiv -k \overline{\ln W(t, X)}.$$

Каждое слагаемое в формуле (2.93) представляет собой выражение вида

$$\varphi(W) = W \ln W. \tag{2.94}$$

График этой функции приведен на рис. 2.4. Как видно из графика, функция  $\varphi(W)$  обладает следующими свойствами:

$$arphi(W) < 0$$
 при  $0 < W < 1$ ,  
 $arphi(0) = arphi(1) = 0$ , (2.95)

так как

$$\lim_{W\to 0} W \ln W = 0$$

по правилу Лопиталя. В силу этих свойств энтропия является неотрицательной величиной:

$$S \ge 0. \tag{2.96}$$



Puc. 2.4. График функции  $\varphi(W) = W \ln W$ 

Пусть достоверно известно, что в данный момент времени t исследуемая система находится в определенном микросостоянии  $\alpha_o$ . Это означает, что вероятность найти эту систему в состоянии  $\alpha_o$  равна 1, а вероятность найти ее в любом другом состоянии равна нулю:

$$W(t, X_{\alpha}) = \begin{cases} 1 & \text{при} & \alpha = \alpha_o, \\ 0 & \text{при} & \alpha \neq \alpha_o. \end{cases}$$
(2.97)

В таком случае в силу свойства (2.95) функции  $\varphi(W)$  энтропия (2.93) системы будет равна нулю. И это единственный случай, когда она равна нулю.

Предположим, что дискретная система обладает наименышей энергии  $E_{min}$  только в том случае, когда она находится в одном микросостоянии, которое называют основным. Когда абсолютная температура равна нулю, система должна находиться в состоянии с наименьшей энергией. т.е. в основном состоянии. При этом функция распределения будет иметь вид (2.97), а соответствующее значение энтропии согласно формуле (2.93) будет равно нулю. К такому же результату приводит формула (2.30), если учесть, что для равновесной системы, находящейся в основном состоянии, термодинамическая вероятность равна единице. Таким образом, доказана теорема Нернста.

#### 2.15. Большое каноническое распределение

Рассмотрим систему тождественных частиц, число которых может изменяться с течением времени случайным образом. Найдем функцию распределения, которая описывает систему с переменным числом частиц в состоянии термодинамического равновесия. В этом случае функция распределения не должна зависеть от времени:

$$W = W(N, X), \qquad (2.98)$$

здесь N – число частиц в рассматриваемой системе,  $X \equiv X^{(N)}$  – многомерная дискретная величина, взаимно однозначно характеризующая мякросостояние системы из N частиц. Величина (2.98) есть вероятность того, что рассматриваемая система состоит из N частиц и находится в микросостоянии X.

Предположям, что искомая функция распределения равновесной системы с переменным числом частиц имеет вид

$$W(N, X) = f(N, E(N, X)),$$
 (2.99)

где f = f(N, E) - неизвестная функция двух переменных, E = E(N, X)- энергия системы из N частиц. Зависимость

$$W = f(N, E) \tag{2.100}$$

функции распределения от числа частиц и энергии можно установить следующим образом. Рассмотрим две какие-либо макроскопические части 1 и 2 равновесной системы, состоящей из тождественных частиц (рис. 2.3). Эти две составные части могут обмениваться с общим резервуаром не только теплом, но и частицами. В таком случае числа  $N_1$  и  $N_2$  частиц в системах 1 и 2 будут переменными величинами. Так как системы 1 и 2 являются составными частями равновесной системы, каждая из них также будет находиться в состоянии термодинамического равновесия. Пусть  $X_1$  и  $X_2$  суть переменные, характеризующие микросостояния систем 1 и 2 соответственно, а  $W_1 = W_1(N_1, X_1)$  и  $W_2 = W_2(N_2, X_2) - функции распределения, описывающие эти равновесные системы.$ 

Будем рассматривать системы 1 и 2 как единую систему 1+2, микросостояние которой характеризуется величиной  $X_{12} = \{X_1, X_2\}$ . Функция распределения системы 1+2 зависит от числа частиц  $N_{12}$  в этой системе и от величины  $X_{12}$ :  $W_{12} = W_{12}(N_{12}, X_{12})$ . Число частиц  $N_{12}$  и энергия  $E_{12}$ составной системы 1+2 связаны с числами частиц  $N_1$ ,  $N_2$  и энергиями  $E_1$ ,  $E_2$  систем 1 и 2 соотношениями

$$N_{12} = N_1 + N_2 , \qquad (2.101)$$

$$E_{12}(N_{12}, X_{12}) = E_1(N_1, X_1) + E_2(N_2, X_2). \qquad (2.102)$$

Равенство (2.102) выражает аксиому аддитивности энергии, согласно которой энергией взаимодействия макроскопических систем можно пренебречь. Так как системы 1 и 2 не взаимодействуют между собой, каждая из этих систем может находиться в том или ином микросостоянии независимо от того, в каком микросостоянии находится другая система. По этой причине случайные величины  $\{N_1, X_1\}$  и  $\{N_2, X_2\}$  являются статистически независимыми. Согласно определению статистической независимости функция распределения  $W_{12}$  составной системы 1+2 будет равна произведению функций распределения  $W_1$  и  $W_2$  ее составных частей 1 и 2:

$$W_{12}(N_{12}, X_{12}) = W_1(N_1, X_1) \cdot W_2(N_2, X_2).$$
 (2.103)

Представим функции распределения  $W_{12}$ ,  $W_1$  и  $W_2$  в виде (2.100):

$$W_{12} = f_{12}(N_{12}, E_{12}), \quad W_1 = f_1(N_1, E_1), \quad W_2 = f_2(N_2, E_2).$$

При этом равенство (2.103) можно записать так:

$$f_{12}(N_{12}, E_{12}) = f_1(N_1, E_1) \cdot f_2(N_2, E_2).$$

Логарифмирование обенх частей этого равенства дает

$$\ln f_{12} = \ln f_1 + \ln f_2 . \tag{2.104}$$

Как видно из соотношений (2.101), (2.102) и (2.104), число частиц N, энергия E и логарифм функции распределения ln f суть аддитивные величины. И если существует связь между ними, то она может быть описана только линейной зависимостью

$$\ln f(N, E) = \gamma N - \beta E + \ln \nu . \qquad (2.105)$$

где  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\nu$  – величины, не зависящие от N и E. Зависимость (2.105) дает общее решение функционального уравнения (2.104) при условиях (3.101) и (3.102). Причем параметры  $\gamma$  и  $\beta$  должны быть одинаковыми для всех частей равновесной системы. В справедливости сказанного легко убедиться, подставив выражение (2.105) в уравнение (2.104).

Итак, равенство (2.104) будет находится в согласни с равенствами (3.101) и (2.102) только при условии, что логарифм каждой из функций  $f_{12}$ ,  $f_1$  и  $f_2$  линейно зависит от ее аргументов, т.е. имеет вид (2.105). Проверим правильность этого утверждения. С этой целью преобразуем равенство (2.104) при помощи соотношений (1.101), (2.102) и выражения (2.105). Получим:

$$\gamma_{12} (N_1 + N_2) - \beta_{12} (E_1 + E_2) + \ln \nu_{12} =$$
$$= \gamma_1 N_1 - \beta_1 E_1 + \ln \nu_1 + \gamma_2 N_2 - \beta_2 E_2 + \ln \nu_2$$

Если выражение (2.105) правильно, то это равенство должно превратиться в тождество. В самом деле, так будет при условии, что величины  $\gamma$ и  $\beta$  для любой части равновесной макросистемы принимают одинаковые значения, т.е. являются интенсивными параметрами:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 = \gamma_2 \equiv \gamma, \qquad \beta_{12} = \beta_1 = \beta_2 \equiv \beta,$$

а величины  $\nu_{12}$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  таковы, что

$$\nu_{12} = \nu_1 \, \nu_2$$
.

Равенство (2.105) приводит к искомой зависимости (2.100) функции распределения равновесной системы с переменным числом частиц от числа частиц и энергии системы:

$$W = f(N, E) = \nu e^{\gamma N - \beta E}. \qquad (2.106)$$

При этом функция распределения (2.98) равновесной системы с переменным числом частиц будет иметь вид

$$W(N, X) = \nu \exp\left(\gamma N - \beta E(N, X)\right). \qquad (2.107)$$

Это выражение называется большим каноническим распределением Гиббса. Следует заметить, что при постоянном значении числа частиц в системе это выражение превращается в распределение Гиббса.

Условие нормировки вероятности (2.98) имеет вид

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{X} W(N, X) = 1.$$
 (2.108)

Подстановка выражения (2.107) в это равенство приводит к соотношению

$$\nu \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{X} \exp\left(\gamma N - \beta E(N, X)\right) = 1,$$

которое связывает нормировочный множитель  $\nu$  и параметры  $\gamma$  и  $\beta$ . Из этого соотношения следует, что

$$\nu = \frac{1}{Z} , \qquad (2.109)$$

где величина

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{X} \exp\left(\gamma N - \beta E(N, X)\right)$$
(2.110)

называется большой статистической суммой.

Если микросостояния многочастичной системы характеризуются непрерывной многомерной величиной x, то большое каноническое распределение, которое описывает равновесное макросостояние такой системы, будет представлять собой плотность вероятности

$$w(N, x) = \nu \exp \left(\gamma N - \beta E(N, x)\right),$$

которая удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{N}\int w(N, x)\,dx=1\,.$$

Из этого условия вытекает равенство (2.109), в котором

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp\left(\gamma N - \beta E(N, x)\right) dx.$$

Имеются основания полагать, что вообще все материальные системы являются дискретными, а наблюдаемая непрерывность состояний многих реальных систем есть следствие того, что разность f(i+1) - f(i) двух соседних значений дискретной величины f, характеризующей состояние системы, часто бывает так мала по сравнению со значением f(i), что эта величина воспринимается как пепрерывная. Поэтому формулы, относящиеся к дискретным системам, следует считать более точными, чем аналогичные формулы для непрерывных систем, и более содержательными с точки зрения физического смысла.

#### 2.16. Большое каноническое распределение и термодинамика систем с переменным числом частиц

Пусть некоторая термодинамическая система, число частиц в которой изменяется со временем случайным образом, находится в равновесном макросостоянии  $\sigma$  при температуре T. Вероятность W(N, X) того, что система в произвольный момент времени t будег содержать в себе N частиц и находится в микросостоянии X с энергией E = E(N, X), может быть найдена по закону Гиббса (2.107). Запишем этот закон в другой форме. Для этого введем величины  $\theta$ ,  $\Omega$  и  $\mu$  посредством формул

$$\gamma = \frac{\mu}{\theta} , \qquad (2.111)$$

$$\beta = \frac{1}{\theta} , \qquad (2.112)$$

$$\nu = \exp \frac{\Omega}{\theta} . \tag{2.113}$$

При помощи этих формул большому каноническому распределению можно придать вид

$$W(N, X) = \exp \frac{\Omega + \mu N - E(N, X)}{\theta}.$$
 (2.114)

Подставив выражение (2.114) в условие нормировки (2.108), получим равенство

$$\sum_{N} \sum_{X} \exp \frac{\Omega + \mu N - E(N, X)}{\theta} = 1. \qquad (2.115)$$

Правая часть этого равенства содержит параметры  $\theta$ ,  $\Omega$  и  $\mu$ . При этом энергия системы зависит от ее объема и других внешних параметров. Поэтому можно считать, что равенство (2.115) неявным образом задает зависимость

$$\Omega = \Omega(\theta, V, \mu). \qquad (2.116)$$

Физический смысл параметров  $\theta$ ,  $\Omega$  и  $\mu$  большого канонического распределения можно выяснить следующим образом. Продифференцируем обе части равенства (2.115) по параметру  $\theta$ . С учетом формулы (2.114) и зависимости (2.116) получим:

$$\sum_{N} \sum_{X} \left( -\frac{1}{\theta^2} \left( \Omega + \mu N - E(N, X) \right) + \frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \theta} \right)_{V, \mu} \right) W(N, X) = 0.$$

Так как

$$\sum_{N} \sum_{X} W(N, X) = 1, \qquad \sum_{N} \sum_{X} N W(N, X) = \overline{N},$$
$$\sum_{N} \sum_{X} E(N, X) W(N, X) = \overline{E},$$

суммирование по N и X дает

$$-\frac{1}{\theta^2}\left(\Omega+\mu\,\overline{N}-\overline{E}\,\right)+\frac{1}{\theta}\,\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{V,\,\mu}=0\,.$$

Это равенство удобно записать так:

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\theta}\right)_{V,\mu}=\frac{1}{\theta}\left(\Omega+\mu\,\overline{N}-\overline{E}\right).$$

Сравним это равенство с термодинамическим тождеством (1.65). Такое сравнение позволяет сделать выводы, что 1) средняя энергия  $\overline{E}$  системы равна ее внутренней энергии U:

$$U = \overline{E} = \sum_{N} \sum_{X} E(N, X) W(N, X), \qquad (2.117)$$

2)  $\theta = k T$ , 3)  $\mu$  ссть химический потенциал и 4)  $\Omega$  – термодинамический потенциал, определенный формулой (1.59), которую теперь следует записать так:

$$\Omega = U - T S - \mu \overline{N} . \qquad (2.118)$$

Равенства (2.109) и (2.113) приводят к формуле

$$\Omega = -\theta \ln Z \,. \tag{2.119}$$

При этом большую статистическую сумму Z, определенную формулой (2.110), при помощи соотношений (2.111) и (2.112) можно преобразовать к виду

$$Z = \sum_{N} \sum_{X} \exp \frac{\mu N - E(N, X)}{\theta}.$$
 (2.120)

Вычислив термодинамический потенциал Ω по формуле (2.119), можно затем по формулам (1.62) – (1.64) найти энтропию системы, давление и среднее число частиц, а из соотношения (2.118) – внутреннюю энергию.

Нетрудно показать, что дифференцирование функции (2.118) по µ дает

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{\theta,V}=-\overline{N}.$$

Представим энтропию как функционал от функции распределения W = W(N, X). С этой целью разрешим равенство (2.118) относительно энтропии. В результате придем к выражению

$$S = -\frac{\Omega + \mu \overline{N} - \overline{E}}{T}$$

которое можно подробнее записать так:

$$S = -k \sum_{N} \sum_{X} \frac{\Omega + \mu N - E(N, X)}{\theta} W(N, X).$$

Так как согласно формуле (2.114)

$$\frac{\Omega + \mu N - E(N, X)}{\theta} = \ln W(N, X),$$

придем к следующей функциональной зависимости:

$$S\{W(N, X)\} = -k \sum_{N} \sum_{X} W(N, X) \ln W(N, X). \qquad (2.121)$$

В сжатой форме это равенство можно записать так:

$$S=-k\,\overline{\ln W}\,.$$

Следует отметить практическое значение формулы (2.119) для проведения конкретных расчетов термодинамических свойств систем с переменным числом частиц. Достаточно вычислить большую статистическую сумму (2.120) и установить по формуле (2.119) зависимость (2.116) потенциала  $\Omega$  от температуры T, объема V и химического потенциала  $\mu$ , чтобы затем при помощи дифференцирования найти все термодинамические соотношения, характеризующие исследуемую многочастичную систему. Однако вычисления статистической суммы встречают на своем пути значительные математические трудности, преодолеть которые можно только в очень редких случаях.

# ЧАСТЬ 2

# газы и жидкости

## ГЛАВА З

# КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

# 3.1. Концентрация

В основании молекулярно-кинетической теории вещества лежит представление о том, что оно состоит из очень большого числа взаимодействующих друг с другом частиц (атомов и молекул), которые находятся в непрерывном движении. В этой главе для обозначения частиц вещества ради определенности будем употреблять термин "молекула", имея в виду, что отдельный атом называют одноатомной молекулой.



Рис. 3.1. К определению концентрации молекул

Рассмотрим систему из N молекул, заполняющих некоторый объем пространства V. Из-за их взаимодействия эта система может находиться в различных агрегатных состояний вещества (называемых также фазовыми состояниями, или просто фазами): твердом, жидком или газообразном. Данная глава посвящена изучению идеализированной системы невзаимодействующих молекул. Такая система может существовать только в газообразном состоянии и называется идеальным газом.

Распределение молекул в пространстве описывается посредством функции

$$n = n(t, \vec{r}), \qquad (3.1)$$

зависящей от времени и координат, которая называется концентрацией и определяется следующим образом. Разобьем пространство, заполненное молекулами, на малые части и рассмотрим одну из этих частей, объем которой обозначим dV. Объем dV называется физически бесконечно малым, если число dN молекул внутри него существенно меньше полного числа N молекул в объеме V, но во много раз больше единицы:

$$1 \ll dN \ll N$$
.

Положение объема dV в пространстве можно задать при помощи раднус-вектора  $\vec{r}$  одной из его точек (рис. 3.1). Концентрацией молекул в данном месте пространства называется отношение числа dN молекул в объеме dV к величине этого объема:

$$n(t, \vec{r}) = \frac{dN}{dV} \,. \tag{3.2}$$

Так как молекулы могут при своем движении входить в объем dV и выходить из него, их число dN в этом объеме, вообще говоря, будет изменяться со временем. Поэтому концентрация является функцией не только от радяус-вектора  $\vec{r}$ , но и от времени t.

Запишем формулу (3.2) так:

$$dN = n(t, \vec{r}) \, dV \,. \tag{3.3}$$

Очевидно, что сумма всех чисел dN равна числу N молекул в объеме V:

$$N = \int_{V} n(t, \vec{r}) \, dV \,. \tag{3.4}$$

Когда молекулы распределены по занимаемому ими объему в среднем равномерно, их концентрация всюду одинакова и формула (3.4) принимает вид

$$N = n V$$
.

Говоря о физическом смысле концентрации, ее определяют как число молекул в единичном объеме. В самом деле, положив  $V = 1 \, M^3$ , получим n = N.

Элементарный объем dV может иметь форму параллелепипеда, ребра которого параллельны осям координат. При этом его величина будет

$$dV = dx \, dy \, dz \,, \tag{3.5}$$

где dx, dy и dz – длины ребер параллелепипеда, параллельные осям координат x, y и z соответственно. Подстановка выражения (3.5) в интеграл (3.4) превращает его из объемного в так называемый тройной интеграл:

$$N = \iiint n(t, x, y, z) \, dx \, dy \, dz \, ,$$

где интегрирование производится по всем допустимым значениям координат x, y и z, которые соответствуют точкам из объема V.

Согласно определению вероятности отношение

$$dW = \frac{dN}{N}$$

есть вероятность того, что одна произвольно выбранная молекула газа в момент времени t окажется в объеме dV.

Отношение

$$w(t,\,\vec{r}\,)=\frac{dW}{dV}$$

есть плотность вероятности, или функция распределения молекул в пространстве. Нетрудно видеть, что эта функция связана с концентрацией молекул простым соотношением

$$n(t, \vec{r}) = N w(t, \vec{r}).$$

Концентрация молекул также просто связана с еще одной характеристикой вещества – плотностью  $\rho$ . По определению масса вещества в объеме dV равна

$$dM = \rho \, dV \, .$$

Если все молекулы имеют одинаковую массу т, то

$$dM = m dN$$
.

Используя формулу (3.3), придем к соотношению

$$\varrho(t,\,\vec{r}\,)=m\,n(t,\,\vec{r}\,)\,.$$

#### 3.2. Функция распределения

Рассмотрим вещество, находящееся в газообразном состоянии. Молекулы газа большую часть времени движутся свободно, не взаимодействуя друг с другом. Они взаимодействуют только при столкновениях, в результате которых скорость и направление движения каждой из сталкивающихся молекул изменяются. Поэтому траектория движения молекулы в газе представляет собой ломаную линию.



Рис. 3.2. Молекулы в обвеме dV и их скорости

Для описания микроскопического состояния газа используют функцию

$$f = f(t, \, \vec{r}, \, \vec{v}) \,, \tag{3.6}$$

которая зависит от времени t, раднус-вектора  $\vec{r}$  и вектора скорости  $\vec{v}$ , называется функцией распределения и определяется следующим образом. Рассмотрим молекулы, которые в момент времени t оказались в объеме dV при радиус-векторе  $\vec{r}$ . Число таких молекул – dN. Движение каждой молекулы характеризуется некоторым вектором скорости  $\vec{v}_i$ , где i – номер молекулы (рис. 3.2).

Построим воображаемую прямоугольную систему координат, на осях которой будем откладывать значения проекций  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  вектора скорости каждой из молекул в объеме dV. Образованное при помощи этой системы координат пространство называется пространством скоростей. Изобразим векторы  $\vec{v_i}$  скоростей молекул из объема dV в пространстве скоростей так, чтобы их начала находились в начале координат (рис. 3.3).

Выделим в пространстве скоростей небольшой (физически бесконечно малый) объем, величину которого обозначим  $d^3v$ . Положение этого объема в пространстве скоростей зададим вектором  $\vec{v}$ , который начинается в начале координат и заканчивается в какой-нибудь точке внутри объема  $d^3v$ .



Рис. 3.3. Пространство скоростей

Скорости некоторых молекул из числа dN заканчиваются в этом объеме:  $\vec{v}_i \in d^3v$  (рис. 3.4). Пусть их число равно dN'. Причем это число удовлетворяет неравенствам



Рис. 3.4. Элементарный обвем в пространстве скоростей и скорости некоторых молекул газа

Функция распределения (3.6) определяется как отношение числа молекул dN' к произведению объемов dV и  $d^3v$ :

$$f(t, \vec{r}, \vec{v}) = \frac{dN'}{dV \, d^3 v} \,. \tag{3.7}$$

Из этого определения следует, что число dN' молекул, которые в момент времени t оказались в объеме dV при раднус-векторе  $\vec{r}$ , а скорости которых заканчиваются в объеме  $d^3v$  при векторе  $\vec{v}$ , можно вычислить по формуле

$$dN' = f(t, \vec{r}, \vec{v}) \, dV \, d^3v \,, \tag{3.8}$$

если известна функция распределения (3.6).

Так как сумма чисел dN' равна числу dN всех молекул в объеме dV, справедливо равенство

$$dN = dV \int f(t, \, \vec{r}, \, \vec{v}) \, d^3v$$

где интегрирование производится по пространству скоростей. Разделив обе части этого равенства на dV, с учетом (3.2) получим соотношение

$$n(t, \vec{r}) = \int f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v , \qquad (3.9)$$

связывающее концентрацию молекул с их функцией распределения.

Элементарный объем  $d^3v$  в пространстве скоростей может иметь произвольную форму. Если он имеет форму параллелепипеда с ребрами, параллельными осям координат, то его величина будет равна произведеилю дифференциалов проекций вектора скорости  $\vec{v}$  на оси координат:

$$d^3v = dv_x \, dv_y \, dv_z \, . \tag{3.10}$$

Подстановка произведения (3.10) в интеграл (3.9) превращает его в тройной интеграл

$$n(t, x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t, x, y, z, v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

где интегрирование производится по всем возможным значениям величин  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ .

Если в формуле (3.8) произвести интегрирование по всем значениям  $v_y$  и  $v_z$  при неизменном значении  $v_x$ , то получим выражение

$$dV \, dv_{x} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t, \, \vec{r}, \, v_{x}, \, v_{y}, \, v_{z}) \, dv_{y} \, dv_{z} \, dv_{$$

равное числу молекул в объеме dV в момент времени t, значения скоростей которых вдоль оси x принадлежат интервалу  $(v_x, v_x + dv_x)$ .

Согласно определению вероятности отношение

$$dW = \frac{dN'}{N}$$

есть вероятность того, что одна произвольно взятая молекула газа в момент времени t находится в объеме dV, а ее скорость – в объеме  $d^3v$ пространства скоростей. Соответствующая плотность вероятности определяется как отношение

$$w(t, \vec{r}, \vec{v}) = \frac{dW}{dV d^3 v}$$
.

Из формулы (3.8) следует, что плотность вероятности связана с функцией распределения (3.6) соотношением

$$f(t, \vec{r}, \vec{v}) = N w(t, \vec{r}, \vec{v}). \qquad (3.11)$$

Распределение молекул по скоростям называется изотропным, если функция распределения зависит только от модуля v вектора скорости  $\vec{v}$ , и не зависит от его направления:  $f = f(t, \vec{r}, v)$ . При таком распределении молекул по скоростям потоки молекул, летящих в различных направлениях, одинаковы. Другими словами, все направления движения молекул в пространстве равноценны. В таком случае средняя скорость направленного движения молекул, очевидно, должна быть равна нулю:  $\vec{u} = 0$ , т.е. направленное движение молекул отсутствует.

# 3.3. Средние скорости

Пусть dN есть число молекул в объеме dV. Найдем среднее значение  $\overline{v}$  модуля v вектора скорости молекул. Для этого следует сложить модули скоростей всех молекул в объеме dV и полученную сумму разделить на их число:

$$\overline{v} = \frac{1}{dN} \sum_{i} v_{i} , \qquad (3.12)$$

где индекс і обозначает номера молекул, находящихся в объеме dV.

Так как объем  $d^3v$  в пространстве скоростей достаточно мал, для тех молекул, скорости  $\vec{v}_i$  которых заканчиваются в этом объеме (рис. 3.4), можно положить

$$\vec{v}_i = \vec{v}$$
 при  $\vec{v}_i \in d^3 v$ ,

где  $\vec{v}$  – произвольный вектор, заканчивающийся в объеме  $d^3v$ . Поэтому сумма модулей скоростей этих молекул будет равна произведению модуля v скорости одной молекулы на их число dN':

$$v\,dN'=v\,f(t,\,\vec{r},\,\vec{v}\,)\,dV\,d^3v\,,$$

Сумма модулей скоростей всех молекул в объеме dV будет равна интегралу по пространству скоростей от этого выражения:

$$\sum_{i} v_{i} = dV \int v f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^{3}v.$$

Подстановка этой суммы в формулу (3.12) с учетом (3.2) дает

$$\overline{v}=\frac{1}{n}\int v\,f(t,\,\vec{r},\,\vec{v}\,)\,d^3v\,.$$

Аналогичным образом можно вывести формулу для среднего значения  $\overline{\varphi}$  произвольной функции  $\varphi(\vec{v})$  аргумента  $\vec{v}$ :

$$\overline{\varphi} = \frac{1}{n} \int \varphi(\vec{v}) f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v . \qquad (3.13)$$

Например, для средних значений  $\overline{\vec{v}}$  и  $\overline{v^2}$  вектора скорости и квадрата его модуля будем иметь формулы

$$\overline{\vec{v}} \equiv \vec{u}(t, \vec{r}) = \frac{1}{n} \int \vec{v} f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v, \qquad (3.14)$$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} \int v^2 f(t, \, \vec{r}, \, \vec{v}) \, d^3 v \,. \tag{3.15}$$

В общем случае вектор  $\vec{u}$  средней скорости молекул не равен пулю и является функцией от времени и радиус-вектора. Это означает, что в данный момент времени в данном месте пространства вся масса газа перемещается как целое в определенном направлении. Образно выражаясь, дует ветер. При решении некоторых задач удобно считать, что молекулы газа участвуют сразу в двух движениях: хаотическом тепловом и направленном, которое характеризуется вектором средней скорости  $\vec{u}$ .

Заметим, что интегрирование в формулах (3.13) - (3.15) производится по пространству скоростей при заданных значениях l и  $\vec{r}$ . Поэтому полученные после интегрирования выражения в общем случае будут представлять собой некоторые функции от времени и координат.

Величина

$$v_{cp.\kappa_6} \equiv \langle v \rangle = \sqrt{\overline{v^2}} \tag{3.16}$$

называется средней квадратичной скоростью молекулы.

# 3.4. Давление газа

Для того чтобы найти давление P в некоторой точке заполненного газом пространства, необходимо поместить в эту точку небольшую плоскую пластинку, вычислить или измерить силу F, с которой газ действует на одну из ее сторон, в затем разделить эту силу на площадь пластинки S:

$$P = \frac{F}{S} . \tag{3.17}$$

В общем случае давление в газе является функцией от времени и координат. Например, всем хорошо известно, что давление воздуха в земной атмосфере изменяется со временем и зависит от высоты точки, где оно измеряется, над поверхностью Земли.

Выражение для давления можно получить, исходя из некоторых упрощенных представлений и приближенных формул. Сила, с которой газ давит на пластинку, есть результат многочисленных ударов молекул о пластинку. Величина этой силы определяется импульсом, который приобретает пластинка после удара молекулы. Пусть  $\vec{p_1}$  есть импульс молекулы, подлетающей к пластинке, а  $\vec{p_2}$  – импульс молекулы после удара (рис. 3.5).



Рис. 3.5. Удар молекулы о пластинку

Закон сохранения импульса системы, состоящей из молекулы и пластинки, выражается равенством

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \Delta \vec{p}$$
, (3.18)

где  $\Delta \vec{p}$  – импульс, приобретенный пластинкой. Импульсы молекулы и пластинки, удовлетворяющие этому равенству, показаны на рис. 3.6.

Рис. 3.6. К закону сохранения импульса молекулы и пластинки



Если импульс  $\vec{p}_1$  направлен перпендикулярно к пластинке, то после упругого удара молекулы о пластинку последняя получит импульс

 $\Delta p = 2 m v ,$ 

где *m* – масса молекулы, *v* – ее скорость.

Силу, с которой молекулы давят на пластинку. найдем по закону

$$F = \frac{dp}{dt} , \qquad (3.19)$$

где dp – импульс, приобретенный пластинкой от молекул, которые падали на нее в течение времени dt. Импульс dp приближенно равен произведению среднего значения импульса, полученного пластинкой после удара одной молекулы, на число ударов за время dt.

Будем считать, что каждая молекула передает пластинке импульс в среднем равный

 $2m\langle v \rangle$ ,

где (v) – средняя квадратичная скорость молекулы, определяемая формулой (3.16).



Рис. 3.7. К вычислению числа молекул, падающих на стенку за время dt

Число ударов молекул о поверхность прямоугольной пластинки за время dt можно оценить следующим образом. Направим ось х перпендикулярно к пластинке и построим у ее поверхности воображаемый прямоугольный параллелепипед, длина параллельного осн х ребра которого равна  $\langle v \rangle dt$  (рис. 3.7). Все молекулы в объеме этого параллелепипеда разделим на три потока, в каждом из которых молекулы движутся преимущественно вдоль одной из осей координат. Если молекулы распределены по скоростям изотропно, то количества молекул в этих потоках

будет примерно одинаковы. Так как всего внутри параллелепипеда имеется n S(v) dt молекул, только треть от этого числа молекул будет двигаться вдоль оси x. Причем половина этих молекул будет двигаться по направлению к пластинке, а половина – от нее. За время dt молекула в среднем пролетает путь  $\langle v \rangle dt$ . Поэтому все молекулы внутри параллелепипеда, движущиеся к пластинке, за время dt упадут на нее. Их число равно

$$\frac{1}{6} n S \langle v \rangle dt . \qquad (3.20)$$

Умножив импульс, переданный пластинке одной молекулой, на число ударов (3.20) молекул о пластинку, найдем импульс

$$dp = 2 m \langle v \rangle \cdot \frac{1}{6} n S \langle v \rangle dt, \qquad (3.21)$$

полученный пластинкой за время dt. Разделив это выражение на dt и на площадь S поверхности пластинки, придем к формуле

$$P=\frac{1}{3}nm\left\langle v\right\rangle ^{2}$$

Это выражение представляет редкий случай, когда перемножение двух приближенных выражений дает точный результат. С учетом определения (3.16) можно записать

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}.$$
 (3.22)

Согласно этой формуле давление газа тем больше, чем выше концентрация молекул и чем быстрее они движутся.

Давление есть объективная характеристика состояния газа. Казалось бы, давление не должно зависеть от свойств поверхности, при помощи которой оно измеряется. Отчасти это так и есть. Если поверхность не поглощает падающие на нее молекулы, то формула (3.22) справедлива даже в том случае, когда эта поверхность не является плоской и идеально гладкой.

#### 3.5. Основное уравнение кинетической теории газа

Величину

$$\varepsilon_{nocm} = \frac{1}{2} m v^2$$

называют кинетической энергией поступательного движения молекулы для того, чтобы отличить ее от той части кинетической энергии молекулы, которая связана с движением атомов внутри нее. Среднее значение энергии поступательного движения молекулы будет

$$\overline{\varepsilon}_{nocm} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}. \qquad (3.23)$$

Используя это равенство и формулу (3.22), придем к уравнению

$$P = \frac{2}{3} n \,\overline{\varepsilon}_{nocm} \,, \tag{3.24}$$

которое называется уравнением Клаузиуса, или основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа. Это – первое соотношение, которое было получено на основе представления о газе как совокупности быстро и хаотически движущихся частиц. Поэтому его называют основным уравнением.

# 3.6. Распределение Максвелла – Больцмана

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в состоянии термодинамического равновесия. Функцию (3.6), описывающую распределение молекул газа в пространстве и по скоростям, можно найти при помощи распределения Гиббса. Для этого идеальный газ следует рассматривать как ансамбль, каждая система которого является одной из молекул газа. При этом величину x в формуле (2.35) следует понимать как совокупность пространственных координат x, y, z и проекций  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  вектора скорости молекулы:

$$\boldsymbol{x} \equiv \{\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{z}, \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}}, \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{y}}, \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{z}}\} \equiv \{\vec{\boldsymbol{r}}, \vec{\boldsymbol{v}}\}.$$

Согласно закону Гиббса (2.35) плотность вероятности для одной из молекул идеального газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, будет иметь вид

$$w(\vec{r}, \vec{v}) = \nu \exp\left(-\beta \varepsilon(\vec{r}, \vec{v})\right), \qquad (3.25)$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$  - обратная температура,

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{2} m v^2 + U(\vec{r})$$
 (3.26)

- та часть энергии молекулы, которая зависит от ее координат и скорости, т.е. сумма кинетической энергии поступательного движения молекулы и ее потенциальной энергии  $U = U(\vec{r})$ , если в пространстве имеется внешнее поле консервативной силы (например, на молекулы действует сила тяжести). Кроме энергии (3.26), молекула обладает также внутренней энергией, которая принимает дискретные значения. Если молекула состоит более, чем из одного атома, то она может совершать колебательные и вращательные движения. В атоме имеются движущиеся вокруг его ядра электроны. Каждому из этих видов движения соответствуют определенные энергии, которые в сумме и составляют внутреннюю энергию молекулы.

Зная плотность вероятности (3.25), функцию распределения найдем по формуле (3.11):

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = N \nu \exp \left\{ -\beta \left( \frac{1}{2} m v^2 + U(\vec{r}) \right) \right\} .$$
 (3.27)

Функции (3.25) и (3.27) носят названия распределений Максвелла – Больцмана (Джеймс Максвелл (1831 – 1879) – английский физик). Одной из характерных особенностей этих функций является то, что они зависят только от модуля вектора скорости и не зависят от его направления в пространстве. Иначе говоря, эти функции описывают изотропное распределение молекул по скоростям.

Функцию распределения (3.27) удобно представить в виде произведения двух функций:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = n(\vec{r}) \cdot w(\vec{v}), \qquad (3.28)$$

первая из которых

$$n(\vec{r}) = n_o \exp\left(-\beta U(\vec{r})\right)$$
(3.29)

- концентрация молекул, а вторая - плотность вероятности

$$w(\vec{v}) = A \exp\left(-\alpha v^2\right), \qquad (3.30)$$

где А – нормировочная постоянная,

$$\alpha = \frac{1}{2} \beta m = \frac{m}{2kT}. \qquad (3.31)$$

Постоянные по н А связаны соотношением

$$n_o A = N \nu$$

Функцию (3.29) называют распределением Больцмана, а функцию (3.30) – распределением Максвелла. Первая описывают распределение молекул в пространстве, а вторая – их распределение по скоростям. Подстановка функции (3.28) в равенство (3.9) приводит к условию нормировки для функции (3.30):

$$\int w(\vec{v}) d^3v = 1. \qquad (3.32)$$

Именно в силу этого условия функцию (3.30) следует считать плотностью вероятности распределения молекул по скоростям.

Подстановка функции распределения (3.28) в формулу (3.13) для среднего эначения  $\overline{\varphi}$  функции  $\varphi(\overline{v})$  дает

$$\overline{\varphi} = \int \varphi(\overline{v}) w(\overline{v}) d^3 v. \qquad (3.33)$$

Прежде чем можно будет пользоваться этой формулой, необходимо вычислить постоянную А. Для этого подставим выражение (3.10) и функцию (3.30) под знак интеграла в условии (3.32). С учетом того, что квадрат модуля скорости

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

запишем это условие так:

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_{x}^{2}} dv_{x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_{y}^{2}} dv_{y} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_{x}^{2}} dv_{z} = 1.$$
 (3.34)

Очевидно, что все три интеграла в левой части этого равенства равны друг другу. Обозначим каждый из них буквой J. Сменив обозначение переменной интегрирования, можно записать

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx. \qquad (3.35)$$

В математике этот интеграл называют интегралом Пуассона (Симеон Пуассон (1781 – 1840) – французский математик и физик).

Используя принятое обозначение (3.35), из условия (3.34) найдем, что

$$A=J^{-3}.$$

Для отыскания нормировочной постоянной А необходимо вычислить интеграл Пуассона. Вычисления этого интеграла приводят к формуле

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$
 (3.36)

Таким образом, найдем нормировочную постоянную:

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} . \tag{3.37}$$

#### 3.7. Средние скорости распределения Максвелла

Используя полученное выражение (3.37) для нормировочной постоянной, запишем распределение Максвелла (3.30) следующим образом:

$$w(\vec{v}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\alpha v^{2}\right). \qquad (3.38)$$

Эту функцию можно представить в виде произведения трех функций:

$$w(\vec{v}) = g(v_x) g(v_y) g(v_z), \qquad (3.39)$$

где

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp\left(-\alpha v_x^2\right) \tag{3.40}$$

есть так называемая функция Гаусса (Карл Гаусс (1777 - 1855) - немецкий математик). График этой функции приведен на рис. 3.8.



Рис. 3.8. Функция Гаусса

Функция Гаусса является четной и положительной. Она принимает максимальное значение при  $v_x = 0$  и стремится к нулю, когда  $|v_x| \to \infty$ . Из равенства (3.36) следует, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) \, dv_x = 1 \,, \qquad (3.41)$$

т.е. площадь под кривой на рис. 3.8 равна единице.

Вычислим среднюю скорость й направленного движения молекул равновесного газа по формуле (3.14), которая для функции распределения Максвелла – Больцмана принимает вид

$$\vec{u}=\vec{v}=\int\vec{v}\,w(\vec{v})\,d^3v\,.$$

Используя функцию (3.39), будем иметь для среднего значения проекции вектора скорости на ось *х* следующее выражение:

$$u_{x} \equiv \overline{v}_{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_{x} g(v_{x}) dv_{x} \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_{y}) dv_{y} \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_{z}) dv_{z}$$

Как и следовало ожидать для изотропного распределения молекул по скоростям, это выражение равняется нулю потому, что равен нулю интеграл от нечетной функции  $v_x g(v_x)$ . Таким образом, средняя скорость направленного движения молекул, скорости которых распределены по закону Максвелла, равна нулю:  $\vec{u} = 0$ .

Согласно формуле (3.33) среднее значение квадрата проекции вектора скорости на ось x

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 w(\vec{v}) d^3 v$$

Подстановка в этот интеграл выражений (3.10) и (3.39) дает

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 g(v_x) \, dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) \, dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) \, dv_z \, .$$

Вычисления приводят к формуле

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} . \tag{3.42}$$

В силу свойства (2.67) среднее значение квадрата модуля скорости будет

$$\overline{v^2} = \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}.$$

Равновесная функция распределения (3.27) зависит от модуля вектора скорости и не зависит от его направления, т.е. описывает изотропное распределение молекул по скоростям, все направления которых равноценны. Поэтому среднее значение квадрата проекции вектора скорости на любую ось не зависит от направления этой оси в пространстве:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

При этом

$$\overline{v^2} = 3 \overline{v_r^2}$$

а с учетом формулы (3.42) будем иметь

$$\overline{v^2} = \frac{3 \, k \, T}{m} \,. \tag{3.43}$$

Используя определение (3.16), наядем среднюю квадратичную скорость молекулы:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3 \, k \, T}{m}} \,. \tag{3.44}$$

#### 3.8. Функция Максвелла

В силу того, что функция распределения Максвелла (3.30) зависит только от модуля вектора скорости и не зависит от его направления, на поверхности сферы

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2 = \text{const}$$

радиуса v в пространстве скоростей эта функция всюду принимает одно и то же значение (рис. 3.9). Построим еще одну сферу радиуса v + dv. Векторы скоростей молекул, концы которых попадают внутрь сферического слоя между этими сферами, таковы, что их модули принадлежат интервалу (v, v + dv).

Число dN' молекул в объеме dV, модули скоростей которых принадлежат интервалу (v, v + dv) можно найти по формуле (3.8). Для этого подставим в эту формулу функцию (3.28) и объем

$$d^3v = 4 \pi v^2 dv$$

сферического слоя. Получим:

$$dN' = n w(\vec{v}) dV \cdot 4 \pi v^2 dv$$

Величина

$$dN = n \, dV$$



Рис. 3.9. Сферический слой в пространстве скоростей

есть число молекул в объеме dV. По определению отношение

$$\frac{dN'}{dN} = w(\vec{v}) 4 \pi v^2 dv$$

есть вероятность того, что одна из молекул имеет скорость, модуль которой лежит в интервале от v до v + dv.

Введем функцию F = F(v), зависящую от модуля вектора скорости, при помощи соотношения

$$F(v) \, dv \equiv w(\vec{v}) \, 4 \, \pi \, v^2 \, dv \, . \tag{3.45}$$

Используя выражение (3.38), будем иметь

$$F(v) = 4 \pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\alpha v^2\right).$$
 (3.46)

Зависнмость (3.46) называют функцией Максвелла. График этой функцин приведен на рис. 3.10. При v = 0 функция (3.46) равна нулю: F(0) = 0. При эначении  $v_0$  модуля скорости, которое называется маиболее вероятной скоростью молекулы, функция Максвелла имеет максимум. В интервале (0,  $v_0$ ) она монотонно возрастает, а в интервале ( $v_0$ ,  $\infty$ ) монотонио убывает, стремясь к нулю при  $v \to \infty$ .



Рис. 3.10. Функция Максвелла

Так как выражение F(v) dv есть вероятность, интеграл от этого выражения должен быть равен единице:

$$\int_{0}^{\infty} F(v) \, dv = 1 \, . \tag{3.47}$$

Поэтому площадь под кривой на рис. 3.10 также равна единице.

Физический смысл функции Максвелла можно пояснить следующим образом. Согласно определению вероятности выражение F(v) dv есть доля молекул, модули скоростей которых лежат в интервале (v, v + dv).

При этом относительное количество молекул, скорости которых лежат в интервале от  $v_1$  до  $v_2$ , будет выражаться интегралом

$$\frac{N\{v \in [v_1, v_2]\}}{N} = \int_{v_1}^{v_2} F(v) \, dv \, ,$$

где N – полное число рассматриваемых молекул,  $N\{v \in [v_1, v_2]\}$  – число молекул, модули скоростей которых лежат в интервале  $[v_1, v_2]$ . Этот интеграл равен площади криволинейной трапеции под кривой F = F(v), основанием которой служит отрезок  $[v_1, v_2]$  на оси v. При помощи этого выражения можно следующим образом интерпретировать график зависимости F = F(v). Из рис. 3.10 видно, что относительное количество

$$\frac{N\{v \in (v_o, v_o + \Delta v)\}}{N} = \int_{v_o}^{v_o + \Delta v} F(v) \, dv$$

молекул со скоростями  $v \in (v_o, v_o + \Delta v)$  мало при малых и больших скоростях (т.е. для  $v_o \simeq 0$  или  $v_o \to \infty$  при  $\Delta v = \text{const}$ ), а наибольшее число молекул имеет скорость в окрестности значения  $v_0$  (т.е. когда  $v_o + \frac{1}{2} \Delta v \simeq v_0$ ).

Найдем наиболее вероятную скорость  $v_6$ . Согласно необходимому условию экстремума функции при этом значении производная функции F = F(v) обращается в ноль. Приравняем нулю производную от выражения (3.46) по v. Придем к уравнению

$$v(1-\alpha v^2)e^{-\alpha v^2}=0$$
,

из которого найдем, что искомое значение наиболее вероятной скорости молекул

$$v_0 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2 k T}{m}} . \tag{3.48}$$

Подставив это значение в формулу (3.46), получим максимальное значение функции Максвелла

$$F_{max} = F(v_{\theta}) = \frac{4}{c} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = \frac{4}{c} \sqrt{\frac{m}{2 \pi k T}} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$$
 (3.49)

Функция Максвелла (3.46) содержит в себс в качестве параметра величину  $\alpha$ , которая согласно формуле (3.31) зависит от температуры газа. Поэтому сама функция Максвелла и описываемое ею распределение молекул по скоростям изменяются при изменении температуры газа. Наиболее вероятная скорость молекул (3.48) увеличивается при возрастании температуры. Тогда как максимальное значение (3.49) функции Максвелла с ростом температуры уменьшается. При этом график функции Максвелла при возрастании температуры видоизменяется так, что максимум кривой смещается вправо (в сторону больших скоростей) и становится ниже, но площадь под кривой при этом остается равной единице.



Рис. 8.11. Функция Максвелла

На рис. 3.11 для сравнения приведены два графика функции Максвелла, соответствующие различным температурам  $T_1$  и  $T_2 > T_1$ . Рассмотрим, как изменяется с температурой распределение молекул по скоростям. С этой целью выберем некоторое произвольное значение скорости  $v_o$ . Относительные количества молекул  $N(v < v_o)/N$  и  $N(v > v_o)/N$  со скоростями соответственно меньшими и большими, чем  $v_o$ , выражаются интегралами от функции Максвелла:

$$\frac{N(v < v_o)}{N} = \int_0^{v_o} F(v) \, dv \quad \mathbf{H} \quad \frac{N(v > v_o)}{N} = \int_{v_o}^{\infty} F(v) \, dv$$

Нетрудно видеть, что с ростом температуры количество  $N(v < v_o)$ молекул со скоростями  $v < v_o$  монотонно уменьшается, а количество  $N(v > v_o)$  молекул со скоростями  $v > v_o$  увеличивается. Короче говоря, при возрастании температуры молекулы начинают быстрее двигаться. К такому же выводу можно прийти, анализируя формулы (3.44) и (3.48) для средних скоростей молекул.

# ГЛАВА 3\*

# КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

(продолжение)

## 3.9. Вывод формулы для давления газа

Зная функцию распределения  $f(\vec{v})$  молекул газа по скоростям, можно вычислить давление газа. Для этого сначала необходимо найти силу, с которой газ давит на поверхность пластинки, расположенной в том месте, где требуется знать давление.

Выберем декартову систему координат так, чтобы ось x была перпендикулярна к плоскости пластинки (рис. 3.12). Рассмотрим молекулы газа, падающие на левую сторону этой пластинки, которую будем считать абсолютно гладкой, а удар каждой молекулы о пластинку – абсолютно упругим. Пусть  $\vec{p}_1$  есть импульс одной из молекул, падающих на пластинку, а  $\vec{p}_2$  – импульс этой молекулы после удара о пластинку. Отсутствие шероховатостей на поверхности пластинки



Рис. 9.12. Удар молекулы о стенку

приводит к тому, что возникающая при ударе молекулы о пластинку сила взаимодействия перпендикулярна к ее поверхности, т.е. нет силы трения. По этой причине касательная к поверхности пластинки составляющая вектора импульса молекулы сохраняется, т.е. имеет одно и то же значение до и после удара:

$$p_{\tau_1} = p_{\tau_2}$$
 (3.50)

По определению при абсолютно упругом ударе сохраняется кинетическая энергия соударяющихся тел. Так как пластинка неподвижна до и после удара, кинетическая энергия молекулы до удара равна ее энергии после удара:

$$\frac{1}{2m}p_1^2 = \frac{1}{2m}p_2^2.$$

Вследствие этого сохраняется квадрат импульса молекулы:

$$p_1^2 = p_2^2$$

Это равенство можно записать следующим образом:

$$p_{x_1}^2 + p_{\tau_1}^2 = p_{x_2}^2 + p_{\tau_2}^2$$

Отсюда с учетом (3.50) следует, что

$$p_{s_1}^2 = p_{s_2}^2$$

Так как после удара изменяется направление движения молекулы, проекция на ось *x* ее импульса должна изменить знак. Поэтому будем иметь

$$p_{x_2} = -p_{x_1} \,. \tag{3.51}$$

Запишем закон сохранения импульса для системы, состоящей из падающей на пластинку молекулы и самой пластинки:

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \Delta \vec{p} \,, \tag{3.52}$$

где  $\Delta \vec{p}$  – импульс пластинки после удара. В силу равенства (3.50) импульс

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2 \,,$$

полученный пластинкой от молекулы, перпендикулярен к поверхности пластинки ( $\Delta p_{\tau} = 0$ ) и в выбранной системе координат имеет только одну отличную от нуля составляющую  $\Delta p_{x}$ , которая с учетом (3.51) равна

$$\Delta p_{\boldsymbol{x}} = 2 \, p_{\boldsymbol{x}_1} \equiv 2 \, \boldsymbol{m} \, \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}} \,, \tag{3.53}$$

где m – масса молекулы, а  $v_x$  – ее скорость до удара о пластинку;  $v_x > 0$ .

Рассмотрим однородный поток одинаковых молекул, летящих к пластинке с одной и той же скоростью  $\vec{v}$  (рис. 3.13). Концентрацию n' молекул в таком потоке найдем по формуле (3.2), если вместо dN подставим в нее выражение (3.8). В результате получим:

$$n' = f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v$$
. (3.54)

Составим выражение для числа молекул, падающих на пластинку за время от некоторого момента t до момента t + dt. Для этого построим воображаемый наклонный параллелепипед, одно основание которого совпадает с поверхностью пластинки, а четыре ребра параллельны вектору скорости  $\vec{v}$  и имеют длину v dt. Так как за время dt каждая молекула

преодолевает путь v dt, все молекулы, заполнявшие объем параллелепипеда в момент времени t, к моменту времени t + dt упадут на пластинку. Согласно формуле (3.3) их число равно произведению концентрации n'на объем параллелепипеда, который в свою очередь равен произведению площади основания S на высоту, т.е. его объем равен  $S v dt \cos \theta$ , где  $\theta$  - угол, образуемый вектором скорости с осью x. Так как  $v \cos \theta = v_x$ , для числа молекул, падающих на пластинку за время dt со скоростью  $\vec{v}$ , будем иметь следующее выражение:

$$n' v_{\mathbf{r}} S dt . \tag{3.55}$$

Каждая из этих молекул сообщает пластинке импульс (3.53). Поэтому за время dt от таких молекул пластинка получит импульс

$$dp_{\mathbf{r}} = 2 m v_{\mathbf{r}}^2 n' S dt .$$

Эта формула справедлива только при условни, что молекулы не "мешают" друг другу ударяться о пластинку. Такое возможно, если молекулы не взаимодействуют между собой, т.е. образуют идеальный газ.

По закону Ньютона сила, действуюцая на пластинку,

$$F = \frac{dp_{\mathbf{r}}}{dt}$$

Используя эту формулу, найдем давлевие P'. оказываемое на пластинку одвородным потоком молекул:

$$P' = 2 m v_r^2 n'. \qquad (3.56)$$

Если на пластинку падают молекулы, имеющие различные по величине и направлению скорости  $\vec{v}$ , то для того, чтобы найти давление всех молекул на пластинку, необходимо мысленно разделить их на однородные потоки, а за-



Рис. 3.13. Однородный поток молекул

тем вычислить и сложить оказываемые этими потоками на пластинку давления. С учетом формул (3.54) и (3.56) будем иметь

$$P = 2 m \int_{v_x > 0} v_x^2 f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v, \qquad (3.57)$$

где интегрирование по  $v_r$  следует производить в пределах от 0 до  $+\infty$ , так как для падающих на пластинку молекул  $v_r > 0$ . Вследствие того,

что ўдары молекул о пластинку являются абсолютно упругими, число молекул, падающих на пластинку со скоростью  $v_x$ , равно числу молекул, летящих от пластинки со скоростью  $-v_x$ . Это утверждение выражается равенством

$$f(t, \vec{r}, -v_x, v_y, v_z) = f(t, \vec{r}, v_x, v_y, v_z).$$
(3.58)

С учетом этого равенства формуле (3.57) можно придать вид

$$P = m \int v_x^2 f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v ,$$

$$P = m n \overline{v^2}$$
(3.50)

илн

$$P = m n v_{\boldsymbol{x}}^2 , \qquad (3.59)$$

где интегрирование производится по всем значениям координат вектора скорости. Согласно этой формуле в общем случае давление зависит от времени *t* и радиус-вектора *т* точки в пространстве.

Предположим, что распределение молекул по скоростям является изотропным, т.е. функция распределения зависит только от модуля вектора скорости и не зависит от его направления. Так как при этом все направления движения молекул в пространстве равноценны, справедливы равенства

$$\int v_x^2 f \, d^3 v = \int v_y^2 f \, d^3 v = \int v_z^2 f \, d^3 v$$

в которых интегрирование производится по всему пространству скоростей. Сумма этих интегралов с одной стороны равна

$$3\int v_x^2 f d^3 v,$$

а с другой – интегралу

$$\int v^2 f d^3 v ,$$

который, в свою очередь, согласно формуле (3.15) равен  $n \overline{v^2}$ . В результате будем иметь

$$\int v_x^2 f d^3 v = \frac{1}{3} n \overline{v^2}.$$

При помощи этой формулы выражению (3.59) можно придать вид

$$P=\frac{1}{3}n\,m\,\overline{v^2}\,.$$

Таким образом, пришли к формуле (3.22), которую ранее получили путем приближенных вычислений.

#### 3.10. Среднее число ударов молекул о поверхность

Получим теперь формулу для среднего числа молекул, падающих на площадку S за время dt. Для этого следует проинтегрировать выражение (3.55), где концентрация n' молекул в потоке определяется выражением (3.54). Искомое число будет равно

$$\overline{\nu} S dt = S dt \int_{v_x>0} v_x f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v. \qquad (3.60)$$

Величина  $\overline{\nu}$  есть среднее число ударов, совершаемых молекулами о единичную площадку за единицу времени.

Подставим функции (3.28) и (3.39) в формулу (3.60). Получим следующее выражение для среднего числа  $\overline{\nu}$  ударов молекул о единичную площадку за единицу времени:

$$\overline{\nu} = n \int_{0}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} g(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} g(v_z) dv_z$$

Последние два интеграла в силу условия (3.41) равны единице. Подстановка функции (3.40) в первый интеграл дает

$$\overline{\nu} = n \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{0}^{\infty} v_x e^{-\alpha v_x^2} dv_x.$$

Введем новую переменную ив стрирования

$$\xi = \alpha v_x^2$$

и преобразуем этот интеграл к виду

$$\overline{\nu}=\frac{n}{2\sqrt{\pi\,\alpha}}\,\int\limits_{0}^{\infty}e^{-\xi}\,d\xi\,.$$

В результате с учетом формулы (3.31) будем иметь

$$\overline{\nu} = \frac{n}{2\sqrt{\pi \,\alpha}} = n \sqrt{\frac{k T}{2\pi \,m}} \,. \tag{3.61}$$

Как видно, правильное выражение  $\overline{\nu} S dt$  для среднего числа ударов молекул о площадку S за время dt несколько отличается от приближенного выражения (3.20). Тем не менее в дальнейшем будем использовать именно это приближенное выражение.

# 3.11. Интеграл Пуассона

Вычислим интеграл Пуассона

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx . \qquad (3.62)$$

Изменим обозначение переменной интегрирования и запишем эту формулу так:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy. \qquad (3.63)$$

Перемножив равенства (3.62) и (3.63), получим:

$$J^{2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha (x^{2}+y^{2})} dx dy.$$

Двойной интеграл в правой части этого равенства нетрудно вычислить, если ввести полярные координаты *г* и  $\varphi$  при помощи соотношений

$$x = r \cos \varphi, \qquad y = r \sin \varphi,$$

в которых

$$0\leq r<\infty\,,\qquad 0\leq \varphi\leq 2\,\pi$$

Имея в виду, что произведение  $dx \, dy$  есть площадь прямоугольника на плоскости x-y, будем иметь

$$J^{2} = \iint e^{-\alpha r^{2}} dS, \qquad (3.64)$$

где dS – площадь элементарного участка координатной плоскости r-y, который может иметь произвольную форму. Когда используются полярные координаты, в качестве такого участка следует взять элемент плоскости, окаймляемый кусками двух лучей (т.е. прямых, проходящих через начало координат), соответствующих углам  $\varphi$  и  $\varphi + d\varphi$ , и двух окружностей радиусов r и r + dr (рис. 3.14). Стороны этого прямоугольного четырехугольника равны  $r d\varphi$  и dr, а его площадь

$$dS = r \, dr \, d\varphi$$
 .

Подставив это выражение в (3.64), получим двойной интеграл

$$J^{2} = \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha r^{2}} r dr.$$

Интеграл по переменной *г* можно вычислить методом внесения под знак дифференциала и введением новой переменной интегрирования:

$$\int_{0}^{\infty} e^{-\alpha r^{2}} r dr = \int_{0}^{\infty} e^{-\alpha r^{2}} \frac{d(\alpha r^{2})}{2\alpha} =$$

$$= \frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty e^{-\xi} d\xi = -\frac{1}{2\alpha} e^{-\xi} \bigg|_0^\infty = \frac{1}{2\alpha},$$

где

$$\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\alpha} \, \boldsymbol{r}^2 \, .$$

В результате получим

$$J=\sqrt{\frac{\pi}{lpha}}$$

Подробнее это равенство запишем так:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$
 (3.65)

Рис. 3.14. К вычислению площади dS

dS

dφ

y

С

Обе части этого равенства являются функциями аргумента  $\alpha$ . Продифференцировав эти функции по  $\alpha$ , придем к равенству

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha \sqrt{\alpha}}.$$
 (3.66)

# 3.12. Вывод формул для средних скоростей распределения Максвелла

Согласно формуле (3.33) среднее значение квадрата проекции вектора скорости на ось *х* 

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 w(\vec{v}) d^3 v \, .$$
Подстановка в этот интеграл выражения (3.10) и (3.39) дает

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) dv_z .$$

Два последних интеграла равны единице согласно условию (3.41). Подстановка функции (3.40) приводит к выражению

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x \, .$$

С учетом соотношения (3.66) будем иметь

$$\overline{v_x^2}=\frac{1}{2\alpha}.$$

Подстановка (3.31) дает

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

Таким образом, пришли к формуле (3.42), которая ранее была использована без вывода.

При помощи функции Максвелла можно вычислить так называемую среднюю арифметическую скорость молекул

$$\overline{v} = \int_{0}^{\infty} v F(v) dv, \qquad (3.67)$$

т.е. среднее значение модуля скорости. Подстановка в эту формулу функции (3.46) дает

$$\overline{v} = 4 \pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{0}^{\infty} v^{3} e^{-\alpha v^{2}} dv.$$

Переход к переменной интегрирования

$$\xi = \alpha v^2$$

преобразует этот интеграл к виду

$$\overline{v}=\frac{2}{\sqrt{\pi\,\alpha}}\,\int\limits_0^\infty\xi\,e^{-\xi}\,d\xi\,,$$

а интегрирование по частям приводит к следующему результату:

$$\overline{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi \, \alpha}} = 2 \, \sqrt{\frac{2 \, k \, T}{\pi \, m}} \, . \tag{3.68}$$

При помощи выражения (3.68) формуле (3.61) для среднего числа ударов молекул о поверхность можно придать вид

$$\overline{\nu} = \frac{1}{4} n \,\overline{\upsilon} \,. \tag{3.69}$$

# 3.13. Экспериментальная проверка закона распределения Максвелла

Для изучения свойств газов и, в частности, для исследования распределения молекул газа по скоростям используют молекулярные пучки, т.е. потоки молекул, летящих в одном направлении. При помощи молекулярных пучков можно также исследовать состояния отдельных атомов и молекул, что позволяет установить их фундаментальные свойства и измерить характеризующие эти свойства величины.

Направленные потоки молекул могут существовать только в условиях достаточно высокого вакуума, когда посторонние частицы не препятствуют распространению молекул в пучке и не рассеивают его. Для создания молекулярных пучков применяется установка, схема которой изображена на рис. 3.15. В сосуде, содержащем газ из исследуемых молекул, имеется небольшое отверстие 1, через которое молекулы вылетают в окружающий вакуум. Чтобы получить узкий пучок молекул, летящих почти в одном направлении, на пути вылетевших из сосуда молекул помещают экран с отверстием 2. Если отверстие 1 достаточно мало (т.е. его размеры малы по сравнению с длиной  $\lambda$  свободного пробега молекулы), то оно не будет оказывать существенного влияния на состояние газа в сосуде. Поэтому молекулы, вылетающие через отверстие 1, образуют газ, состояние которого мало отличается от состояния газа в сосуде. Такое истечение молекул из отверстия в вакуум называется эффузией.



Рис. 3.15. Эффузия молекул

Пусть  $f(\vec{v})$  есть равновесная функция распределения (3.28):

$$f(\vec{v}) = n w(\vec{v}), \qquad (3.70)$$

описывающая распределение молекул газа по скоростям при их равномерном в среднем распределении в пространстве внутри сосуда. Исходя из этой формулы, найдем функцию распределения молекул по скоростям в пучке за отверстием 2. Затянем отверстия 1 и 2 воображаемыми плоскостями  $S_1$  и  $S_2$  и направим ось x перпендикулярно к этим плоскостям. Число молекул со скоростями  $\vec{v}_i \in d^3 v$  при векторе  $\vec{v}$ , которые падают за время dt на поверхность  $S_1$ , согласно формулам (3.54) и (3.55) равно

$$f(\vec{v}) d^3 v \cdot v_x S_1 dt, \qquad (3.71)$$

где проекция  $v_x$  вектора скорости  $\vec{v}$  на ось x неотрицательна:  $v_x \ge 0$ ,  $S_1$  – площадь отверстия 1. Молекулы вылетают из отверстия 1 в различных направлениях. И только некоторые из них попадают в отверстие 2. Если совместить начала векторов скорости молекул, попадающих в отверстие 2, то все эти векторы окажутся внутри конуса  $\Omega$ , называемого *телесным углом*, под которым отверстие 2 видно из какой-либо точки отверстия 1 (рис. 3.16). По определению величина телесного угла  $\Omega$  равна отношению площади  $S_2$  куска, который вырезается конусом из сферы радиуса l, к квадрату раднуса этой сферы:

$$\Omega=\frac{S_2}{l^2}.$$

В данном случае  $S_2$  есть площадь отверстия 2, а l – расстояние между отверстиями.



Рис. 3.16. Молекулярный пучок

Число молекул dN со скоростями в интервале (v, v+dv), пролетающих за время dt в отверстие 2, можно найти по формуле (3.71). Для этого в этой формуле следует положить  $v_r = v$  и в качестве объема  $d^3v$  взять объем той части сферического слоя радиуса v и толщины dv, которая вырезается из него конусом Ω (рис. 3.16):

$$d^3v = \Omega v^2 dv = \frac{S_2}{l^2} v^2 dv.$$

В результате с учетом формул (3.38) и (3.70) получим:

$$dN = \frac{S_1 S_2}{l^2} \cdot n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha v^2} v^3 dv dt. \qquad (3.72)$$

Измеряя число dN молекул в пучке, можно проверить правильность формулы (3.72) и тем самым убедиться в справедливости закона распределения Максвелла, на котором она основана.

Установка, которая позволяет выделить из пучка и зарегистрировать молекулы, имеющие скорости в некотором интервале, изображена на рис. 3.17. В конце установки расположена ловушка для молекул, представляющая собой охлаждаемую жидким азотом стеклянную пластинку. Число осевших на пластинке молекул можно определить, например, по степени ее прозрачности методом фотометрирования.



Рис. 3.17. Схема установки для изучения распределения молекул газа по скоростям: 1 – печка, 2 – экраны с отверстиями, формирующие пучок молекул; 3 – устройство для отбора молекул, скорости которых лежат в заданном интервале; 4 – ловушка молекул

Между источником молекул и ловушкой помещается устройство для отбора молекул. В простейшем случае это два диска, закрепленные на одной оси на расстоянии *s* один от другого. На краю каждого диска имеется вырез, через который могут пролетать молекулы. При вращении дисков с определенной угловой скоростью  $\omega$  пролететь через вырезы обоих дисков и попасть в ловушку могут только те молекулы, для которых время s/v движения между дисками равпо времени оборота дисков  $2\pi/\omega$ . Остальные молекулы будут поглощены вторым диском. Изменяя скорость вращения дисков, можно выделять пучки молекул с различными скоростями. Измеряя число попавших в ловушку за определенное время молекул для различных значений скорости, можно установить действительную зависимость числа молекул dN от скорости v. Подобные измерения доказывают справедливость формулы (3.72) и открытого Максвеллом закона распределения молекул по скоростям.

#### ГЛАВА 4

### ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

#### 4.1. Молярная масса. Число Авогадро

В атомной физике за единицу массы принята так называемая атомная единица массы (а.е.м.)  $m_1$ , которая равна 1/12 массы атома углерода  $C^{12}$ :

$$m_1 = \frac{1}{12} m(C^{12})$$

Отношение массы т молекулы (или атома) к атомной единице массы т<sub>1</sub> называется относительной молекулярной (или атомной) массой данного вещества и обозначается как

$$\mu_r = \frac{m}{m_1} \,. \tag{4.1}$$

Так как масса атома углерода  $C^{12}$  по определению равна 12 а.е.м.:  $m_C = 12 m_1$ , его относительная атомная масса  $\mu_r(C^{12}) = 12$ .

Количество вещества, в котором содержится столько же частиц (атомов или молекул), сколько их имеется в массе  $\mu(C^{12}) = 0,012$  кг углерода, называется молем. Соответственно, киломолем (сокращенное обозначение – кмоль) называется количество вещества, в котором содержится число частиц, равное числу атомов в массе  $\mu(C^{12}) = 12$  кг углерода. Масса одного моля обозначается  $\mu$  и называется молярной массой. Число частиц в одном моле называется числом Авогадро (Амедео Авогадро (1776 – 1856) – итальянский физик и химик) и обозначается  $N_A$ . Экспериментально установлено, что в одном киломоле содержится частиц

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$$

По определению молярная масса  $\mu$  равна произведению массы m одной молекулы на число Авогадро:

$$\mu = m N_A , \qquad (4.2)$$

или с учетом соотношения (4.1)

$$\mu = \mu_r \ m_1 \ N_A \ . \tag{4.3}$$

Для киломоля углерода  $C^{12}$  последнее равенство можно записать так:

$$12 \frac{\kappa e}{\kappa MOAb} = 12 m_1 N_A$$

Из этого равенства следует, что произведение  $m_1 N_A$  численно равно единице. Вследствие этого равенству (4.3) можно придать вид

$$\mu = \mu_r \, \kappa r / \kappa \text{moad} \,, \tag{4.4}$$

т.е. масса одного киломоля µ численно равна выраженной в килограммах относительной молекулярной массе µ<sub>r</sub> данного вещества.

Используя периодическую таблицу элементов Менделеева (Дмитрий Иванович Менделеев (1834 – 1907) – русский ученый), можно найти относительную атомную или молекулярную массу  $\mu_r$ . Затем по формуле (4.4) находят молярную массу  $\mu$ . И наконец, из соотношения (4.2) может быть найдена масса одной молекулы:

$$m = \frac{\mu}{N_A} \tag{4.5}$$

Если некоторое количество вещества состоит из N одинаковых молекул, то его масса

$$M = m N . (4.6)$$

Разделив это равенство на (4.2), получим величину

$$\nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_A} \,, \tag{4.7}$$

которая называется числом молей (или киломолей), содержащихся в данном количестве вещества.

## 4.2. Уравнение состояния идеального газа

Зависимость давления от температуры и объема для идеального газа можно установить следующим образом. Когда газ находится в состоянии термодинамического равновесия, которое, как было установлено, описывается функцией Максвелла – Больцмана (3.27), среднее значение квадрата скорости молекулы определяется формулой (3.43). Подстановка этой формулы в выражение (3.22) для давления газа приводит к уравнению

$$P = n k T . (4.8)$$

Так как газ находится в равновесном состоянии, его температура во всех точках занимасмого им объема одинакова. Однако концентрация молекул, как это видно из формулы (3.29), в общем случае является функцией от координат. Поэтому и давление газа согласно формуле (4.8) может изменяться от одной точки пространства к другой.

В том случае, когда внешнее силовое поле отсутствует, молекулы газа будут равномерно распределены по объему. При этом их концентрация будет всюду одинакова и равна отношению числа молекул N к объему газа V:

$$n = \frac{N}{V} . \tag{4.9}$$

Подстановка отношения (4.9) в уравнение (4.8) приводит к уравнению состояния

$$PV = N k T.$$
(4.10)

Важно отметить, что уравнения (4.8) и (4.10) справедливы как для чистого газа, состоящего из одинаковых молекул, так и для смеси различных газов. Покажем, что это в самом деле так и есть. Число частиц в газовой смеси равно сумме чисел молекул, входящих в состав каждого из газов:

 $N = N_1 + N_2 + \dots$ 

Разделив это равенство на объем V, получим:

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

т.е. концентрация молекул в газовой смеси равна сумме концентраций чистых газов.

Давление, создаваемое молекулами одного газа,

$$P_j = n_j k T$$
  $(j = 1, 2, ...)$ 

называется парциальным давлением. Так как давление есть сила, отпесенная к площади поверхности, на которую она действует, давление в смеси газов равно сумме парциальных давлений:

$$P = P_1 + P_2 + \dots (4.11)$$

Это утверждение называется законом Дальтона (Джон Дальтон (1766 – 1844) – английский химик и физик). Нетрудно видеть, что этот закон приводит к уравнению (4.8). При помощи соотношения (4.7) выразим число молекул через число молей:

$$N = \nu N_A . \tag{4.12}$$

Подставив это выражение в равенство (4.10), получим уравнение Клапейрона – Менделеева (Бенуа Клапейрон (1799 – 1864) – французский физик)

$$PV = \nu RT, \qquad (4.13)$$

где

$$R = N_A k \tag{4.14}$$

- так называемая универсальная газовая постоянная, численное значение которой

$$R = 8,31 \cdot 10^3$$
 Дж/(кмоль · K).

Полученные в этом разделе уравнения справедливы только в том случае, когда молекулы не взаимодействуют друг с другом. Поэтому эти уравнения правильно описывают состояния реальных газов только при условии, что энергия взаимодействия молекул мала по сравнению с их средней кинетической энергией. Это условие выполняется только при достаточно низких значениях концентрации молекул, когда среднее расстояние  $l = 1/\sqrt[3]{n}$  между молекулами достаточно велико.

Простая форма уравнения состояния идеального газа делает удобным его использование в качестве термометрического тела. Термометр, показания которого пропорциональны давлению идеального газа при постоянном объеме, обладает в силу равенства (4.13) идеально линейной температурной шкалой. Такая шкала называется идеальной газовой шкалой температурн. По международному соглашению в качестве термометрического тела решено использовать водород. Установленная при помощи водородного термометра шкала называется эмпирической шкалой температур.

## 4.3. Средняя энергия молекулы. Внутренняя энергия идеального газа

Сочетание формул (3.23) и (3.43) дает следующее выражение для среднего значения энфргии поступательного движения молекулы идеального газа:

$$\overline{\varepsilon}_{nocm} = \frac{3}{2} k T . \qquad (4.15)$$

Как известно, каждый атом состоит из "тяжелого" ядра и нескольких вращающихся вокруг него "легких" электронов. Движению электронов соответствует некоторая значительная по абсолютной величине отрицательная энергия  $\varepsilon_{3A}$ . При не очень высоких температурах, когда выполняется неравенство  $kT \ll |\varepsilon_{3A}|$ , энергия электронов в атомах не изменяется с течением времени и ее можно вообще не учитывать, а сам атом можно рассматривать как материальную точку, не имеющую внутренней структуры. Тогда средняя энергия атома будет равна выражению (4.15). Энергия многоатомной молекулы равна сумме кинетической энергии поступательного движения ее центра масс и энергий внутримолекулярных движений, т.е. энергии вращения молекулы и энергии колебаний входящих в ее состав атомов:

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{nocm} + \overline{\varepsilon}_{spacy} + \overline{\varepsilon}_{soacf}$$

Связь атомов в молекуле осуществляется посредством электронов. Поэтому колебательная энергия молекулы представляет собой сумму кннетической энергии движения атомов относительно центра масс молекулы и потенциальной энергии взаимодействия заряженных частиц (электронов и ядер), входящих в состав молекулы.

Поступательному движению молекулы соответствуют три степени свободы, так как положение ее центра масс в пространстве определяется тремя независимыми координатами. На основании формулы (4.15) можно утверждать, что на каждую степень свободы поступательного движения приходится в среднем энергия  $\frac{1}{2} k T$ . Это утверждение можно обобщить для определения средней энергии движений, происходящих внутри молекулы, т.е. можно предположить, что среднее значение полной энергии молекулы также прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{i}{2} k T , \qquad (4.16)$$

где коэффициент і называется числом степеней свободы молекулы. Согласно этой формуле на каждую степень свободы молекулы также приходится в среднем энергия  $\frac{1}{2} k T$ . Это утверждение называется теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Так как молекулы идеального газа не взаимодействуют друг с другом, внутренняя энергия идеального газа равна сумме средних энергий отдельных молекул. Если все молекулы одинаковые, то внутренняя энергия идеального газа будет равна произведению средней энергии одной молекулы на их число:

$$U = \overline{\epsilon} N . \tag{4.17}$$

При помощи формул (4.12) и (4.16) это выражение можно преобразовать к виду

$$U = \frac{i}{2} \nu R T . \qquad (4.18)$$

Как видно из этой формулы, внутренняя энергия идеального газа прямо пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от объема, занимаемого газом.

### 4.4. Изохорический процесс

Термодинамический процесс, в ходе которого объем вещества остается неизменным, называют изохорическим. Для идеального газа уравнение изохорического процесса в переменных P и T можно получить из уравнения Клапейрона — Менделеева, положив V = const и разрешив его относительно давления:

$$P(T)=\frac{\nu R T}{V}.$$

Как уже отмечалось, в этом случае давление будет прямо пропорционально температуре. График этой зависимости представляет собой проходящую через начало координат прямую линию, которая называется изохорой (рис. 4.1).

Теплоемкость идеального газа при постоянном объеме найдем по формуле (1.17). Дифференцирование функции (4.18) дает

$$C_V = \frac{i}{2} \nu R$$
. (4.19)



Изохора идеального газа

Положив в этой формуле  $\nu = 1$ , получим выражение для молярной тепло-

емкости (т.е. теплоемкости одного моля или киломоля) идеального газа при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{i}{2} R. \qquad (4.20)$$

Согласно этой формуле теплоемкость идеального газа при постоянном объеме не зависит от температуры и определяется для каждого вещества только числом *i* степеней свободы молекулы.



Рис. 4.2. Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости двухатомного газа от температуры

Экспериментально установленная температурная зависимость молярной теплоемкости  $C_V$  водорода, молекула которого образована двумя атомами, представлена на рис. 4.2. Аналогичные зависимости получены и для других газов, состоящих из двухатомных молекул. Графики этих зависимостей имеют вид ступенек. Причем горизонтальные участки этих кривых соответствуют значениям молярной теплоемкости

$$\frac{3}{2}R$$
,  $\frac{5}{2}R$  H  $\frac{7}{2}R$ .

Таким образом, если в формуле (4.20) рассматривать *i* как целое число, то эта формула будет иметь ограниченную область применения. Она будет справедлива только для тех температурных интервалов, где теплоемкость  $C_V$  постояниа. В этих интервалах число *i* принимает одно из трех значений 3, 5 или 7. Согласно экспериментальным зависимостям  $C_V = C_V(T)$  число *i* степеней свободы есть монотонно возрастающая функция от температуры. Явление, отражаемое такой зависимостью, называется "размораживанием" степеней свободы молекулы. При низких температурах двухатомная молекула ведет себя как материальная точка, которая обладает только кинетической энергией поступательного движения (*i* = 3). При температурах, для которых *i* = 5, двухатомная молекула подобна двум жестко связанным материальным точкам. Такая молекула, кроме энергии поступательного движения, обладает еще вращательной энергией, среднее значение которой

$$\overline{\varepsilon}_{opay} = \mathbf{k} T$$
.

Поэтому энергия молекулы будет

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{nocm} + \overline{\varepsilon}_{opaug} = \frac{5}{2} \, k \, T \, .$$

Увеличение теплоемкости при дальнейшем повышении температуры означает, что внутренняя энергия молекулы возрастает за счет того, что она начинает совершать еще один вид движения – колебания. Если этому виду внутримолекулярного движения также отвечает средняя энергия

$$\overline{\epsilon}_{\kappa o A e b} = k T$$
,

то энергия молекулы

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_{nocm} + \overline{\varepsilon}_{opau} + \overline{\varepsilon}_{\kappaoseb} = \frac{7}{2} k T,$$

а число степеней свободы i = 7.

Ступенчатый характер температурной зависимости  $C_V = C_V(T)$  для многоатомных молекул можно рассматривать как доказательство того, что энергия внутримолекулярных движений имеет дискретный спектр значений. Исследованию этого вопроса будет посвящен следующий раздел.

Подводя итоги этого раздела, напомним, что формулы (4.18) и (4.20) можно считать справедливыми, когда температура газа изменяется так, что ее значения не выходят за пределы некоторого ограниченного интервала. При этом с учетом (4.19) формулу (4.18) можно записать следующим образом:

$$U = C_V T , \qquad (4.21)$$

где теплоемкость Су рассматривается как постоянная величина.

## 4.5. Изобарический процесс

Процесс, в течение которого давление газа не изменяется, называется изобарическим. Из уравнения Клапейрона – Менделеева найдем уравнение этого процесса в переменных T и V:

$$V(T) = \frac{\nu R T}{P} , \qquad (4.22)$$

где P = const. Как видно из этой формулы, объем идеального газа при постоянном давлении прямо пропорционален его температуре.

Используя формулу (1.18), вычислим теплоемкость  $C_P$  идеального газа при постоянном давлении. Так как внутренняя энергия идеального газа, как было показано в предыдущих разделах, зависит только от температуры: U = U(T), ее частные производные будут

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} = C_{V}, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} \equiv 0.$$
 (4.23)

Подстановка выражений (4.22) и (4.23) в (1.18) приводит к формуле Майера

$$C_{\boldsymbol{P}} = C_{\boldsymbol{V}} + \boldsymbol{\nu} R \,. \tag{4.24}$$

Найдем по формуле (1.10) работу идеального газа при изобарическом расширении, когда объем газа увеличивается от значения  $V_1$  до значения  $V_2$ :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = P \, \int_{V_1}^{V_2} dV = P \, (V_2 - V_1) \, .$$

При помощи уравнения состояния (4.13) это выражение можно преобразовать к виду

$$A = \nu R (T_2 - T_1) . \tag{4.25}$$

Из этой формулы следует, что работа, совсршаемая идеальным газом при изобарическом расширении, когда его температура увеличивается на один градус, равна  $\nu R$ :

$$A = \nu R$$
 при  $\Delta T = 1 \mathrm{K}$ . (4.26)

Именно на эту величину отличаются друг от друга теплоемкости  $C_P$ и  $C_V$ . Формулы (4.24) и (4.26) позволяют понять физический смысл универсальной газовой постоянной R. Положив в (4.24)  $\nu = 1$ , получим формулу Майера для молярных теплоемкостей:

$$C_P = C_V + R.$$

Согласно этой формуле универсальная газовая постоянная равна разности молярных теплоемкостей идеального газа при постоянных значениях давления и объема соответственно. С другой стороны, в силу равенства (4.26)

$$A = R$$
 при  $\nu = 1$  и  $\Delta T = 1$  К,

т.е. универсальная газовая постоянная равна работе, которую совершает киломоль идеального газа при изобарическом расширении, когда его температура увеличивается на один кельвин.

Единицей измерения теплоты служит калория. Измерив молярные теплоемкости  $C_V$  и  $C_P$  некоторого газа, который можно считать идеальным, по формуле Майера можно вычислить универсальную газовую постоянную R в тепловых единицах, т.е. в калориях, деленных на кельвин. Согласно формуле (4.26) постоянную R можно измерить в механических единицах, т.е. в джоулях, деленных на кельвин. Приравняем эти две величины. Получим так называемый механический эквивалент теплоты: 1 калория = 4, 19 Дж.

#### 4.6. Изотермический процесс

Термодинамический процесс, в ходе которого тепература вещества не изменяется, называют изотермическим. Из уравнения Клапейрона – Менделеева найдем уравнение изотермического процесса в переменных *P* и *V*:

$$P(V) = \frac{\nu R T}{V} , \qquad (4.27)$$

где T = const. Согласно формуле (4.27) давление идеального газа при постоянной температуре обратно пропорционально его объему. График зависимости (4.27) представлен на рис. 4.3. Кривая линия, представляющая изотермический процесс, называется изотермой. В данном случае изотермой является гипербола.

Найдем работу идеального газа при изотермическом расширении. Для этого подставим функцию (4.27) в формулу (1.10). Получим:

$$A = \nu R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, в изотермическом процессе она не изменяется:



U = const или  $\Delta U = 0$  при T = const.

Теплоемкость

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

любой макроскопической системы, в которой протекает изотермический процесс, бесконечно велика, так как dT = 0.

#### 4.7. Адиабатический процесс

Равновесный процесс, протекающий в какой-либо системе без теплообмена с окружающей средой, называется *адиабатическим*. Уравнение этого процесса можно получить при помощи первого начала термодинамики (1.4). Так как по определению в адиабатическом процессе

$$\delta Q=0\,,$$

будем иметь

$$dU + \delta A = 0, \qquad (4.28)$$

где согласно формуле (1.5) работа  $\delta A = P \, dV$ . Можно доказать, что для аднабатического процесса, протекающего в идеальном газе, уравнение (4.28) приводит к уравнениею Пуассона

$$P V^{\gamma} = \text{const}, \qquad (4.29)$$

где отношение

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \tag{4.30}$$

теплоемкостей  $C_P$  к  $C_V$  называют показателем адиабаты. При помощи формул (4.19) и (4.24) показатель адиабаты можно выразить через число степеней свободы молекулы:

$$\gamma = \frac{i+2}{i} \,. \tag{4.31}$$

Уравнение аднабатического процесса в переменных T и V можно получить из уравнения (4.29) при помощи уравнения Менделеева – Клапейрона

$$T V^{\gamma-1} = \text{const} . \tag{4.32}$$

Согласно уравнению (4.28) работа газа в адиабатическом процессе равна с обратным знаком приращению внутренней энергии:

$$\delta A = - dU$$
, или  $A = - \Delta U$ .

Работа при адиабатическом расширении совершается газом за счет уменьшения его внутренней энергии. При этом температура газа понижается. Из этого следует, что кривая, изображающая адиабатический процесс и называемая *aduaбamot*, на плоскости переменных *P* и *V* должна проходить круче, чем изотерма (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Адиабата и изотерма идеального газа

Аднабатический процесс является обратимым. Для его осуществления необходимо, чтобы он протекал достаточно медленно во времени. Только при этом условии в газе будет восстанавливаться термодинамическое равновесие и процесс будет равновесным. Вместе с этим, поскольку теплоизоляция газа в реальных экспериментах не может быть идеальной и всегда существует возможность теплообмена между газом и окружающими телами, адиабатический (или близкий к таковому) процесс должен протекать достаточно быстро для того, чтобы количество тепла, отданного или полученного газом в этом процессе, было как можно меньшим.

#### 4.8. Энтропия идеального газа

Используя определение энтропии (1.12), первое начало термодинамики (1.4) и формулу (1.5) для элементарной работы, получим выражение для приращения энтропии в некотором равновесном процессе

$$dS = \frac{1}{T} \left( dU + P \, dV \right) \, .$$

При помощи законов идеального газа (4.13) и (4.21) это выражение можно преобразовать к виду

$$dS = \frac{C_V}{T} \, dT + \frac{\nu \, R}{V} \, dV$$

Нетрудно проверить, что функция S = S(T, V), имеющая такой дифференциал, есть

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const}, \qquad (4.33)$$

здесь символ const обозначает слагаемые, не зависящие от T и V, но они могут зависеть от числа частиц N или от числа молей  $\nu$ .

При адиабатическом процессе по определению энтропия должна оставаться постоянной. Чтобы убедиться в том, что функция (4.33) удовлетворяет этому условию, достаточно преобразовать ее к виду

$$S = C_V \ln \left(T V^{\gamma-1}\right) + \text{const} .$$

Так как в силу равенства (4.32) выражение  $T V^{\gamma-1}$  не изменяется со временем в аднабатическом процессе, энтропия при этом также будет оставаться постоянной.

## 4.9. Барометрическая формула

Рассмотрим ндеальный газ, находящийся в состоянии термодинамического равновесня в однородном поле силы тяжести. Если газ состоит из одинаковых молекул, то потенциальная энергия U каждой из них будет

$$U(z)=m\,g\,z\,,$$

где *т* – масса молекулы, *g* – ускорение свободного падения, *z* – высота, на которой находится молекула над поверхностью Земли. Для описания распределения молекул газа в пространстве можно применить закон Больцмана (3.29), который теперь будет иметь вид

$$n(z) = n_o \exp\left(-\beta m g z\right). \tag{4.34}$$

При z = 0 концентрация  $n(0) = n_o$ , т.е. параметр  $n_o$  есть значение концентрации молекул у поверхности Земли. С увеличением z концентрация молекул убывает экспоненциально при T = const.

Формулу (4.34) можно применять для описания распределения молекул воздуха над земной поверхностью, но только к сравнительно небольшим объемам атмосферы, где поле силы тяжести и температура воздуха однородны.

Для воображаемой модели изотермической атмосферы Земли графики функции (4.34), соответствующие различным значениям температуры, приведены на рис. 4.5. Площадь

$$\int_0^\infty n(z)\,dz$$

под каждой из этих кривых одна и та же, и равна числу молекул воздуха, приходящихся на квадратный метр земной поверхности.



Рис. 4.5. Зависимость концентрации молекул в земной атмосфере от высоты

При увеличении температуры концентрация  $n_o$  молекул у поверхности Земли уменьшается, а кривая зависимости n = n(z) становится более пологой, т.е. молекулы более равномерно распределяются в пространстве. На характер распределения молекул в пространстве и вид зависимости n = n(z) оказывают влияние две тенденции в поведении молекул газа: 1) под действием силы тяжести молекулы стремятся опуститься на земную поверхность, 2) в результате теплового движения молекулы стремятся расположиться равномерно в пространстве. При низких температурах преобладает первая тенденция и атмосфера уплотняется и становится тоньше. При высоких температурах доминирует вторая тенденция и концентрация молекул медленнее убывает с высотой.

Подставив выражение (4.34) в формулу (4.8), получим соотношение

$$P(z) = P_o \exp(-\beta m g z), \qquad (4.35)$$

где  $P_o = n_o k T$ . Формула (4.35) описывает зависимость атмосферного давления от высоты и называется барометрической формулой.

## ГЛАВА 4\*

## ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

(продолжение)

### 4.10. Средняя энергия колебаний многоатомной молекулы

Предположим, что энергия колебаний многоатомной молекулы имеет дискретный спектр значений вида

$$\varepsilon_n = \varepsilon n$$
, (4.36)

где  $\varepsilon$  – некоторое постоянное значение энергии, которое называют иногда квантом энергии; n = 0, 1, 2, ... Натуральное число n называют кван товым числом. Будем рассматривать это число как номер внутреннего квантового состояния молекулы.

Для наглядности отложим на числовой оси значения энергии молекулы, даваемые формулой (4.36), и отметим их вертикальными прямыми линиями (рис. 4.6). Эти линии и отмечаемые ими значения энергии называют энергетическими уровнями.



Рис. 4.6. Спектр значений колебательной энергии молекулы

Для газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, вероятность  $W_n$  того, что молекула находится в *n*-ом квантовом состоянии, определяется законом Гиббса:

$$W_n = \nu \, e^{-\beta \, \epsilon_n} \,, \tag{4.37}$$

где  $\beta$  – обратная температура,  $\nu$  – нормировочный множитель.

Для того чтобы наяти нормировочный множитель по формуле (2.33)

$$u=rac{1}{Z}$$
 ,

вычислим статистическую сумму (2.34)

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n}$$

С учетом зависимости (4.36) представим статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots, \quad (4.38)$$

где

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{\beta} \, \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{k} \, T} \,. \tag{4.39}$$

Слагаемые в сумме (4.38) образуют бесконечно убывающую геомстрическую прогрессию со знаменателем  $q = e^{-x}$ . Используя известную формулу для суммы членов бесконечно убывающей геометрической прогрессии

$$1 + q + q^{2} + q^{3} + ... = \frac{1}{1 - q}$$

будем иметь

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$
 (4.40)

Продифференцируем каждое выражение в этом равенстве по *x*. Получим:

$$\frac{dZ}{dx} = -\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-xn} = -\frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}.$$

Отсюда следует, что

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-xn} = Z^2 e^{-x}. \qquad (4.41)$$

По определению (2.58) среднее значение энергии колебаний молекулы

$$\overline{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n W_n . \qquad (4.42)$$

Подстановка выражений (4.36) и (4.37) дает

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\varepsilon n}$$

Используя формулы (4.40) и (4.41), придем к следующему выражению для среднего значения колебательной энергии молекулы:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{e^z - 1} \,. \tag{4.43}$$

Как видно из формулы (4.39), при  $T \to 0$  величина  $x \to \infty$ . При этом энергия (4.43) обращается в ноль. Чтобы установить характер зависимости (4.43) для высоких температур, когда величина  $x \ll 1$ , удобно воспользоваться приближенной формулой

$$e^x \simeq 1 + x \,. \tag{4.44}$$

Подстановка этого выражения в (4.43) дает

$$\overline{\epsilon} \simeq k T$$
 при  $T \gg \frac{\epsilon}{k}$ .

Вклад во внутреннюю энергию моля газа, создаваемый колебаниями молекул, определяется выражением

$$U_{\mathsf{KOAEG}} = \overline{\varepsilon} \, N_A = \frac{\varepsilon \, N_A}{e^z - 1} \, .$$

Продифференцировав это выражение по температуре *T*, найдем молярную теплоемкость газа, обусловленную колебаниями молекул:

$$C_{V_{KOAE6}} = \frac{R x^2}{(e^z - 1)^2} . \tag{4.45}$$



Рис. 4.7. Температурная зависимость колебательной молярной теплоемкости двухатомного газа

При  $T \to 0$  величина  $x \to \infty$  и выражение (4.45) обращается в ноль, так как

$$\lim_{x\to\infty}\frac{x^2}{(e^x-1)^2}=0$$

по правилу Лопиталя. При этом

$$\lim_{T\to 0} C_{V \text{ KOMEG}} = 0.$$

При  $T \to \infty$  подстановка выражения (4.44) в формулу (4.45) доказывает, что

$$\lim_{T\to\infty} C_{V \text{ колеб}} = R.$$

График зависимости колебательной теплоемкости от температуры приведен на рис. 4.7. Из этого рисунка видно, что температурная зависимость колебательной теплоемкости есть монотонно возрастающая функция, а ее график имеет вид ступеньки высотой R, смещенной вправо от точки T = 0 на величину ~  $\varepsilon/k$ .

Можно показать, что график зависимости от температуры молярной теплоемкости  $C_{V\,opau}(T)$ , обусловленной вращением молекул, имеет аналогичный вид. При этом из-за того, что "расстояние" между вращательными уровнями энергии меньше кванта колебательной энергии  $\varepsilon$ , подъем вращательной теплоемкости происходит при более низких температурах.

В силу определения теплоемкости (1.17) она так же, как и энергия газа, равна сумме слагаемых, обусловленных различными движениями молекул:

$$C_V(T) = C_{V_{nocm}}(T) + C_{V_{epaul}}(T) + C_{V_{koseb}}(T) .$$

Эта функция удовлетворительно согласуется с экспериментально установленной зависимостью теплоемкости двухатомного газа от температуры.

### 4.11. Вывод уравнения Пуассона

Получим уравнение адиабатического процесса, протекающего в идеальном газе. Для этого запишем первое начало термодинамики (1.4). Так как в ходе адиабатического процесса газ не обменивается теплом с окружающей средой:  $\delta Q = 0$ , будем иметь равенство

$$dU + P \, dV = 0 \,. \tag{4.46}$$

В соответствии с формулой (4.21) дифференциал внутренней энергии идеального газа

$$dU = C_V \, dT \,, \tag{4.47}$$

где теплоемкость газа при постоянном объеме C<sub>V</sub> будем для простоты считать постоянной величиной, определяемой формулой (4.19).

Используя формулу Майера (4.24), запишем уравнение состояния идеального газа (4.13) так:

$$P = \frac{(C_P - C_V)T}{V} \,. \tag{4.48}$$

Подстановка выражений (4.47) и (4.48) в уравнение (4.46) после несложных преобразований дает

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0, \qquad (4.49)$$

где показатель аднабаты

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \, .$$

Нетрудно проверить, что левая часть уравнения (4.49) является дяфференциалом функции  $\varphi = \varphi(T, V)$  двух переменных T и V, которая может быть записана в виде

$$\varphi(T, V) = \ln T + (\gamma - 1) \ln V.$$

При этом уравнение (4.49) можно записать так:

$$d\varphi = 0$$
.

Дифференциал функции равен нулю только в том случае, когда сама функция равна некоторой постоянной величине. Таким образом, приходим к равенству

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const},$$

из которого следует, что

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$
.

Это и есть искомое уравнение адиабатического процесса в переменных T и V. Исключив из этого уравнения температуру при помощи уравнения состояния идеального газа, придем к уравнению Пуассона

$$PV^{\gamma} = \text{const}$$
.

#### 4.12. Измерения показателя адиабаты

Для экспериментального определения значения показателя алиабаты у Клеман (1779 – 1842) и Дезорм (1777 – 1862) предложили следующий метод. Баллон достаточно большой емкости наполняется исследуемым газом при атмосферном давлении Р. (рис. 4.8). При помощи насоса в баллон накачивается небольшая порция того же газа, после чего кран К<sub>1</sub> закрывается. Когда температура газа в баллоне сравняется с температурой окружающей среды, измеряют давление P<sub>1</sub> в баллоне посредством присоединенного к нему манометра. После этого открывают кран К<sub>2</sub> и выпускают часть газа из баллона в атмосферу. Этот кран закрывают, когда давление в баллоне станет равным атмосферному. Так как при открытом кране  $K_2$  давление в баллоне падает очень быстро, газ не успевает обменяться теплом с окружающей средой. Другими словами, происходит адиабатическое расширение газа и его температура при этом понижается. После закрытия крана K<sub>2</sub> температура газа в баллоне начинает медленно повышаться до тех пор, пока не станет равной температуре окружающей среды. При этом давление в баллоне также увеличивается и достигает значения  $P_3 > P_o$ .



Рис. 4.8. Схема установки для измерения показателя адиабаты ү

Выделим мысленно при помощи воображаемой замкнутой поверхности S некоторую часть газа внутри баллона (рис. 4.8) и рассмотрим эволюцию состояний этой части газа за время от момента  $t_1$  закрытия крана  $K_1$  до момента  $t_3$ , когда температура в баллоне после закрытия крана  $K_2$  сравнялась с температурой окружающей среды. В момент времени  $t_1$  газ находился в состоянии  $\sigma_1$  при давлении  $P_1$  и занимал объем  $V_1$  (рис. 4.9). Затем эта часть газа расширилась адиабатически до объема  $V_2$  и оказалась к моменту времени  $t_2$  в состоянии  $\sigma_2$  при давлении  $P_2$ , равном атмосферному:  $P_2 = P_o$ . Так как переход из состояния  $\sigma_1$  в состояние  $\sigma_2$  происходит так быстро, что теплообмена в газе не происходит, параметры этих состояний связаны уравнением Пуассона:

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}.$$

В течение времени от  $l_2$  до  $l_3$  рассматриваемая часть газа в процессе изохорического нагревания переходит из состояния  $\sigma_2$  в состояние  $\sigma_3$ . Точки  $\sigma_1$  и  $\sigma_3$ , изображающие начальное и конечное состояния газа, лежат



на изотерме, которая представлена на рис. 4.9 пунктирной линией. Поэтому параметры этих состояний удовлетворяют уравнению

$$P_1 V_1 = P_3 V_2$$
.

Разрешив полученные уравнения относительно показателя адиабаты  $\gamma$ , придем к формуле

$$\gamma = \frac{\ln \frac{P_1}{P_2}}{\ln \frac{P_1}{P_3}}$$

Рис. 4.9. Адиабата и изохора

Учитывая, что давления P<sub>1</sub> и P<sub>3</sub> незначительно отличаются от атмосферного, эту формулу с помощью приближенного равенства

$$\ln(1+x) \simeq x \quad \text{при} \quad |x| \ll 1$$

можно преобразовать к виду

$$\gamma=\frac{P_1-P_2}{P_1-P_3}$$

Измерив давления, по этой формуле можно вычислить значение показателя адиабаты для исследуемого газа.

## 4.13. Энтропия идеального газа и второе начало термодинамики

Найдем энтропию идеального газа при помоши формул (1.47) и (1.48), которые в данном случае принимают вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = \frac{C_{V}}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \frac{\nu R}{V}$$

Нетрудно проверить, что функция S = S(T, V), имеющая такие частные производные, есть

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + \text{const}, \qquad (4.50)$$

здесь символ const обозначает слагаемые, не зависящие от T и V; но они могут зависеть от числа частиц N или от числа молей  $\nu$ .



Рис. 4.10. Схема установки для смешивания газов

Согласно закону возрастания энтропии (1.13) энтропия любой теплоизолированной системы возрастает, если в этой системе протекает необратимый процесс. Убедимся в том, что функция (4.50) подчиняется этому закону, на следующем примере. В двух теплоизолированных от окружающей среды баллонах, соединенных трубкой с краном (рис. 4.10), содержатся различные идеальные газы. В одном баллоне, объем которого  $V_1$ , содержатся  $\nu_1$  молей газа из молекул одного типа при температуре  $T_1$ . Этот газ имеет теплоемкость  $C_{V_1}$ . В другом баллоне, объем которого  $V_2$ , содержатся соответственно  $\nu_2$  молей газа из молекул другого типа при температуре  $T_2$ , имеющего теплоемкость  $C_{V_3}$ . В какой-то момент времени  $t_1$  кран открывают. В течение некоторого промежутка времени протекает необратимый процесс перемешивания газов и выравнивания их температур, который практически заканчивается в момент времени  $t_2$ . Покажем, что энтропия газов за это время увеличится, т.е. ее приращение будет положительным:

$$\Delta S = S(t_2) - S(t_1) > 0.$$

Энтропия есть аддитивная величина, т.е. энтропия двух газов равна сумме энтропий каждого из газов в отдельности. В соответствии с формулой (4.50) будем иметь

$$S(t_1) = C_{V_1} \ln T_1 + \nu_1 R \ln V_1 + C_{V_2} \ln T_2 + \nu_2 R \ln V_2 + \text{const}$$

В момент временн  $t_2$ , когда установится термодинамическое равновесие в смеси газов, оба газа будут иметь одну и ту же температуру T и занимать один и тот же объем V. Поэтому

$$S(t_2) = (C_{V_1} + C_{V_2}) \ln T + (\nu_1 + \nu_2) R \ln V + \text{const}.$$

Найдем приращение энтропии:

$$\Delta S = (C_{V_1} + C_{V_2}) \ln T - C_{V_1} \ln T_1 - C_{V_2} \ln T_2 + (\nu_1 + \nu_2) R \ln V - \nu_1 R \ln V_1 - \nu_2 R \ln V_2.$$

Преобразуем это выражение к виду

$$\Delta S = (C_{V_1} + C_{V_2}) \ln \frac{T}{T_1^q T_2^{1-q}} + R \ln \left\{ \left( \frac{V}{V_1} \right)^{\nu_1} \left( \frac{V}{V_2} \right)^{\nu_2} \right\}, \quad (4.51)$$

где

$$q=\frac{C_{V_1}}{C_{V_1}+C_{V_2}}$$

Очевидно, что величина q не имеет размерности и удовлетворяет неравенствам

$$0 < q < 1$$
.

Объем, заполняемый каждым из газов после перемешивания, равен сумме объемов обонх баллонов:

$$V = V_1 + V_2 . (4.52)$$

Так как балловы теплоизолированы от внешней среды, внутренняя энергия газов со временем не изменяется:

$$U(t_1)=U(t_2),$$

или с учетом формулы (4.21)

$$C_{V_1} T_1 + C_{V_2} T_2 = (C_{V_1} + C_{V_2}) T$$
.

Из этого уравнения найдем температуру T смеси газов в момент времени  $t_2$ :

$$T = q T_1 + (1 - q) T_2. (4.53)$$

Покажем, что выражение, стоящее под знаком логарифма в первом слагаемом суммы (4.51), больше единицы. Тогда это слагаемое будет больше нуля. Итак, требуется доказать, что

$$rac{T}{T_1^q T_2^{1-q}} > 1$$
, или  $T > T_1^q T_2^{1-q}$ .

Подставим в последнее неравенство выражение (4.53). Получим:

$$q T_1 + (1-q) T_2 > T_1^q T_2^{1-q}$$

Разделив это неравенство на  $T_2$ , преобразуем его к виду

$$q x + 1 - q - x^{q} > 0$$
, (4.54)

где

$$\boldsymbol{x} = \frac{T_1}{T_2} \, .$$

Рассмотрим функцию

$$y(x) = q x + 1 - q - x^{q}$$
(4.55)

и вычислим ее производную:

$$y'(x) = q(1-x^{q-1}) \equiv q\left(1-\frac{1}{x^{1-q}}\right)$$
,

которая при q < 1 обладает следующими свойствами:

$$y'(x) < 0$$
 при  $0 < x < 1$   
 $y'(1) = 0$ ,  
 $y'(x) > 0$  при  $x > 1$ .

Согласно этим свойствам функция y = y(x) убывает при 0 < x < 1 и возрастает при x > 1, т.е. имеет в точке x = 1 минимум. Так как минимальное значение функции  $y_{min} = y(1) = 0$ , функция y(x) всюду при  $x \neq 1$  положительна: y(x) > 0, т.е. неравенство (4.54) справедливо. Что и требовалось доказать. Таким образом, первое слагаемое в формуле (4.51) положительно при  $T_1 \neq T_2$ .

Докажем, что второе слагаемое в формуле (4.51) также положительно. Для этого необходимо, чтобы выражение под знаком логарифма было больше единицы:

$$\left(\frac{V}{V_1}\right)^{\nu_1} \left(\frac{V}{V_2}\right)^{\nu_2} > 1.$$

Подставив в это неравенство выражение (4.52), получим очевидное неравенство

$$\left(1+\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu_1}\left(\frac{V_1}{V_2}+1\right)^{\nu_2} > 1.$$

Итак, доказано, что в необратимом процессе смешения двух различных газов энтропия возрастает.

Рассмотрим теперь другой пример. Пусть в баллонах, соединенных трубкой с краном, находятся газы, состоящие из одинаковых молекул. При открывании крана часть газа перетекает из одного баллона в другой. Докажем, что при этом энтропия системы или увеличивается, или остается постоянной. Чтобы исследовать этот случай, следует установить зависимость энтропии от числа молекул, так как при перетекании газов из одного баллона в другой числа молекул в каждом из баллонов изменяются.

Используя формулы (4.12), (4.14) и (4.19), придадим выражению (4.50) следующий вид:

$$S = k N \left(\frac{i}{2} \ln T + \ln V + \psi(N) + \text{const}\right),$$

где  $\psi = \psi(N)$  – неизвестная функция от числа молекул. Установить зависимость  $\psi = \psi(N)$  можно из таких соображений. Так как энтропия и число молекул суть аддитивные величины, выражение в круглых скобках должно быть величиной интенсивной. Такими величинами являются температура и концентрация n = N/V. Отсюда следует, что

$$\psi(N)=-\ln N.$$

Таким образом, будем иметь

$$S = S(T, V, N) = k N \left(\frac{i}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \operatorname{const}\right) .$$
 (4.56)

Это выражение в самом деле есть аддитивная величина. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим две части газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия при температуре T. Одна из этих частей занимает объем  $V_1$  и содержит  $N_1$  молекул, а другая - объем  $V_2$  и число молекул в ней  $N_2$ . При равновесии молекулы газа равномерно распределены по объему. Поэтому числа молекул и заполняемые газами объемы пропорциональны:

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V} = n , \qquad (4.57)$$

где

$$N = N_1 + N_2$$
,  $V = V_1 + V_2$ ;

т.е. концентрация молекул всюду по объему газа одна и та же.

Вычислям сумму энтропий рассматриваемых частей газа. Согласно формуле (4.56)

$$S_1 + S_2 \equiv S(T, V_1, N_1) + S(T, V_2, N_2) =$$

$$= k N_1 \left(\frac{i}{2} \ln T + \ln \frac{V_1}{N_1} + \operatorname{const}\right) + k N_2 \left(\frac{i}{2} \ln T + \ln \frac{V_2}{N_2} + \operatorname{const}\right) \,.$$

В силу соотношений (4.57) эта сумма равна выражению (4.56), т.е. это выражение представляет собой аддитивную величину:

$$S=S_1+S_2.$$

Некоторую неудовлетворенность может вызывать тот факт, что в выражении (4.56) под энаком логарифма стоят размерные величины. Казалось бы, изменение единиц измерения величин T или V должно привести к изменению соответствующего значения энтропии. Однако это не так. Пусть известно, что значениям температуры  $T_o$  и объема  $V_o$  соответствует значение энтропии  $S_o$ . Подставив эти значения в формулу (4.56), получим уравнение

$$S_o = k N \left( \frac{i}{2} \ln T_o + \ln \frac{V_o}{N} + \text{const} \right)$$
,

из которого найдем, что

$$k N \cdot \text{const} = S_o - k N \left(\frac{i}{2} \ln T_o + \ln \frac{V_o}{N}\right)$$

При помощи этого соотношения преобразуем выражение (4.56) к виду

$$S = S_o + k N \left(\frac{i}{2} \ln \frac{T}{T_o} + \ln \frac{V}{V_o}\right) ,$$

где под знаками логарифма стоят безразмерные величины. Это выражение доказывает, что изменение единиц измерения T и V не влияет на значения энтропии.

Пусть в установке, изображенной на рис. 4.10, в каждом из баллонов содержится один и тот же газ. В момент времени  $t_1$ , когда открыли кран, в первом баллоне находилось  $N_1$  молекул газа при температуре  $T_1$ , а во втором –  $N_2$  молекул при температуре  $T_2$ . К моменту времени  $t_2$ , когда установилось термодинамическое равновесие, часть газа перетекла из одного баллона в другой, а температура приняла всюду одно и то же значение T. Это значение найдем из условия сохранения внутренней энергии:

$$\frac{i}{2} k T_1 N_1 + \frac{i}{2} k T_2 N_2 = \frac{i}{2} k T N ,$$

где

$$N = N_1 + N_2$$

- полное число молекул газа в установке. После элементарных преобразований будем иметь

$$T = \frac{1}{N} (N_1 T_1 + N_2 T_2) = \xi T_1 + (1 - \xi) T_2,$$

где величина

$$\xi = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

удовлетворяет неравенству

 $0 < \xi < 1$ .

Найдем приращение энтропии газа за время от  $t_1$  до  $t_2$  при помощи формулы (4.56):

$$\Delta S = S(t_2) - S(t_1) = k N \left(\frac{i}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \text{const}\right) - k N_1 \left(\frac{i}{2} \ln T_1 + \ln \frac{V_1}{N_1} + \text{const}\right) - k N_2 \left(\frac{i}{2} \ln T_2 + \ln \frac{V_2}{N_2} + \text{const}\right),$$
where  $M_1 = M_1 + M_2 + M_$ 

где

$$V=V_1+V_2.$$

Это выражение нетрудно преобразовать к виду

$$\Delta S = \frac{i}{2} k N \ln \frac{T}{T_1^{\xi} T_2^{1-\xi}} + k N \ln \frac{v}{v_1^{\xi} v_2^{1-\xi}}, \qquad (4.58)$$

где

$$v = \frac{V}{N}$$
,  $v_1 = \frac{V_1}{N_1}$ ,  $v_2 = \frac{V_2}{N_2}$ .

Величина v есть объем, приходящийся на одну молекулу. Как видно, эта величина обратно пропорциональна концентрации молекул. Нетрудно показать, что величины v,  $v_1$  и  $v_2$  связаны соотношением

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{v}_1 + (1 - \boldsymbol{\xi}) \, \boldsymbol{v}_2 \, .$$

Первое слагаемое в выражении (4.58) будет тождественно равно первому слагаемому в (4.51), если положить  $\xi = q$ . Как было показано, такая функция при  $\xi < 1$  неотрицательна для любых  $T_1$  и  $T_2$ . Второе слагаемое по своему строению аналогично первому и поэтому тоже неотрицательно. Таким образом, приходим к ожидаемому результату:

$$\Delta S \geq 0$$
.

Выражение (4.58) будет равно нулю только в одном случае, когда температуры и концентрации в обоих баллонах до открывания крана были одинаковыми:  $T_1 = T_2$ ,  $v_1 = v_2$ . При этих условиях после открывания крана температуры и концентрации в баллонах не изменятся, так как газы будут находится в равновесии. При этом  $\Delta S = 0$ .

Пусть второй баллон в момент времени  $t_1$  был абсолютно пуст ( $N_2 = 0$ ). После открывания крана начинается процесс расширения газа из первого баллона в пустоту. Этот процесс характеризуется следующими соотношениями:

$$N_{1} = N, \quad \xi = 1, \quad T_{1} = T,$$
$$\Delta S = k N \left(\frac{i}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \text{const}\right) - k N_{1} \left(\frac{i}{2} \ln T_{1} + \ln \frac{V_{1}}{N} + \text{const}\right) = k N \ln \frac{V}{V_{1}}.$$

Очевидно, что последнее выражение положительно. Таким образом, необратимый процесс расширения газа в пустоту сопровождается (в соответствии с законом возрастания энтропии) увеличением энтропии газа.

## 4.14. Экспериментальное определение постоянной Больцмана и числа Авогадро

Первые измерения постоянной Больцмана и числа Авогадро были проведены французским физиком и химиком Жаном Перреном (1870 – 1942). Для измерения постоянной Больцмана он использовал тот факт, что под действием постоянного и однородного поля силы тяжести частицы распределяются в пространстве согласно закону Больцмана так, что их концентрация изменяется вдоль силовых линий поля (т.е. по вертикали) в соответствии с формулой

$$n(z) = n_o \exp\left(-\frac{U(z)}{kT}\right)$$
,

где

$$U(z)=-Fz$$

- потенциальная энергия частицы, F = -mg - проекция на ось z силы, действующей на частицу, z - высота частицы над земной поверхностью. Зная массу m молекулы, можно было бы вычислить постоянную Больцмана по известной зависимости концентрации молекул от высоты

$$n(z) = n_o \exp\left(-\frac{m g z}{k T}\right).$$

Но измерить массу молекулы так же трудно, как и постоянную k. Этой трудности можно избежать, если использовать вместо молекул малые макроскопические частицы, массу которых можно измерить. Для того чтобы можно было измерить массу частицы, она должна быть достаточно велика. Но концентрация тяжелых частиц так быстро убывает с высотой, что в равновесном состоянии практически все они будут лежать на дне сосуда. Чтобы преодолеть эту трудность, Перрен поместил исследуемые частицы в жидкость, плотность которой немного меньше плотности вещества этих частиц. В таком случае на частицу, кроме силы тяжести, действует еще архимедова подъемная сила. Поэтому

$$F=-mg+\varrho g V,$$

где  $\varrho$  – плотность жидкости, V – объем частицы, а потенциальная энергия частицы

$$U(z) = (m - \varrho V) g z$$

При этом для описания зависимости концентрации взвешенных в жидкости частиц от высоты *z* можно использовать формулу

$$n(z) = n_o \exp\left(-\frac{(m-\varrho V)g z}{kT}\right).$$

Измерив числа  $N(z_1) = n(z_1) S \Delta z$  и  $N(z_2) = n(z_2) S \Delta z$  частиц в двух горизонтальных слоях жидкости площадью S и толщиной  $\Delta z$  на высотах  $z_1$  и  $z_2$ , значение постоянной Больцмана можно вычислить по формуле

$$\boldsymbol{k} = \frac{(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{\varrho} \, \boldsymbol{V}) \, \boldsymbol{g} \, (\boldsymbol{z}_2 - \boldsymbol{z}_1)}{T \, \ln \frac{N(\boldsymbol{z}_1)}{N(\boldsymbol{z}_2)}}$$

Много труда потребовалось приложить для создания одинаковых частиц сферической формы и измерению их размеров и массы. На приготовление водной эмульсии с такими частицами Перрен затратил несколько месяцев. Подсчет числа частиц в горизонтальном слое эмульсии производился при помощи сфокусированного на этом слое микроскопа, а разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа.

Зная значения константы Больцмана и универсальной газовой постоянной, по формуле

$$N_{A}=\frac{R}{k}$$

можно вычислить число Авогадро.

## 4.15. Статистическая термодинамика идеального одноатомного газа

Покажем, как описанный в разделе 2.8 статистический метод можно применить для нахождения термодинамических функций, характеризующих равновесные состояния идеального одноатомного газа в отсутствие действия на молекулы каких-либо внешних сил. Для этого в первую очередь необходимо вычислить статистический интеграл (2.36), который с учетом условия (2.64) для идеального газа, состоящего из N тождественных одноатомных молекул, имеет вид

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta E(x)} dx \equiv$$
$$\equiv \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\beta E(x_1, \dots, x_N)} dx_1 \dots dx_N, \qquad (4.59)$$

где  $z_i = \{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$  - совокупность координат и проекций вектора скорости *i*-й молекулы; i = 1, 2, ..., N;

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{m v_i^2}{2}$$
(4.60)

- энергия газа. Подстановка выражения (4.60) в формулу (4.59) дает

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N , \qquad (4.61)$$

где

$$Z_1 = \int e^{-\alpha v^2} dV d^3 v \qquad (4.62)$$

- статистический интеграл для одного атома,

$$\alpha=\frac{1}{2}\,\beta\,m=\frac{m}{2\,k\,T}\,.$$

Так как подынтегральное выражение в (4.62) не зависит от координат атома, будем иметь

$$Z_1 = \int_V dV \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_y^2} dv_z$$

Первый интеграл, т.е. сумма элементарных объемов, равен объему V пространства, заполненного газом. Интегралы по скоростям есть интегралы Пуассона, каждый из которых согласно формуле (3.36) равен  $\sqrt{\pi/\alpha}$ . Таким образом,

$$Z_1 = V \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}$$

Подставив это выражение в (4.61), получим:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3N/2} \equiv \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3N/2}.$$
 (4.63)

Найдем натуральный логарифм этого выражения:

$$\ln Z = \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi kT}{m} + N \ln V - \ln N!. \qquad (4.64)$$



Рис. 4.11. К выводу формулы Стирлинга

Вычислим

$$\ln N! = \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot ... \cdot N) = \sum_{n=1}^{N} \ln n.$$
 (4.65)

Геометрически эту сумму можно интерпретировать как сумму площадей прямоугольников, расположенных под графиком функции  $\ln x$  (рис. 4.11). Поэтому приближенно сумму (4.65) можно положить равной интегралу от этой функции:

$$\sum_{n=1}^N \ln n \approx \int_1^N \ln x \, dx \, hs.$$

Интегрирование по частям приводит к формуле Стирлинга

$$\ln N! \approx N \ln N \quad \text{при} \quad N \gg 1. \tag{4.66}$$

Теперь выражению (4.64) можно придать вид

$$\ln Z = N \left( \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{m} \right) .$$
 (4.67)

При этом согласно формуле (2.93) свободная энергия газа будет

$$F = -N k T \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \text{const}\right). \qquad (4.68)$$

Найдем по формуле (1.42) внутреннюю энергию одноатомного идеального газа:

$$U = \frac{3}{2} k T N . (4.69)$$

Энтропию газа найдем по формуле (1.40):

$$S = k N \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \text{const}\right) . \tag{4.70}$$

Наконец, по формуле (1.41) составим уравнение состояния идеального газа:

$$P = \frac{N k T}{V} . \tag{4.71}$$
#### ГЛАВА 5

#### ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

# 5.1. Неравновесные состояния газа. Локальное термодинамическое равновесие

Как было показано в предыдущих главах, знание функции распределения  $f = f(t, \vec{r}, \vec{v})$  дает возможность вычислить значения всех величин, характеризующих макросостояние газа, предсказать его свойства и описать протекающие в газе неравновесные процессы. Например, по формулам (3.9) и (3.14) при помощи функции распределения f можно найти концентрацию молекул n и среднюю скорость  $\vec{u}$  их направленного движения.

Температура газа также может быть определена при помощи функции распределения не только для равновесного, но и для неравновесного состояния газа. В качестве определения температуры газа, находящегося в неравновесном состоянии, описываемом функцией  $f = f(t, \vec{r}, \vec{v})$ , используют равенство

$$\frac{3}{2} k T = \frac{1}{n} \int \frac{1}{2} m \left( \vec{v} - \vec{u} \right)^2 f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v , \qquad (5.1)$$

которое является обобщением равенства (4.15). В равенстве (5.1) стоящее под знаком интеграла выражение

$$\frac{1}{2}m(\vec{v}-\vec{u})^2$$

есть кинетическая энергия поступательного движения молекулы относительно системы отсчета, движущейся вместе с газом с локальной (т.е. местной) скоростью  $\vec{u}$ . Таким образом, правая часть равенства (5.1) представляет собой среднес значение этой энергии. Она зависит от времени t и от радиус-вектора  $\vec{r}$  произвольной точки пространства. Это означает, что в общем случае температура газа изменяется с течением времени и при переходе от одной точки пространства к другой.

При некоторых условиях неравновесное состояние газа достаточно хорошо описывается функцией распределения вида

$$f(t, \vec{r}, \vec{v}) = n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\alpha \left(\vec{v} - \vec{u}\right)^{2}\right), \qquad (5.2)$$

где

$$\alpha = \frac{m}{2\,k\,T}$$

а концентрация n, средняя скорость й и температура T являются некоторыми функциями от времени и координат точки пространства:

$$n = n(t, \vec{r}), \qquad \vec{u} = \vec{u}(t, \vec{r}), \qquad T = T(t, \vec{r}).$$
 (5.3)

Если сравнить функцию (5.2) с функцией Максвелла – Больцмана (3.37), то нетрудно увидеть их большое сходство. На этом основании про функцию (5.2) говорят, что она описывает газ в состоянии не полного, а локального (местного) термодинамического равновесия. Тогда как функция Максвелла – Больцмана описывает газ, находящийся в состоянии полного термодинамического равновесия. В частном случае, когда концентрация не зависит от времени и имеет вид (3.39), средняя скорость равна нулю, а температура не зависит ни от времени, ни от координат; функция (5.2) есть функция Максвелла – Больцмана. Когда газ находятся в состоянии, описываемом функцией (5.2), эти условия выполняются приближенно для небольших по размерам объемов газа в течение короткого промежутка времени огносительно системы отсчета, которая движется вместе с этой частью газа. Таким образом, любая малая часть газа будет находиться в состоянии, близком к равновесному.

Функция (5.2) обладает замечательным свойством. Для произвольных функций (5.3) подстановка функции (5.2) в равенства (3.9), (3.14) и (5.1) обращает эти равенства в тождества. Поэтому перечисленные равенства не могут быть использованы для нахождения функций (5.3). В данном разделе будут рассмотрены методы, при помощи которых могут быть получены уравнения для функций (5.3). Эти методы основаны на фундаментальных законах физики, какими являются законы сохранения массы, импульса и энергии. Строгий вывод уравнений для функций  $n = n(t, \vec{r}), \vec{u} = \vec{u}(t, \vec{r})$  и  $T = T(t, \vec{r})$  является задачей механики сплошных сред и газовой динамики. Поэтому в этом разделе будет рассмотрена только элементарная теория, которая позволяет получить уравнения для функций (5.3) в некоторых частных задачах.

В любой неравновесной системе действуют механизмы, вынуждающие ее при неизменных внешних условиях стремиться к равновесному или стационарному состоянию. Иначе говоря, эти механизмы обусловливают релаксационные процессы в газах. Вследствие действия этих механизмов первоначально пространственно неоднородные распределения молекул газа со временем выравниваются и становятся однородными, течение газа замедляется и средняя скорость направленного движения молекул становится равной нулю, температура газа также становится всюду одинаковой, если отсутствуют постоянно действующие источники молекул и тепла. Явления, которые обусловливают такое поведение газа, называются соответственно диффузисй, вязкостью или внутренним трением и теплопроводностью. Все эти явления вместе называются явлениями переноса.

Элементарная теория явлений переноса основана на следующих представлениях о поведении молекул газа. находящегося в неравновесном состоянии. В хаосе беспорядочно движущихся молекул газа всегда можно выделить поток молекул, которые в данный момент времени все движутся в одном направлении. Спустя некоторое время столкновения молекул приведут к тому, что молекулы, образовывавшие выделенный поток, рассеятся в различных направлениях. И этот поток прекратит свое существование, а его молекулы вольются в другие потоки. Время существования выделенного потока молекул равно среднему времени  $\tau$  между двумя последовательными столкновениями одной молекулы с другими молекулами газа. За это время молекула преодолевает расстояние, среднее значение которого обозначают  $\lambda$  и называют средней длиной свободного пробега молекулы.

Каждый поток молекул характеризуется определенными эначениями концентрации, средней скорости направленного движения и температуры. Молекулы в потоке переносят эти свои характеристики из одного места пространства в другое. Поэтому вызванные таким образом явления называются явлениями переноса.

#### 5.2. Средняя длина свободного пробега молекулы

Молекулы газа находятся в непрерывном движении. Каждая молекула движется прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не столкнется с какой-нибудь другой молекулой. В результате столкновения молекула резко изменяет направление своего движения, после чего опять движется с постоянной скоростью до следующего столкновения. Поэтому траектория молекулы, совершающей хаотическое тепловое движение среди других молекул газа, представляет собой ломаную прямую линию, т.е. непрерывную линию, состоящую из отрезков прямых. Такие случайные блуждания молекулы называются диффузией, когда молекулу окружают молекулы другого сорта, или самодиффузией, когда молекула движется среди подобных ей молекул.

Приближенно молекулы газа можно рассматривать как маленькие упругие шарики диаметра d. Вычислим при помощи этой модели среднее время между двумя последовательными соударениями какой-либо одной молекулы с другими молекулами газа. Столкновение выделенной молекулы с другой молекулой газа произойдет только в том случае, если центр последной окажется в момент сближения этих молекул на расстоянии от линии движения первой молекулы меньшем, чем диаметр d молекул (рис. 5.1). Поэтому центры всех молекул, встречающихся на пути выделенной молекулы за некоторое время  $\Delta t$  и вынуждающих ее изменить направление своего движения, оказываются в подходящий момент времени внутри ломаного цилиндра радиуса d, осью которого служит траектория рассматриваемой молекулы (рис. 5.2). Разумеется, эта модель имеет смысл только в том случае, когда средняя длина  $\lambda$ свободного пробега молекулы много больше, чем ее диаметр:  $\lambda \gg d$ .



Так как молекулы, с которыми сталкивается выделенная молекула, не являются неподвижными, в качестве средней скорости молекулы следует взять среднюю скорость ее движения относительно других молекул, а не относительно стенок сосуда. По определению относительная скорость есть разность скоростей двух молекул:

$$\vec{v}_{OTH} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \, .$$

Возведем это равенство в квадрат:

$$v_{omh}^2 = v_1^2 - 2 \ \vec{v}_1 \ \vec{v}_2 + v_2^2$$

В силу свойства (2.51) среднее значение суммы равно сумме средних значений слагаемых всличин. Поэтому будем иметь

$$\overline{v_{omn}^2} = \overline{v_1^2} - 2 \overline{v_1} \overline{v_2} + \overline{v_2^2}.$$

Среднее эначение квадрата скорости для всех молекул одно и то же, так как молекулы тождественны и имеют одинаковую массу:

$$\overline{v_1^2} = \overline{v_2^2} = \overline{v^2}$$

Скорости  $\vec{v}_1$  и  $\vec{v}_2$  двух молекул являются статистически независимыми случайными величинами. Поэтому согласно теореме (2.26) среднее значение их произведения равно произведению средних значениий этих величии:

$$\overline{\vec{v}_1 \ \vec{v}_2} = \overline{\vec{v}_1} \cdot \overline{\vec{v}_2} \,.$$

Для газа в состоянии термодинамического разновесия средняя скорость молекулы равна нулю:

$$\overline{\vec{v}} = 0$$

Таким образом, будем иметь

$$\overline{v_{OMH}^2} = 2 \overline{v^2}.$$

Поэтому в качестве средней скорости относительного движения молекулы можно взять

$$\langle v_{OMH} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$
 (5.4)

За время  $\Delta t$  рассматриваемая молекула пройдет путь

$$l = \langle v_{OTH} \rangle \Delta t .$$

На этом пути она столкнется со всеми молекулами, оказавшимися внутри ломаного цилиндра. Число этих молекул равно произведению концентрации молекул на объем цилиндра, т.е.  $n \pi d^2 l$  или  $n \sigma l$ , где величина

$$\sigma = \pi \, d^2 \tag{5.5}$$

называется эффективным сечением молекулы. Среднее время т между двумя последовательными столкновениями выделенной молекулы с другими молекулами найдем, разделив время  $\Delta t$  на число столкновений:

$$\tau=\frac{\Delta t}{n\,\sigma\,l}\,.$$

После элементарных преобразований придем к формуле

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma \langle v \rangle n} \,. \tag{5.6}$$

Величина  $\nu$ , обратная времени  $\tau$ , есть среднее число столкновений одной из молекул газа с другими молекулами за единицу времени:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2} \sigma \langle v \rangle n . \qquad (5.7)$$

Средняя длина λ свободного пробега молекулы равна произведению средней скорости на среднее время между столкновениями:

$$\lambda = \langle v \rangle \tau$$

Отсюда наядем, что

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma\,n}\,.\tag{5.8}$$

Произведем теперь оценки размеров молекул, средней скорости их теплового движения и длины свободного пробега молекулы. Предполагая, что в жидкостях молекулы располагаются почти вплотную друг к другу, объем  $V_o$  одной молекулы можно найти, разделив объем  $V_{KM}$  киломоля какого-либо вещества в жидком состоянии на число молекул в киломоле, т.е. на число Авогадро  $N_A$ :

$$V_o = \frac{V_{KM}}{N_A}$$

Объем одного киломоля жидкости равен отношению его массы к плотности:

$$V_{\mathcal{K}\mathcal{M}}=rac{\mu}{arrho}$$
,

где µ - молярная масса,  $\varrho$  - плотность жидкости. Диаметр молекулы можно оценить по формуле

$$d\simeq \sqrt[3]{V_o}$$

илн

$$d\simeq \sqrt[3]{\frac{\mu}{\varrho N_A}}$$

Расчеты, произведенные по этой формуле для воды ( $\mu = 18 \ \kappa s / \kappa Monb$ ,  $\varrho = 10^3 \ \kappa s / M^3$ ), дают значение  $d \approx 3 \cdot 10^{-10} \ M$ .

Сочетание формул (3.44), (4.5) и (4.14) приводит к следующему выражению для средней квадратичной скорости молекулы:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3 R T}{\mu}}$$

Из этой формулы следует, что молекула кислорода  $O_2$ , например, молярная масса которого  $\mu = 32 \ \kappa c/\kappa MOAb$ , при температуре  $T = 273 \ K$ имеет среднюю квадратичную скорость (v)  $\approx 500 \ M/c$ .

Вычислим среднюю длину свободного пробега молекулы при нормальных условиях (P = 1 атм =  $10^5 \ \Pi a$ ,  $T = 273 \ K$ ). Формула

$$n=\frac{P}{kT}$$

при этих условиях дает значение концентрации  $n \approx 3 \cdot 10^{25} \, \text{м}^{-3}$ . Положим диаметр молекулы равным  $d = 2 \cdot 10^{-10} \, \text{м}$ . Для этих значений n и dрасчет по формуле (5.8) приводит к значению средней длины свободного пробега  $\lambda \approx 2 \cdot 10^{-7} \, \text{м}$ . При этом по формуле

$$\nu = \frac{\langle v \rangle}{\lambda}$$

найдем, что, двигаясь со средней скоростью (v)  $\approx 500 \, \text{м/c}$ , молекула за одну секунду испытывает 2,5 · 10<sup>9</sup> столкновений с другими молекулами газа.

#### 5.3. Поле скоростей. Плотность потока молекул

Течение газа описывают при помощи зависимости от времени t и раднус-вектора  $\vec{r}$  скорости  $\vec{u}$  упорядоченного движения молекул:

$$\vec{u} = \vec{u}(t, \vec{r}) . \tag{5.9}$$

Эта функция (векторное поле) для любой точки  $\vec{r}$  пространства, заполненного газом, определяет вектор  $\vec{u}$  скорости малой части газа, которая оказалась в этой точке в момент времени t. Такое векторное поле называется полем скоростей.

Для того чтобы составить более ясное представление о характере векторного поля (5.9), ему дают следующую геометрическую интерпретацию. В пространстве, заполненном движущимся газом, строят семейство воображаемых линий таких, что касательная к линии, проходящей через произвольную точку, в любой момент времени совпадает по направлению с вектором скорости газа в этой точке. Такие линии называются линиями тока.

В общем случае направление вектора скорости в различных точках пространства изменяется со временем и картина линий тока также непрерывно меняется. Если же вектор скорости  $\vec{u}$  в каждой точке пространства со временем не изменяется, то течение газа называется стационарным, или установившимся. В таком случае каждая малая часть газа проходит данную точку пространства с одной и той же соответствующей этой точке скоростью:  $\vec{u} = \vec{u}(\vec{r})$ . При этом семейство линий тока также не изменяется со временем.

При стационарном движении газ можно разделить на слон, которые скользят друг относительно друга, не перемешиваясь. Поэтому такое движение называется *маминарным*, т.е. слоистым. Это название происходит от латинского "lamina", что означает пластинка или полоска. Нестационарное течение газа, сопровождающееся его интенсивным перемешиванием, называется *турбулентным*.



Рассмотрим часть газа, заключенную в цилиндрическом объеме между двумя параллельными плоскостями 1 и 2 (рис. 5.3), расстояние между которыми таково, что длина отсекаемых ими отрезков линий тока равна среднему расстоянию udt, преодолеваемому частицей газа за время dt. "Боковые" поверхности цилиндра образованы линиями тока. Объем рассматриваемого цилиндра dV равен произведению площади основания dS на высоту u dt |  $\cos \alpha$  |, где  $\alpha$  – угол между вектором скорости  $\vec{u}$  и перпендикуляром к плоскости основания цилиндра:

$$dV = v \, dt \mid \cos \alpha \mid dS \, ,$$

здесь  $0 \le \alpha \le \pi$ . Направленное движение молекул приводит к тому, что молекулы газа, которые в некоторый момент времени находились у плоскости 1, за время dt переместятся к плоскости 2. Очевидно, что часть газа, занимавшая объем dV рассматриваемого цилиндра, за время dt вытечет из него через основание 2. Число молекул в этой части газа будет

$$dN = n \, dV = n \, u \, dt \, |\cos \alpha| \, dS \,. \tag{5.10}$$

Другими словами, это есть число молекул, пролетающих за время dt

через плоскую поверхность площадью dS, ориентированную под углом  $\alpha$  к скорости  $\vec{u}$  течения газа.

Вектор

$$\vec{J} = \int \vec{v} f(t, \vec{r}, \vec{v}) d^3 v \equiv n \vec{u}$$
 (5.11)

называется плотностью потока молекул. Согласно формуле (5.11) направление этого вектора совпадает с направлением вектора  $\vec{u}$  скорости течения газа в данной точке пространства, а его модуль

$$J = n u . \tag{5.12}$$

Так как концентрация и вектор средней скорости молекул в общем случае зависят от времени и координат точки пространства, вектор плотности потока молекул также будет зависеть от этих аргументов:

$$\overrightarrow{J} = \overrightarrow{J}(t, \, \overrightarrow{r}) \, .$$

При помощи формулы (5.12) выражение (5.10) можно записать как

$$dN = J dt | \cos \alpha | dS. \qquad (5.13)$$

Этой формула позволяет раскрыть физический смысл вектора  $\vec{J}$  плотности потока молекул. Он заключается в том, что согласно формуле (5.13) модуль этого вектора равен числу молекул, пролетающих за единицу времени (dt = 1 c) через единицу площади ( $dS = 1 \, M^2$ ) поверхности, перпендикулярной к линиям тока ( $\cos \alpha = 1$ ).

Построим произвольную воображаемую поверхность S. Разобьем ее на бесконечно малые части (элементы поверхности), площадь одной из которых обозначим dS (рис. 5.4). Ввиду того, что размеры элемента поверхности бесконечно малы, сам элемент будет почти плоским. Построим в произвольной точке P элемента поверхности вектор  $\vec{n}$ , который 1) перпендикулярен к поверхности S в данной точке и 2) имеет модуль, равный единице. Такой вектор  $\vec{n}$  называют единичной нормалью к поверхности в точке P. Тогда как коллинеарный ему вектор

$$\vec{dS} = \vec{n} \, dS \,, \tag{5.14}$$

называют векторным элементом поверхности S.

Пусть в точке P вектор плотности потока молекул принимает значение  $\overrightarrow{J}$ . Скалярное произведение векторов (5.11) и (5.14)

$$d\Phi = \vec{J} \ \vec{dS} \equiv \vec{J} \ \vec{n} \ dS \tag{5.15}$$

называется потоком вектора  $\overrightarrow{J}$  через элемент поверхности  $\overrightarrow{dS}$ , или элементарным потоком вектора  $\overrightarrow{J}$ . Согласно определению скалярного произведения

$$d\Phi = J \, dS \, \cos \alpha \,. \tag{5.16}$$

Сравнив выражения (5.13) и (5.16), придем к заключению, что модуль потока  $d\Phi$  есть число молекул, пересекающих элемент поверхности dS за единицу времени.



Алгебранческая сумма потоков (5.15) через все элементы поверхности S, т.е. поверхностный интеграл

$$\Phi = \int_{S} \vec{J} \, \vec{dS}$$
(5.17)

называется потоком вектора  $\vec{J}$  через поверхность S. Модуль величины  $\Phi$  есть число молекул, которые пересекают поверхность S за единицу времени. Неравенство  $\Phi > 0$  означает, что газ протекает через поверхность S преимущественно в направлении вектора  $\vec{n}$ . Если же  $\Phi < 0$ , то газ течет в противоположном направлении. Поток  $\Phi$  протекающего через поверхность S газа может быть равен нулю. Такое возможно, когда через некоторые части поверхности газ течет в направлении вектора  $\vec{n}$ , а через другие – в противоположном направлении. Если при этом числа молекул, передвигающихся в различных направлениях, одинаковы, то суммарный поток будет равен нулю.

Рассмотрим произвольную воображаемую замкнутую поверхность S, через которую в охватываемый ею объем V втекает или вытекает некоторый газ. Вследствие течения газа число молекул N в объеме V может

изменяться со временем:

$$N(t) = \int_{V} n(t, \vec{r}) \, dV \,. \tag{5.18}$$

Среднее число молекул, которые пересекают поверхность S за единицу времени, равно потоку вектора  $\overrightarrow{J}$ :

$$\Phi = \oint_{S} \vec{J} \vec{n} \, dS \,. \tag{5.19}$$

Окружность на знаке интеграла означает, что поверхность S, по которой производится интегрирование, является замкнутой. В таком случае принято вектор  $\vec{n}$  направлять не внутрь поверхности S, а наружу. При этом вектор  $\vec{n}$  называют внешней нормалью к поверхности S.

Когда газ преимущественно вытекает из объема V, поток  $\Phi$  будет положителен. При этом число N молекул газа в объеме V уменьшается и приращение dN должно быть отрицательным. По определению потока число молекул, которые пролетают за время dt через поверхность S в направлении внешней нормали, равно произведению потока  $\Phi$  на время dt. На эту величину уменьшается число N молекул газа в объеме V, т.е. приращение числа молекул

$$dN = -\Phi dt . (5.20)$$

Эта формула учитывает также случай, когда газ втекает в объем V. В этом случае поток  $\Phi$  отрицателен, а приращение dN положительно.

При помощи формул (5.18) и (5.19) равенство (5.20) можно преобразовать к виду

$$\frac{d}{dt} \int_{V} n \, dV = -\oint_{S} \overrightarrow{J} \, \overrightarrow{dS} \, . \tag{5.21}$$

Равенства (5.20) и (5.21) выражают собой закон согранения числа молекул.

# 5.4. Диффузия газов

Для понимания явления диффузии газов и законов, по которым она протекает, поступим следующим образом. Рассмотрим длинный и узкий сосуд, разделенный перегородкой на две части (рис. 5.5). В разных отделениях этого сосуда содержатся различные газы. Если перегородку убрать, то газы начнут перемешиваться. Процесс проникновения молекул одного вещества в среду, состоящую преимущественно из молекул другого вещества, называется *диффузией*. Для описания этого процесса введем прямоугольную декартову систему координат так, чтобы ось *х* была направлена вдоль самой длинной стороны сосуда. Начало координат поместим в том месте, где находилась перегородка.



В течение процесса взаимного проникновения газов их концентрации будут изменяться со временем и от точки к точке в пространстве. Так, например, концентрация *n* газа, который находился в левом отделении сосуда, будет функцией от времени и координаты *x*:

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}(\boldsymbol{t}, \boldsymbol{x}) \,. \tag{5.22}$$

Аналогично, концентрация  $\tilde{n}$  другого газа также будет некоторой функцией этих переменных:  $\tilde{n} = \tilde{n}(t, x)$ .



Примерный вид зависимостей концентрации n первого газа от координаты x изображен на рис. 5.6 для моментов времени: t = 0, который соответствует началу процесса диффузии, для произвольного момента времени t > 0 и для момента времени  $t = \infty$ , когда диффузия прекратилась. В момент времени t = 0 концентрация этого газа в левом отделении (где x < 0) была равна некоторому значению  $n_o$ , а в правом отделении молекулы этого газа отсутствовали (т.е. n = 0 при x > 0). Спустя некоторое время t после того, как убрали перегородку, часть молекул газа переместится (как говорят, продиффундирует) из области x < 0 в область x > 0. В этот момент времени концентрация n молекул газа будет представлять собой монотонно убывающую функцию от координаты x. Когда диффузия закончится ( $t = \infty$ ), концентрация молекул станет всюду одинаковой  $n_{\infty}$ .

Если предположить для простоты, что температура и давление в обоих отделениях сосуда при t = 0 были одинаковыми, то они останутся таковыми и после того, как перегородку уберут. Парциальные давления газов

$$P = n k T \quad \mathsf{H} \quad \mathring{P} = \hat{n} k T \,,$$

так же, как и концентрации, будут различными в разных точках пространства, но полное давление в смеси газов, равное по закону Дальтона сумме парциальных давлений, будет всюду одинаково и не будет зависеть от времени:

$$P(t, x) + \tilde{P}(t, x) = P_o = \text{const}$$

Вследствие этого сумма концентраций газов также будет постоянной величиной:

$$n(t, x) + \tilde{n}(t, x) = n_o = \frac{P_o}{kT}$$

Если бы давление и температура по разные стороны перегородки были различными, то после ее удаления процесс диффузии молекул протекал бы одновременно с двумя другими процессами: движением газов и теплообменом между ними. В таком случае изучение самого процесса диффузии было бы сильно затруднено.

В рассматриваемом случае диффузионный поток молекул будет направлен вдоль оси x. При этом вектор плотности потока молекул  $\overrightarrow{J}$ будет также направлен вдоль оси x, т.е. только проекция  $J_x$  этого вектора на ось x не будет равна нулю. Можно показать, что плотность потока молекул  $J_x$  связана с их концентрацией соотношением

$$J_{x} = -D \frac{\partial n}{\partial x}.$$
 (5.23)

Коэффициент пропорциональности *D* в этом выражении называется коэффициентом диффузии. Он прямо пропорционален средней скорости молекулы и средней длине ее свободного пробега:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda . \tag{5.24}$$

Формула (5.23) составляет содержание закона Фика. Согласно этому закону плотность потока молекул  $J_x$  пропорциональна производной от концентрации по координате x. Смысл величины  $J_x$  заключается в том, что выражение

$$dN = J_x S dt$$

есть число молекул, которые за время dt пересекают расположенную перпендикулярно к линиям тока поверхность площадью S.

В общем случае закон Фика выражает формула

$$\overrightarrow{J} = -D \operatorname{grad} n \,. \tag{5.25}$$

#### 5.5. Вяэкость газов

В общем случае вектор й средней скорости, который описывает направленное движение молекул, зависит от времени и координат точки в пространстве:

$$\vec{u}=\vec{u}(t,\vec{r}).$$

Эту функцию можно найти, если известны законы взаимодействия слоев газа и уравнения их движения.

При течении газа между его слоями, движущимися с различными скоростями, действуют силы внутреннего трения, обусловленные вязкостью газа. В существовании таких сил можно убедиться на опыте. Рассмотрим следующую экспериментальную установку. В вертикальном цилиндрическом сосуде, который может вращаться вокруг своей оси, содержится некоторый газ. Внутри этого цилидра помещен другой цилиндр меньшего ралиуса, подвешенный на тонкой проволоке так, что ось этого цилиндра совпадает с осью внешнего цилиндра. Когда внешний цилиндр приводят во вращение, внутренний цилиндр поворачивается на некоторый угол. Такое поведение внутреннего цилиндра можно объяснить действием на его поверхность касательных сил со стороны вращающегося газа, который приходит в движение, увлекаемый внешним цилиндром, и сам вовлекает внутренний цилиндр во вращательное движение. Этому движению препятствуют силы упругости закручивающейся проволоки. Когда эти силы уравновесят друг друга, внутренний цилиндр перестанет вращаться.

Ньютон установил закон, согласно которому касательная сила F, характеризующая взаимодействие двух слоев газа или жидкости, разделенных некоторой воображаемой поверхностью, пропорциональна производной от скорости газа в направлении перпендикулярном к поверхности раздела:

$$F = \eta \left| \frac{\partial u}{\partial n} \right| S , \qquad (5.26)$$

где  $\eta$  – коэффициент внутреннего трения, или вязкость газа,  $\partial u/\partial n$  – производная по направлению, т.е. производная от скорости по координате, которая изменяется в направлении нормали к поверхности раздела двух слоев газа, S – площадь поверхности. Силы вязкого трения распределены по поверхности, разделяющей слои текущей жидкости.



Рис. 5.7. Силы вязкого трения

Чтобы яснее понять содержание закона Ньютона, рассмотрим в качестве примера установившееся течение газа. Предположим, что температура и концентрация молекул газа всюду одинаковы, а сам газ движется так, что вектор скорости направленного движения молекул описывается формулой

$$\vec{u} = u(z) \, \vec{j} \,, \tag{5.27}$$

где  $\vec{j}$  – единичный вектор, задающий направление оси *y*. Эта формула говорит о том, что газ движется стационарно вдоль оси *y*, а модуль *u* его скорости зависит только от координаты *z* (рис. 5.7). Примерно таким образом можно описать движение воздушных масс, когда над равниной в одном направлении дует ветер, скорость которого изменяется с высотой.

Исследуем взаимодействие горизонтальных слоев газа. Для этого построим воображаемую горизонтальную плоскость S (рис. 5.7). Предположим для определенности, что скорость u = u(z) есть возрастающая функция от координаты z. В этом случае скорость потока газа над плоскостью будет больше скорости потока газа под ней. При этом верхний поток газа будет действовать на нижний с силой  $\vec{F_1}$ , направленной вдоль скорости  $\vec{u}$ , т.е. будет ускорять его движение. Нижний поток газа, расположенный под плоскостью S, действует на слой газа над ней с силой  $\vec{F_2}$ , которая направлена против скорости, т.е. тормозит его движение. В рассматриваемом случае силы вязкого трения направлены вдоль оси у. Теперь закон Ньютона для силы вязкого трения  $\vec{F}_1$  будет иметь вид

$$F_{\mathbf{y}} = \eta \, \frac{du}{dz} \, S \,, \tag{5.28}$$

где  $F_y$  – проекция силы  $\overrightarrow{F_1}$  на ось y, коэффициент вязкостя

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda . \qquad (5.29)$$

#### 5.6. Теплопроводность газов

Если температура газа в разных точках пространства неодинакова, то в газе возникают потоки тепла, которые переносят энергию из областей с более высокой температурой в области, где температура ниже. Перенос тепловой энергии описывается посредством вектора  $\vec{q}$ , который называется плотностью потока тепла и определяется следующим образом. Скалярное произведение

$$\vec{q} \ \vec{dS} \equiv \vec{q} \ \vec{n} \ dS$$

этого вектора на векторный элемент поверхности (т.е. поток вектора  $\vec{q}$ ) есть количество тепла, протекающего через этот элемент за единицу времени в направлении вектора  $\vec{n}$  единичной нормали. Количество тепла Q, протекающего за единицу времени через некоторую поверхность S, равно сумме элементарных потоков и выражается поверхностным интегралом

$$Q = \int_{S} \vec{q} \, d\vec{S} \, . \tag{5.30}$$

Так как по определению вектор  $\vec{q}$  указывает направление, в котором переносится тепло, поток Q будет положителен, когда направление переноса тепла совпадает с направлением вектора  $\vec{n}$  нормали к поверхности. В противном случае поток вектора  $\vec{q}$  отрицателен.

В пространстве, заполненном газом, выделим некоторый объем V, ограниченный замкнутой поверхностью S. Найдем внутреннюю энергию U газа, занимающего этот объем. Так как число молекул в физически бесконечно малом объеме равно  $n \, dV$ , а средняя энергия одной молекулы

$$\epsilon = rac{i}{2} k T$$

внутренняя энергия газа в объеме dV будет равна

$$\frac{i}{2} k T n dV$$
.

Сложив эти выражения, найдем внутреннюю энергию газа в объеме V:

$$U = \int_{V} \frac{i}{2} k T n dV. \qquad (5.31)$$

Энергия газа в объеме V может изменяться со временем по следующим причинам: во-первых, из-за изменения числа молекул в этом объеме; во-вторых, из-за переноса тепла через поверхность S. Если концентрация молекул всюду одна и та же, то число молекул в объеме Vне изменяется со временем. В этом случае внутренняя энергия газа в объеме V может изменяться только вследствие того, что тепло втекает или вытекает из этого объема через ограничивающую его поверхность S. При этом приращение внутренней энергии газа в объеме V за время dtбудет определяться выражением

$$dU = -Q \, dt \,. \tag{5.32}$$

В силу принятого соглашения поток вектора через замкнутую поверхность вычисляется всегда в направлении внешней нормали к этой поверхности. Поэтому, когда тепло вытекает из объема V через поверхность S, поток вектора  $\vec{q}$  будет положителен. При этом энергия U газа в этом объеме будет уменьшаться, а ее производная будет отрицательна. По этой причине в правой части равенства (5.32) перед интегралом стоит знак минус.

При помощи формул (5.30) и (5.31) равенство (5.32) можно записать как

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \frac{i}{2} k T n \, dV = - \oint_{S} \vec{q} \, d\vec{S} \, . \tag{5.33}$$

Равенства (5.32) и (5.33) выражают закон сохранения энергии в процессе переноса тепла. Уравнение (5.33) по форме совпадает с интегральным уравнением (5.21), которое выражает закон сохранения числа молекул.

Рассмотрим сначала частный случай, когда температура зависит только от одной пространственной координаты, например, от *x*:

$$T = T(t, \boldsymbol{x}) \,. \tag{5.34}$$

Очевидно, что в этом случае вектор плотности потока тепла будет направлен вдоль оси x, т.е. будет иметь только одну отличную от нуля проекцию q<sub>x</sub>. Можно показать, что для плотности потока тепла в газе справедливо следующее выражение:

$$q_x = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \qquad (5.35)$$

где коэффициент

$$\kappa = \frac{i}{6} n \langle v \rangle k \lambda \qquad (5.36)$$

называется коэффициентом теплопроводности газа.



Из формулы (5.35) следует, что тепло перетекает в те области пространства, где температура ниже. Пусть, например, температура (5.34) есть возрастающая функция аргумента z (рис. 5.8). В этом случае производная

$$\frac{\partial T}{\partial x} > 0$$

и, как следствие этого, согласно формуле (5.35) плотность потока тепла

$$q_x < 0$$
,

т.е. тепло распространяется в сторону, противоположную направлению оси *x*.

Нетрудно догадаться, что обобщением формулы (5.35) на случай произвольного распределения температуры в пространстве является выражение

$$\vec{q} = -\kappa \operatorname{grad} T$$
 (5.37)

Формулы (5.35) и (5.37) выражают собой закон Фурье (Жан Фурье (1768 - 1830) – французский математик и физик).

#### ГЛАВА 5\*

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ГАЗАХ

(продолжение)

#### 5.7. Вывод закона Фика

Изучить какое-либо явление – это значит, в первую очередь, установить законы, которым оно подчиняется. Для установления законов диффузии рассмотрим длинный и узкий сосуд, разделенный перегородкой на две части (рис. 5.5). В разных отделениях этого сосуда содержатся различные газы. Если перегородку убрать, то газы начнут перемешиваться вследствие диффузии молекул. Для описания этого процесса введем прямоугольную декартову систему координат так, чтобы ось *z* была направлена вдоль самой длинной стороны сосуда. Начало координат поместим в том месте, где находилась перегородка. Пусть

$$n = n(t, x) \tag{5.38}$$

есть концентрация молекул газа, который находился в левом отделении сосуда, а  $\tilde{n}$  - концентрация другого газа.

Предположим, что температура и давление в обоих отделениях сосуда до того, как убрали перегородку, были одинаковыми. В таком случае они останутся таковыми, если перегородку убрать. Так сумма парциальных давлений, будет всюду одинаково и не будет зависеть от времени:

$$n k T + \tilde{n} k T = P_o = \text{const}$$

Вследствие этого сумма концентраций газов также будет постоянной величиной:

$$n(t, x) + \tilde{n}(t, x) = \frac{P_o}{kT}.$$

Произведем поперечное сечение сосуда с газами воображаемой плоскостью S, уравнение которой x = const (рис. 5.9). Пусть S есть площадь этого сечения. Согласно формуле (3.20) число молекул первого газа, пересекающих плоскость S в положительном направлении оси x (т.е. слева направо) за время от t до t + dt, равно

$$N_+ = \frac{1}{6} n_1 \langle v \rangle S dt ,$$

где  $n_1$  – концентрация молекул в этом потоке. Так как эти молекулы движутся слева направо, а последнее соударение до того, как пересечь плоскость S, каждая из них испытала где-то в среднем на расстоянии  $\lambda$  слева от этой плоскости; концентрацию  $n_1$  следует положить равной значению функции (5.38), которое соответствует координате  $x - \lambda$ :

$$n_1 = n(t, x - \lambda).$$

Аналогично число молекул, пересекающих плоскость S в направленни справа налево за время dt, будет

$$N_{-}=\frac{1}{6}n_{2}\langle v\rangle S\,dt,$$

где

$$n_2=n(t,x+\lambda).$$



В результате число dN молекул, пролетающих через сечение S за время dt, равное разности чисел  $N_+$  и  $N_-$  молекул, летящих в противоположных направлениях, будет

$$dN = N_{+} - N_{-} = \frac{1}{6} (n_1 - n_2) \langle v \rangle S dt$$

Приращение функции приближенно равно произведению производной на приращение аргумента. Согласно этому правилу

$$n_2 - n_1 \equiv n(t, x + \lambda) - n(t, x - \lambda) = \frac{\partial n(t, x)}{\partial x} \Delta x$$

где

$$\Delta \boldsymbol{x} = 2\,\lambda\,.$$

Используя эти формулы, получим следующее выражение для числа молекул dN, которые пересекают поверхность S за время dt:

$$dN = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{\partial n}{\partial x} S dt$$

Это выражение можно записать так:

$$dN = J_x S dt , \qquad (5.39)$$

где плотность потока молекул

$$J_{x} = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \qquad (5.40)$$

где коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda . \tag{5.41}$$

Таким образом, пришли к закону Фика.

Используя выражения (3.44) и (5.8) для средней квадратичной скорости молекулы (v) и длины ее свободного пробега  $\lambda$ , получим:

$$D=\frac{\sqrt{k\,T}}{\sigma\,n\,\sqrt{6\,m}}\sim\frac{\sqrt{T}}{n}\,.$$

т.е. коэффициент диффузии прямо пропорционален корню квадратному из абсолютной температуры и обратно пропорционален концентрации молекул.

Так как функция (5.38) есть концентрация молекул газа, который находился слева от перегородки, эта функция будет убывающей (рис. 5.6). При этом ее производная будет отрицательной n' < 0. Следовательно, по закону Фика (5.40) проекция  $J_x$  на ось x вектора  $\overrightarrow{J}$  плотности потока молекул будет положительной:  $J_x > 0$ . Это означает, что вектор  $\overrightarrow{J}$ направлен в ту сторону, где концентрация молекул меньше (рис. 5.9).

#### 5.8. Уравнение диффузии

Составим теперь уравнение для функции (5.38). С этой целью рассмотрим молекулы первого газа, находящиеся в слое между параллельными плоскостями, которые перпендикулярны к оси x и пересекают се в точках с координатами x и x + dx (рис. 5.10). В момент времени t в этом слое, объем которого равен S dx, находилось число молекул

Вследствие диффузии молекул их число в слое изменяется со временем и в момент времени t + dt станет равным

$$n(t+dt, x) S dx$$
.

Изменение числа молекул в слое определяется потоками молекул через плоскости, ограничивающие этот слой. Через плоскость x = constслева в слой за время от t до t + dt втекают молекулы, число которых равно

 $J_x(t, x) S dt$ .

За это же время через плоскость, соответствующую значению абсциссы z + dx, из слоя вытекает число молекул

$$J_x(t, x + dx) S dt$$
.



Следовательно, число молекул в слое за время dt изменится на величину

$$n(t+dt, x) S dx - n(t, x) S dx = J_x(t, x) S dt - J_x(t, x+dx) S dt$$

Разделим последнее равенство на S dx dt. Получим:

$$\frac{n(t+dt,x)-n(t,x)}{dt}=-\frac{J_x(t,x+dx)-J_x(t,x)}{dx},$$

нли

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \,. \tag{5.42}$$

Это равенство выражает собой закон сохранения числа частиц. Его называют уравнением непрерывности, или уравнением неразрывности линий тока. Применяя закон Фика (5.40), придем к уравнению диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \, \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

в котором неизвестной величиной является функция n = n(t, x). Если D = const, то уравнение диффузии принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$
 (5.43)

В общем случае, когда молекулы распределены неравномерно в пространстве, а их концентрация изменяется с течением времени:  $n = n(t, \vec{r})$ , плотность потока молекул также будет зависеть от времени t и раднус-вектора  $\vec{r}$ :  $\vec{J} = \vec{J}(t, \vec{r})$ . Получим уравнение, связывающее эти две функции, из уравнения (5.21)

$$\frac{d}{dt}\int\limits_V n\,dV=-\oint\limits_S \overrightarrow{J}\,\overrightarrow{dS}\,,$$

которое выражает закон сохранения числа молекул. Преобразуем правию часть этого уравнения по теореме Остроградского – Гаусса

$$\oint_{S} \overrightarrow{J} \, \overrightarrow{dS} = \int_{V} \operatorname{div} \overrightarrow{J} \, dV \, ,$$

где выражение

$$\operatorname{div} \overrightarrow{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}$$

есть дивергенция вектора  $\overrightarrow{J}$ . В результате получны равенство

$$\int\limits_V \frac{\partial n}{\partial t} \, dV = - \int\limits_V \operatorname{div} \overrightarrow{J} \, dV \, dV$$

Так как интегрирование производится по произвольному объему V, эти интегралы могут быть тождественно равны один другому только в том случае, когда равны подинтегральные функции. Таким образом, придем к уравнению непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} \overrightarrow{J}, \qquad (5.44)$$

Уравнение непрерывности (5.44) является обобщением уравнения (5.42) и так же, как последнее, выражает закон сохранения числа молекул.

В общем случае закон Фика выражает формула

$$\overrightarrow{J} = -D \text{ grad } n . \tag{5.45}$$

В частности из этой формулы вытекает формула (5.40). Подстановка выражения (5.45) в уравнение (5.44) приводит к уравнению

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \operatorname{div}\left(D \operatorname{grad} n\right) = 0.$$

Если коэффициент диффузии *D* не зависит от координат точки пространства, то это уравнение можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n , \qquad (5.46)$$

где символ  $\Delta$  обозначает следующие выражения:

$$\Delta = \operatorname{div} \operatorname{grad} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \equiv \nabla^2$$

и называется оператором Лапласа (Пьер Лаплас (1749 - 1827) - французский физик и математик).

Следует заметить, что закон Фика и уравнение диффузии справедливы не только для процесса взаимного проникновения одного газа в другой, но также хорошо описывают диффузию частиц в жидкостях и твердых телах.

#### 5.9. Вывод закона Ньютона для силы вязкого трения

Рассмотрим в качестве примера установившееся течение газа. Предположим, что температура и концентрация молекул газа всюду одинаковы, а сам газ движется так, что вектор скорости направленного движения молекул описывается формулой

$$\vec{u} = u(z)\vec{j}$$
,

где  $\vec{j}$  – единичный вектор, задающий направление оси у. Согласно этой формуле, газ движется стационарно вдоль оси у, а модуль скорости зависит только от координаты z (рис. 5.11):

$$u = u(z) . \tag{5.47}$$

Установим закон взаимодействия горизонтальных слоев газа в рассматриваемом случае. Для этого построим воображаемую горизонтальную плоскость S и найдем силу, с которой слой газа, расположенный над этой плоскостью, действует на слой газа под ней. Представим себе, что каждая молекула газа совершает два вида движений: одно – хаотическое тепловое, характеризующееся средней скоростью (v), а другое – упорядоченное со скоростью  $\vec{u}$ , которая по величине существенно меньше, чем (v). Совершая тепловое движение, из нижнего слоя в верхний через поверхность S за время dt перемещаются молекулы, число которых согласно формуле (3.20) равно

$$\frac{1}{6}n\langle v\rangle S\,dt\,.$$

Каждая из этих молекул имеет импульс  $m u_1$ , который характеризует се направленное движение вдоль оси y. Таким образом, за время dt слой газа под плоскостью S вместе с этими молекулами теряет импульс

$$p_{\mathbf{y}_1} = m \, u_1 \cdot \frac{1}{6} \, n \, \langle v \rangle \, S \, dt \, .$$

За это время столько же молекул при тепловом движении переместится из верхнего слоя в нижний. Каждая из них несет с собой импульс m u<sub>2</sub>. В результате импульс нижнего слоя увеличится на величину

$$p_{y_2} = m \, u_2 \cdot \frac{1}{6} \, n \, \langle v \rangle \, S \, dt \, .$$

Следовательно, за время dt импульс направленного движения нижнего слоя получит приращение



Рис. 5.11. К выводу закона Ньютона для силы вязкого трения

Последнее соударение молекула, пересекающая плоскость S, испытывает в среднем на расстоянии  $\lambda$  от нее. Поэтому, если положение плоскости S определяется значением аппликаты z, то скорости  $u_1$  и  $u_2$  направленного движения молекул следует положить равными значениям функции (5.47), которые соответствуют значениям аппликаты  $z - \lambda$  и  $z + \lambda$ :

$$u_1 = u(z - \lambda)$$
,  $u_2 = u(z + \lambda)$ .

При этом получим

$$dp_{\mathbf{y}} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m \left( u(z+\lambda) - u(z-\lambda) \right) S dt .$$

Так как приращение функции приближенно равно ее дифференциалу:

$$u(z+\lambda)-u(z-\lambda)=rac{du(z)}{dz}\Delta z$$

где

$$\Delta z = 2\lambda,$$

будем иметь

$$dp_y = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m \lambda \frac{du}{dz} S dt$$
.

По второму закону Ньютона

$$F_{\mathbf{y}} = \frac{dp_{\mathbf{y}}}{dt}$$

найдем, что на нижний слой газа со стороны верхнего слоя действует сила

$$F_{y} = \eta \, \frac{du}{dz} \, S \,, \tag{5.48}$$

где коэффициент вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda . \qquad (5.49)$$

Формула (5.48) представляет описанный ранее закон Ньютона дая силы вязкого трения.

Предположим для определенности, что скорость u = u(z) есть возрастающая функция от аппликаты z. В этом случае производная функции положительна:

$$\frac{du}{dz}>0,$$

а проекция (5.48) силы  $\vec{F_1}$ , действующей на нижний слой газа и распределенной по поверхности S, будет положительна ( $F_y > 0$ ), т.е. вектор силы  $\vec{F_1}$  вязкого трения направлен по скорости  $\vec{u}$  (рис. 5.11). Это означает, что нижний слой газа, движущийся с меньшей скоростью, чем верхний, ускоряется им. В соответствии с третьим законом Ньютона сила  $\vec{F_2}$ , действующая на верхний слой и также распределенная по поверхности S, направлена против скорости  $\vec{u}$ , т.е. нижний слой тормозит верхний.

Подставив в формулу (5.49) выражения (3.44) и (5.8) для (v) и  $\lambda$ , найдем, что

$$\eta=\frac{1}{\sigma}\sqrt{\frac{m\,k\,T}{6}}\,,$$

т.е. коэффициент вязкости газов прямо пропорционален корню квадратному из абсолютной температуры и не зависит от концентрации молекул.

# 5.10. Вывод закона Фурье

Чтобы получить выражение для вектора плотности потока тепла, рассмотрим сначала частный случай, когда температура зависит только от одной пространственной координаты, например, от *x*:

$$T = T(t, \boldsymbol{x}) . \tag{5.50}$$

Очевидно, что в этом случае вектор  $\vec{q}$  плотности потока тепла будет направлен вдоль оси x, т.е. будет иметь только одну отличную от нуля проекцию  $q_x$ .



Постронм воображаемую плоскость площадью S, которая перпендикулярна к оси x и пересекает ее в точке x (рис. 5.12). С двух сторон на эту плоскость падают молекулы. За время dt на каждую сторону упадут молекулы, число которых

$$N_{+} = N_{-} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S dt$$

Так как по разные стороны от плоскости S газ имеет различные значения температуры  $T_1$  и  $T_2$ , средние значения энергии одной молекулы в потоках, движущихся навстречу друг другу, будут различны:

$$arepsilon_1=rac{i}{2}\,k\,T_1$$
 и  $arepsilon_2=rac{i}{2}\,k\,T_2$  .

Молекулы, движущиеся слева направо, за время dt переносят через плоскость S энергию

$$\varepsilon_1\cdot \frac{1}{6}n\langle v\rangle S\,dt$$
,

а молекулы, движущиеся в обратном направлении, - энергию

$$\varepsilon_2 \cdot \frac{1}{6} n \langle v \rangle S dt$$
.

Поэтому, используя определение плотности потока тепла, можно записать равенство

$$q_x S dt = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S dt (\varepsilon_1 - \varepsilon_2),$$

нлн

$$q_{x}=\frac{1}{6}n\langle v\rangle\cdot\frac{i}{2}k(T_{1}-T_{2}).$$

Средняя энергия молекулы  $\frac{i}{2} k T$  определяется температурой той точки пространства, где она испытала последнее соударение. Для однонаправленного потока молекул эти точки находятся от плоскости S в среднем на расстоянии, равном длине свободного пробега молекулы  $\lambda$ . По этой причине следует положить

$$T_1 = T(t, x - \lambda)$$
 и  $T_2 = T(t, x + \lambda)$ .

Так как

$$T_2 - T_1 = T(t, x + \lambda) - T(t, x - \lambda) = \frac{\partial T(t, x)}{\partial x} \Delta x$$

где

$$\Delta x = 2 \lambda$$

для плотности потока тепла будем иметь следующее выражение:

$$q_x = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} , \qquad (5.51)$$

где коэффициент теплопроводности газа

$$\kappa = \frac{i}{6} n \langle v \rangle k \lambda . \qquad (5.52)$$

При помощи выражений (3.44) и (5.8) для  $\langle v \rangle$  и  $\lambda$  последнюю формулу можно преобразовать к виду

$$\kappa = \frac{i\,k}{6\,\sigma}\,\sqrt{\frac{3\,k\,T}{2\,m}}$$

Формулы (5.51) и (5.52) выражают собой закон Фурье.

#### 5.11. Уравнение теплопроводности

Интегральное уравнение (5.33)

$$\frac{d}{dt}\int\limits_{V}\frac{i}{2}\,k\,T\,n\,dV=-\oint\limits_{S}\vec{q}\,\vec{dS}\,,$$

выражающее закон сохранения энергии в процессе переноса тепла, можно преобразовать при помощи теоремы Остроградского – Гаусса в дифференциальное уравнение

$$\frac{i}{2} k n \frac{\partial T}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{q} . \qquad (5.53)$$

Как видно из этого уравнения, скорость изменения температуры определяется дивергенцией div  $\vec{q}$  вектора плотности потока тепла. Если она равна нулю, то температура со временем не изменяется. Однако температура может изменяться от одной точки пространства к другой. В таком случае распределение температуры называется стационарным.

В общем случае, когда температур распределена в пространстве произвольным образом, закон Фурье выражает формула

$$\vec{q} = -\kappa \operatorname{grad} T$$
 (5.54)

Подстановка выражения (5.54) в равенство (5.53) приводит к уравнению

$$\frac{i}{2} k n \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\kappa \operatorname{grad} T).$$

В том случае, когда можно пренебречь зависимостью коэффициента теплопроводности от температуры, будем иметь уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \,\Delta T \,, \tag{5.55}$$

где  $\Delta$  - оператор Лапласа. Это уравнение называется уравнением теплопроводности. Нетрудно видеть, что это уравнение по форме в точности совпадает с уравнением диффузии (5.46). Уравнение теплопроводности (5.55) справедливо не только для газов, но и для жидких и твердых тел.

Уравнения диффузии и теплопроводности суть уравнения в частных производных и их решение в общем случае является очень сложной задачей. Но стационарные распределения температуры могут быть найдены сравнительно просто в тех случаях, когда исследуемая система обладает каким-либо типом симметрии. Рассмотрим два примера.

Пример 1. Пространство между двумя плоскостями заполнено веществом, для которого коэффициент теплопроводности  $\kappa$  не зависит от температуры. Направим ось x перпендикулярно к этим плоскостям, а начало отсчета поместим на одной из них. Тогда уравнения плоскостей будут иметь вид x = 0 и x = d, где d – расстояние между плоскостями. Если возле каждой из этих плоскостей температура вещества каким-то образом поддерживается постоянной, то распределение температуры между плоскостями со временем примет стационарный характер и будет описываться функцией T = T(x). Из уравнения теплопроводности (5.55) вытекает уравнение для этой функции

$$\frac{d^2T}{dx^2}=0$$

Общим решением этого уравнения является функция

$$T(\boldsymbol{x}) = C_1 + C_2 \, \boldsymbol{x} \, ,$$

где C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> - постоянные интегрирования. Эти постоянные найдем из граничных условий

$$T(0) = T_1$$
 и  $T(d) = T_2$ .

согласно которым в плоскости x = 0 температура равна  $T_1$ , а в плоскости  $x = d - T_2$ . Граничные условия приводят к уравнениям

$$C_1 = T_1$$
,  $C_1 + C_2 d = T_2$ ;

173

разрешив которые относительно C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> найдем частнос решение уравнения теплопроводности

$$T(\boldsymbol{x}) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d} \boldsymbol{x}.$$

Закон Фурье (5.51) в этом случае будет выглядсть так:

$$q_x = -\kappa \frac{T_2 - T_1}{d}.$$

Пример 2. Пространство между двумя концентрическими сферами раднусов а и в заполнено проводящим тепло однородным веществом. Если температура вещества у поверхностей этих сфер поддерживается постоянной, то в силу сферической симметрии системы стационарное распределение температуры в веществе будет описываться функцией

$$T = T(r), \qquad (5.56)$$

где *r* – расстояние от центра сфер до произвольной точки пространства между ними. Введем прямоугольную декартову систему координат, начало которой поместим в центр сфер. При этом



Рис. 5.13. К вычислению потока вектора q

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Подставив функцию (5.56) в формулу (5.54) для закона Фурье, придем к выражению

$$\vec{q} = -\kappa \frac{dT}{dr} \cdot \frac{\vec{r}}{r},$$
 (5.57)

которое описывает сферически симметричное векторное поле. Из этой формулы следует, что тепло распространяется по веществу от одной сферы к другой вдоль прямых, идущих из начала координат.

Вычислим поток Q вектора  $\vec{q}$  через поверхность S сферы радиуса r, т.е. количество тепла Q, протекающего через эту сферу за единицу времени:

$$Q = \oint_{S} \vec{q} \, \vec{n} \, dS \,, \qquad (5.58)$$

где  $\vec{n}$  – единичный вектор внешней нормали к поверхности. Так как вектор  $\vec{q}$  совпадает по направлению с вектором  $\vec{n}$  нормали к поверхности сферы, подстановка выражения (5.47) в формулу (5.48) дает

$$Q = -\kappa \oint_{S} \frac{dT}{dr} \, dS$$

На поверхности сферы r = const и поэтому производная функции (5.56) также постоянна. При этом будем иметь

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dr} \oint_{S} dS = -\kappa \frac{dT}{dr} \cdot 4 \pi r^{2}. \qquad (5.59)$$

Когда тепло протекает через вещество стационарно, в силу закона сохранения энергии через любую замкнутую поверхность, охватывающую сферу меньшего радиуса, за единицу времени протекает одно и то же количество тепла. В частности это означает, что поток тепла через любую сферу не зависит от ее радиуса:

$$Q = \text{const}$$
.

Разрешив равенство (5.59) относительно производной, получим уравнение для функции (5.56):

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{Q}{4\pi\kappa r^2}$$

В случае, когда коэффициент теплопроводности не зависит от температуры, это уравнение имеет решение

$$T(r) = \frac{Q}{4\pi\kappa r} + C, \qquad (5.60)$$

где C - постоянная интегрирования. Пусть температура внутренней сферы равна  $T_1$ , а внешней –  $T_2$ :

$$T(a) = T_1$$
,  $T(b) = T_2$ .

Функция (5.60) будет удовлетворять этим граничным условиям, если

$$\frac{Q}{4\pi\kappa a}+C=T_1\,,\qquad \frac{Q}{4\pi\kappa b}+C=T_2\,.$$

Раднусы сфер, их температуры и поток тепла могут быть измерены. Поэтому в этих уравнениях неизвестными следует считать постоянную С и коэффициент теплопроводности к. Решив эти уравнения, найдем, что

$$T(r) = T_1 + \frac{Q}{4\pi\kappa} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a}\right), \qquad (5.61)$$

где

$$\kappa = \frac{(b-a) Q}{4 \pi a b (T_1 - T_2)}$$

Из формулы (5.58) следует, что поток тепла положителен, когда векторы  $\vec{q}$  и  $\vec{n}$  сонаправлены, т.е. когда тепло распространяется от внутренней сферы к внешней. При этом функция (5.61) является убывающей и  $T_1 > T_2$  (рис. 5.14).



Если же поток тепла отрицателен, то это означает, что вектор  $\vec{q}$  плотности потока тепла направлен против вектора  $\vec{n}$  внешней нормали, а тепло распространяется от внешней сферы к внутренней. В этом случае функция (5.61) является возрастающей и  $T_1 < T_2$  (рис. 5.15).



#### 5.12. Диффузия во внешнем силовом поле

Пусть в некоторой неподвижной однородной среде имеются частицы, отличающиеся от частиц среды и имеющие возможность перемещаться в пространстве. Из-за столкновений подвижных частиц с частицами среды их движения будут носить диффузионный характер.

Предположим, что на подвижные частицы действует постоянное силовое поле

$$\vec{F} = \vec{F}(\vec{r}), \qquad (5.62)$$

которое могло бы заставить подвижные частицы двигаться ускоренно, если бы этому не препятствовали столкновения с частицами среды, тормозящими их движение. Усредненное воздействие частиц среды на подвижную частицу можно описать посредством силы сопротивления

$$\overrightarrow{F_{conp}} = -\alpha \, \vec{u} \, ,$$

где  $\vec{u}$  – средняя скорость направленного движения подвижных частиц,  $\alpha$ – положительный коэффициент. В результате действия этих сил направленное движение частиц со временем становится стационарным, т.е. не зависящим от времени. При этом среднее ускорение частиц будет равно нулю, т.е.

$$\overrightarrow{F} + \overrightarrow{F_{conp}} = 0$$

Из этого равенства следует, что под действием постоянной силы  $\overrightarrow{F}$  частица будет двигаться в среде с постоянной скоростью

$$\vec{u} = \frac{1}{\alpha} \overrightarrow{F} \equiv \mu \overrightarrow{F} , \qquad (5.63)$$

где величина

$$\mu = \frac{1}{\alpha}$$

называется подвижностью частицы.

Направленное движение частиц относительно среды, обусловленное действием внешней силы  $\vec{F}$ , называется дрейфом, а скорость  $\vec{u}$  этого движения – скоростью дрейфа. Такой характер имеет, например, движение заряженных частиц в проводящей среде под действием электрического поля. Дрейфовому движению частиц соответствует вектор плотности потока частиц

$$\vec{J}_{\partial pe \hat{u} \phi} = n \, \vec{u} \,, \tag{5.64}$$

где п - концентрация частиц.

Если подвижные частицы распределены неравномерно в пространстве, то одновременно с дрейфом под действием внешней силы они будут участвовать в направленном диффузионном движении, для которого по закону Фика вектор плотности потока частиц равен

$$\overrightarrow{J}_{\partial u\phi} = -D \text{ grad } n . \tag{5.65}$$

В том случае, когда среда ограничена поверхностями, препятствующими движению частиц, их направленное движение со временем прекратится и система частиц придет в равновесное состояние. При этом концентрация частиц не будет зависеть от времени:

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}(\vec{r}) , \qquad (5.66)$$

а плотность потока частиц будет равна нулю:

$$\vec{J}_{\partial p e \dot{u} \phi} + \vec{J}_{\partial u \phi} = 0.$$
 (5.67)

Согласно этому равенству дрейфовое и диффузионное движения как бы уничтожают друг друга. В результате распределение частиц в пространстве остается в среднем неизменным. Нечто подобное происходит с молекулами земной атмосферы. Под действием силы тяжести они дрейфуют к поверхности Земли, а диффузионное движение отбрасывает их вверх, где концентрация молекул меньше.

Подстановка выражений (5.63), (5.64) и (5.65) в равенство (5.67) приводит к уравнению

$$n \ \mu \overrightarrow{F} - D \ \text{grad} \ n = 0 \tag{5.68}$$

для функции (5.66). Рассмотрим случай, когда внешнее силовое поле (5.62) является консервативным, т.е. имеет вид

$$\overrightarrow{F} = - \operatorname{grad} U$$
,

где  $U = U(\vec{r})$  – потенциальная энергия частицы. Для этого случая решение уравнения (5.68) уже известно. В самом деле, равновесное распределение частиц в пространстве, где имеется консервативное силовое поле, подчиняется закону Больцмана (3.29)

$$n(\vec{r}) = n_o \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right)$$
.

Подстановка этой функции в уравнение (5.68) обращает его в тождество при условии, что подвижность  $\mu$  и коэффициент диффузии связаны соотношением

$$D = \mu \, k \, T \, .$$

# ГЛАВА 6

#### РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

#### 6.1. Межмолекулярное взаимодействие

Молекулы состоят из атомов. Каждый атом в свою очередь состоит из одного положительно заряженного массивного ядра и нескольких отрицательно заряженных сравнительно легких электронов. Атом в целом нейтрален, так как отрицательный заряд всех его электронов равен по величине заряду ядра. Заряд одного электрона равен — e, где e — так называемый элементарный электрический заряд. Если число электронов в атоме равно Z, то заряд ядра будет равен + Ze. Электроны удерживаются в пределах атома электрическими силами притяжения к ядру. Какие же силы заставляют нейтральные атомы притягиваться друг к другу и образовывать молекулы? Оказывается, эти силы также имеют электрическую природу, т.е. обусловлены взаимодействием заряженных частиц.

Движение электронов в атоме имеет довольно сложный характер. Одни электроны движутся близко к ядру, а другие – сравнительно далеко от него. Поэтому одни электроны называются внутренними электронами атома, а другие – внешними, или валентными. Для внешних электронов кулоновская сила притяжения к ядру

$$F = \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_o r^2}$$

принимает меньшие значения, чем для внутренних, т.е. внешние электроны слабее связаны с ядром, чем внутренние. Под влиянием каких-либо воздействий внешние электроны легко изменяют характер своего движения и даже могут покидать пределы атома. Тогда атом превращается в положительно заряженный ион. Характер движения внешних электронов существенно изменяется при сближении двух и более атомов. Как говорят, происходит перестройка внешних оболочек атомов. Если в результате этого энергия системы уменьшается, то атомы образуют более или менее прочную молекулу. Рассмотрим несколько примеров образования устойчивых связей атомов в молекуле.

Такие молекулы, как молекулы водорода  $H_2$ , кислорода  $O_2$  и азота  $N_2$ , образованы из двух одинаковых атомов. Связь атомов в этих моле-
кулах можно объяснить следующим образом. Ядро каждого атома притягивает к себе электроны другого атома. Поэтому внешние электроны в молекуле движутся так, что их концентрация в пространстве между атомами повышается (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Ковалентная связь

Для того чтобы лучше понять механизм образования связи и оценить силу притяжения атомов, рассмотрим упрощенную модель двухатомной молекулы. Предположим, что внешние электроны полностью оторвались от атомов и сконцентрировались в середине молекулы на расстоянии а от образовавшихся ионов (рис. 6.2). Если заряд одного иона равен +q, то суммарный заряд внешних электронов будет равен -2q. На каждый ион действует сила отталкивания

$$F_{om} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o (2a)^2}$$

со стороны другого нона и сила притяжения

$$F_{np} = \frac{2 q^2}{4 \pi \varepsilon_o a^2}$$

к сосредоточенному между ними заряду внешних электронов. При этом сила притяжения в восемь раз больше силы отталкивания:

$$\frac{F_{np}}{F_{om}} = 8$$

В действительности заряд внешних электронов не сконцентрирован в точке, а распределен некоторым образом в пространстве. Поэтому сила притяжения имеет меньшее значение, но все-таки она больше силы отталкивания. Образованная таким образом связь атомов в молекуле называется ковалектной.



Рис. 6.2. Упрощенная модель ковалентной связи двух атомов

Если молекула состоит из различных атомов, то центр тяжести внешних электронов уже не будет находиться посередине между атомами, а будет смещен к тому или другому атому. В некоторых случаях все внешние электроны (когда их немного, один или два) одного атома переходят к другому атому, который превращается таким образом в отрицательно заряженный ион. Так, например, происходит при образовании молекулы из атомов натрия Na и хлора Cl. Один внешний электрон атома натрия переходит к атому хлора (рис. 6.3). Между ионами действуют кулоновские силы притяжения, которые обеспечивают прочность молекулы. Такая связь называется ионной.



Рис. 6.5. Молекула NaCl. Ионная связь

Система заряженных частиц, для которых "центры тяжести" отрицательных и положительных зарядов не совпадают, называется электрическим диполем. Например, молекула NaCl является электрическим диполем.



Рис. 6.4. Силы Ван-дер-Ваальса

Под действием внешнего электрического поля сферически симметричный атом превращается в электрический диполь (поляризуется). Взаимная поляризация атомов происходит при их сближении. Атомы, превратившиеся в электрические диполи, притягиваются друг к другу (рис. 6.4). При этом они еще больше поляризуют друг друга. Силы, обусловленные изаимной поляризацией атомов или молекул, называются дисперсионными, или силами Ван-дер-Ваальса. Таким образом, при сближении атомов между ними начинают действовать силы притяжения, которые имеют электрическое происхождение и определяются характером движения внешних электронов в образовавшейся молекуле.

При малых расстояниях между атомами преобладают силы отталкивания, обусловленные кулоновским взаимодействием положительно заряженных ядер.

Какой-либо универсальной формулы, описывающей зависимость силы взаимодействия двух атомов от расстояния *r* между ними, не существует. Однако для любых атомов эта зависимость имеет общий характер: при больших расстояниях  $(r > r_o)$  атомы притягиваются друг к другу, а при малых  $(r < r_o)$  – отталкиваются (рис. 6.5). Проведем через центры двух атомов прямую. Центр одного из атомов выберем за начало отсчета расстояния между ними, т.е. будем считать этот атом как бы неподвижным. Из рис. 6.5 видно, что проекция F на ось r силы  $\vec{F}$ , которая действует на подвижный атом, будет

F(r) > 0 при  $r < r_o$ ,  $F(r_o) = 0$ , F(r) < 0 при  $r > r_o$ .

График зависимости проекции F силы от расстояния r между атомами приведен на рис. 6.6.



Рис. 6.5. Сила межмолекулярного взаимодействия

На рис. 6.7 приведен график зависимости от расстояния r потенциальной энергии W = W(r) взаимодействия двух атомов, которая связана с проекцией силы соотношением

$$\frac{dW}{dr}=-F(r)\,.$$

Из этой формулы следует, что 1) при расстояниях  $r > r_o$ , когда атомы притягиваются и сила F отрицательна, производная функции W = W(r)положительна, а сама функция является возрастающей; 2) при расстояниях  $r < r_o$  атомы отталкиваются, сила F положительна, производная функции W = W(r) отрицательна и эта функция убывает. При  $r = r_o$  потенциальная энергия двух атомов принимает наименьшее значение  $W_{min}$ . Как известно, потенциальная энергия определена с точностью до произвольного постоянного слагаемого. Эта постоянная величина будет равна нулю, если принять условие, что при удалении атомов друг от друга на бесконечно большое расстояние энергия их взаимодействия должна обращаться в ноль:

$$\lim_{r\to\infty} W(r)=0$$

При этом условии наименьшее значение  $W_{min}$  потенциальной энергии будет отрицательным:

$$W_{min} = -W_o, \qquad (6.1)$$

где W<sub>o</sub> – положительная величина.



Рис. б.б. График зависимости силы взаимодействия двух молекул от расстояния между ними



Рис. 6.7. График зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними

Все сказанное в этом разделе о взаимодействии атомов относится с небольшими изменениями к взаимодействию молекул. Так же, как и атомы, молекулы при малых расстояниях между ними отталкиваются, а при не очень больших притягиваются друг к другу. При некотором расстоянии d между молекулами сила их взаимодействия равна нулю, а потенциальная энергия принимает наименьшее эначение  $-W_o$ . Для одинаковых молекул величину d условились называть эффективным диаметром молекулы.

Важно отметить, что силы межмолекулярного взаимодействия являются короткодействующими, т.е. проявляют себя только, когда расстояние между молекулами принимает значения  $r < \tilde{r}$ , где расстояние  $\tilde{r}$  называется радиусом действия межмолекулярных сил. Это расстояние равно всего нескольким диаметрам молекул. При расстояниях  $r > \tilde{r}$  молекулы практически не взаимодействуют.

### 6.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Клапейрона - Менделеева

$$P V = \nu R T , \qquad (6.2)$$

полученное в предположении, что молекулы газа не взаимодействуют друг с другом, удовлетворительно описывает состояния реальных газов только при достаточно низких значениях концентрации молекул. При высоких значениях концентрации взаимодействие молекул оказывает существенное влияние на состояния газа. При этом наблюдаются определенные расхождения экспериментально установленных зависимостей P = P(V, T) с уравнением  $P = \nu R T/V$  состояния идеального газа.

Было предложено несколько эмпирических уравнений, пригодных для описания состояний реальных газов при высоких значениях концентрации молекул. Самым простым из этих уравнений и вместе с тем достаточно точно описывающим состояния реальных газов является уравнение Ван-дер-Ваальса (Иоханнес Ван-дер-Ваальс (1837 – 1923) – нидерландский физик), которое имеет вид

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu R T, \qquad (6.3)$$

где а и b – положительные постоянные, принимающие для разных газов различные значения. Эти значения для каждого газа подбираются опытным путем так, чтобы согласие уравнения (6.3) с экспериментальными данными было наилучшим.

Уравнение Ван-дер-Ваальса иногда удобно записать так:

$$P = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$
 (6.4)

Чем ниже концентрация молекул, тем слабее они взаимодействуют и с тем большим основанием газ можно считать идеальным. Концентрация молекул газа тем меньше, чем больше занимаемый газом объем. Таким образом, при расширении газ по своим свойствам приближается к идеальному газу. При достаточно больших значениях объема V будут справедливы неравенства

$$v^2 a \ll V^2$$
 и  $v b \ll V$ 

При этом выраженнями  $\nu^2 a / V^2$  и  $\nu b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса можно пренебречь. В результате получим уравнение состояния идеального газа.

# 6.3. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа представляет собой функцию от температуры и объема, которую можно записать так:

$$U = U(T, V) = U_{u\partial eas. eas}(T) + U_{es}, \qquad (6.5)$$

где  $U_{udean.\ 2a3}$  – внутренняя энергия идеального газа, т. е. энергия газа без учета энергии взаимодействия молекул,  $U_{o3}$  – энергия взаимодействия частиц. Внутренняя энергия идеального газа есть монотонно возрастающая функция от температуры, которая равна произведению  $C_V T$ , если теплоемкость газа не зависит от его температуры. Относительно энергии  $U_{o3}$  взаимодействия молекул можно сказать, что 1) это есть отрицательная величина, так как энергия W(r) взаимодействия двух молекул отрицательна при r > d (рис. 6.7), и 2) энергия  $U_{o3}$  обращается в ноль при  $V \to \infty$ , так как при увеличении расстояния между молекулами они перестают взаимодействовать. Таким образом, функция (6.5) удовлетворяет условию

$$\lim_{V \to \infty} U(T, V) = U_{u\partial eas. \ sas}(T) .$$
(6.6)

Уравнению состояния (6.4) соответствует следующее выражение для внутренней энергии реального газа:

$$U = U_{u\partial eas. sas}(T) - \frac{\nu^2 a}{V}, \qquad (6.7)$$

в котором второе слагаемое есть энергия взаимодействия молекул:

$$U_{63}=-\frac{\nu^2 a}{V}.$$

# ГЛАВА 6\*

### РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

(продолжение)

# 6.4. Обоснование уравнения Ван-дер-Ваальса

Выражения  $\nu^2 a/V^2$  и  $\nu b$  в уравнениях (6.3) и (6.4), которыми эти уравнения отличаются от уравнения Клапейрона – Менделеева, называются поправками. Первая из них обусловлена взаимным притяжением молекул друг к другу. Ее необходимость можно объяснить следующим образом.



Рис. 6.8. К вычислению поправки Ван-дер-Ваальса на притяжение молекул

На подлетающую к стенке молекулу со стороны газа действуют другие молекулы, находящиеся от нее на расстояниях, меньших радиуса  $\tilde{r}$  действия межмолекулярных сил. Эти молекулы притягивают к себе рассматриваемую молекулу. Поэтом: результирующая  $\vec{F}$  всех этих сил будет направлена от стенки в сторону газа (рис. 6.8). Эта сила тормозит движение молекулы и как бы смягчает ее удар о стенку. Вследствие этого уменьшаются импульс, переданный стенке молекулой, и давление газа на стенку. Величина силы  $\vec{F}$  пропорциональна числу молекул в полусфере радиуса  $\tilde{r}$  и концентрации молекул:

$$F\sim n\cdot\frac{2}{3}\,\pi\,\tilde{r}^{3}\sim n\,.$$

Число ударов молекул о стенку также пропорционально их концентрации. Поэтому из-за притяжения молекул давление газа на стенку должно уменьшиться на величину  $\Delta P$ , пропорциональную квадрату концентрации:

$$\Delta P \sim n^2 = \frac{N^2}{V^2} = \frac{\nu^2 N_A^2}{V^2},$$

нли

$$\Delta P = \frac{\nu^2 a}{V^2} , \qquad (6.8)$$

где a – коэффициент пропорциональности. Величина  $\Delta P$  называется внутренним давлением. Таким образом, можно записать следующую формулу для давления газа на стенку:

$$P = P_{\kappa u \kappa} - \frac{\nu^2 a}{V^2}, \qquad (6.9)$$

где  $P_{\kappa u \mu}$  – кинетическое давление газа, т.е. давление, обусловленное движением молекул. Для идеального газа это давление, как следует из уравнения Клапейрона – Менделеева, прямо пропорционально абсолютой температуре и обратно пропорционально объему газа. Кинетическое давление, создаваемое молекулами реального газа, можно описать формулой

$$P_{\kappa u \kappa} = \frac{\nu R T}{V_{\partial ocm}}, \qquad (6.10)$$

если в качестве знаменателя этой дроби использовать так называемый доступный объем  $V_{docm}$ , т.е. объем пространства, в котором может двигаться одна из молекул с учетом того, что в пространстве присутствуют другие молекулы.





При сближении двух молекул между ними возникают значительные силы отталкивания, вследствие действия которых расстояние между молекулами практически не может быть меньше эффективного диаметра молекулы (рис. 6.9). Если представить себе молекулы в виде гладких шариков диаметра d, то можно сказать, что каждая молекула не допускает другие молекулы в занимаемый ею объем. Так, для одной из молекул присутствие в объеме V другой молекулы делает недоступным объем пространства  $\frac{4}{3}\pi d^3$ . На каждую из двух молекул приходится недоступный объем  $\frac{2}{3}\pi d^3$ . Присутствие N молекул ограничивает движение одной молекулы так, что она может двигаться только в объеме

$$V_{\partial ocm} = V - V_{ne\partial ocm} , \qquad (6.11)$$

где недоступный для молекулы объем V<sub>недост</sub> пропорционален числу молекул N или числу молей v в данной массе газа:

$$V_{nedocm} = N \cdot \frac{2}{3} \pi d^3,$$

$$V_{nedocm} = \nu b, \qquad (6.12)$$

или

где  $b = N_A \cdot \frac{2}{3} \pi d^3$ . Величина  $\nu b$  называется поправкой на собственный обвем молекулы. Совокупность формул (6.9) – (6.12) приводит к уравнению Ван-дер-Ваальса (6.4).

## 6.5. Вывод выражения для внутренней энергии реального газа

Внутренняя энергия газа U есть среднее значение его полной энергии E в системе отсчета, относительно которой газ в целом покоится:

$$U = \overline{E} . \tag{6.13}$$

Энергию реального газа можно представить в виде суммы

$$E = E_{u\partial eas. sas} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{k \neq i} W_{ik},$$
 (6.14)

где

$$E_{u\partial eas. \ zas} = \sum_{i} \left( \frac{1}{2} m v_i^2 + \varepsilon_i \right)$$
(6.15)

- сумма энергий отдельных молекул без учета энергий их взаимодействия друг с другом, т.е. энергия идеального газа. Здесь  $v_i$  и  $\varepsilon_i$  – скорость и внутренняя энергия молекулы под номером *i*. Двойная сумма в формуле (6.14) есть энергия взаимодействия всех молекул газа. В этой сумме  $W_{ik}$  – энергия взаимодействия молекул с номерами *i* и k.

Среднее значение выражения (6.14), т.е. внутренняя энергия газа представляет собой функцию от температуры и объема, которую можно записать так:

$$U = U(T, V) = U_{u\partial eas. sas}(T) + U_{es}, \qquad (6.16)$$

где

$$U_{udean. sas} = \overline{E}_{udean. sas}$$

есть среднее значение энергии (6.15), т.е. внутренняя энергия идеального газа,

$$U_{\mathbf{63}} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{k \neq i} W_{ik} \tag{6.17}$$

- среднее эначение энергии взаимодействия частиц. Внутренняя энергия идеального газа равна произведению  $C_V T$ , если теплоемкость газа не зависит от его температуры. Энергия  $U_{63}$  взаимодействия есть отрицательная функция, удовлетворяющая условию (6.6).

Средняя энергия  $U_{e3}$  взаимодействия молекул равна по величине работе, которую надо совершить против сил притяжения молекул для того, чтобы удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние. Давление  $\Delta P$ , обусловленное притяжением молекул, определяется формулой (6.8), а работа против сил притяжения выражается интегралом

$$\int_{V}^{\infty} \Delta P \, dV \, .$$

Поэтому средняя энергия взаимодействия молекул газа будет

$$U_{00} = -\int_{V}^{\infty} \frac{\nu^2 a}{V^2} \, dV = -\frac{\nu^2 a}{V} \,. \tag{6.18}$$

Итак, для внутренней энергии (6.13) реального газа будем иметь следующее выражение:

$$U = U_{u\partial eas. sas}(T) - \frac{\nu^2 a}{V}. \qquad (6.19)$$

Это выражение можно получить более строго с математической точки зрения при помощи термодинамического равенства (1.49)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \,.$$

Подстановка в правую часть этого равенства функции (6.4) дает

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2} \,.$$

Интегрирование этого выражения по V с учетом условия (6.6) приводит к функции (6.19).

### 6.6. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Исследуем изотермический процесс, протекающий в газе, состояния которого описываются уравнением Ван-дер-Ваальса (6.4). Положим для простоты в этом уравнении  $\nu = 1$ , т.е. будем рассматривать один моль газа. В этом случае уравнение (6.4) принимает вид

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$
 (6.20)

При T = const это равенство дает зависимость

$$P = P(V), \qquad (6.21)$$

которая описывает изотермический процесс. Нетрудно видеть, что эта функция обладает свойствами

$$\lim_{V \to \bullet} P(V) = \infty , \qquad (6.22)$$

$$\lim_{V \to \infty} P(V) = 0, \qquad (6.23)$$

т.е. график функции (6.21) имеет две асимптоты: V = b и P = 0. Согласно свойству (6.22) давление в одном моле газа при его сжатии до объема b возрастает до бесконечности. Из этого следует, что объем моля газа не может быть меньше b:

$$V > b . \tag{6.24}$$

Для построения графика функции (6.21) ее следует исследовать на убывание, возрастание и экстремум, т.е. необходимо определить интервалы значений объема V, где она убывает или возрастает, и точки, в которых функция достигает экстремальных значений. С этой целью, используя выражение (6.20), найдем производную функции (6.21):

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$
 (6.25)

Необходимое условие экстремума функции

$$\frac{dP}{dV} = 0$$

приводит к уравнению

$$RTV^{3} - 2a(V - b)^{2} = 0.$$
 (6.26)

Это уравнение содержит в себе в качестве параметра температуру T. Поэтому его решение будет видоизменяться в зависимости от того, какое

значение принимает температура газа. Можно показать, что при достаточно высоких температурах, когда  $T > T_{\kappa p}$ , уравнение (6.25) не имеет корней в области V > b. Значение  $T_{\kappa p}$  называют критической температурой. В таком случае производная (6.25) всюду в области V > bотрицательна. Поэтому в соответствии с условиями (6.22) и (6.23) функция (6.21) в этой области будет монотонно убывающей, т.е. давление газа будет монотонно убывать от  $\infty$  до 0 при увеличении объема от b до  $\infty$ (рис. 6.10), если  $T > T_{\kappa p}$ .



Рис. 6.10. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

При температурс  $T < T_{\kappa p}$  уравнение (6.26) имест два корня  $V_1$  и  $V_2$ , которые удовлетворяют неравенству (6.24). При этих значениях объема производная (6.25) обращается в ноль, а функция (6.21) имеет минимум при  $V = V_1$  и максимум при  $V = V_2$  (рис. 6.10). В интервале ( $V_1$ ,  $V_2$ ) производная функции P = P(V) положительна:

$$\frac{dP}{dV} > 0$$
 при  $V \in (V_1, V_2)$ . (6.27)

Это условие означает, что при расширении газа его давление увеличивается, а при сжатии оно уменьшается. Газ, обладающий таким свойством, не может существовать в однородном состоянии. Концентрация молекул газа вследствие их хаотического теплового движения флуктуирует. т.е. в небольших объемах она случайным образом изменяется с течением времени. Если в каком-то месте газа произошло его случайное сжатие, то при условии (6.27) давление газа здесь уменьшиться. Тогда давление окружающего газа будет сжимать газ в этом месте еще больше и его концентрация будет увеличиваться. Если же где-то концентрация газа случайным образом уменьшилась, т.е. произошло расширение газа, то возникшее повышенное давление будет способствовать дальнейшему расширению газа в этой области. Таким образом, в первоначально однородном газе возникнут области с повышенной и пониженной концентрацией молекул, т.е. молекулы газа будут распределены неравномерно в пространстве. Другими словами, произойдет расслоение (pacnad) пространственно однородного вещества на две фазы: газообразную и конденсированную. По этой причине неравенство (6.27) называется условием абсолютной неустойчивости однородного состояния реального газа.

Когда температура газа принимает критическое значение  $T_{\kappa p}$ , уравнение (6.26) имеет только один корень, который обозначают как  $V_{\kappa p}$ . При этом значении объема производная (6.25) обращается в ноль, а соответствующая точка на графике является точкой перегиба (рис. 6.10), т.е. в этой точке вторая производная функции P = P(V) также равна нулю:

$$\frac{d^2 P}{dV^2} = 0$$

Это условие приводит к уравнению

$$RTV^{4} - 3a(V - b)^{3} = 0, \qquad (6.28)$$

которое вместе с уравнением (6.26) образует систему для критических значений температуры и объема. Решив эту систему, найдем, что

$$T_{\kappa p} = \frac{8 a}{27 R b} \quad \text{if} \quad V_{\kappa p} = 3 b \,.$$

Этим значениям температуры и объема соответствует по формуле (6.20) притическое значение давления

$$P_{\kappa p} = \frac{a}{27 \, b^2}$$

Состояние вещества при критических значениях температуры  $T_{\kappa p}$  и давления  $P_{\kappa p}$  также называется критическим.

## 6.7. Процесс Джоуля – Томсона

Исследуем процесс протекання газа по теплоизолированной трубке, в которой имеется пористая перегородка. Присутствие перегородки создает перепад давления. Перед перегородкой давление газа  $P_1$  будет больше давления  $P_2$  за ней (рис. 6.11). Такой процесс называется дросселированием газа, или процессом Джоуля – Томсона. Выделим перед перегородкой мысленно часть газа между сечениями  $S_1$  и  $S_2$ , расстояние между которыми равно  $l_1$ . Спустя некоторое время  $\Delta l$  эта часть газа, просочившись через перегородку, займет объем между сечениями  $S'_1$  и  $S'_2$ , находящимися друг от друга на расстоянии  $l_2$ . Так как стенки трубки теплоизолированы, движение газа происходит без теплообмена с окружающей средой и в выделенном объеме газа протекает адиабатический процесс. В таком случае первое начало термодинамики следует записать так:

$$\Delta Q = 0$$
, или  $\Delta U + A = 0$ . (6.29)



Рис. 6.11. Процесс Джоуля – Томсона

Сечение  $S_1$  за время  $\Delta t$  переместится на расстояние  $l_1$ . В этом сечении сила давления  $F_1$ , которую производит рассматриваемая часть газа, равна  $P_1 S$ , где S – площадь поперечного сечения трубки, и направлена в сторону, противоположную движению газа. Сечение  $S_2$  за это время переместится на расстояние  $l_2 + d \simeq l_2$ , где d – толщина перегородки. В этом сечении сила давления  $F_2$  газа равна  $P_2 S$  и направлена в сторону его движения. Поэтому работа, совершенная газом за время  $\Delta t$  при его протекании через пористую перегородку, будет

$$A = -F_1 l_1 + F_2 l_2 = -P_1 S l_1 + P_2 S l_2.$$

Обозначим объемы выделенной части газа до и после протекания через перегородку соответственно

$$V_1 = S l_1$$
 H  $V_2 = S l_2$ .

С учетом этих обозначений будем иметь

$$A = -P_1 V_1 + P_2 V_2 . (6.30)$$

Если значения внутренней энергии рассматриваемой части газа до и после его протекания через перегородку равны  $U_1$  и  $U_2$ , то приращение

внутренней энергин за время  $\Delta t$  будет

$$\Delta U = U_2 - U_1 \,. \tag{6.31}$$

Подстановка выражений (6.30) и (6.31) в равенство (6.29) приводит к уравнению

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 . (6.32)$$

Пусть рассматриваемая часть газа содержит один моль вещества  $(\nu = 1)$ . Предполагая, что состояния газа описываются уравнением Вандер-Ваальса, запишем выражения для его внутренней энергии  $U_1$  и давления  $P_1$ :

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \qquad P_1 = \frac{R T_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2}, \qquad (6.33)$$

где  $C_V$  – молярная теплоемкость газа при постоянном объеме,  $T_1$  – температура газа до его протекания через перегородку. Так как за перегородкой давление газа падает, здесь можно пренебречь взаимодействием молекул и записать для внутренней энергии и давления формулы, справедливые для идеального газа:

$$U_2 = C_V T_2$$
,  $P_2 = \frac{R T_2}{V_2}$ , (6.35)

где  $T_2$  – температура газа после дросселирования. Используя формулы (6.33) и (6.34), преобразуем уравнение (6.32) к виду

$$C_V T_1 + \frac{R T_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{2 a}{V_1} = (C_V + R) T_2.$$

Из этого уравнения получим формулу

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_P} \left( \frac{b R T_1}{V_1 - b} - \frac{2 a}{V_1} \right) , \qquad (6.35)$$

где  $C_P = C_V + R$ . Как видно из этой формулы, значения температуры газа  $T_1$  и  $T_2$  до и после его протекания через перегородку, вообще говоря, не совпадают. Изменение температуры газа при дросселировании называется эффектом Джоуля – Томсона.

Преобразуем формулу (6.35) к виду

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{b R}{C_P (V_1 - b)} (T_1 - T_{uno}), \qquad (6.36)$$

где

$$T_{ums} = \frac{2a}{bR} \left( 1 - \frac{b}{V_1} \right)$$

есть так называемая температура инверсии. Из формулы (6.36) видно, что в том случае, когда начальная температура газа  $T_1$  меньше температуры инверсии  $T_{\rm UNB}$ , газ в процессе Джоуля – Томсона охлаждается, т.е.

 $T_2 < T_1$  при  $T_1 < T_{uns}$ .

Если же начальная температура  $T_1$  выше температуры инверсии, то газ при дросселировании нагревается:

$$T_2 > T_1$$
 при  $T_1 > T_{uno}$ .

Эффект Джоуля – Томсона обусловлен взаимодействием молекул газа. В самом деле, для идеального газа параметры a и b равны нулю и формула (6.35) дает  $T_2 = T_1$ .

Для большинства газов, например для кислорода и азота, температура инверсии эначительно выше комнатной. Поэтому эти газы при дросселировании охлаждаются. Для таких газов, как водород и гелий, температура инверсии эначительно ниже комнатной. Поэтому они в процессе Джоуля – Томсона нагреваются.

В технике низких температур процесс Джоуля – Томсона и адиабатическое расширение газов используются для понижения температуры и сжижения газов.

# ГЛАВА 7\*

# АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

### 7.1. Фазы вещества

Существуют три различных по своим свойствам состояния вещества: газообразное, жидкое и твердое. Эти состояния называют *агрегатными* состояниями вещества, или его фазами. Отличительными особенностями вещества в газообразном состоянии являются его текучесть и сжимаемость. Жидкости также обладают свойством текучести, но практически несжимаемы. Их плотности очень слабо зависят от давления и температуры. Это означает, что в жидкости молекулы расположены "почти вплотную" друг к другу, но достаточно подвижны.

Вещество в твердом состоянии приобретает свойство сохранять свою форму и размеры. На этом основании можно считать, что в твердых телах атомы и молекулы малоподвижны и достаточно жестко связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. Атомы в тверлых телах, как правило, располагаются в определенном порядке, образуя так называемую кристаллическую решетку. В зависимости от порядка расположения атомов различают несколько типов кристаллических решеток. Возможны различные по своим свойствам виды твердого состояния (фазы) одного и того же вещества, отличающиеся одно от другого типами кристаллических решеток. Так, например, алмаз и графит есть две различные кристаллические модификации углерода *С*. Твердое состояние вещества, в котором атомы располагаются хаотично, называется аморфным.

В жидкостях молекулы располагаются так близко друг к другу, что среднее расстояние между ними можно считать равным диаметру молекулы. Такое расположение молекул сильно стесняет их движения. Поэтому движение отдельной молекулы в жидкости представляет собой чередование двух видов движения: сравнительно продолжительного "топтания" на одном месте в тесном окружении других молекул и быстрых прыжков с одного места на другое. Движения атомов в твердом теле обычно имеют характер колебаний около положений равновесия, которые определяются взаимодействием атомов и называются узлами кристаллической решетки. Многие свойства жидкостей и твердых тел очень похожи. Так, например, теплоемкость вещества при плавлении почти не меняется. Сходство свойств вещества в жидком и твердом состояниях обусловлено тем, что 1) значения средних расстояний между соседними молекулами в жидкости и твердом теле почти равны, 2) соседние молекулы расположены относительно друг друга сходным образом и 3) характер теплового движения молекул одинаков.

Упорядоченное расположение атомов в кристаллах является причиной их анизотропии, т.е. зависимости свойств кристаллов (механических, электрических, оптических) от направления в пространстве. Газы, жидкости и аморфные твердые тела изотропны: их свойства не зависят от направления.

Необходимость существования веществ при определенных условиях в конденсированном состоянии (жидком или твердом) можно объяснить следующим образом. Средняя кинетическая энергия  $\overline{E}_{nocm}$  поступательного движения молекул зависит от температуры T:

$$\overline{E}_{nocm} = \frac{3}{2} \mathbf{k} T N , \qquad (7.1)$$

а средняя потенциальная энергия  $U_{63}$  их взаимодействия зависит от среднего расстояния  $\overline{r}$  между ними, которое в свою очередь зависит от концентрации молекул:

$$\overline{r}\simeq rac{1}{\sqrt[3]{n}}$$

Как было показано в предыдущей главе, энергия взаимодействия молекул  $U_{03} = U_{03}(\bar{r})$  при  $\bar{r} \ge d$  принимает отрицательные значения и стремится к нулю, если  $\bar{r} \to \infty$ . Когда температура вещества достаточно низка, а концентрация молекул достаточно велика, так что среднее расстояние между молекулами мало ( $d \le \bar{r} < \hat{r}$ ), кинетическая энергия  $\bar{E}_{nocm}$  молекул будет меньше, чем абсолютное значение  $|U_{03}|$  потенциальной энергии их взаимодействия. При этом сумма кинетической и потенциальной энергий молекул, т.е. их полная механическая энергия будет отрицательна:

$$\overline{E}_{nocm} + U_{63} < 0. \tag{7.2}$$

Как известно из механики, при этом условии частицы совершают финитные движения, т.е. движутся в ограниченной области пространства. Частицы не могут удалиться друг от друга на большие расстояния, так как тогда потенциальная энергия их взаимодействия обратилась бы в ноль и полная механическая энергия стала бы равна сумме кинетических энергий, т.е. приняла бы положительное значение. Но для системы, которая предоставлена сама себе, это невозможно, поскольку ее полная энергия сохраняется и должна оставаться отрицательной. В таком случае система частиц отличается их стремлением образовывать компактные скопления, т.е. стремлением перейти или оставаться в конденсированном состоянии. Итак, система частиц, полная энергия которой отрицательна, должна находиться в конденсированном состоянии: жидком или твердом. Система частиц с отрицательной полной энергией может изменить, свое агрегатное состояние только, когда под влиянием каких-либо внешних воздействий ее энергия увеличится и станет положительной.

Частицы в системе с положительной полной энергией совершают инфинитное движение, т.е. отличаются стремлением удалиться друг от друга, если отсутствуют преграды, препятствующие такому движению. Другими словами, такая система частиц находится в газообразном состоянии, так как именно газ стремится расшириться, если он не заключен в сосуд с непроницаемыми для его молекул стенками. Энергия газа положительна по той причине, что кинетическая энергия молекул превышает абсолютное значение потенциальной энергии их взаимодействия. Это возможно при достаточно высоких температурах и низких значениях концентрации молекул.

Неравенство (7.2) может выполняться только при достаточно низких температурах T, которые не превышают некоторое критическое значение  $T_{\kappa p}$ . При температурах ниже критической ( $T < T_{\kappa p}$ ), повышая давление газа и тем самым увеличивая концентрацию молекул, можно сделать их энергию отрицательной и перевести вещество в конденсированное состояние. При температурах выше критической ( $T > T_{\kappa p}$ ), вещество может существовать только в газообразном состоянии, так как при этом кинетическая энергия поступательного движения молекул так велика, что даже когда потенциальная энергия их взаимодействия принимает наименьшее значение, полная механическая энергия молекул остается положительной.

# 7.2. Равновесие между фазами

Вещество находится в том или ином агрегатном состоянии в зависимости от эначений его температуры и давления. При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут сосуществовать сколь угодно долго, соприкасаясь друг с другом, или переходить одна в другую. Совместное существование разных фаз вещества называется равновесием фаз, а переход вещества из одного агрегатного состояния в другое – фазовым переходом. К фазовым переходам относятся испарение жидкости и конденсация (сжижение) газа, плавление твердого тела и кристаллизация (отвердевание) жидкости, сублимация (возгонка), т.е. переход твердого тела в газообразное состояние и др.

Система, которая состоит из двух пространственно разделенных, но соприкасающихся друг с другом фаз одного и того же вещества, называется двухфазной. Например, такой системой являются твердое тело и омывающая его жидкость, образовавшая-

ся при плавлении некоторой части этого тела, или жидкость и газ, состоящий из таких же молекул, что и жидкость. Двухфазная система условно изображена на рис. 7.1. В цилиндре под поршнем содержится вещество, находящееся одновременно в различных агрегатных состоявиях, которые отмечены цифрами 1 и 2. Для определенности можно считать, что это – газ и его жидкость.



Рис. 7.1. Двухфазная система

Возникает вопрос, при каких условиях возможно равновесное состояние двухфазной системы, т.е. такое состояние, в котором различные фазы одного вещества могут сосуществовать сколь угодно долго. Условия сосуществования фаз можно получить следующим образом. Во-первых, температура равновесной двухфазной системы, как и любой другой равновесной системы, должна быть всюду одинаковой в силу нулевого закона термодинамики. Во-вторых, согласно третьему закону Ньютона силы взаимодействия фаз на границе раздела равны по величине. Из этого следует, что давления по разные стороны от границы раздела должны быть одинаковы.

Двухфазная система может находиться в равновесном состоянии только в определенном интервале температур. Причем каждому значению температуры из этого интервала соответствует только одно определенное значение давления

$$P = P(T), \qquad (7.3)$$

при котором возможно равновесие фаз. Эта зависимость изображается на плоскости переменных P и T кривой, называемой кривой фазового равновесия, или кривой сосуществования физ (рис. 7.2). Таких кривых – несколько. Например, кривая плавления соответствует равновесию жидкости и твердого тела, кривая испарения описывает фазовое равновесие между газом и жидкостью, а кривая сублимации – между газом и твердым телом, состоящим из таких же молекул, что и газ. Точки на кривой фазового равновесия соответствуют таким значениям температуры и давления, при которых возможно совместное существование двух фаз в равновесных состояниях. Точки вне кривой фазового равновесия отме-

чают значения температуры Т и давления Р, для которых равновесное сосуществование фаз невозможно.



Кривая сосуществования фаз

Газ, соприкасающийся с конденсированной фазой того же вещества, называется паром. Если пар находится в равновесии с конденсированной фазой, то он называется насыщенным паром. В частности, функция (7.3) может представлять зависимость давления насыщенного пара от температуры. В этом случае на рис. 7.2 фаза 1 будет газом, а фаза 2 - жидкостью, так как газовой фазе при одном и том же давлении соответствует более высокая температура, чем жидкой.

### 7.3. Изотермы реального газа

Рассмотрим процесс изотермического сжатия некоторого реального газа. Чтобы исследовать поведение какого-либо газа при сжатии, его следует поместить в сосуд, объем которого достаточно просто регулировать.



Рис. 7.3. Схема установки для снятия изотермы реального газа

Установка для снятия изотерм схематично изображена на рис. 7.3. Газ заключен в цилиндр с подвижным поршнем, передвигая который можно изменять объем вещества. Цилиндр помещен в термостат, который позволяет поддерживать температуру исследуемого вещества постоянной.

Как показывают измерения, экспериментальные изотермы совпадают с изотермами Ван-дер-Ваальса при температурах выше критической и не совпадают с ними в некоторых деталях, когда температура ниже критической. Типичная экс-

периментальная изотерма реального газа, соответствующая значению температуры ниже критической:  $T < T_{\kappa p}$ , изображена на рис. 7.4. Вид этой кривой свидетельствует, что при сжатии газа его давление постепенно повышается. Когда давление газа достигает некоторого значения Рип н объем газа  $V = V_{\epsilon}$ , при дальнейшем уменьшении объема давление перестает повышаться, а в объеме газа появляются мельчайшие капельки

жидкости, которые, постепенно осаждаясь, образуют на дне сосуда слой жидкости, т.е. происходит разделение вещества на две фазы: газообразную и жидкую. При уменьшении объема V вещества объем, занимаемый газом, уменьшается, а объем жидкости увеличивается до тех пор, пока все пространство внутри цилиндра не будет заполнено жидкостью. Соответствующее этому состоянию вещества значение объема обозначим  $V_{30}$ . При сжатии жидкости давление в ней резко возрастает.



Давление  $P_{nn}$  газа, находящегося в равновесии с жидкостью, называется давлением насыщенного пара. Каждому значению температуры  $T < T_{\kappa p}$  соответствует свое значение  $P_{nn}$  давления насыщенного пара.

На рис. 7.4 точка L изображает состояние жидкости, которая занимает объем  $V_{\mathcal{H}C}$  при давлении  $P_{HR}$ , а точка G – состояние газа в объме  $V_{\mathcal{B}}$ при том же давлении. Точки отрезка прямой LG соответствуют двухфазным состояниям вещества, когда в пространстве имеются газ и жидкость в виде мелких капель и слоя на дне сосуда. Эти состояния являются устойчивыми. Тогда как однородные состояния вещества (газообразное или жидкое), соответствующие точкам отрезка LG, являются неустойчивыми и со временем распадаются, т.е. присходит пространственное разделение фаз.

При повышении температуры отрезок прямой LG изотермы реального газа укорачивается, объем  $V_2$  вещества в газообразном состоянии уменьшается, а объем  $V_{\mathcal{MC}}$  того же количества вещества в жидком состоянии увеличивается, т.е. плотность  $\rho_{\mathcal{H}n}$  насыщенного пара увеличивается, а плотность  $\rho_{\mathcal{MC}}$  жидкости уменьшается с повышением температуры. Кривые, изображающие температурные зависимости плотностей насыщенного пара и жидкости, приведены на рис. 7.5. При  $T = T_{\kappa p}$  эти кривые сходятся в одной точке, т.е. при критической температуре плотности насыщенного пара и жидкости совпадают. Когда температура вещества выше критического значения, оно может существовать только в газообразом состоянии. Изотерма реального газа, соответствующая критической температуре, не имеет горизонтального участка. Отрезок LG на этой изотерме вырождается в точку, которая называется *критической* и является точкой перегиба кривой. В этой точке производная от давления по объему



плотностей жидкости и насыщенного пара

равна нулю:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$
 при  $T = T_{\kappa p}$ 

Это условие означает, что в критическом состоянии давление вещества не зависит от занимаемого им объема. Вследствие этого концентрация молекул испытывает значительные флуктуации, т.е. в небольших объемах число молекул случайным образом заметно изменяется с течением времени. Это происходит потому, что при сжатии или расширении какой-либо части вещества его давление остается посто-

янным и не возникают силы, препятствующие изменению концентрации молекул. В критическом состоянии исчезает различие между газом и жидкостью. Вещество как бы выбирает себе агрегатное состояние и в небольших объемах становится попеременно то газом, то жидкостью. При небольшом увеличении температуры все вещество переходит в газообразное состояние, а при ее понижении оно частично или полностью превращается в жидкость.



Рис. 7.6. Изотермы реального газа и газа Ван-дер-Ваальса

Сравним экспериментальную изотерму реального газа с изотермой Ван-дер-Ваальса. Последняя изображена на рис. 7.6 тонкой линией. Из этого рисунка видно, что уравнение Ван-дер-Ваальса удовлетворительно описывает изотермический процесс, протекающий в реальном газе, только до тех пор, пока часть газа не перейдет в жидкое состояние, т.е. только для значений объема  $V > V_2$ . Это уравнение также неплохо описывает жидкое состояние при  $V < V_{20}$ . Однако двухфазное состояние вещества, т.е. одновременное существование вещества в жидком и газообразном состояниях, разделенных некоторой поверхностью, не поддается описанию посредством уравнения Ван-дер-Ваальса. Причиной этого является тот факт, что однородные состояния газа Ван-дер-Ваальса, изображаемые точками на участке L'G' теоретической изотермы, являются абсолютно неустойчивыми. Это означает, что газ в таком состоянии не может существовать продолжительное время, а быстро распадается на две пространственно разделенные фазы: жидкую и газообразную.

Вещество, находящееся в одном из пространственно однородных состояний, которые изображаются точками на участке G'G изотермы Вандер-Ваальса, называется пересыщенным паром, а вещество в состоянии, изображаемом точкой на участке LL', - перегретой жидкостью. Для этих состояний условие (6.27) абсолютной неустойчивости не выполняется. Поэтому эти состояния называются метастабильными, т.е. почти стабильными. Они не вполне устойчивы. Рассмотрим, как начинается процесс образования новой фазы в первоначально пространственно однородном веществе (пересыщенном паре или перегретой жидкости). Образование жидкой фазы в однородном газе начинается с возникновения в пространстве или на стенках сосуда мельчайших капелек жидкости. Аналогично образование газовой фазы в перегретой жидкости начинается с возникновения в ее объеме или на стенках сосуда маленьких пузырьков газа. Эти малые по размерам частицы новой фазы называются зародышами. Самопроизвольное образование зародышей в однородной среде есть очень маловероятное событие. Так, для возникновения капельки жидкости необходимо, чтобы большое число молекул газа одновременно сблизились до расстояний, меньших радиуса действия межмолекулярных сил. А для возникновения пузырька газа в жидкости необходимо, чтобы некоторый, пусть не очень большой (физически бесконечно малый), объем одновременно покинули почти все молекулы жидкости. Но это совершенно невероятно. В действительности возникновение зародышей жидкой фазы происходит не самопроизвольно, а благодаря присутствию в газе инородных частиц, которые улавливают подлетающие к ним молекулы газа и таким образом способствуют образованию капелек. Такие частицы называют центрами конденсации. Ими могут служить пылинки, капельки жидкости и заряженные частицы (ионы). Если из газа удалить все возможные центры конденсации, то такой очищенный газ может сколь угодно долго находиться в метастабильном состоянии при давлении P, превышающем давление  $P_{\rm HR}$  насыщенного пара при данной температуре. Но достаточно появиться в газе хотя бы одному центру конденсации, как на нем возникнет капелька – зародыш жидкой фазы, которая начнет быстро расти за счет прилипающих к ней молекул газа, и вещество перейдет в двухфазное состояние.

Возникновению зародышей газовой фазы в первоначально однородной жидкости также способствует присутствие в ней инородных частиц, мельчайших пузырьков растворенных в ней газов и, в особенности, пузырьков газа в микроскопических полостях стенок сосуда, содержащего исследуемую жидкость. Возникающие возле этих неоднородностей зародыши газовой фазы (т.е. пузырьки пара) начинают быстро расти вследствие того, что они заполняются молекулами, отрывающимися от поверхности окружающей их жидкости, и повышенное давление увеличивает их размеры. Процесс бурного роста пузырьков пара называется кипением жидкости. Если в жидкости отсутствуют центры, возле которых могут образоваться зародыши газовой фазы, то, нагревая жидкость, ее можно перевести в метастабильное состояние, когда се давление Pменьше давления  $P_{nn}$  насыщенного пара при данной температуре, т.е. сделать жидкость перегретой.

Когда через перегретую жидкость пролетает с большой скоростью заряженная частица, она ионизирует встречающиеся на ее пути молекулы жидкости. Возникающие при этом ионы служат центрами, вокруг которых зарождаются пузырьки насыщенного пара. Таким образом, при движении в перегретой жидкости заряженная частица оставляет заметный след в виде множества мелких пузырьков пара. Этот след хорошо виден и может быть сфотографирован. Прибор, в котором этот принцип применяется для исследования траекторий движения заряженных частиц, называется *пузырьковой камерой*. В качестве рабочей жидкости в таких камерах обычно используют жидкий водород.

По аналогичному принципу работает камера Вильсона. Заряженная частица, двигаясь с большой скоростью в переохлажденном паре, ионизирует его молекулы. Образующиеся ионы являются центрами конденсации, вокруг которых зарождаются капельки жидкости. Множество мелких капелек, которые оставляет за собой движущаяся заряженная частица, позволяет увидеть и сфотографировать ее траекторию. Вместе с пузырьковой камерой камера Вильсона является важнейшим инструментом для исследования элементарных частиц.

# 7.4. Динамическое равновесие между паром и жидкостью

Силы притяжения, действующие между молекулами, очень быстро убывают с расстоянием. Если расстояние между молекулами превышает значение  $\tilde{r}$  радиуса действия межмолекулярных сил, то такие молекулы практически не взаимодействуют. Каждая молекула взаимодействует только с молекулами, находящимися внутри сферы радиуса  $\tilde{r}$ , центр которой совпадает с центром рассматриваемой молекулы. Так как молекулы в жидкости располагаются очень близко друг к другу, внутри сферы радиуса  $\tilde{r}$ , который равен по порядку величины нескольким диаметрам молекулы, может находиться по меньшей мере несколько молекул.



Рис. 7.7. Сила, действующая на молекулу жидкости со стороны окружающих ее молекул

Если молекула находится от поверхности жидкости на расстоянии, большем  $\tilde{r}$ , то окружающие ее молекулы будут располагаться в среднем равномерно по объему сферы радиуса  $\tilde{r}$  (рис. 7.7). Поэтому средняя сила, с которой на рассматриваемую молекулу действуют окружающие ее молекулы жидкости, будет равна нулю. Если же молекула находится в приповерхностном слое жидкости толщиной  $\tilde{r}$ , то часть сферы действия межмолекулярных сил, выступающая за пределы жидкости, будет свободна от молекул (рис. 7.7). Вследствие этого на каждую молекулу у поверхности жидкости со стороны других молекул будет действовать сила, направленная внутрь жидкости перпендикулярно к ее поверхности.



Рис. 7.8. Сила, действующая на молекулу у поверхности жидкости

Направим ось x перпендикулярно к поверхности жидкости, а начало отсчета поместим на самой поверхности. Пусть часть пространства, где x < 0, заполнена жидкостью. Тогда проекция  $F_x$  на ось x средней силы  $\vec{F}$ , действующей на одну из молекул со стороны окружающих ее молекул жидкости, будет зависеть от координаты x, которая определяет положение этой молекулы относительно поверхности жидкости. График этой зависимости представлен на рис. 7.8. Как видно из этого графика, средняя сила  $F_x$  заметным образом отличается от нуля только, когда молекула находится от поверхности жидкости на расстоянии не больше, чем радиус  $\tilde{r}$  действия межмолекулярных сил.





Средняя потенциальная энергия молекулы U связана с действующей на нее силой  $F_x$  соотношением

$$\frac{dU}{dx} = -F_x \, .$$

Соответствующий функции  $F_x = F_x(x)$  график зависимости U = U(x) потенциальной энергии молекулы от координаты x приведен на рис. 7.9.

Из этого графика видно, что молекулы, расположенные в приповерхностном слое жидкости толщиной  $\hat{r}$ , обладают более высокой потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Найдем приближенно значения энергии молекулы внутри жидкости и на ее поверхности. Пусть Z есть число ближайших соседних молекул, которыми окружена каждая молекула внутри жидкости. Согласно графику зависимости энергии W(r) взаимодействия двух молекул от расстояния r между ними, представленному на рис. 6.6, эта энергия для молекул жидкости, когда  $r \simeq r_0$ , равна –  $W_0$ , где  $W_0$  – глубина потенциальной ямы. Взаимодействуя с каждой из Z соседних молекул, молекула внутри жидкости будет обладать энергией

$$U(\mathbf{x}) \simeq -Z W_o$$
 при  $\mathbf{x} < -\tilde{\mathbf{r}}$ . (7.4)

Молекула на поверхности жидкости имеет вдвое меньше соседей, чем внутри. Поэтому ее энергия будет равна

$$U(0) \simeq -\frac{1}{2} Z W_o$$
 (7.5)

Молекула, оторвавшаяся от поверхности жидкости и отлетевшая от нее достаточно далеко, имеет потенциальную энергию, равную нулю:

$$U(\infty)=0$$
.

Сила, действующая на молекулу в приповерхностном слое жидкости со стороны других молекул, препятствует отрыву молекулы от поверхности жидкости. Судя по графику зависимости U = U(x) потенциальной энергии молекулы от координаты x (рис. 7.9), можно сказать, что каждая молекула в жидкости находится как бы на дне широкой потенциальной ямы глубиной

$$W=Z W_o.$$

Выскочить из этой ямы, т.е. оторваться от поверхности жидкости могут только достаточно быстрые молекулы, кинетическая энергия которых больше, чем глубина ямы W. Поэтому при повышении температуры, когда средняя кинетическая энергия молекул жидкости увеличивается и возрастает доля молекул с энергией  $mv^2/2 > W$ , процесс испарения молекул с поверхности жидкости становится более интенсивным. При этом концентрация молекул в газе над поверхностью жидкости увеличивается. Вследствие этого увеличивается число ударов молекул газа о поверхность жидкости и число молекул, прилипающих к ее поверхности, т.е. возвращающихся в жидкость. Если газ находится в закрытом сосуде, а температура системы поддерживается постоянной, то со временем установится так называемое динамическое равновесие, когда число  $N_{ucn}$  молекул, испарившихся с поверхности жидкости за некоторое время, равно числу  $N_{\kappa o n d}$  молекул, конденсирующихся в жидкость за это же время:

$$N_{ucn} = N_{\kappa ond}. \tag{7.6}$$

После того, как установится равновесие между жидкостью и газом, т.е. когда газ станет насыщенным паром, концентрация его молекул перестанет изменяться со временем. Равновесное распределение молекул насыщенного пара над поверхностью жидкости приближенно можно описать посредством закона Больцмана

$$n(x) = n_1 \exp(-\beta U(x))$$
 при  $x > 0$ , (7.7)

где  $n_1$  – некоторая постоянная величина,  $\beta = (k T)^{-1}$  – обратная температура. Будем считать, что в жидкости, где x < 0, концентрация молекул всюду одинакова и равна  $n_{3\infty}$ . На самом деле, в приповерхностном слое жидкости концентрация молекул несколько ниже, чем внутри нее. В тонком слое толщиной  $\sim \tilde{r}$  над поверхностью жидкости концентрация молекул пара быстро убывает от эначения  $n_{3\infty}$  ' при x = 0, т.е. на самой поверхности жидкости, до значения  $n_{3\infty}$  ' при  $x \gg \tilde{r}$ , т.е. достаточно далеко от поверхности жидкости, где молекулы практически не взаимодействуют друг с другом. График зависимости концентрации молекул от координаты показан на рис. 7.10.



Таким образом, функция (7.7) при x = 0 и  $x \to \infty$  принимает значения

$$n_{\mathcal{H}C} \simeq n(0) = n_1 \exp(-\beta U(0))$$
 if  $n_{\mathcal{H}R} = n(\infty) = n_1$ .

Так как на поверхности жидкости потенциальная энергия молекулы U(0) принимает значение (7.5), приходим к следующему приближенному соотношению, связывающему значения концентрации молекул в насыщениом паре и жидкости:

$$n_{HR} = n_{\mathcal{H}} \exp\left(-\frac{ZW_o}{2kT}\right) \,.$$

Давление насыщенного пара найдем при помощи уравнения состояния идеального газа:

$$P_{Hn} = n_{Hn} \, k \, T \, .$$

В результате приходим к формуле

$$P_{HR} \simeq n_{\mathcal{H}C} \, k \, T \, \exp\left(-\frac{Z \, W_o}{2 \, k \, T}\right) \,, \tag{7.8}$$

которая определяет зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Число молекул газа, падающих на поверхность жидкости площадью S за время dt, определяется выражением

$$\frac{1}{6} n S \langle v \rangle dt .$$

Некоторые из этих молекул прилипают к поверхности жидкости, а некоторые возвращаются в пространство, заполненное газом. Таким образом, для числа молекул, конденсирующихся за время dt на поверхности S, можно записать следующее выражение:

$$N_{\kappa o n \partial} = K \cdot \frac{1}{6} n S \langle v \rangle dt , \qquad (7.9)$$

где коэффициент пропорциональности K называется коэффициентом прилипания. Если все молекулы, падающие на поверхность жидкости, остаются в ней, то K = 1.

Когда установится динамическое равновесие и пар станет насыщенным, будет справедливо равенство (7.6), из которого найдем число молекул, испаряющихся с поверхности жидкости площадью S за время dt:

$$N_{ucn} = K \cdot \frac{1}{6} n_{Hn} S \langle v \rangle dt . \qquad (7.10)$$

### 7.5. Кинетика испарения и конденсации

При изменении объема V пространства, заполненного газом, его концентрация изменяется и динамическое равновесие между жидкой и газообразной фазами нарушается. Если объем газа уменьшить, то его концентрация увеличится и станет больше, чем концентрация молекул насыщенного пара. При этом увеличится поток молекул газа к поверхности жидкости и конденсация будет преобладать над испарением до тех пор, пока нарушенное динамическое равновесие не восстановится. Если же объем газа увеличить, то его концентрация уменьшится, и как следствие этого уменьшится поток молекул, падающих на поверхность жидкости. В этом случае испарение будет преобладать над конденсацией и концентрация молекул пара будет возрастать до тех пор, пока не примет равновесного значения n<sub>нп</sub>. Пусть n есть средняя по объему газа концентрация его молекул. Исследуем кинетику процесса установления динамического равновесия между газом и жидкостью. Этот процесс можно описать при помощи зависимости концентрации молекул газа от времени:

$$n = n(t)$$
.

Чтобы найти эту функцию, составим для нее дифференциальное уравнение на основе закона сохранения числа молекул. Число молекул в газе над жидкостью N изменяется со временем вследствие неравенства потоков испаряющихся с поверхности жидкости и конденсирующихся на ней молекул. За время от t до t + dt число молекул в газе изменится на величину

$$dN = N_{ucn} - N_{\kappa on\partial}$$

Правую часть этого равенства преобразуем при помощи формул (7.9) и (7.10). Получим:

$$dN = \frac{1}{6} K S(v) (n_{HR} - n(t)) dt.$$

Так как число молекул N связано с их концентрацией соотношением N = n V, придем к искомому уравнению

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \left( n_{HR} - n \right), \qquad (7.11)$$

где

$$\alpha = \frac{K S \langle v \rangle}{6 V} \, .$$

Решением уравнения (7.11) является функция

$$n(t) = n_{HR} + (n_o - n_{HR}) \exp(-\alpha t),$$
 (7.12)

где  $n_o = n(0)$  – начальное неравновесное значение концентрации молекул в газе над жидкостью. Согласно формуле (7.12) в процессе установления динамического равновесия между газом и жидкостью концентрация молекул газа стремится к равновесному значению  $n_{\rm HR}$  по экспоненциальному закону. Время  $\tau$ , в течение которого двухфазная система приходит в состояние равновесия, можно оценить по формуле

$$\tau = \frac{1}{\alpha} = \frac{6V}{KS\langle v \rangle}$$

### 7.6. Удельная теплота испарения. Критическая температура

Преодолеть притяжение других молекул и оторваться от поверхности жидкости могут только наиболее энергичные из ее молекул. Поэтому при испарении внутренняя энергия и температура жидкости понижаются. Для поддержания постоянной температуры жидкости в процессе испарения необходимо непрерывно сообщать ей тепло. Количество тепла λ, необходимое для перевода единицы массы жилкости в газообразное состояние при постоянной температуре, называется удельной теплотой испарения, или скрытой теплотой перехода жидкости в пар. При конденсации газа, т.е. при переходе вещества из газообразного в жидкое состояние, усиливается взаимодействие молекул, что характеризуется уменьшением потенциальной энергии молекул от нуля до некоторого отрицательного значения. Если конденсация протекает при постоянном объеме вещества без его теплообмена с окружающей средой и внутренняя энергия вещества не изменяется, то из-за уменьшения потенциальной энергии молекул их кинетическая энергия должна увеличиться, т.е. должна повыситься температура вещества. Для поддержания постоянного значения температуры при конденсации газа необходимо отводить от него тепло. Причем в процессе изотермической конденсации некоторой массы газа выделяется столько же тепла, сколько его требуется для превращения такой же массы жидкости в пар. Все сказанное относительно перехода жидкость-газ касается фазовых переходов жидкость-твердое тело и газ-твердое тело. Каждый из этих переходов характеризуется определенным значением удельной теплоты  $\lambda$ .

Существование вещества в конденсированном состоянии (жидком или твердом) возможно потому, что при этом средняя кинетическая энергия молекул меньше, чем абсолютное значение средней потенциальной энергии их взаимодействия. Используя формулу (6.14), найдем приближенное выражение для средней энергии взаимодействия молекул в конденсированной фазе. Так как энергия взаимодействия одной молекулы жидкости с окружающими молекулами приближенно равна выражению (7.4), суммирование по i = 1, 2, ..., N в формуле (6.14) дает

$$U_{63} = -\frac{1}{2} N Z W_o. \qquad (7.13)$$

В газе молекулы практически не взаимодействуют и потенциальная энергия их взаимодействия равна нулю. Поэтому для того, чтобы перевести вещество из конденсированного состояния в газообразное при постоянной температуре, т.е. не изменяя кинетической энергии молекул, ему необходимо сообщить тепловую энергию

$$Q = |U_{\mathfrak{s}\mathfrak{s}}| = \frac{1}{2} N Z W_{\mathfrak{o}},$$

которая называется *menaomoù фазового перехода* (испарения или сублимации). Так как число молекул N равно отношению массы M вещества к массе *m* одной молекулы:

$$N=\frac{M}{m}=\frac{M N_A}{\mu}$$

это выражение можно представить в виде

$$Q = \lambda M , \qquad (7.14)$$

где коэффициент пропорциональности

$$\lambda = \frac{Z W_o N_A}{2 \mu} \tag{7.15}$$

называется удельной теплотой фазового перехода.

Для перехода газа в конденсированное состояние необходимо понизить его энергию на величину (7.14). Таким образом, при изотермическом испарении жидкости тепло ею поглощается, а при конденсации газа оно выделяется.

Значение критической температуры  $T_{\kappa p}$  можно оценить следующям образом. По определению критической называется такое значение температуры, что при всех  $T > T_{\kappa p}$  вещество может существовать только в газообразном состоянии. Критерием такого существования является условие

$$\overline{E}_{nocm} + U_{\theta 3} > 0.$$

Подставив в это условие выражения (7.1) и (7.13), получим неравенство

$$\frac{3}{2} k T N - \frac{1}{2} N Z W_o > 0$$

из которого следует, что критическая температура

$$T_{\mathbf{k}p} \simeq \frac{Z W_o}{3 k} . \tag{7.16}$$

# 7.7. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Рассмотрим некоторую равновесную двухфазную систему. Например, жидкость и пар. Изотермический процесс в двухфазной системе протекает при неизменном значении давления, которое зависит от температуры: P = P(T). Получим дифференциальное уравнение, которое позволяет установить эту зависимость.

С целью получения термодинамическим методом уравнения для функции (7.8), которая описывает кривую равновесия фаз, рассмотрим бесконечно малый цикл Карно, протекающий в двухфазной системе. Как известно, цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Так как в двухфазной системе изотермический процесс протекает при постояном давлении, на диаграмме P-V цикл Карно будет представлен в виде четырехугольника с "горизонтальными" основаниями (рис. 7.11). Пусть изотерме  $3 \rightarrow 4$  на рис. 7.11 соответствует температура T, изотерме  $1 \rightarrow 2$  - температура T + dT, а соответствующие значения давления будут

$$P = P(T)$$
 и  $P + dP = P(T + dT)$ .

В процессе  $1 \rightarrow 2$  с некоторой частью вещества происходит фазовое превращение и изменяется ее объем от значения  $V_1$  до значения  $V_2$ . Объем части вещества, фазовое состояние которой не изменяется, остается прежним. При этом тепло  $Q_1$ , полученное двухфазной системой при расширении, ндст на увеличение внутренней энергии той части вещества, с которой происходит фазовое превращение, и на совершение ею работы.



Согласно определению энтропии она в процессе  $1 \rightarrow 2$  получает приращение

$$dS_{1-2} = \frac{Q_1}{T+dT} \,. \tag{7.17}$$

Так как в адиабатическом процессе 2 → 3 теплообмен отсутствует, для приращения энтропии системы в этом процессе можно записать выражение

$$dS_{2\to 3} = 0. (7.18)$$

При сжатии та часть вещества, с которой происходит фазовое превращение, отдает тепло  $Q_2$  в изотермическом процессе  $3 \rightarrow 4$  и приращение энтропии в этом процессе будет

$$dS_{3\to 4} = -\frac{Q_2}{T} \,. \tag{7.19}$$

В адиабатическом процессе  $4 \rightarrow 1$  энтропия не изменяется:

$$dS_{4-1} = 0. (7.20)$$

Энтропия есть функция состояния. Поэтому ее приращение в круговом процессе равно нулю:

dS = 0,

илн

$$dS_{1\to 2} + dS_{2\to 3} + dS_{3\to 4} + dS_{4\to 1} = 0.$$
 (7.21)

Подстановка выражений (7.17) - (7.20) в это равенство дает

$$\frac{Q_1}{T+dT} - \frac{Q_2}{T} = 0. ag{7.22}$$

В силу первого начала термодинамики тепло  $Q_1 - Q_2$ , полученное системой в круговом процессе, равно совершенной системой работе  $\delta A$ :

$$Q_1 - Q_2 = \delta A \,. \tag{7.23}$$

С учетом этого соотношения после элементарных преобразований равенства (7.22) будем иметь

$$T\,\delta A = Q_2\,dT\,.\tag{7.24}$$

Работа, совершенная системой в круговом процессе, равна площади цикла:

$$\delta A = (V_2 - V_1) \, dP \,. \tag{7.25}$$

Пусть *M* есть масса вещества, участвующего в фазовом превращении. В силу определения удельной теплоты фазового перехода количество тепла, полученное или отданное веществом при фазовом превращении, пропорционально его массе. Таким образом,

$$Q_2 = \lambda M . \tag{7.26}$$

Подставив выражения (7.25) и (7.26) в равенство (7.24), получим искомое уравнение для функции P = P(T)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda M}{T \left( V_2 - V_1 \right)} \,. \tag{7.27}$$

Величина v, обратно пропорциональная плотности вещества g:

$$v = \frac{1}{\varrho} , \qquad (7.28)$$

называется его удельным обвемом. При помощи этого определения уравнению (7.27) можно придать вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} .$$
(7.29)

где

$$v_1 = \frac{V_1}{M} = \frac{1}{\varrho_1}$$
  $u$   $v_2 = \frac{V_2}{M} = \frac{1}{\varrho_2}$ 

- удельные объемы вещества в первом и втором фазовых состояниях, т.е. до и после расширения вещества в процессе фазового превращения;  $\varrho_1$  и  $\varrho_2$  - плотности вещества в различных агрегатных состояниях. Говорят, будто первым уравнение (7.29) получил Карно. Но называется оно уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

При испарении жидкости и сублимации твердого тела объем вещества всегда увеличивается, а тепло при этом поглощается веществом. Поэтому согласно уравнению Клапейрона – Клаузиуса для кривых испарения и сублимации производная функции P = P(T) положительна:

$$\frac{dP}{dT} > 0, \qquad (7.30)$$

т.е. температурная зависимость давления насыщенного пара над жидкостью или твердым телом описывается монотонно возрастающими функциями.

При плавлении большинства твердых тел их объем увеличивается. Поэтому кривые плавления, как правило, также описываются монотонно возрастающими функциями P = P(T). Это означает, что при увеличении давления температура плавления повышается. Однако у некоторых веществ, которые называются аномальными, плотность в жидком состоянии больше, чем в твердом. К числу таких веществ относится вода. Такие вещества при плавлении сжимаются, а при кристаллизации расширяются. В процессе сжатия таких веществ в двухфазном состоянии (кривая  $3 \rightarrow 4$  на рис. 7.11) тепло не отнимается, а сообщается. Поэтому вместо формулы (7.26) следует написать

$$Q_2=-\lambda M.$$
В результате уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\lambda}{T\left(v_2 - v_1\right)}$$

Согласно этому уравнению для воды и других аномальных веществ производная

$$\frac{dP}{dT} < 0, \qquad (7.31)$$

а кривая плавления описывается монотонно убывающей функцией P = P(T), т.е. при увеличении давления температура плавления аномальных веществ понижается. Например, при достаточно большом давлении лед плавится при отрицательных значениях температуры по Цельсию.

## 7.8. Давление пара над жидкостью

Используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса, найдем зависимость давления насыщенного пара от температуры. Так как плотность газа при температурах ниже критической много меньше плотности жидкости:

можно предположить, что удельные объемы  $v_{HR}$  и  $v_{\mathcal{H}C}$  насыщенного пара и жидкости удовлетворяют неравенству

при помощи которого уравнение (7.29) можно преобразовать к виду.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T v_{HR}} \,. \tag{7.32}$$

Считая пар идеальным газом, его удельный объем можно выразить через давление и температуру при помощи уравнения Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \frac{M}{\mu}RT$$
 или  $v_{HR} = \frac{V}{M} = \frac{RT}{\mu P}$ . (7.33)

Теперь уравнение (7.32) можно записать так:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda \,\mu \, dT}{R \, T^2} \, .$$

Если предположить, что удельная теплота испарения  $\lambda$  не зависит ни от температуры, ни от давления пара, то решением этого уравнения будет функция

$$P_{\mathbf{H}\mathbf{n}}(T) = \operatorname{const} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda \,\mu}{R \,T}\right)$$
 (7.34)

О зависимости давления насыщенного пара от температуры имеет смысл говорить только, когда температура ниже критической, так как для температур  $T > T_{\kappa p}$  вещество в жидком состоянии существовать не может и, значит, не может быть равновесия между газом и жидкостью.

Итак, различными способами получены два выражения (7.8) и (7.34) для давления насыщенного пара. Первое из них получено в рамках кинетической теории, а второе – путем решения термодинамического уравнения Клапейрона – Клаузиуса (7.29). Нетрудно видеть, что этн выражения очень похожи. Во всяком случае экспоненты, играющие главную роль в этих выражениях, в точности совпадают, если учесть, что удельная теплота испарения  $\lambda$  и средняя потенциальная энергия  $W_o$  одной молекулы в жидкости связаны соотношением (7.15). Следует, однако, признать, что обе полученные зависимости являются приближенными. Так, например, формула (7.34) получена в предположении, что удельный объем газа во много раз больше удельного объема жидкости, насыщенный пар можно рассматривать как идеальный газ, а удельная теплота испарения не зависит от температуры. Эти предположения, строго говоря, несправедливы.

Для того чтобы составить более полное представление об удельной теплоте испарения жидкости, применим первое начало термодинамики для описания процесса испарения жидкости при постоянной температуре T и давлении  $P_{\rm HR}(T)$  насыщенных паров. Если M – масса испарившейся жидкости, то первое начало термодинамики для этой массы вещества можно записать так:

$$\lambda M = U_{HR} - U_{\mathcal{H}C} + P_{HR} \left( V_{HR} - V_{\mathcal{H}C} \right), \qquad (7.35)$$

где  $U_{\mathcal{H}C}$ ,  $U_{Hn}$  и  $V_{\mathcal{H}C}$ ,  $V_{Hn}$  - внутренние энергии и объемы вещества, участвующего в фазовом переходе, до и после испарения,  $P_{Hn}(V_{Hn} - V_{\mathcal{H}C})$  – работа, совершаемая веществом при расширении. Разность внутренних энергий можно оценить по формуле Ван-дер-Ваальса (6.17):

$$U_{\rm NR} - U_{\rm SWC} = \nu^2 a \left( \frac{1}{V_{\rm SWC}} - \frac{1}{V_{\rm HR}} \right)$$

При помощи этой формулы преобразуем равенство (7.35) к виду

$$\lambda = \frac{a}{\mu^2} \left( \frac{1}{v_{\mathcal{H}}} - \frac{1}{v_{\mathcal{H}}} \right) + P_{\mathcal{H}} \left( v_{\mathcal{H}} - v_{\mathcal{H}} \right).$$

Из этой формулы видно, что удельная теплота испарения является некоторой функцией от температуры. При  $T = T_{\kappa p}$ , когда плотности пара и жидкости равны,  $\lambda = 0$ . Среди полученных различными способами соотношений наиболее правильными и достоверными следует считать те, при выводе которых были использованы только фундаментальные законы (такие, например, как закон сохранения энергии) и было сделано наименьшее количество предположений. В теории фазовых переходов таким достоверным соотношением является уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

## 7.9. Диаграмма состояний

Температурная зависимость давления насыщенного пара у поверхности твердого тела может быть описана приближенно теми же формулами (7.8) и (7.34), что и давление насыщенного пара над жидкостью. Только величина  $\lambda$  будет теперь удельной теплотой сублимации, которая больше удельной теплоты испарения.

Используя результаты предыдущих разделов этой главы, можно представить себе, как располагаются кривые сосуществования фаз на плоскости переменных P и T. Эти кривые делят плоскость P-T на три области: твердого, жидкого и газообразного состояний вещества, и сходятся в одной точке T, которая называется *тройной*. Этой точке соответствуют значения температуры  $T_{mp}$  и давления  $P_{mp}$ , при которых могут сосуществовать в равновесии все три фазы вещества. Кривая сосуществования газа и жидкости обрывается в критической точке, т.е. при  $T = T_{\kappa p}$ , а кривая сосуществования жидкости и твердого тела уходит вверх до бесконечности.



Рис. 7.12. Диаграмма состояний

Плоскость, разделенная на части кривыми сосуществования фаз, называется диаграммой состояний, или фазовой диаграммой данного вещества. Типичная диаграмма состояний приведена на рис. 7.12. На этой диаграмме кривая плавления удовлетворяет условию (7.30). Для аномальных веществ условие (7.30) не выполняется и диаграмма состояний имеет вид, изображенный на рис. 7.13. На этих диаграммах линия *О*-Т является кривой сублимации, линия Т-*К* – кривой испарения и линия T-∞ – кривой плавления.



Рис. 7.13. Диаграмма состояний аномального вещества

На рис. 7.12 горизонтальные прямые представляют изобарические процессы, протекающие при давлениях выше давления  $P_{mp}$  тройной точки (верхняя прямая) и ниже этого значения (нижняя прямая). При  $P > P_{mp}$  охлаждаемое вещество переходит из газообразного состояния  $\sigma_1$  через последовательность жидких состояний в твердое состояние  $\sigma_2$ . При давлениях  $P < P_{mp}$  вещество в ходе процесса изобарического охлаждения переходит из газообразного состояние  $\sigma_4$ , минуя жидкое состояние.

Вертикальная прямая на рис. 7.13 представляет изотермический процесс, протекающий при температуре ниже температуры тройной точки. Как видно из этой диаграммы, в процессе изотермического сжатия при  $T < T_{mp}$  аномальное вещество из газообразного состояния  $\sigma_1$  сначала переходит в твердое состояние и только при дальнейшем его сжатии начинает плавиться и переходит в жидкое состояние.

## ГЛАВА 8\*

### явления на поверхности жидкости

#### 8.1. Поверхностное натяжение

Приближенная формула (7.13) для средней потенциальной энергии жидкости получена в предположении, что каждая ее молекула со всех сторон окружена такими же молекулами. Это справедливо только для молекул, находящихся в объеме жидкости, но не справедливо для молекул, находящихся в приповерхностном слое. Молекула на поверхности жидкости имеет соседей только со стороны жидкости и поэтому ее энергия (7.5) будет приближенно равна  $-\frac{1}{2}ZW_o$ , т.е. будет больше, чем энергия (7.4) молекулы в объеме жидкости на величину  $\frac{1}{2}ZW_o \equiv \frac{1}{2}W$ . Формулу (7.13) для энергии жидкости можно сделать более точной, если добавить к ней эту неучтенную энергию:

$$U_{\mathbf{63}} = -\frac{1}{2} N W + \frac{1}{2} N_{\mathbf{nosepxn}} \cdot \frac{1}{2} W \equiv U_{\mathbf{obsem}} + U_{\mathbf{nosepxn}}, \qquad (8.1)$$

где  $N_{nosepxn}$  – число молекул в приповерхностном слое жидкости. Обозначим толщину этого слоя буквой  $\delta$ . Эта величина несколько больше, чем диаметр молекулы d, но меньше радиуса действия межмолекулярных сил. Используя величину  $\delta$ , можно записать для числа молекул в приповерхностном слое жидкости следующую формулу

$$N_{nosepxn} = n S \delta$$
,

где *n* – концентрация молекул в жидкости. Таким образом, второму слагаемому в формуле (8.1) можно придать вид

$$U_{nosepxn} = \frac{1}{4} W n_{\mathcal{H}} S \delta. \qquad (8.2)$$

Эта величина называется поверхностной энергией жидкости. Тогда как первое слагаемое в формуле (8.1) имеет смысл назвать объемной энергией жидкости:

$$U_{obsem} = -\frac{1}{2} N W = -\frac{1}{2} W n_{ovc} V , \qquad (8.3)$$

где V – объем жидкости.

Для макроскопических количеств вещества в жидком состоянии его поверхностная энергия существенно меньше абсолютного значения энергии взаимодействия всех молекул жидкости. Чтобы в этом убедиться, вычислим отношение этих величии:

$$\frac{U_{nosepxn}}{|U_{obsem}|} = \frac{S \,\delta}{2 \,V} \,.$$

Числитель этой дроби есть объем тонкого приповерхностного слоя жидкости толщиной  $\delta$ . Очевидно, что при достаточно больших значениях объема V это отношение будет очень мало. Только в двух случаях поверхностная энергия принимает значения сравнимые со значениями объемной энергии взаимодействия молекул жидкости. Это случаи, когда жидкость существует в виде мельчайших капель или в виде тонкой пленки.

Как известно из механики, в любой системе, обладающей потенциальной энергией, действуют силы, стремящиеся привести систему в такое состояние, в котором потенциальная энергия системы принимает наименьшее значение. Если на молекулы жидкости не действуют другие силы, кроме сил межмолекулярного взаимодействия, то ее потенциальная энергия будет определяться формулой (8.1). Так как из-за несжимаемости жидкости ее объем практически постоянен, потенциальная энергия жидкости будет тем меньше, чем меньше площадь ее поверхности. При постоянном объеме тела его поверхность минимальна, когда тело имеет форму шара. Поэтому в условиях невесомости жидкость принимает шарообразную форму. По этой же причине пузырьки газа в жидкости также имеют сферичесую форму. В земных условиях на каждую молекулу жидкости действует сила тяжести и жидкость принимает форму, которая обусловлена совместным действием сил тяжести, сил межмолекулярного взаимодействия и влиянием поверхностей тел, соприкасающихся с жидкостью.

Итак, чем больше площадь поверхности жидкости, тем больше ее внутренняя энергия. Поэтому для того, чтобы квазистатически увеличить площадь поверхности жидкости при постоянных значениях температуры и объема, ей нужно сообщить некоторую энергию, точнее говоря, необходимо совершить над ней работу  $\delta A'$ , которая пропорциональна приращению dS площади поверхности жидкости:

$$\delta A' = \sigma \, dS \,. \tag{8.4}$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  в этой формуле называется коэффициентом поверхностного натяжения, или просто поверхностным натяжением. Определение (8.4) дает возможность построить термодинамическую теорию явлений, происходящих на поверхности жидкости и установить соотношения, связывающие поверностное натяжение  $\sigma$  с термодинамическими функциями состояния жидкости.

Запишем второе начало термодинамики для квазистатического процесса, в котором происходит увеличение площади поверхности жидкости:

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

где работа  $\delta A$ , совершаемая жидкостью, в силу третьего закона Ньютона равна с обратным знаком совершаемой над ней работе  $\delta A'$ :

$$\delta A = - \, \delta A' \, .$$

Согласно определению энтропии  $\tilde{S}$  (знак - над буквой S поставлен для того, чтобы отличать энтропию от площади поверхности) ее приращение  $d\tilde{S}$  в ходе квазистатического (равновесного) процесса связано с сообщаемым системе теплом  $\delta Q$  соотношением

$$T\,d ilde{S}=\delta Q$$
 .

Используя два последних равенства, первому началу термодинамики можно придать вид

$$dU - T d\tilde{S} = \delta A'$$
 .

С учетом формулы (8.4) для изотермического увеличения площади поверхности жидкости будем иметь выражение

$$d(U - T \tilde{S}) = \sigma dS$$
, или  $dF = \sigma dS$ , (8.5)

где  $F = U - T \tilde{S}$  - свободная энергия жидкости. Таким образом, на основании соотношения (8.5) можно утверждать, что свободная энергия жидкости зависит не только от ее температуры и объема, но также от площади ее повехности:

$$F = F_{obsem}(T, V) + F_{nosepxn}(T, S),$$

где первое слагаемое называется объемной свободной энергией, а второе – поверхностной свободной энергией жидкости. Согласно формуле (8.5) для случая, когда на всей поверхности жидкости поверхностное натяжение σ одинаково, справедливо соотношение

$$F_{noseprn} = \sigma S, \qquad (8.6)$$

где S – площадь поверхности жидкости, а поверхностное натяжение есть функция от температуры:

$$\sigma = \sigma(T) \ .$$

Опыт показывает, что при повышении температуры поверхностное натяжение уменьшается.

Установим, как связана поверхностная внутренняя энергия жидкости с поверхностным натяжением  $\sigma = \sigma(T)$ . Для этого запишем уравнение Гиббса – Гельмгольца (1.29)

$$U=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{S,V}.$$

Подставив в это уравнение функцию (8.6), найдем, что поверхностная внутренняя энергия

$$U_{nosepxn} = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT}\right) S.$$
(8.7)

Эта формула получена термодинамическим методом в отличие от аналогичной ей формулы (8.2), которая была получена на основе молекулярных представлений о строении жидкости.

При изотермическом увеличении поверхности жидкости поглощается тепло

$$\delta Q = dU_{nosepxn} - \delta A'$$
 .

Используя формулы (8.4) и (8.7), получим

$$\delta Q = -T \, \frac{d\sigma}{dT} \, dS \, .$$

Положительная величина

$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}$$



Рис. 8.1. Силы поверхностного натяжения

называется удельной теплотой образования поверхности. Это есть количество тепла, которое необходимо сообщить жидкости при постоянной температуре для того, чтобы площадь ее поверхности увеличилась на единицу.

Существует еще одно определение коэффициента поверхностного натяжения, которое можно сформулировать следующим образом. Стремление жидкости сократить площадь своей поверхности можно рассматривать как проявление действия так называемых сил поверхностного натяжения. Это есть силы, с которыми соприкасающиеся участки поверхности жидкости действуют друг на друга. Проведем на поверхности жидкости воображаемую линию *l*, разделяющую поверхность на две части *1* и *2* (рис. 8.1). Одна из частей поверхности действует на другую с некоторой силой, которая распределена вдоль границы l раздела этих частей, т.е. на каждом малом участке границы часть жидкости 2 тянет к себе часть l с силой  $\overrightarrow{dF_{12}}$ , а часть жидкости l тянет к себе часть 2 с силой  $\overrightarrow{dF_{21}} = -\overrightarrow{dF_{12}}$ . Эти силы направлены перпендикулярно к линии lв каждой с точке и касаются поверхности жидкости. Модули этих сил пропорциональны длине dl участка, на котором они действуют:

$$|\overrightarrow{dF_{12}}| = |\overrightarrow{dF_{21}}| = \sigma \, dl \,. \tag{8.8}$$

Коэффициент пропорциональности  $\sigma$  в этой формуле также называется коэффициентом поверхностного натяжения. Значение коэффициента поверхностного натяжения зависит от того, как сильно в данной жидкости молекулы притягиваются друг к другу.

Покажем, что оба определения поверхностного натяжения  $\sigma$  эквивалентны. Для этого рассмотрим следующий опыт. Пусть на проволочную рамку в форме прямоугольника ABCD натянута пленка жидкости (рис. 8.2). Сторона AB этого прямоугольника подвижна и может скользить вдоль сторон AD и BC. Для удержания стержия AB в равновесии к нему параллельно плоскости пленки необходимо приложить определенную силу  $\vec{F'}$ , которая должна быть равна по величине и противоположна по напралению силам поверхностного натяжения жидкости, также действующим на этот стержень. Пленка имеет две стороны. На каждой из инх действуют силы поверхностного натяжения. Поэтому, если l – длина стержия AB, то суммарная си-



К вычислению работы сил поверхностного натяжения ла  $\overrightarrow{F}$  поверхностного натяжения, дей-

ствующая на этот стержень, по величине будет равна  $2\sigma l$ . Таким образом,

$$F'=2\,\sigma\,l\,.$$

При медленном перемещении стержня AB на расстояние dx сила  $\vec{F'}$  совершит работу

$$\delta A' = F' \, dx = 2 \, \sigma \, l \, dx \, .$$

Площадь каждой из сторон пленки равна lx. Поэтому площадь поверхности жидкости будет S = 2lx. При смещении стержня AB на dx площадь поверхности жидкости увеличится на величину dS = 2ldx и для работы  $\delta A'$  можно записать следующее выражение:  $\delta A' = \sigma dS$ . Таким образом, пришли к формуле (8.4). Что и требовалось доказать.

#### 8.2. Явления на границе раздела двух жидкостей

Когда жидкость соприкасается с какой-либо конденсированной средой, т.е. с другой жидкостью или твердым телом, присутствие молекул другого вещества в пространстве у поверхности первой жидкости изменяет силу, которая действовала на каждую молекулу этой жидкости в приповерхностном слое. Это происходит потому, что молекулы соприкасающейся с жидкостью конденсированной среды взаимодействуют с молекулами в приповерхностном слое рассматриваемой жидкости. Если это взаимодействие является притяжением, то в результате средняя сила, действующая на молекулу в приповерхностном слое жидкости уменьшается. При этом уменьшается поверхностная энергия жидкости и сила поверхностного натяжения, т.е. коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma_{12}$  на поверхности соприкосновения жидкости 1 с такой конденсированной средой  $\mathcal{X}$  меньше, чем коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma_1$  на границе раздела между этой же жидкостью и некоторым газом:

$$\sigma_{12} < \sigma_1 .$$

Когда молекулы конденсированной среды отталкивают молекулы рассматриваемой жидкости 1, поверхностное натяжение  $\sigma_{12}$  на поверхности соприкосновения жидкости с этой средой будет больше, чем на поверхности соприкосновения жидкости с газом:

$$\sigma_{12} > \sigma_1 \ .$$



Если на горизонтальную поверхность жидкости 2 вылить небольшое количество более легкой жидкости 1, которая не смешивается с жидкостью 2, то в зависимости от значений коэффициентов  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_{12}$  поверхностного натяжения на границах раздела между жидкостями и воздухом жидкость 1 будет вести себя различным образом. В некоторых случаях она принимает форму сплюснутой капли, которая плавает, частично погруженная в жидкость 2 (рис. 8.3). Поверхности  $S_1$  и  $S_{12}$ , ограничивающие жидкость 1 сверху и снизу, соприкасаются друг с другом вдоль окружности l, которая лежит на поверхности  $S_2$  жидкости 2. Молекулы на каждой из этих поверхностей тянут контур l в свою сторону. На рис. 8.3 изображены силы  $\overrightarrow{dF_1}$ ,  $\overrightarrow{dF_2}$  и  $\overrightarrow{dF_{12}}$  натяжения поверхностей  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_{12}$  соответственно, которые действуют на элемент контура l длины dl. Этот элемент контура расположен перпендикулярно к плоскости чертежа. Углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , образуемые векторами  $\overrightarrow{dF_1}$  и  $\overrightarrow{dF_{12}}$  с горизонтальной плоскостью, называются красемми углами.

Значения краевых углов можно найти из условия равновесия

$$\overrightarrow{dF_1} + \overrightarrow{dF_2} + \overrightarrow{dF_{12}} + \overrightarrow{dF_{\perp}} = 0, \qquad (8.9)$$

где вектор  $\overrightarrow{dF_{\perp}}$  представляет сумму сил, направленных вертикально. Эта сумма включает в себя силу тяжести. Согласно формуле (8.8) модули векторов  $\overrightarrow{dF_{1}}$ ,  $\overrightarrow{dF_{2}}$  и  $\overrightarrow{dF_{12}}$  сил, действующих на участке контура *l* длиной *dl*, равны

$$|\overrightarrow{dF_1}| = \sigma_1 dl$$
,  $|\overrightarrow{dF_2}| = \sigma_2 dl$ ,  $|\overrightarrow{dF_{12}}| = \sigma_{12} dl$ 

С учетом этих соотношений векторное равенство (8.9), записанное в проекциях на горизонтальную (вдоль вектора  $\overrightarrow{dF_2}$ ) и вертикальную координатные оси, приводит к следующим уравнениям для краевых углов

$$\sigma_1 \cos \theta_1 - \sigma_2 + \sigma_{12} \cos \theta_2 = 0, \qquad \sigma_1 \sin \theta_1 - \sigma_{12} \sin \theta_2 = 0 \qquad (8.10)$$

Первое из этих уравнений имеет решение только в том случае, когда

$$\sigma_2 < \sigma_1 + \sigma_{12} \, .$$

В противном случае сила  $\overrightarrow{dF_2}$  будет так велика, что условие (8.9) не будет выполнятся и равновесие будет невозможно. В этом случае жидкость 1 растечется тонким слоем по поверхности жидкости 2.

#### 8.3. Явления на границе твердого тела и жидкости

Рассмотрим теперь поведение жидкости, соприкасающейся с поверхностью твердого тела. На горизонтальной поверхности твердого тела небольшое количество жидкости или существует в виде капли, деформированной силами тяжести (рис. 8.4 и 8.5), или растекается по поверхности, покрывая се тонкой пленкой.

Условие равновесия капли жидкости на горизонтальной поверхности твердого тела выражается равенством (8.9). При помощи краевого угла

 $\theta$ , который образуют векторы сил  $\overrightarrow{dF_1}$  и  $\overrightarrow{dF_{12}}$ , условие равновесия в проекциях векторов на горизонтальную плоскость можно записать так:

$$\sigma_1 \cos \theta + \sigma_{12} - \sigma_2 = 0. \qquad (8.11)$$

Из этого уравнения найдем косинус краевого угла:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1}$$
 (8.12)

Это выражение имест смысл при условии, что



Рис. 8.4. Капля жидкости на поверхности твердого тела в случае частичного смачивания



Рис. 8.5. Капля жидкости на поверхности твердого тела в случае частичного несмачивания

Если

$$\sigma_{12} \leq \sigma_2 < \sigma_1 + \sigma_{12}, \qquad (8.13)$$

то

$$0 < \theta \leq \frac{\pi}{2} \, .$$

В этом случае капля жидкости будет иметь форму, которая показана на рис. 8.4.

Если

$$\sigma_2 \ge \sigma_1 + \sigma_{12} , \qquad (8.14)$$

то формула (8.12) теряет смысл и условия равновесия капли жидкости на горизонтальной поверхности твердого тела не выполняются. Это происходит потому, что сила  $\overrightarrow{dF_2}$  преобладает над другими силами, приложенными к контуру *l*, и вынуждает жидкость растекаться тонким слоем по поверхности твердого тела. В таком случае говорят, что жидкость *поаностью смачивает* поверхность твердого тела. При условии (8.13) имеет место частичное смачивание.

Если

$$\sigma_{12} - \sigma_1 < \sigma_2 \le \sigma_{12} , \qquad (8.15)$$

то

$$\frac{\pi}{2} \le \theta < \pi$$

и капля принимает форму, изображенную на рис. 8.5.

Неравенство

$$\sigma_2 \leq \sigma_{12} - \sigma_1 \tag{8.16}$$

возможно только, когда  $\sigma_{12} > \sigma_1$ . т.е. когда молекулы твердого тела отталкивают молекулы жидкости. При условии (8.16) возможно только одно решение уравнения (8.12). А именно,  $\theta = \pi$ . В таком случае говорят, что жидкость полностью не смачивает поверхость твердого тела. Условию (8.15) соответствует так называемое частичное несмачивание. Аналогичным образом ведет себя жидкость у стенок сосуда, в который она налита.

## 8.4. Давление под искривленной поверхностью жидкости

Если поверхность жидкости искривлена, то при ее равновесни давления по разные стороны этой поверхности должны быть различными. Рассмотрим жидкость, которая налита в цилиндрический сосуд радиуса r. На рис. 8.6 изображен случай, когда жидкость не смачивает стенки сосуда. Если жидкость находится в равновесии, то сумма всех внешних сил, действующих на любую ее часть, равна нулю. В частности, равна нулю сумма вертикальных составляющих сил, приложенных к поверхности жидкости. Снизу вверх на эту поверхность действует сила  $P \cdot \pi r^2$ , где P – давление под поверхностью жидкости. Если давление над поверхностью жидкости равно  $P_o$ , то сверху вниз будет действовать сила  $P_o \cdot \pi r^2$ . Сила  $d\vec{F}$  поверхностного натяжения действует на часть dl контура l, окаймляющего свободную поверхность жидкости (рис. 8.6). Вертикальная составляющая этой силы равна  $\sigma dl |\cos \theta|$ , а сумма этих величин равна  $\sigma 2\pi r |\cos \theta|$ . С учетом всех этих сил приходим к равенству

$$P\pi r^2 - P_o\pi r^2 - \sigma 2\pi r |\cos\theta| = 0,$$

из которого найдем, что

$$P = P_o + \frac{2\sigma |\cos\theta|}{r}. \qquad (8.17)$$

Таким образом, приходим к выводу, что давление под искривленной поверхностью жидкости больше давления над ней.

Если поверхность жидкости является сферической, то ее раднус, как видно из рис. 8.6, будет

$$R=\frac{r}{|\cos\theta|}.$$

В результате получаем формулу Лапласа

Рис. 8.6. К вычислению давления под искривленной поверяностью жидкости

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \tag{8.18}$$

для избыточного давления под сфернческой поверхностью жидкости.





Если в жидкость опустить узкую цилиндрическую трубку (капилляр), стенки которой хорошо смачиваются этой жидкостью, то жидкость в ней поднимется на некоторую высоту h (рис. 8.7). Используя формулу для избыточного давления под искривленной поверхностью жидкости, можно вычислить эту высоту h. Пусть давление в точках A и B над поверхностью жидкости равно  $P_o$ . Давление в точке C будет меньше, чем давление в точке A на величину

$$P_o - P_C = \frac{2\sigma\,\cos\theta}{r}$$

где r – раднус капилляра,  $\theta$  - краевой угол. Так как точки B и D находятся на одном уровне, давление в точке D также равно  $P_{o}$ . Но давление в точке D больше, чем в точке C, на величину  $\varrho g h$  давления, оказываемого столбом жидкости высотой h:

$$P_o - P_C = \varrho g h ,$$

где *е* – плотность жидкости. Приравняв правые части этих равенств, придем к формуле

$$h = \frac{2\sigma\,\cos\theta}{\varrho\,g\,r}\,.\tag{8.19}$$

Рассмотрим еще один пример, в котором проявляют себя силы поверхностного натяжения. Установим связь между давлением P внутри мыльного пузыря и его радиусом. Для этого поступим следующим образом. Предположим, что давление воздуха внутри пузыря немного увеличилось и вследствие этого увеличился его объем. При этом радиус Rпузыря получит приращение dR. Площадь поверхности жидкости, которая до расширения была равна  $2 \cdot 4\pi R^2$ , т.е. сумме площадей внутренней и внешней поверхностей мыльной пленки, увеличится на

$$dS = d(8 \pi R^2) = 16 \pi R dR$$
.

В силу определения поверхностного натяжения (8.4) для увеличения площади поверхности жидкости необходимо совершить работу

$$\delta A' = \sigma \, dS = \sigma \, 16 \, \pi \, R \, dR \,. \tag{8.20}$$

При квазистатическом расширении эта работа совершается силами давления:

$$\delta A' = (P - P_o) \, dV \,, \tag{8.21}$$

где  $P_o$  – внешнее давление, dV – приращение объема. Так как объем воздуха внутри пузыря  $V = 4\pi R^3/3$ , его приращение  $dV = 4\pi R^2 dR$ . Приравняем правые части равенств (8.20) и (8.21). Получим соотношение

$$P-P_o=\frac{4\sigma}{R}$$

Избыточное давление внутри пузыря вдвое больше величины, которую дает формула Лапласа (8.18), по той причине, что мыльная пленка имеет две поверхности: внутреннюю и внешнюю.

# ГЛАВА 9\* КВАНТОВЫЕ ГАЗЫ

### 9.1. Бозоны и фермионы. Принцип Паули

Большинство из известных микроскопических частиц (атомов, молекул и элементарных частиц) обладает некоторым внутренним строением, которое может изменяться с течением времени. Множество различных внутренних состояний любой микрочастицы является конечным или счетным. Пусть  $\sigma$  есть дискретная переменная величина, взаимно однозначно характеризующая внутреннее состояние частицы. В некоторых случаях эту величину удобно рассматривать как номер состояния. Если внутреннее состояние частицы изменяется с течением времени, то ее волновая функция должна содержать в себе в качестве аргумента переменную величину  $\sigma$ , которая определяет внутреннее состояние частицы:

$$\psi = \psi(t, \vec{r}, \sigma) . \tag{9.1}$$

Теперь физический смысл волновой функции можно выразить следующим образом. Величина

$$dW = |\psi(t, \vec{r}, \sigma)|^2 \, dV$$

есть вероятность обнаружить частицу в момент времени t внутри объема dV при векторе  $\vec{r}$  в состоянии  $\sigma$ . При этом волновая функция должна удовлетворять условию нормировки

$$\sum_{\sigma} \int |\psi(t, \vec{r}, \sigma)|^2 dV = 1, \qquad (9.2)$$

где суммирование производится по всем внутренним состояниям частицы, т.е. по всем возможным значениям переменной σ.

Для краткости записи математических выражений совокупность величин г и о обозначим одной буквой

$$q \equiv \{\vec{r}, \sigma\}.$$

В этих обозначениях волновая функция будет выглядеть так:

$$\psi=\psi(t,q).$$

231

При этом условие нормировки запишем в символической форме

$$\int |\psi(t,q)|^2 dq = 1,$$

где интеграл по q обозначает интегрирование по пространству и суммирование по внутренним состояниям частицы.

Внутреннее состояние элементарной частицы характеризуется вектором *š* собственного момента количества движения, который называют спином. Составные частицы, такие как атомы и их ядра, также обладают моментом количества движения. Установлено, что модуль вектора *š* определяется формулой

$$|\vec{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)},$$

где *s* – так называемое спиновое квантовое число. Все частицы, изучаемые в квантовой механике, делятся на два класса. Для одних частиц величина *s* принимает целые значения:

$$s = 0, 1, 2, ...$$

Такие частицы называют бозонами. Для других частиц спиновое число принимает "полуцелые" значения:

$$s=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, ...$$

Такого типа частицы называют фермионами. Большинство элементарных частиц (например, электроны, протоны и нейтроны) характеризуются спиновым числом  $s = \frac{1}{2}$  и являются фермионами. Атом гелия  $He^4$ относится к классу бозонов, так как его момент количества движения  $\vec{s}$ в состоянии с наименьшей энергией равен нулю.

Рассмотрим систему, состоящую из некоторого числа N одинаковых микроскопических частиц. Положения этих частиц в пространстве определяются радиус-векторами  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$ , ...,  $\vec{r}_N$ , а их внутренние состояния – дискретными величинами  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , ...,  $\sigma_N$ . Совокупность значений всех этих величин

$$\{\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; ...; \vec{r}_N, \sigma_N\}$$

определяет микросостояние а многочастичной системы. Статистическое описание поведения системы частиц осуществляется в квантовой механике посредством волновой функции

$$\psi = \psi(t, \ \vec{r}_1, \ \sigma_1; \ \vec{r}_2, \ \sigma_2; \ \dots; \ \vec{r}_N, \ \sigma_N) \,. \tag{9.3}$$

Зная эту функцию, можно вычислить вероятность dW того, что в момент времени t одна из рассматриваемых частиц находится внутри объема  $dV_1$ при  $\vec{r}_1$  в состоянии  $\sigma_1$ , другая – внутри объема  $dV_2$  при  $\vec{r}_2$  в состоянии  $\sigma_2$  и т.д.:

$$dW = w(t, \vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; ...; \vec{r}_N, \sigma_N) dV_1 dV_2 ... dV_N,$$

где плотность вероятности

$$w(t, \vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; ...; \vec{r}_N, \sigma_N) = |\psi(t, \vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; ...; \vec{r}_N, \sigma_N)|^2.$$

Для краткости введем обозначения

$$q_1 = \{\vec{r}_1, \sigma_1\}, \quad q_2 = \{\vec{r}_2, \sigma_2\}, \quad \dots, \quad q_N = \{\vec{r}_N, \sigma_N\},$$

при помощи которых волновую функцию (9.3) многочастичной системы представим в виде

$$\psi = \psi(t, q_1, q_2, ..., q_N). \qquad (9.4)$$

При этом плотность вероятности

$$w(t, q_1, q_2, ..., q_N) = |\psi(t, q_1, q_2, ..., q_N)|^2.$$
(9.5)

Микроскопические частицы не имеют индивидуальных особенностей. Иначе говоря, не существует способов отличить одну от другой две частицы одного и того же сорта. Например, невозможно отличить один электрон от другого. Из этого следует, что две совокупности

которые характеризуют микросостояния системы, состоящей из N тождественных частиц, и отличаются одна от другой только перестановкой двух элементов, соответствуют на самом деле одному и тому же микросостоянию  $\alpha$  этой системы.

Рассмотрим систему из двух тождественных частиц. Такую систему в квантовой механике описывают посредством волновой функции

$$\psi = \psi(t, q_1, q_2).$$
 (9.6)

При этом плотность вероятности

$$w(t, q_1, q_2) = |\psi(t, q_1, q_2)|^2. \qquad (9.7)$$

В силу тождественности частиц состояния  $\alpha$  и  $\alpha'$  системы, характеризуемые многомерными величиными  $\{q_1, q_2\}$  и  $\{q_2, q_1\}$ , совершенно одинаковы. Следовательно, вероятности найти систему из двух частиц в состоянии  $\alpha$  или  $\alpha'$  должны быть равны:

$$w(t, q_1, q_2) = w(t, q_2, q_1),$$

илн

$$|\psi(t, q_1, q_2)| = |\psi(t, q_2, q_1)|.$$
(9.8)

Раскрыв модули в этом равенстве, получим соотношение

$$\psi(t, q_1, q_2) = e^{i\phi} \psi(t, q_2, q_1), \qquad (9.9)$$

где  $\phi$  – некоторая вещественная постоянная. Запишем это соотношение еще раз, поменяв местами аргументы  $q_1$  и  $q_2$ :

$$\psi(t, q_2, q_1) = e^{i\phi} \psi(t, q_1, q_2)$$

Из этих соотношений найдем, что

$$e^{2i\phi}=1$$

т.е.

$$e^{i\phi} = \pm 1$$

Теперь соотношение (9.9) можно записать так:

$$\psi(t, q_1, q_2) = \pm \psi(t, q_2, q_1). \qquad (9.10)$$

Из этого соотношения следует, что при перестановке аргументов  $q_1$  и  $q_2$ волновая функция  $\psi = \psi(t, q_1, q_2)$  или вообще не изменяется, или только изменяет знак. В первом случае волновая функция  $\psi = \psi(t, q_1, q_2)$  называется симметричной, а во втором – антисимметричной. Очевидно, что симмстрия волновой функции не должна изменяться с течением времени. Одни системы частиц всегда описываются симметричными функциями, а другие – антисимметричными. Установлено, что системы бозонов описываются симметричными волновыми функциями, а системы фермионов – антисимметричными.

Проекция спина электрона на произвольное направление может быть равна или  $-\frac{1}{2}\hbar$ , или  $\frac{1}{2}\hbar$ . Таким образом, электроны относятся к классу фермионов. Для системы двух электронов равенство (9.10) принимает вид

$$\psi(t, q_1, q_2) = -\psi(t, q_2, q_1). \qquad (9.11)$$

Положим в этом равенстве  $q_1 = q_2 = q$ . Получим

$$\psi(t, q, q) = 0.$$

Из этого равенства следует, что два электрона в одной и той же системе не могут находиться в одном состоянии. Это утверждение составляет содержание принципа Паули (Вольфганг Паули (1900 – 1958) – немецкий физик).

#### 9.2. Ферми-газ

Рассмотрим газ, состоящий из некоторого числа  $\overline{N}$  частиц, относящихся к классу фермионов. Такой газ называют газом Ферми в честь итальянского ученого Энрико Ферми (1901 – 1954). Стационарное состояние одной частицы идеального Ферми-газа описывается волновой функцией

$$\varphi = \varphi(q),$$

которая является решением уравнения Шредингера

$$\widehat{H} \varphi = \varepsilon \varphi,$$
 (9.12)

где  $\varepsilon$  – энергия частицы. Это уравнение имеет несколько решений, которые образуют счетное множество. Иначе говоря, функции  $\varphi = \varphi(q)$ , являющиеся решениями уравнения (9.12), и соответствующие им значения энергии частицы можно перенумеровать.

Рассматриваемую систему частиц можно представить себе в виде совокупности подсистем, каждая из которых состоит из частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Так как состояния частиц могут изменяться с течением времени, число частиц в каждой из этих подсистем есть переменная величина. Выделим одну такую подсистему, все частицы которой находятся в состоянии, описываемом одной из волновых функций  $\varphi = \varphi(q)$ . Согласно принципу Паули число N частиц в выделенной подсистеме, т.е. в одном состоянии  $\varphi = \varphi(q)$ , может быть или 0, или 1. При этом энергия подсистемы будет

$$E(N) = \epsilon N , \qquad (9.13)$$

где  $\varepsilon$  – энергия частицы в состояния  $\varphi = \varphi(q), N = 0, 1.$ 

Когда система находится в состоянии термодинамического равновесия, каждая ее часть также находится в состоянии равновесия. Равновесное состояние системы с переменным числом частиц характеризуется большим каноническим распределением (2.114). С учетом формулы (2.113) запишем это распределение так:

$$W(N, X) = \nu \exp \frac{\mu N - E(N, X)}{\theta}, \qquad (9.14)$$

где

$$\nu = \exp \frac{\Omega}{\theta} \,. \tag{9.15}$$

Аргумент X, характеризующий состояние частицы, в формуле (9.14) принимает всего одно значение, так как все частицы рассматриваемой

подсистемы находятся в одном состоянии. Поэтому этот аргумент можно отбросить. Подставим выражение (9.13) в формулу (9.14). Получим выражение

$$W(N) = \nu \exp \frac{(\mu - \epsilon) N}{\theta}$$

При помощи обозначения

$$\xi = \exp \frac{\mu - \varepsilon}{\theta} \tag{9.16}$$

этому выражению можно придать более простой вид:

$$W(N) = \nu \xi^N . \tag{9.17}$$

Величина W(N) есть вероятность того, что в состоянии  $\varphi = \varphi(q)$  находится N частиц.

Функция (9.17) принимает всего два значения:

$$W(0) = \nu \qquad \mathsf{M} \qquad W(1) = \nu \, \xi \, .$$

Используя эти значения, условие нормировки

$$\sum_{N=0}^{1} W(N) = 1$$
 (9.18)

можно записать так:

$$\nu + \nu \xi = 1.$$

Из этого уравнения найдем нормирующий множитель

$$\nu = \frac{1}{1+\xi} \,. \tag{9.19}$$

Теперь вероятность (9.17) можно записать в виде

$$W(N) = \frac{\xi^N}{1+\xi}$$
 (9.20)

По определению среднее значение числа частиц в подсистеме будет

$$\overline{N} = \sum_{N=0}^{1} N W(N) = W(1)$$
 (9.21)

Согласно этой формуле среднее значение числа частиц в одном состоянии  $\varphi = \varphi(q)$  равно вероятности W(1) того, что в этом состоянии находится

одна частица. Значение W(1) найдем из формулы (9.20). В результате придем к соотношению

$$\overline{N} = \frac{\xi}{1+\xi} , \qquad (9.22)$$

которое с учет обозначения (9.16) можно записать так:

$$\overline{N} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}}, \qquad (9.23)$$

где  $\beta = 1/\theta$  – обратная температура. Выражение (9.23) содержит в себе только одну величину, которая характкеризует состояние частицы, – ее энергию  $\varepsilon$ . Следовательно, среднее число  $\overline{N}$  частиц-фермионов в одном квантовом состоянии зависит от энергии  $\varepsilon$  частицы в этом состоянии. Определяемая формулой (9.23) зависимость  $\overline{N} = \overline{N}(\varepsilon)$  называется функцией Ферми – Дирака (Поль Дирак (1902) – английский физик-теоретик). Температура T и химический потенциал  $\mu$  являются характеристиками всей макроскопической системы частиц, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Таким образом, функция Ферми – Дирака содержит в себе в качестве параметров температуру и химический потенциал:

$$\overline{N}=\overline{N}(\varepsilon;\,T,\,\mu)\,.$$

График этой показан на рис. 9.1.



Рис. 9.1. Функция Ферми – Цирака

Нетрудно найти среднее значение энергии частиц в состоянии  $\varphi = \varphi(q)$ . Согласно формуле (9.13) будем иметь

$$\overline{E} = \varepsilon \, \overline{N} \, . \tag{9.24}$$

Найдем теперь термодинамический потенциал Ω. Используя формулы (9.15), (9.16) и (9.19), придем к зависимости

$$\Omega = -\theta \ln\left(1 + \exp\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right), \qquad (9.25)$$

где  $\theta = kT$ . При помощи этой зависимости по формуле (1.62)

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

можно найти энтропию системы. Несложные вычисления приводят к следующей зависимости энтропии от среднего числа частиц в одном квантовом состоянии:

$$S = -k\left(\overline{N}\ln\overline{N} + (1-\overline{N})\ln(1-\overline{N})\right). \qquad (9.26)$$

Формулы (9.23), (9.24) и (9.26) позволяют найти среднее число частицфермионов в одном состоянии  $\varphi = \varphi(q)$ , их среднюю энергию и энтропию. Частицы, образующие Ферми-газ, могут находится в различных состояниях. Среднее число частиц, их средняя энергия и энтропия являются аддитивными величинами, т.е. каждая из этих величии, характеризующих некоторую макроскопическую систему, равна сумме одноименных величин, характеризующих невзаимодействующие друг с другом подсистемы, из которых состоит данная макросистема. Перенумеруем состояния частиц, т.е. припишем номер *j* каждой волновой функции, являющейся решением уравнения Шредингера (9.12). Пусть *j* есть номер состояния частицы, описываемого посредством волновой функции  $\varphi_j = \varphi_j(q)$ . В этом состоянии частица обладает энергией  $\varepsilon_j$ . Формулы (9.23), (9.24) и (9.26) теперь следует записать так:

$$\overline{N_j} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_j - \mu)}}, \qquad (9.27)$$

$$\overline{E}_j = \varepsilon_j \ \overline{N_j} \ , \tag{9.28}$$

$$S_{j} = -k \left( \overline{N_{j}} \ln \overline{N_{j}} + (1 - \overline{N_{j}}) \ln (1 - \overline{N_{j}}) \right). \qquad (9.29)$$

Среднее число частиц идеального Ферми-газа, его внутренняя энергия и энтропия будет равны соответственно

$$\overline{N} = \sum_{j} \overline{N_{j}} , \qquad (9.30)$$

$$U = \overline{E} = \sum_{j} \overline{E}_{j} , \qquad (9.31)$$

$$S = \sum_{j} S_{j} . \tag{9.32}$$

## ЧАСТЬ 3

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

## ГЛАВА 10

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

#### 10.1. Электроны в кристаллах

Твердое тело есть агрегатное состояние вещества, находясь в котором оно сохраняет свою форму. Микроскопическая структура твердого тела может быть кристаллической или аморфиой. В кристаллах атомы расположены регулярными рядами и образуют так называемую кристаллическую решетку. На рис. 10.1 изображена так называемая объемноцентрированная кубическая решетка. Положения равновесия, около которых совершают тепловые колебания атомы кристалла, называются узлами кристаллической решетки.



Рис. 10.1. Объемноцентрированная кубическая решетка

Как известно, каждый атом состоит из положительно заряженного ядра и нескольких движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Так как масса электрона существенно меньше массы ядра любого атома, электроны в твердых телах обладают большей подвижностью, чем ядра. Для понимания электрических свойств твердых тел принимают следующую модель. Предполагают, что ядра атомов неподвижны, а электроны движутся в пространстве между ними. Так как электроны являются микроскопическими частицами, для исследования их движения в кристаллической решетке следует применять законы и представления квантовой механики, согласно которым движение одного электрона описывается волновой функцией

$$\psi = \psi(t, \vec{r}) . \tag{10.1}$$

Эта функция является решением уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(\vec{r}) \psi, \qquad (10.2)$$

где *m* – масса электрона, *U*(г) – его потенциальная энергия, характеризующая воздействие, которое оказывают на этот электрон агомные ядра и другие электроны;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

- оператор Лапласа.

Физический смысл волновой функции заключается в том, что выражение

$$|\psi|^2 dV = \frac{dN}{N}$$

есть вероятность обнаружить рассматриваемый электрон в объеме dV, т.е. это есть отношение числа dN электронов в малом объеме dV к полному числу N электронов в исследуемой системе. Интегрирование этого равенства по пространству, в котором движутся электроны (в данном случае по объему V кристалла), приводит к условию нормировки

$$\int_{V} |\psi|^2 \, dV = 1 \,. \tag{10.3}$$

Для того чтобы найти волновую функцию из уравнения Шредингера (10.2), необходимо знать зависимость  $U = U(\vec{r})$  потенциальной энергии электрона от его радиус-вектора  $\vec{r}$ . Запишем общее выражение для потенциальной энергии одного из электронов в кристалле. Так как электрон движется в электрическом поле, создаваемом ядрами и всеми другими электронами, его потенциальная энергия будет равна сумме энергий его взаимодействия с этими частицами:

$$U(\vec{r}) = U_{\mathcal{R}}(\vec{r}) + U_{\mathcal{P}}(\vec{r}). \qquad (10.4)$$

Заряд атомного ядра равен +Ze, где Z – порядковый номер элемента в таблице Менделеева. Поэтому потенциальная энергия взаимодействия электрона с одним из ядер будет описываться выражением

$$\frac{-e\cdot Ze}{4\pi\varepsilon_o|\vec{r}-\vec{R}|},$$

где  $\vec{r}$  и  $\vec{R}$  – радиус-векторы электрона и ядра соответственно. Энергия взаимодействия электрона со всеми ядрами будет равна сумме таких выражений:

$$U_{\mathcal{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \frac{-Z e^2}{4 \pi \varepsilon_o |\vec{r} - \vec{R}|}$$

Энергия  $U_{3A}(\vec{r})$  взаимодействия одного электрона со всеми другими электронами кристалла описывается еще более сложным выражением. По этой причине строгое решение уравнения Шредингера для электрона в кристаллической решетке представляет собой очень сложную математическую задачу. Однако это уравнение имеет очень простое приближенное решение, которое можно получить на основе следующих соображений.

Каждый атом нейтрален, так как число электронов в атоме равно порядковому номеру Z элемента в таблице Менделеева, и вследствие этого заряд всех электронов атома равен по величине заряду ядра. Поэтому, когда какой-нибудь электрон достаточно быстро движется по пространству кристалла, он не успевает "разглядеть" отдельные электроны в атомах. Для такого электрона кристаллическая решетка состоит из нейтральных атомов, с которыми он практически не взаимодействует. Потенциальную энергию такого электрона можно положить равной нулю:

$$U(\vec{r}) = 0, \qquad (10.5)$$

т.е. такой электрон можно считать свободным.

Иначе обстоят дела, когда электрон движется внутря атома вокруг "своего" ядра. Тогда именно это ядро определяет характер движения электрона. Те электроны в атоме, которые движутся ближе к ядру, называются внутренними. Электроны, наиболее удаленные от ядра, называются внешними, или валентными. Внешние электроны слабее связаны с атомом, чем внутренние. Поэтому под влиянием каких-либо внешних воздействий внешние электроны "легко" отрываются от атома и становятся свободными.

Приближение, в котором пренебрегают воздействием ядер и электронов на движение отдельного электрона в кристалле, называется приближением свободных электронов. В этом приближении с учетом равенства (10.5) уравнение Шредингера принимает вид

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi. \qquad (10.6)$$

Движение свободного электрона описывается волновой функцией

$$\psi = A e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})}, \qquad (10.7)$$

которая представляет собой плоскую волну. Нетрудно проверить, что эта функция является решением уравнения (10.6). При этом волновой вектор  $\vec{k}$  и частота  $\omega$  волны связаны с импульсом электрона  $\vec{p}$  и его энергией E соотношениями де Бройля

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \qquad E = \hbar \omega.$$

Следует напомнить, что приближение свободных электронов применимо только для внешних электронов атомов в кристалле. Для внутренних электронов это приближение несправедливо.

Стационарное состояние электрона в кристалле описывается волновой функцией

$$\psi(t, \vec{r}) = \exp\left(-\frac{i E t}{\hbar}\right) \varphi(\vec{r}),$$
 (10.8)

где функция  $\varphi(\vec{r})$  есть решение стационарного уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + U(\vec{r})\varphi = E\varphi, \qquad (10.9)$$

т.е. функция  $\varphi$  является собственной функцией оператора  $\hat{H}$  полной энергии электрона, E – энергия электрона в состоянии, которое описывается волновой функцией  $\varphi$ . Решив это уравнение, можно найти спектр энергий электрона и набор соответствующих волновых функций, которые описывают его поведение в кристалле. Так как найти решение уравнения (10.9) не очень просто, в этом разделе рассмотрим только качественную теорию движения электронов в кристалле.

## 10.2. Зонная теория электронных спектров

Одной из главных задач, решение которой позволяет понять и объяснить электрические свойства твердых тел, является задача об энергетическом спектре электронов в кристаллах. Очевидно, что вследствие взаимодействия электронов одного атома с ядрами и электронами окружающих атомов спектр энергий электронов в кристалле должен отличаться от спектра энергий электрона в отдельном атоме. В то же время существует некоторое соответствие между этими спектрами. Установлено, что вместо одного энергетического уровня в спектре энергий электрона в изолированном атоме в спектре энергий электрона, находящегося в кристалле из  $N_a$  одинаковых атомов, имеются  $N_a$  очень "близко" расположенных уровней (рис. 10.2). Совокупность таких уровней называется энергетической зоной. Интервалы значений энергии, которые не может иметь электрон в кристалле, называются запрещенными зонами.



Спектр энергий электрона Спектр энергий в изолированном атоме электрона в кристалле

Рис. 10.2. Энергетические уровни

Таким образом, спектр энергий электронов в кристалле представляет собой бесконечную последовательность энергетических зон, разделенных запрещенными зонами. В этой последовательности имеется очень "узкая" зона самых низких энергий, которыми обладают электроны, движущиеся в непосредственной близости от ядра. Чем дальше электрон от ядра, тем больше его энергия и тем шире соответствующая энергетическая зона. Некоторые энергетические зоны могут даже "наползать" друг на друга и перекрываться. Взаимодействие с соседними атомами сильнее всего сказывается на внешних (валентных) электронах. Поэтому уровни энергий этих электронов образуют наиболее широкую зону. Эта зона называется валентной (условное обозначение – ВЗ). Электроны, оторвавшиеся от своих атомов и ставшие свободными, обладают еще более высокой энергней, чем электроны в атомах. Другими словами, уровни энергия свободных электронов лежат выше энергетических уровней электронов, связанных с ядрами, и образуют так называемую зону проводимости (условное обозначение - ЗП). Для некоторых веществ валентная зона и зона проводимости составляют одну энергетическую зону.

Значения Е энергий электрона, принадлежащие одной и той же энергетической зоне, удовлетворяют неравенству

$$E_{min} \leq E \leq E_{max}$$
 .

Наименьшее для данной зоны значение энергии  $E_{min}$  называется ее дном, а наибольшее  $E_{max}$  – потолком этой зоны. Разность

$$\Delta E^* = E_{max} - E_{min}$$

называется шириной зоны.

## 10.3. Распределение электронов по состояниям. Функция Ферми – Дирака

Распределение электронов по состояниям подчиняется принципу Паули, согласно которому в одном состоянии может находиться не более одного электрона. Иначе говоря, число N электронов в каком-либо состоянии может принимать только два значения: N = 0 или N = 1.

В любой равновесной системе частицы распределяются по состояниям так, что ее внутренняя энергия принимает наименьшее значение. Это утверждение составляет содержание *принципа минимума энергии*. При постоянной температуре T электроны в кристалле распределяются по состояниям в соответствии с этими принципами.



Рис. 10.9. Распределение электронов твердого тела по состояниям при температуре T = 0

Когда абсолютная температура T = 0, все состояния, соответствующие энергиям E от наименьшей  $E_o$  до некоторой энергии  $E_F$  ( $E_o \leq E \leq E_F$ ), заняты электронами (в каждом состоянии по одному электрону), а все состояния с энергиями  $E > E_F$  свободны. При этом зависимость N = N(E) числа электронов в одном состоянии от его энергии можно

выразить формулой

$$N(E) = \begin{cases} 1 & \text{при} & E_o \leq E \leq E_F, \\ 0 & \text{при} & E > E_F. \end{cases}$$
(10.10)

График этой зависимости представлен на рис. 10.3. Граничное значение *Е*<sub>F</sub> энергии электрона называется энергией Ферми.

При температурах  $T \neq 0$  электроны совершают тепловое движение, г.е. время от времени переходят из одного состояния в другое. При этом какое-либо состояние не бывает все время занято или все время свободно. Какой-то один электрон то занимает это состояние, то уходит из него. В таком случае распределение электронов по состояниям следует характеризовать при помощи вероятности W заполнения состояния, или среднего числа  $\overline{N}$  электронов в данном состоянии. Эту величину можно определить следующим образом. Пусть за промежуток времени  $\tau$  рассматриваемое состояние было занято то одним, то другим электроном в течение времени t. Среднее число электронов в этом состоянии определяется как

$$\overline{N} = \lim_{\tau \to \infty} \frac{t}{\tau}.$$

Эта величина эквивалентна вероятности W заполнения состояния какимлибо электроном:  $\overline{N} \equiv W$ . По определению справедливо неравенство

$$0 \leq \overline{N} \leq 1$$

Равновесное распределение электронов по состояниям при  $T \neq 0$  описывается посредством функции Ферми – Дирака

$$\overline{N}(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{\hat{E} - \hat{E}_F}{k T}}.$$
(10.11)

В этой формуле  $\overline{N}(E)$  есть среднее число электронов в состоянии с энергией E, или вероятность заполнения этого состояния электроном, k – постояниая Больцмана.

График функции Ферми – Дирака представлен на рис. 10.4. Пунктирной липией изображен график зависимости  $\overline{N} = \overline{N}(E)$  для T = 0. При возрастании температуры "обрыв" на графикс функции Ферми – Дирака становится все более пологим. При этом его "ширина" возрастает пропорционально kT. Когда температура T > 0, значения функции Ферми – Дирака при  $E > E_F$  уже не равны нулю, т.е. не равна нулю вероятность заполнения электронами состояний, энергия которых больше энергии Ферми. При этом значения функции Ферми – Дирака, соответствующие энергиям  $E < E_F$ , не равны 1, т.е. не все состояния, энергия которых ниже энергии Ферми, заполнены электронами.



При  $E = E_F$  функция Ферми – Дирака принимает значение  $\frac{1}{2}$ :

$$\overline{N}(E_F)=\frac{1}{2},$$

а ее производная

$$\frac{d\overline{N}(E_F)}{dE} = -\frac{1}{4\,k\,T}\,.$$

Используя эти значения, запишем уравнение касательной к графику функции Ферми – Дирака в точке  $E = E_F$ :

$$\overline{N}(E) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4 \, k \, T} \, (E - E_F).$$

Эта функция равна 1 при  $E = E_F - 2kT$ , а ее график пересекает ось Eв точке  $E = E_F + 2kT$  (рис. 10.5).



Таким образом, функция Ферми – Дирака почти равна 1 при  $E < E_F - 2kT$ , а при  $E > E_F + 2kT$  она почти равна нулю. Это означает, что

почти все состояния с энергиями  $E < E_F - 2kT$  заняты электронами, а состояния с энергиями  $E > E_F + 2kT$  почти все свободны, т.е. в тепловом движении участвует только сравнительно небольшая часть электронов, энергия которых лежит в интервале  $E_F - 2kT < E < E_F + 2kT$  шириной 4kT.

Так как множество состояний электронов в кристалле является счетным, припишем каждому из них порядковый номер s = 1, 2, ... Теперь формулу (10.11) можно записать так:

$$\overline{N_s} \equiv \overline{N}(E_s) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_s - E_F}{kT}}, \qquad (10.12)$$

где  $\overline{N_s}$  – среднее число электронов в состоянии под номером s,  $E_s$  – энергия электрона в этом состоянии. Очевидно, что сумма всех чисел  $\overline{N_s}$ равна полному числу N электронов в кристалле:

$$\sum_{a} \overline{N}_{a} = N . \qquad (10.13)$$

Подставим функцию (10.12) в равенство (10.13). Получим уравнение, левая часть которого содержит величины  $E_F$  и T. Разрешив это уравнение относительно энергии Ферми, найдем ее зависимость от температуры и числа электронов в твердом теле:

$$E_{\mathbf{F}} = E_{\mathbf{F}}(T, N) \, .$$

При помощи функции Ферми – Дирака можно вычислить среднее значение любой физической величины, характеризующей движение электрона. Например, среднюю энергию электрона можно найти по формуле

$$\overline{E} = \frac{1}{N} \sum_{s} E_{s} \overline{N}_{s} , \qquad (10.14)$$

где произведение  $E_{\bullet} \overline{N}_{\bullet}$  есть средняя энергия электрона в состоянии под номером s. При этом внутренняя энергия U всех электронов в твердом теле будет

$$U = \overline{E} N$$
, нли  $U = \sum_{s} E_{s} \overline{N_{s}}$ . (10.15)

Подстановка в эту формулу функции Ферми - Дирака и вычисление суммы дают возможность установить зависимость внутренней энергии электронов от температуры.

### 10.4. Металлы, диэлектрики и полупроводники

Электрический ток есть направленное, упорядоченное движение заряженных частиц, которые называют носителями тока. В твердых телах носителями тока являются электроны. Количественной характеристикой электрического тока является вектор средней скорости электрона, которая равна сумме скоростей всех электронов в некоторой области кристалла, деленной на число этих электронов. Пусть  $\vec{v}_s$  есть скорость электрона в состоянии под номером *s*. Так как это состояние иногда бывает занято электроном, а иногда – свободно, средняя скорость электрона в этом состоянии будет равна произведению  $\overline{N}_s \vec{v}_s$ . В итоге для средней скорости всех электронов в рассматриваемой области кристалла получим выражение

$$\vec{v} = \frac{1}{N} \sum_{s} \overline{N}_{s} \vec{v}_{s} , \qquad (10.16)$$

в котором суммирование производится по всем состояниям электрона. При вычислении этой суммы ее удобно разбить на части, каждая из которых соответствует одной из энергетических зон:

$$\vec{v} = \frac{1}{N} \left( \sum_{s \in I \text{ joha}} \overline{N_s} \ \vec{v}_s + \sum_{s \in 2 \text{ joha}} \overline{N_s} \ \vec{v}_s + \dots \right). \tag{10.17}$$

Отличными от нуля в этой сумме могут быть только одно или два слагаемых по следующим причинам. Внутренние электроны совершают финитные движения, каждый в предслах своего атома. Поэтому средние скорости этих электронов равны нулю и

$$\sum_{\mathbf{s} \in \mathbf{1} \text{ soma}} \overline{N}_{\mathbf{s}} \ \vec{v}_{\mathbf{s}} = \mathbf{0} \tag{10.18}$$

для энергетических зон внутренних электронов. Эта сумма также равна нулю, когда среднее число электронов в одном состоянии  $\overline{N}_{,} = 0$  для всех уровней зоны. Такие зоны называются пустыми. Итак, приходим к вполне очевидному выводу, что электрический ток в твердых телах может быть обусловлен только направленным движением внешних электронов, которые имеют возможность освобождаться от втомов.

Как известно, электрический ток может возникать в веществе, когда его помещают в электрическое поле. Проникающее в кристалл внешнее электрическое поле действует на имеющиеся в нем электроны. Под действием поля электроны могут ускоряться и переходить из одного квантового состояния в другое. Энергия W, которую приобретают электроны при ускорении внешним электрическим полем, больше "расстояния"  $\delta E$ 

между уровнями энергии в пределах одной зоны, но энергия W существенно меньше ширины  $\Delta E$  запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости. Другими словами, электрическое поле может перевести электрон из одного состояния в другое, если эти состояния принадлежат одной энергетической зоне. Но электрическое поле не может "перебросить" электрон из валентной зоны в зону проводимости, не разрушив сам кристалл. При этом наступает "пробой" изолятора сильным электрическим полем. Поэтому в том случае, когда в какой-либо зоне имеются свободные и заполненные электронами состояния (такую зону называют полупустой), внешнее электрическое поле производит такое перераспределение электронов по состояниям, что сумма скоростей электронов в этой зоне становится не равной нулю, т.е. в кристалле возникает электрический ток. В таком случае вещество называется проводником электрического тока. Если же все энергетические зоны или заполнены полностью, или совершенно пусты, то внешнее электрическое поле не может изменить распределение электронов по состояниям и все суммы (10.18) остаются равными нулю. Такое вещество не проводит электрический ток, т.е. является изолятором.



Пусть для некоторого вещества энергия Ферми лежит где-то внутри валентной зоны (рис. 10.6). Ширина  $\Delta E^*$  валентной зоны такова, что при не очень высоких температурах выполняется неравенство  $\Delta E^* \gg 4kT$ . Вследствие этого функция Ферми – Дирака будет равна 1 для энергетических зон, лежащих ниже валентной зоны, а уже у потолка валентной зоны она будет практически равна нулю. Для всех зон, лежащих выше валентной, вероятность заполнения состояния электроном будет равна нулю. Это означает, что в каждом внутреннем состоянии атома имеется по одному электрону, т.е. все зоны ниже валентной заполнены полностью. Все зоны выше валентной совершенно пусты. Но только некоторая часть состояний с энергиями из валентной зоны заполнена электронами. Энергии электронов, освободившихся от своих атомов, также лежат в валентной зоне. Таким образом, в этом случае валентная зона одновременно является зоной проводимости. В рассматриваемом случае в выражении (10.17) только одна сумма (а именно, та, которая соответствует полупустой зоне) может быть не равна нулю:

$$\vec{v} = \frac{1}{N} \sum_{s \in 3\Pi} \overline{N}_s \ \vec{v}_s \ . \tag{10.19}$$

Состояние каждого из внешних электронов можно приближенно описать посредством функции (10.7). Модуль этой функции не зависит от координат электрона. Это означает, что электрон с равной вероятностью может быть в любом месте кристалла. Такие электроны называются свободными, или коллективизированными. Каждый из них не принадлежит какому-то атому, как внутренние электроны, а движется с некоторой скоростью  $\vec{v}$ , по всему пространству кристалла.

Если внешнее электрическое поле отсутствует, то сумма (10.19) будет равна нулю вследствие хаотичности распределения электронов по скоростям. Если же кристалл помещен во внешнее электрическое поле, то под действием этого поля произойдет перераспределение электронов по состоянням и по скоростям, в результате которого средняя скорость электрона станет отлична от нуля, т.е. электроны будут вовлечены в направленное движение. По кристаллу пойдет электрический ток. Иначе говоря, такой кристалл будет проводником электрического тока. Следует подчеркнуть, что перераспределение электронов по состояниям возможно только в том случае, когда в зоне имеются свободные состояния, т.е. состояния, еще не занятые электронами. Если же свободные состояния в какой-либо зоне отсутствуют, то сумма  $\sum \vec{v_a}$  скоростей электронов с энергиями в этой зоне будет равна нулю независимо от того, имеется в кристалле внешнее электрическое поле или нет. Итак, кристаллы, для которых энергия Ферми лежит внутри валентной зоны, являются проводниками электрического тока. При этом полупустая валентная зона является также зоной проводимости, так как энергии свободных электронов лежат именно в этой зоне. Металлами называют вещества, обладающие определенными физическими свойствами. Все металлы являются проводниками электрического тока.

Рассмотрим теперь вещество, для которого энергия Ферми  $E_F$  лежит в одной из запрещенных зон. Очевидно, что эта запрещенная зона лежит между потолком  $E_1$  валентной зоны и дном  $E_2$  зоны проводимости (рис. 10.7). Как видно из этого рисунка, функция Ферми – Дирака  $\overline{N}(E)$  во всех зонах, кроме валентной и зоны проводимости, равна 1 для внутренних состояний электронов в атомах и равна 0 для состояний с энергией выше зоны проводимости. Поэтому для всех этих зон справедливо равенство (10.18). Таким образом, в данном случае формула (10.17) принимает вид



Рис. 10.7. Функция Ферми – Дирака и уровни энергий электронов в полупроводниках и диэлектриках

Шириной  $\Delta E$  запрещенной зоны (рис. 10.7) называется разность энергий, соответствующих дну зоны проводимости и потолку валентной зоны:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \,. \tag{10.21}$$

В том случае, когда эта величина удовлетворяет неравенству

 $\Delta E \gg 4 \, k \, T \, ,$ 

функция Ферми – Дирака  $\overline{N}(E) = 1$  для энергий E из валентной зоны и  $\overline{N}(E) = 0$  для энергий E из зоны проводимости. При этом формула (10.20) дает значение средней скорости  $\vec{v} = 0$ , т.е. средняя скорость электрона в таком кристалле равна нулю независимо от того, действует на него внешнее электрическое поле или нет. Такие твердые тела не проводят электрический ток и называются изоляторами, или диэлектриками.

Для некоторых веществ, находящихся в кристаллическом состоянии, ширина  $\Delta E$  запрещенной зоны такова, что при комнатной температуре выполняется неравенство

$$\Delta E < 4 k T$$

При этом условии кристаллы могут проводить электрический ток, т.е. под действием внешнего электрического поля в них происходит направленное движение электрических зарядов. Такие кристаллы называются полупроводниками.

Полупроводник отличается от диэлектрика только тем, что для него ширина  $\Delta E$  запрещенной зоны, разделяющей валентную зону и зону проводимости, достаточно мала. Поэтому даже при не очень высоких температурах электроны распределяются по состояниям так, что некоторые
состояния, соответствующие энергиям из валентной зоны, оказываются свободными, а столько же состояний с энергиями из зоны проводимости заполнены электронами. При T = 0 все состояния в валентной зоне заняты электронами, а все состояния в зоне проводимости свободны.

### 10.5. Теория свободных электронов в металлах

Для металлов валентная зона является полупустой и совпадает с зоной проводимости. Наличие в этой зоне свободных состояний дает возможность внешним электронам атомов в металле легко перераспределяться по состояниям. Например, энергин теплового движения оказывается достаточно для того, чтобы валентный электрон оторвался от атома и стал свободным. Свободные электроны в металле также легко изменяют свое состояние под действием внешнего электрического поля.

В настоящее время общепризнанной является следующая модель строения металла. Внешние электроны атомов в металле не принадлежат какому-то одному атому, а являются коллективизированными, т.е. принадлежащими всему кристаллу. В узлах кристалла расположены образовавшиеся из атомов положительно заряженные ионы. Свободные электроны движутся в пространстве между ними и играют роль "цементирирующего раствора", который не позволяет ионам удаляться друг от друга, несмотря на действующие между ними кулоновские силы отталкивания. Такая связь атомов в кристалле называется металлической. В свою очередь ноны не позволяют свободным электронам вылетать слишком далеко за пределы кристалла. Поэтому свободный электрон в кристалле подобен частице в ящике с непроницаемыми степками. При падении на границу кристалла плоская волна (10.7), описывающая движение свободного электрона, отражается от нее и движется в противоположном направлении. При наложении падающей и отраженной волн образуется стоячая волна.

Предположим, что металлический кристалл имеет форму прямоугольного параллелепипеда, длины ребер которого равны a, b и c. Направим оси координат вдоль этих ребер, а начало отсчета поместим в точку их пересечения. Потенциальную энергию свободного электрона можно считать равной нулю:  $U(\vec{r}) = 0$ . В таком случае стационарное уравнение Шредингера (10.9) принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi = E\varphi. \qquad (10.22)$$

Решением этого уравнения, которое описывает стоячую волну, будет функция

$$\varphi(\vec{r}) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \qquad (10.23)$$

где  $A = \text{const}; k_x, k_y$  и  $k_z$  – координаты волнового вектора  $\vec{k}$ . Так как границы кристалла являются непроницаемыми для свободных электронов, волновая функция должна быть равна нулю на всех шести сторонах параллелепипеда. В самом деле, функция (10.23) обращается в ноль на поверхностях x = 0, y = 0 и z = 0. Она будет равна нулю на противоположных гранях параллелепипеда, где x = a, y = b и z = c, если проекции волнового вектора будут

$$k_x = \frac{\pi n_1}{a}$$
,  $k_y = \frac{\pi n_2}{b}$ ,  $k_z = \frac{\pi n_3}{c}$ ,

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3 = 1$ , 2, 3, ...

Подставив функцию (10.23) в уравнение Шредингера (10.22), нетрудно убедиться в том, что она является решением этого уравнения при условии, что энергия *E* электрона связана с модулем *k* волнового вектора соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \,. \tag{10.24}$$

Рассмотренный пример подтверждает тот факт, что состояния электрона в кристалле образуют счетное множество. В этом примере роль номеров состояний играют числа  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  и спиновое квантовое число  $m_s$ .

Найдем число  $d\Gamma_k$  электронных состояний, для которых модуль волнового вектора лежит в интервале (k, k+dk). Для этого построим прямоугольную систему координат, на осях которой будем откладывать значения проекций  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  волнового вектора  $\vec{k}$ . Каждому состоянию электрона будет соответствовать в этом пространстве точка с координатами

$$\left(\frac{\pi n_1}{a}, \frac{\pi n_2}{b}, \frac{\pi n_3}{c}\right)$$

Так как  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – целые положительные числа, все эти точки располагаются в первом октанте пространства и образуют прямоугольную "кристаллическую решетку". Объем элементарной ячейки этой решетки равен  $\pi^3/abc$ . Следовательно, концентрация точек, являющихся узлами решетки, будет равна  $abc/\pi^3$ . Состояниям, для которых волновые числа лежат в интервале (k, k + dk), соответствуют точки, лежащие внутри сферического слоя раднуса k и толщины dk (рис. 10.8). Число этих точек равно произведению их концентрации на объем 1/8 части слоя. С учетом того, что каждому волновому вектору  $\vec{k}$  соответствует два состояния электрона с различными значениями проекции спинового момента импульса на ось z, придем к выражению

$$d\Gamma_{k} = 2 \cdot \frac{a \, b \, c}{\pi^{3}} \cdot \frac{1}{8} \cdot 4 \, \pi \, k^{2} \, dk = \frac{V \, k^{2} \, dk}{\pi^{2}} \,, \qquad (10.25)$$

где V = a b c – объем кристалла.

Число  $d\Gamma_E$  состояний электрона с энергиями в интервале (E, E + dE)найдем при помощи соотношения (10.24). Так как



 $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 m E}$   $\mu dk = \frac{\sqrt{2 m}}{\hbar} \cdot \frac{dE}{2 \sqrt{E}}$ 

получим:

$$d\Gamma_E = \frac{V m \sqrt{2 m E} dE}{\pi^2 \hbar^3} . \qquad (10.26)$$

Это выражение можно представить как

$$d\Gamma_E = g(E) \, dE \,, \qquad (10.27)$$

где функция

$$g(E) = \frac{V m \sqrt{2 m E}}{\pi^2 \hbar^3}$$
(10.28)

Рис. 10.8. К вычислению числа dГ<sub>k</sub> состояний свободного электрона в металле

называется плотностью числа состояний свободных электронов в металле, или просто плотностью состояний.

Число  $dN_E$  электронов, энергия которых лежит в интервале (E, E + dE), равно произведению среднего числа  $\overline{N}(E)$  электронов в одном состоянии на число  $d\Gamma_E$  состояний в этом интервале:

$$dN_{\boldsymbol{E}}=\overline{N}(E)\,d\Gamma_{\boldsymbol{E}}$$
 .

С учетом формулы (10.27) это выражение можно записать так:

$$dN_E = f(E) dE , \qquad (10.29)$$

где

$$f(E) = \overline{N}(E) g(E) . \qquad (10.30)$$

Функция f = f(E) описывает распределение по энергиям свободных электронов в металле. Эта функция есть произведение функции Ферми – Дирака на плотность состояний.

Интеграл от выражения (10.29) в пределах зоны проводимости равен числу N<sub>e</sub> свободных электронов в металле:

$$\int_{0}^{E_{max}} f(E) \, dE = N_e \, . \tag{10.31}$$

Здесь нижний предел интегрирования  $E_{min} = 0$ , как следует из формулы (10.24), соответствует дну зоны проводимости, а верхний предел  $E_{max}$  - ее потолку.

При T = 0 все состояния в зоне проводимости, соответствующие энергиям от E = 0 до  $E = E_F$ , заняты электронами, а все состояния с энергиями  $E > E_F$  – свободны ( $\overline{N} = 0$ ). Так как в каждом занятом состоянии находится только один электрон ( $\overline{N} = 1$ ), функция распределения (10.30) будет иметь вид

$$f(E) = \begin{cases} g(E) & \text{при} & 0 < E < E_F, \\ 0 & \text{при} & E > E_F. \end{cases}$$
 (10.32)

При этом равенство (10.31) переходит в

$$\frac{V m \sqrt{2 m}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = N_e.$$

Из этого равенства найдем выражение для энергии Ферми при T=0:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n_e\right)^{2/3}, \qquad (10.33)$$

где  $n_e = N_e/V$  - концентрация свободных электронов в металле.

Рассмотрим электроны, энергия которых лежит в интервале (E, E + dE). Так как ширина dE интервала есть величина физически бесконечно малая, суммарная энергия этих электронов будет равна произведению энергии E одного электрона на их число  $dN_B$ . При этом с учетом формулы (10.29) полная энергия всех свободных электронов в металле будет равна интегралу

$$U = \int_{0}^{E_{max}} E f(E) dE.$$
 (10.34)

Так как функция распределения f = f(E) содержит в себе в качестве параметра температуру T, по формуле (10.34) можно установить зависимость U = U(T) внутренней энергии свободных электронов от температуры. Вычисления этого интеграла при T = 0 приводят к формуле

$$U = \frac{3}{5} E_F N_e = \overline{E} N_e , \qquad (10.35)$$

где

$$\overline{E} = \frac{3}{5} E_F \tag{10.36}$$

- средняя энергия одного свободного электрона в металле при T = 0.

Свободные электроны в металле называют электронным газом. Если распределение электронов по состояниям описывается функцией Ферми - Дирака, то электронный газ называется вырожденным.

Рассмотрим поведение функции Ферми – Дирака, когда энергия электрона *E* больше энергии Ферми *E<sub>F</sub>* так, что выполняется неравенство

$$\frac{E - E_F}{k T} \gg 1. \tag{10.37}$$

В этом случае

$$\exp \frac{E - E_F}{k T} \gg 1$$

и формула (10.11) принимает вид

$$\overline{N}(E) \simeq \exp \frac{-E + E_F}{kT} = \operatorname{const} \cdot e^{-\beta E}, \qquad (10.38)$$

где  $\beta = (kT)^{-1}$  – обратная температура. Так как энергию свободного электрона можно выразить через его скорость как

$$E=\frac{m\,v^2}{2}\,,$$

функция (10.38) есть распределение Максвелла – Больцмана. Часть графика функции Ферми – Дирака, для которой выполняется условие (10.37), называют "хвостом" распределения.

При повышении температуры энергия Ферми  $E_F$  уменьшается, и при достаточно высоких температурах график функции Ферми – Дирака так сильно смещается влево, что для всех значений энергии электрона в зоне проводимости выполняется неравенство (10.37), т.е. над зоной проводимости располагается "хвост" распределения. Из этого следует, что распределение свободных электронов по состояниям при высоких температурах ( $T \gg T_F$ ) описывается функцией Максвелла-Больцмана. В таком случае электронный газ называют невырожденным.

Как известно из классической (неквантовой) статистической физики, средняя кинетическая энергия поступательного движения частицы идеального газа равна

$$\overline{E} = \frac{3}{2} \mathbf{k} T \,. \tag{10.39}$$

Эта формула справедлива для свободных электронов в металле только, когда электроный газ становится невырожденным и его температура превышает некоторое граничное значение  $T_F$ , называемое *температурой* Ферми.

Так как средняя энергия частицы монотонно возрастает при увеличении температуры, энергия (10.39) электрона, которой он обладает при  $T \gg T_F$ , больше его средней энергии (10.36) при T = 0:

$$\frac{3}{2} k T \gg \frac{3}{5} E_F(0) .$$

Усилим полученное неравенство:

$$kT \gg E_F(0)$$
.

Из этого неравенства и формулы (10.33) следует, что температура Ферми

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k} = \frac{\hbar^2}{2 \, k \, m} \, \left(3 \, \pi^2 \, n_e\right)^{2/3} \, . \tag{10.40}$$

## 10.6. Закон Ома. Электропроводность металлов

Количественной характеристикой электрического тока служит вектор  $\vec{j}$  плотности тока. Физический смысл этого вектора заключается в том, что с его помощью можно вычислить силу I тока в проводнике по формуле

$$I = \int_{S} \vec{j} \, d\vec{S} \, . \tag{10.41}$$

Иначе говоря, сила тока, протекающего через поверхность S, есть поток вектора  $\vec{j}$  через эту поверхность.

Плотность тока связана со средней скоростью *v* посителя тока соотношением

$$\vec{j} = q \, n \, \vec{v} \,, \tag{10.42}$$

где q – заряд одного носителя тока, n – концентрация носителей тока. Если носителями тока служат электроны, то q = -e.

При движении электрона в твердом теле он испытывает на себе воздействие со стороны атомов кристаллической решетки, которые препятствуют его движению. Это взаимодействие приближенно можно описать следующей формулой для силы сопротивления:

$$\overrightarrow{F_{conp.}} = -\alpha \, \vec{v} \, ,$$

где  $\alpha$  – положительный коэффициент. Согласно этой формуле, сила сопротивления, действующая на электрон в кристалле, по величине пропорциональна модулю его скорости и направлена в сторону, противоположную направлению движения электрона. В электрическом поле,

258

турой t линейно:

где  $\rho_o$  - удельное сопротивление металла при 0°C,  $\alpha$  - температурный коэффициент,

 $\rho(t) = \rho_o \left( 1 + \alpha t \right),$ 

Экспериментально установлено, что при не очень низких температурах удельное сопротивление какого-либо металла изменяется с темпера-

 $\alpha\simeq\frac{1}{273}\,.$ 

Puc. 10.9. удельного сопротивления металла

где величина

$$\sigma = e \,\mu \,n \qquad (10.45)$$

(10.44)

(10.47)

$$\rho = \frac{1}{\sigma} . \qquad (10.46)$$

 $-\alpha \vec{v} - e \vec{E} = 0$ .

$$\vec{v} = -\mu \, \vec{E} \, , \qquad (10.43)$$

 $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ ,

в котором коэффициент

 $\mu = \frac{e}{2}$ 

называется подвижностью электрона. Подставив выражение (10.43) в формулу (10.42), придем к закону Ома в дифференциальной форме

напряженность которого равна 
$$\vec{E}$$
, на электрон действует сила  $-e \vec{E}$ .  
Движение электронов в постоянном электрическом поле имеет стацио-  
нарный характер, т.е. их средняя скорость не изменяется с течением  
времени, а ускорение равно нулю. При этом также равна нулю сумма  
сил, действующих на электрон:



Так как температура t по Цельсию связана с температурой T по Кельвину как t = T - 273, найдем, что удельное сопротивление металла прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\rho(T) = \rho_o \, \alpha \, T \,. \tag{10.48}$$

Это справедливо только при не очень низких температурах. График этой зависимости показан на рис. 10.9.

Носителями тока в металлах являются свободные электроны, т.е. электроны, энергия которых лежит в зоне проводимости. Концентрация п свободных электронов в металле не зависит от температуры. Следовательно, согласно формуле (10.45) уменьшение электропроводности металла с ростом температуры связано с понижением подвижности  $\mu$ электронов, которое обусловлено рассеянием волн де Бройля на нерегулярностях кристаллической решетки. В идеальной кристаллической решетке волна де Бройля, описывающая движение свободного электрона, распространяется без рассеяния. Это означает, что электрон движется в кристалле равномерно и прямолинейно. В таком случае подвижность электрона µ бесконечно велика, а электрическое сопротивление кристалла равно нулю. Тепловые колебания атомов нарушают их регулярное расположение. Волна де Бройля рассеивается на нерегулярностях решетки, т.е. со временем случайным образом изменяется мгновенная скорость движения электрона. При этом электрон будет двигаться с постоянной средней скоростью только в том случае, когда на него действует постоянная по величине и направлению сила. Например, эта сила может действовать на электрон со стороны электрического поля. С ростом температуры увеличивается амплитуда тепловых колебаний атомов. Это приводит к усилению рассеяния волн де Бройля и уменьшению подвижности электронов.

## 10.7. Чистые полупроводники

Если вещество состоит из одинаковых атомов и не содержит в себе инородных частиц (примесей), то его называют чистым. На рис. 10.7 показан график функции Ферми – Дирака для чистого полупроводника. Уровень Ферми  $E_F$  в этом случае лежит в запрещенной зоне между валентной зоной и зоной проводимости. Иногда эту запрещенную зону называют энергетической щелью.

При T = 0 все состояния с энергиями в валентной зоне заполнены полностью ( $\overline{N} = 1$ ), а все состояния в зоне проводимости свободны ( $\overline{N} = 0$ ). Это означает, что все электроны "привязаны" к своим атомам и нет ни одного свободного электрона. При  $T \neq 0$  для энергий из валентной зоны функция Ферми – Дирака принимает значения  $\overline{N}(E)$ , которые "чуть"

меньше единицы. Это означает, что в результате теплового движения некоторые электроны отрываются от атомов и становятся свободными. Очевидно, что число  $N_a$  появившихся таким образом свободных электронов равно числу  $N_b$  состояний, освободившихся при их уходе из атомов. Свободное от электрона состояние, энергия которого лежит в валентной зоне, называют " $\partial ыркой$ ". Это свободное состояние со временем опять может быть заполнено электроном. Если свободное состояние в валентной зоне (т.е. дырку) заполняет электрон, который до этого был свободным, то такой процесс называется рекомбинацией дырки со свободным электроном. Если же в дырку переходит валентный электрон от соседнего атома, то на прежнем месте этого электрона образуется новая дырка. Таким образом дырка может перемещаться по кристаллу от одного атома к другому. Дырка, т.е. свободное состояние в валентной зоне, обозначается символом h (от англ. hole - дырка).



Рис. 10.10. Атом Ge и его ближайшие соседи в кристалле германия. Вокруг каждого атома движутся восемь валентных электронов

В изолированном атоме валентные электроны движутся вокруг ядра. Если атом входит в состав кристалла, то движение его валентных электронов существенно изменяется. В металле валентные электроны становятся "свободными" и движутся по всему объему кристалла. В полупроводнике только немногие валентные электроны могут стать свободнымя. Валентный электрон, который еще не освободился из атома, движется так, что его можно считать принадлежащим сразу двум соседним атомам. Если можно было бы нарисовать траекторию движения такого электрона, то она была бы похожа на цифру восемь, охватывающую два атома. Такой электрон осуществляет связь двух атомов, которая называется ковалентной. Например, атом германия Ge содержит четыре валентных электрона. Поэтому в кристалле германия каждый атом Ge окружен четырьмя соседними атомами, с которыми он "обменивается" валентными электронами, осуществляющими ковалентную связь (рис. 10.10). Эти четыре "соседа" расположены в вершинах воображаемого правильного тетраэдра. Символ Ge<sup>+</sup> на рис. 10.10 обозначает положительный ион германня, так называемый атомный остаток, который образуется после

удаления из атома валентных электронов. На рис. 10.11 условно изображен процесс освобождения валентного электрона из атома Ge. На его месте образуется "дырка".

Подставим выражение (10.20) для средней скорости электрона в полупроводниковом кристалле в формулу (10.42) для плотности электрического тока. Получим:

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \left( \sum_{s \in B3} \overline{N}_s \, \vec{v}_s + \sum_{s \in 3\Pi} \overline{N}_s \, \vec{v}_s \right) \,, \qquad (10.49)$$

гле учтено, что N = nV.

Среднее число  $\overline{N}_s$  электронов в одном состоянии под номером s с энергией из валентной зоны удобно представить как

$$\overline{N_s} = 1 - \overline{N_s}^{(h)} , \qquad (10.50)$$

где  $\overline{N}_{s}^{(h)}$  – среднее число дырок в этом состояния, или, что то же самое, вероятность того, что состояние под номером *s* из валентной зоны не заполнено электроном. Так как сумма скоростей электронов из совершенно заполненной зоны равна нулю:

$$\sum_{s\in B3} \vec{v}_s = 0,$$

подстановка (10.50) в формулу (10.49) дает

$$\vec{j} = \vec{j}_h + \vec{j}_e$$
, (10.51)

где

$$\vec{j}_{h} = \frac{\epsilon}{V} \sum_{s \in B3} \overline{N}_{s}^{(h)} \vec{v}_{s},$$

$$\vec{j}_{s} = -\frac{\epsilon}{V} \sum_{s \in 3\Pi} \overline{N}_{s} \vec{v}_{s}.$$
(10.52)



Рис. 10.11. Освобождение валентного электрона

Как видно из формулы (10.51), плотность электрического тока в полупроводнике есть сумма двух векторов  $\vec{j}_h$  и  $\vec{j}_e$ . Первый из этих векторов  $\vec{j}_h$  обусловлен наличием свободных состояний (дырок) в валентной зоне, а второй  $\vec{j}_e$  – наличием свободных электронов в зоне проводимости. При сравнении формул (10.52) приходим к выводу, что дырку можно рассматривать как подвижную частицу, несущую на себе положительный заряд + с. Создаваемая этими носителями тока (дырками и свободными электронами) электропроводимость кристалла называется собственной. Плотности токов (10.52) удобно представить в виде

$$\vec{j}_h = e n_h \, \vec{v}_h \,, \qquad \vec{j}_e = -e n_e \, \vec{v}_e \,, \qquad (10.53)$$

где

$$n_h = \frac{N_h}{V}$$
,  $n_e = \frac{N_e}{V}$ 

- концентрации дырок и свободных электронов,

$$\vec{v}_h = \frac{1}{N_h} \sum_{s \in B\mathcal{B}} \overline{N}_s^{(h)} \vec{v}_s, \qquad \vec{v}_e = \frac{1}{N_e} \sum_{s \in \mathcal{B}} \overline{N}_s \vec{v}_s$$

- средние скорости дырки и свободного электрона.

Средние скорости электронов и дырок  $\vec{v}_e$  и  $\vec{v}_h$  не равны нулю только в том случае, когда кристалл находится во внешнем силовом поле. Например, когда в нем создано электрическое поле. При этом чем сильнее поле, тем больше скорости направленного движения частиц. Этому утверждению соответствуют равенства

$$\vec{v}_e = -\mu_e \overrightarrow{E}$$
,  $\vec{v}_h = \mu_h \overrightarrow{E}$ , (10.54)

где  $\mu_e$  и  $\mu_h$  – подвижности электронов и дырок соответственно,  $\vec{E}$  – напряженность внешнего электрического поля в кристалле. Подстановка выражений (10.52) – (10.54) в формулу (10.51) приводит к закону Ома в дифференциальной форме

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

где удельная электропроводность полупроводника

$$\sigma = e \left( \mu_e \, n_e + \mu_h \, n_h \right) \,. \tag{10.55}$$

Чтобы установить температурную зависимость проводимости полупроводника, необходимо знать, как зависят от температуры концентрации свободных электронов и дырок.

Число N<sub>e</sub> свободных электронов и число N<sub>h</sub> дырок в полупроводнике определяются формулами

$$N_e = \sum_{\boldsymbol{s} \in \Im\Pi} \overline{N_{\boldsymbol{s}}}, \qquad N_h = \sum_{\boldsymbol{s} \in B\Im} \overline{N_{\boldsymbol{s}}}^{(h)}. \qquad (10.56)$$

Причем число N<sub>e</sub> свободных электронов равно числу N<sub>b</sub> дырок:

$$N_e = N_h . \tag{10.57}$$

Из этих трех уравнений можно найти энергию Ферми  $E_F$  и концентрации  $n_e$  и  $n_h$  свободных электронов и дырок:

$$E_F = \frac{1}{2} \left( E_1 + E_2 \right) + \frac{3}{4} k T \ln \frac{m_h}{m_e} , \qquad (10.58)$$

$$n_e = n_h = \frac{\sqrt{2}}{2} \left( m_e m_h \right)^{\frac{3}{4}} \left( \frac{kT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{\Delta E}{2 \, k \, T} \right), \qquad (10.59)$$

где  $\Delta E = E_2 - E_1$  - ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости. Вывод этих формул будет проведен ниже.

Согласно формуле (10.59) концентрации электронов и дырок в полупроводнике равны нулю при T = 0 и возрастают с ростом температуры. Причем скорость возрастания концентраций определяется в основном присутствием в этой формуле экспоненциального множителя.

### 10.8. Собственная проводимость полупроводника

Проводимость полупроводника, обусловленная переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости называется собственной. На рис. 10.12 изображен график температурной зависимости удельного сопротивления полупроводника  $\rho = \rho(T)$ . Сравните эту зависимость с представленным на рис. 10.9 графиком температурной зависимости удельного сопротивления металла, которая определяется формулой (10.48). Как видно из рис. 10.12, удельное сопротивление полупроводника монотонно убывает при возрастании температуры, в то время как удельное сопротивление металла растет прямо пропорционально абсолютной температуре.



Зависимость удельной электропроводности полупроводника от температуры можно установить при помощи формулы (10.57). Подвижности

 $\mu_e$  и  $\mu_h$  электронов и дырок в полупроводнике так же, как и подвижность электронов в металле, уменьшаются с ростом температуры из-за рассеяния воли де Бройля на нерегулярностях кристаллической решетки, связанных с тепловыми колебаниями атомов. Однако зависимость удельной электропроводности полупроводника от температуры определяется главным образом экспоненциальной зависимостью от температуры концентраций (10.59) электронов и дырок. Подстановка выражений (10.59) в формулу (10.55) приводит к зависимости

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp\left(-\frac{\Delta E}{2 \, k \, T}\right) \,, \qquad (10.60)$$

где  $\Delta E$  – ширина энергетической щели,  $\sigma_o$  – положительный множитель, зависимость которого от температуры является более "слабой" по сравнению с экспоненциальной зависимостью следующего за ним множителя. Эта формула определяет зависимость удельной электропроводности чистого полупроводника от температуры. При этом удельное сопротивление полупроводника будет зависеть от температуры так:

$$\rho(T) = \rho_o \, \exp \, \frac{\Delta E}{2 \, k \, T}$$

График этой зависимости соответствует графику на рис. 10.12.



Рис. 10.19. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры для чистого полупроводника

Прологарифмируем обе части равенства (10.60). Получим:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_o - \frac{1}{2} \beta \Delta E. \qquad (10.61)$$

Согласно этому равенству логарифм проводимости  $\ln \sigma$  зависит от обратной температуры  $\beta = 1/kT$  по линейному закону (рис. 10.13). В самом деле, такие зависимости были установлены экспериментально. По этому графику можно определить значение ширины энергетической щели  $\Delta E$  для исследуемого полупроводника. Пусть значению  $\beta_1 = (kT_1)^{-1}$  обратной температуры соответствует значение проводимости  $\sigma_1$ :

$$\ln \sigma_1 = \ln \sigma_o - \frac{1}{2} \beta_1 \Delta E$$

а значению  $\beta_2 = (kT_2)^{-1}$  - значение проводимости  $\sigma_2$ :

$$\ln \sigma_2 = \ln \sigma_o - \frac{1}{2} \beta_2 \Delta E$$

Исключив из этих равенств  $\ln \sigma_o$ , придем к формуле

$$\Delta E = 2 \frac{\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2}{\beta_2 - \beta_1} = \frac{2 k T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$$

Измерив значения  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , по этой формуле можно вычислять значение ширины энергетической щели  $\Delta E$ .

#### 10.9. Примесные полупроводники п-типа

Инородные атомы, замещающие некоторые из атомов данного полупроводника (скажем, германия Ge) в узлах кристаллической решетки, называются атомами примеси.



Пусть в качестве примесей в кристалле германия присутствуют атомы 5-валентного фосфора Р (рис. 10.14). Четыре из пяти внешних электронов атома фосфора осуществляют его ковалентную связь с четырьмя соседнимя, окружающими его атомами германия, а пятый внешний электрон в атоме фосфора оказывается как бы "не у дел". Этот электрон очень слабо связан с атомом фосфора, т.е. достаточно сообщить ему очень небольшую энергию и он станет свободным. Это означает, что уровни энергий таких "лишних" электронов в атомах фосфора лежат чуть ниже дна зоны проводимости (рис. 10.15). Так как для отрыва "лишнего" электрона от атома фосфора требуется существенно меньшая энергия, чем для отрыва одного электрона от атома германия, атомы фосфора будут основными "поставщиками" свободных электронов. Поэтому атомы фосфора в кристалле германия называются докорами свободных электронов, а уровни энергии "лишних" электронов – донорными уровнями. Атом фосфора, от которого оторвался электрон, превращается в малоподвижный положительно заряженный ион.



Рис. 10.15. Функция Ферми – Дирака и энергетические уровни электронов в полупроводнике п-типа

До тех пор, пока около атомов фосфора еще остаются "лишние" электроны, только очень небольшое количество свободных электронов возникает при их отрыве от атомов германия. При этом образуется такое же небольшое количество дырок. Таким образом, в кристалле германия с примесями атомов фосфора подвижными заряженными частицами (носителями тока) являются в основном свободные электроны. Поэтому такой кристалл называется полупроводником n-типа.

При T = 0 "лишнис" электроны движутся каждый вокруг своего атома фосфора, т.е. все донорные уровни заняты, а все состояния из зоны проводимости свободны. Поэтому уровень Ферми лежиз между донорными уровнями и дном зоны проводимости.

Энергию Ферми и концентрацию свободных электронов можно найти следующим образом. При  $T \neq 0$  число свободных электронов в зонс проводимости определяется формулой

$$N_{\epsilon} = \sum_{s \in 3\Pi} \overline{N_s} , \qquad (10.62)$$

а число электронов, оставшихся на донорных уровнях

$$N'_e = N_d \,\overline{N}(E_d)\,,$$

где  $N_d$  – число атомов примеси в кристалле,  $E_d$  – энергия "лишнего" электрона в атоме фосфора. Число электронов, которые освободились

из донорных атомов равно

$$N_d - N'_e = N_d \left(1 - \overline{N}(E_d)\right)$$
.

Очевидно, что это число равно числу Ne свободных электронов:

$$N_d \left( 1 - \overline{N}(E_d) \right) = N_e . \tag{10.63}$$

Уравнения (10.62) и (10.63) образуют систему, из которой можно найти  $E_F$  и  $N_e$ . Полученная таким образом зависимость от температуры концентрации свободных электронов в полупроводнике *n*-типа при не очень высоких температурах удовлетворительно описывается формулой

$$n_{\epsilon} \simeq \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{m_{\epsilon} k T}{\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} n_d\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2 k T}\right), \qquad (10.64)$$

где  $n_d$  – концентрация атомов примеси,  $\Delta E_d = E_2 - E_d$  – ширина промежутка между донорными уровнями и дном зоны проводимости.

При низких температурах основными носителями тока в полупроводнике *n*-типа являются электроны, оторвавшиеся от атомов-доноров. Так как удельная электропроводность прямо пропорциональна концентрации носителей тока:  $\sigma_{npumecn} = e \ \mu_e \ n_e$ , формула (10.64) приводит к следующей зависимости удельной электропроводности полупроводника *n*-типа от температуры:

$$\sigma_{npumech} = \sigma'_{o} \exp\left(-\frac{\Delta E_{d}}{2 \, k \, T}\right) \,, \tag{10.65}$$

где  $\sigma'_o$  – положительная величина, зависимостью которой от температуры можно пренебречь.

При достаточно высокой температуре наступает "истощение" атомов примеси, т.е. все "лишние" электроны покидают донорные атомы и становятся свободными. При этом уровень Ферми смещается к середине энергетической щели. С ростом температуры число свободных электронов продолжает увеличиваться, но уже за счет их отрыва от атомов германия. Этот процесс сопровождается образованием дырок. В этом случае удельная электропроводность полупроводника будет равна сумме примесной и собственной электроводностей:

$$\sigma = \sigma_{npumecn} + \sigma_{cobcmo} \,. \tag{10.66}$$

При низких температурах ( $kT \ll \Delta E_d$ ) в этой сумме первое слагаемое больше второго, а при высоких преобладает второе слагаемое.

#### 10.10. Примесные полупроводники р-типа

Рассмотрим теперь случай, когда в качестве примесей в кристалле германия Ge присутствуют атомы трехвалентного индия In (рис. 10.16).



Рис. 10.16. Атом индия Іп в кристалле германия

Три внешних электрона атома индия образуют ковалентные связи с тремя из четырех соседних атомов германия Ge. При этом одно состояние около атома индия остается свободным. Энергия электрона в таком состоянии только на сравнительно небольшую величину  $\Delta E_a$  выше потолка валентной зоны. Энергии этих состояний называются акцепторными уровнями. При T = 0 все эти состояния свободны и уровень Ферми расположен между потолком валентной зоны и акцепторными уровнями (рис. 10.17).



Рис. 10.17. Функция Ферми – Дирака и энергетические уровни электронов в полупроводнике р-типа

При повышении температуры электроны с энергиями из валентной зоны (т.е. внешние электроны, осуществляющие связь между атомами Ge) начинают заполнять свободные состояния с более высокими энергиями. Как видно из рис. 10.17, энергия электронов, оторвавшихся от атомов германия, будет принимать эначения, отмеченные на оси энергий акцепторными уровнями, т.е. эти электроны будут захвачены атомами индия. Атомы примеси в данном случае называются акцепторами. При захвате электрона атом индия превращается в неподвижный отрицательно заряженный ион, а на месте электрона у атома германия образуется дырка. Свободные электроны с энергиями в зоне проводимости присутствуют в очень незначительном количестве. Таким образом, в кристалле германия с примесями атомов индия основными носителями тока являются дырки. Поэтому такие примесные полупроводники называются полупроводниками *p*-типа. Их удельная электропроводность определяется формулой

$$\sigma_{npumech} = \sigma_o \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{2 \, k \, T}\right) \, ,$$

где  $\Delta E_a$  – "расстояние" от потолка валентной зоны до акцепторных уровней.

#### 10.11. *р*-*n*-переход

Рассмотрим кристалл, одна часть которого из-за присутствия в ней примесей является полупроводником *n*-типа, а другая – полупроводником *p*-типа. Такая конструкция называется *p*-*n*-переходом (рис. 10.18).



Puc. 10.18. p-n-nepezod

В полупроводнике *n*-типа подвижными заряженными частицами являются свободные электроны, заряд которых скомпенсирован зарядом неиодвижных положительно заряженных ионов, образовавшихся из атомовдоноров. В полупроводнике *p*-типа подвижными заряженными частицами являются дырки, а их заряд нейтрализуется зарядом отрицательных нонов, образовавшихся из атомов-акцепторов. Когда эти полупроводники соприкасаются, электроны перемещаются через границу раздела из полупроводника *n*-типа в полупроводник *p*-типа, где они рекомбинируют с дырками. При этом в тонком слое *n*-полупроводника у границы раздела обнажаются положительные ионы, а в слое *p*-полупроводника по другую сторону границы раздела обнажаются отрицательные ионы. Эти заряды создают электрическое поле, которое препятствует диффузии электронов из *n*-полупроводника в *p*-полупроводник. Со временем устанавливается динамическое равновесие, при котором число электронов, диффундирующих через границу раздела из *n*-полупроводника в течение некоторого времени, равно числу электронов, протекающих за это время в обратном направлении под действием создаваемого ионами электрического поля. В результате этих процессов у поверхности раздела полупроводников образуется двойной слой, обедненный носителями тока. Поэтому этот слой обладает высоким электрическим сопротивлением, которое пропорционально его ширине δ.



Рис. 10.19. Полупроводниковый диод. Прямое включение ЭДС

Если создать внутри *p*-*n*-перехода электрическое поле, подключив к нему источник ЭДС так, как показано на рис. 10.19, то под действием этого поля электроны в *n*-полупроводнике и дырки *p*-полупроводнике сместятся ближе к границе раздела. В результате ширина  $\delta$  слоя, обедненного носителями тока, уменьшится и как следствие уменьшится сопротивление перехода. Электрическое поле противоположного направления увеличивает сопротивление перехода. Поэтому сила электрического тока, протекающего через *p*-*n*-переход, нелинейно зависит от приложенного напряжения. Это свойство *p*-*n*-перехода используется в различных полупроводниковых устройствах.

## ГЛАВА 10\*

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(продолжение)

## 10.12. Чистые полупроводники. Энергия Ферми

Найдем энергию Ферми и температурные зависимости концентраций свободных электронов и дырок в чистом полупроводнике. Число  $N_e$  свободных электронов и число  $N_h$  дырок в полупроводнике определяются формулами

$$N_e = \sum_{s \in 3\Pi} \overline{N}_s , \qquad (10.67)$$

$$N_h = \sum_{s \in B3} \overline{N}_s^{(h)}, \qquad (10.68)$$

где  $\overline{N_s}$  – среднее число электронов в состоянии под номером *s* в зоне проводимости,  $\overline{N_s}^{(h)}$  – среднее число дырок в состоянии *s* в валентной зоне. Распределение свободных электронов по состояниям в зоне проводимости описывается функцией (10.12)

$$\overline{N}_{s} \equiv \overline{N}(E_{s}) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_{s} - E_{F}}{k T}}, \qquad (10.69)$$

где  $E_s$  - энергия электрона. Функцию  $\overline{N}_s^{(h)}$ , описывающую распределение дырок по состояниям в валентной зоне, найдем из равенства (10.50). После несложных вычислений получим:

$$\overline{N_s}^{(h)} \equiv \overline{N}^{(h)}(E_s) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_F - E_s}{kT}}.$$
 (10.70)

Суммы типа (10.67) и (10.68) можно сравнительно легко вычислить в тех случаях, когда их удается свести к интегралам по энергиям частиц. Для этого необходимо знать плотности  $g_1(E)$  и  $g_2(E)$  электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости. Найдем эти функции.

Зависимость от волнового вектора энергии электрона в полупроводнике имеет более сложный характер, чем зависимость (10.24) для свободных электронов в металле. Примерный вид этой зависимости показан на рис. 10.18. Функция  $\overline{N}(E)$ , описывающая распределение свободных электронов по состояниям принимает наибольшее значение при  $E = E_2$ . При увеличении энергии эта функция быстро убывает (рис. 10.6). Из этого следует, что значения энергии большинства свободных электронов лежат около дна зоны проводимости, где  $E \ge E_2$ . Как видно из рис. 10.18, в этой области зависимость энергии свободного электрона от волнового вектора можно описать приближенной формулой

$$E = E_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e}, \qquad (10.71)$$

где величина  $m_e$  называется эффективной массой электрона. Нетрудно видеть, что зависимость (10.61) подобна зависимости (10.24) от волнового вектора энергии свободного электрона в металле. Однако эффективная масса  $m_e$  свободного электрона в полупроводнике, вообще говоря, не равна массе *m* свободного электрона в металле.



Рис. 10.18. Зависимость от волнового числа  $k_x$  энергии электрона в полупроводнике. При малых значениях  $k_x$  каждая из этих кривых мало отличается от параболы

Согласно формуле (10.70) число свободных состояний  $\overline{N}^{(h)}(E)$  возрастает с увеличением энергии E в валентной зоне и принимает наибольшее значение у потолка этой зоны, т.е. при  $E = E_1$ . С уменьшением энергии число свободных состояний в валентной зоне быстро убывает (рис. 10.6). Из рис. 10.18 видно, что при  $E \leq E_1$  зависимость энергии электрона от волнового вектора можно описать формулой

$$E = E_1 - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_h}, \qquad (10.72)$$

где m<sub>h</sub> - эффективная масса дырки.

Формулы (10.71) и (10.72) дают возможность определить плотности состояний  $g_1(E)$  и  $g_2(E)$ . Так, из формулы (10.72) следует, что

$$k=rac{1}{\hbar}\sqrt{2\,m_h\,(E_1-E)}\,,\quad dk=-rac{\sqrt{2\,m_h}}{\hbar}\cdotrac{dE}{2\sqrt{E_1-E}}$$

Подстановка этих выражений в формулу (10.25) дает следующее выражение для числа состояний в интервале (E, E+dE) у потолка валентной зоны:

$$d\Gamma_E = g_1(E) \, dE \,, \tag{10.73}$$

где плотность состояний

$$g_1(E) = \frac{V m_h \sqrt{2 m_h (E_1 - E)}}{\pi^2 \hbar^3} . \qquad (10.74)$$

Из формулы (10.71) следует, что

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 m_e (E - E_2)}, \quad dk = \frac{\sqrt{2 m_e}}{\hbar} \cdot \frac{dE}{2 \sqrt{E - E_2}}.$$

Подстановка этих выражений в (10.25) приводит к формуле

$$d\Gamma_E = g_2(E) \, dE \tag{10.75}$$

для числа состояний в интервале (E, E + dE) у дна зоны проводимости. Здесь плотность состояний

$$g_2(E) = \frac{V m_e \sqrt{2 m_e (E - E_2)}}{\pi^2 \hbar^3} . \qquad (10.76)$$

Число дырок, энергия которых лежит в интервале (E, E + dE), равно произведению вероятности  $\overline{N}^{(h)}(E)$  на число состояний  $d\Gamma_E$ :

 $\overline{N}^{(h)}(E) d\Gamma_E$ .

Используя это выражение и формулу (10.73), сумму (10.68) можно заменить интегралом

$$N_{h} = \int_{-\infty}^{E_{1}} \overline{N}^{(h)}(E) g_{1}(E) dE . \qquad (10.77)$$

Так как у дна валентной зоны почти нет свободных состояний, т.е. функция  $\overline{N}^{(h)}(E)$  здесь практически равна нулю, нижний предел интегрирования для простоты вычислений можно положить равным  $-\infty$ .

Число свободных электронов, энергия которых лежит в интервале (E, E + dE), равно произведению вероятности  $\overline{N}(E)$  заполнения одного состояния в зоне проводимости на число состояний  $d\Gamma_E$ :

$$\overline{N}(E) d\Gamma_E$$

Используя это выражение и формулу (10.75), сумму (10.67) можно заменить интегралом

$$N_e = \int_{E_2}^{\infty} \overline{N}(E) g_2(E) dE . \qquad (10.78)$$

Здесь верхний предел интегрирования, который соответствует потолку зоны проводимости, положили для простоты вычислений равным  $\infty$ . Это не приводит к большой ошибке потому, что вероятность  $\overline{N}(E)$  заполнения какого-либо состояния у потолка зоны проводимости практически равна нулю.

Значения энергии E электрона в валентной зоне, где  $E < E_1$ , удовлетворяют неравенству

$$\frac{E_F-E}{kT} \gg 1.$$

В этом случае

$$\exp \frac{E_F-E}{k\,T} \gg 1\,.$$

Это неравенство позволяет приближенно записать формулу (10.70) так:

$$\overline{N}^{(h)}(E) \simeq \exp \frac{E - E_F}{kT}$$
, (10.79)

Подставим функции (10.74) и (10.79) в формулу (10.77). Получим

$$N_{h} = \frac{V m_{h} \sqrt{2 m_{h}}}{\pi^{2} \hbar^{3}} e^{-E_{F}/kT} \int_{-\infty}^{E_{1}} \sqrt{E_{1} - E} e^{E/kT} dE.$$

Введем новую переменную интегрирования

$$x^2=\frac{E_1-E}{kT}$$

Так как

$$2x\,dx=-\frac{dE}{kT}\,,$$

будем иметь

$$N_{h} = \frac{2 I V m_{h} \sqrt{2 m_{h}}}{\pi^{2} \hbar^{3}} (k T)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_{1} - E_{F}}{k T},$$

где интеграл

$$I=\int_0^\infty e^{-x^2}x^2\,dx=\frac{\sqrt{\pi}}{4}\,.$$

Таким образом, придем к формуле

$$N_{h} = V \frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{m_{h} k T}{\pi \hbar^{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_{1} - E_{F}}{k T}, \qquad (10.80)$$

Значения энергии E электрона из зоны проводимости, где  $E > E_2$ , удовлетворяют неравенству (10.37)

$$\frac{E-E_F}{kT} \gg 1,$$

в силу которого при этих значениях энергии справедливо приближенное выражение (10.38)

$$\overline{N}(E) \simeq \exp \frac{-E + E_F}{kT} = \operatorname{const} \cdot e^{-\beta E}$$

для вероятности заполнения электроном состояния в зоне проводимости. Подставим это выражение и выражение (10.76) в формулу (10.78). Получим

$$N_{e} = \frac{V m_{e} \sqrt{2 m_{e}}}{\pi^{2} \hbar^{3}} e^{E_{F}/kT} \int_{E_{2}}^{\infty} \sqrt{E - E_{2}} e^{-E/kT} dE$$

Замена переменной интегрирования

$$x^2 = \frac{E - E_2}{k T}$$

позволяет преобразовать это выражение к виду

$$N_{e} = V \frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{m_{e} \, k \, T}{\pi \, \hbar^{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{E_{F} - E_{2}}{k \, T} \,. \tag{10.81}$$

Число  $N_e$  свободных электронов равно числу  $N_h$  дырок:

$$N_e = N_h . \tag{10.82}$$

Подставив в это равенство выражения (10.80) и (10.81), придем к уравнению, из которого найдем энергию Ферми:

$$E_F = \frac{1}{2} \left( E_1 + E_2 \right) + \frac{3}{4} k T \ln \frac{m_h}{m_e} \,. \tag{10.83}$$

В том случае, когда эффективные массы электронов и дырок равны:  $m_e = m_h$ , энергия Ферми лежит точно посередине запрещенной зоны, которая отделяет валентную зону от эоны проводимости.

Подставив выражение (10.83) в формулу (10.81), с учетом (10.82) найдем температурные зависимости концентраций свободных электронов и дырок:

$$n_{e} = n_{h} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left( m_{e} m_{h} \right)^{\frac{3}{4}} \left( \frac{kT}{\pi \hbar^{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{\Delta E}{2 kT} \right), \qquad (10.84)$$

где  $\Delta E = E_2 - E_1$  – ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости.

## 10.13. Эффект Холла

Рассмотрим простой опыт, который дает возможность измерить концентрацию носителей тока в веществе и определить знак их электрического заряда. Речь идет об эффекте Холла (Эдвин Холл (1855 – 1938) – американский физик). Этот эффект заключается в том, что в проводнике с током, помещенном в магнитное поле, появляется электрическое поле, силовые линии которого перпендикулярны линиям тока (рис. 10.19). При этом вольтметр показывает разность потенциалов между точками 1 и 2, которые расположены на прямой, перпендикулярной к сторонам проводника и к силовым линиям магнитного поля.



Рис. 10.19. Схема установки для измерения эффекта Холла

Посмотрим, что происходит в проводящей пластине, вдоль которой течет электрический ток (рис. 10.20), когда ее помещают в магнитное поле. Электрический ток обусловлен действием на носители тока электрического поля. На рис. 10.20 вектор напряженности  $\vec{E}_{||}$  этого электрического поля направлен вдоль оси у и описывается формулой



Рис. 10.20. К теории эффекта Холла

Предположим, что в проводнике или полупроводнике имеются носнтели тока одного типа. Со стороны поля на носитель тока действует сила

$$\overrightarrow{F_{\mathfrak{s}}} = q \, \overrightarrow{E_{||}} \,, \qquad (10.85)$$

где q – заряд носителя тока. Эта сила вынуждает заряды двигаться вдоль силовых линий электрического поля с некоторой скоростью  $\vec{v}$ . На рис. 10.20 изображен вектор скорости  $\vec{v}$  для случая, когда носитель тока имеет положительный заряд (q > 0). При этом вектор плотности тока

$$\vec{j} = q \, n \, \vec{v} \tag{10.86}$$

будет направлен в ту же сторону, что и векторы  $\overline{E}_{||}$  и  $\vec{v}$ .

Если заряженная частица движется в магнитном поле, то на нее действует сила Лоренца

$$\overrightarrow{F}_{\mathcal{M}} = q \left[ \vec{v} \, \overrightarrow{B} \,\right] \,, \tag{10.87}$$

где  $\vec{B}$  - индукция магнитного поля. Пусть вектор  $\vec{B}$  индукции внешнего поля направлен перпендикулярно к линиям тока. Например, пусть он будет направлен вдоль оси x:

$$\overrightarrow{B} = \{-B, 0, 0\}.$$

В таком случае на частицу, движущуюся вдоль оси y со скоростью  $\vec{v}$ , будет действовать магнитная сила  $\vec{F}_{M}$ , отклоняющая ее вверх. Причем

направление силы Лоренца не зависит от знака заряда частицы. Если частица имеет не положительный, а отрицательный заряд, то ее скорость  $\vec{v}$  на рис. 10.20 будет направлена в противоположную сторону. Поэтому сила Лоренца (10.87) будет направлена в ту же сторону.

Итак, магнитная сила движет носители тока к верхней грани пластины, где образуется скопление зарядов, распределенных почти равномерно по поверхности. Одновременно на нижней грани возникает тонкий слой ионов с зарядами противоположного знака, обнажившихся в результате ухода от них подвижных заряженных частиц. Такое распределение зарядов напоминает распределение зарядов на обкладках плоского конденсатора. Эти заряды создают электрическое поле, вектор  $\vec{E}_{\perp}$  напряженности которого направлеп вдоль оси z. Движение носителей тока к верхней грани пластины прекратится, когда сумма действующих на них вдоль оси z сил станет равной нулю:

$$\overrightarrow{F}_{\mathcal{M}} + q \ \overrightarrow{E}_{\perp} = 0 \ .$$

Из этого равенства при помощи формулы (10.87) найдем вектор  $\overline{E}_{\perp}$  напряженности поперечного электрического поля:

$$\vec{E}_{\perp} = - \left[ \vec{v} \ \vec{B} \right] \,. \tag{10.88}$$

Проекция этого вектора на ось z будег

$$E_s = -B v_y . \tag{10.89}$$

Существование поперечного электрического поля может быть обнаружено экспериментально. К точкам 1 и 2 на верхней и нижней гранях пластины подключают вольтметр. Эти точки выбирают так, чтобы потенциалы в них были одинаковы, когда магнитное поле отсутствует. После включения магнитного поля вольтметр покажет некоторое значение разности потенциалов  $\Delta \varphi$  (электродвижущая сила Холла). Это значение связано с напряженностью поперечного электрического поля соотношением

$$\Delta \varphi = -E_{z}h,$$

где *h* – расстояние между верхней и нижней гранями пластины. Подстановка в эту формулу выражения (10.89) дает

$$\Delta \varphi = B v_y h . \tag{10.90}$$

Из этой формулы видно: разность потенциалов  $\Delta \varphi$  имеет тот же знак, что и проекция вектора скорости на ось у, т.е. на направление тока. Для носителей тока, имеющих положительный заряд, скорость  $v_y > 0$  и ЭДС Холла  $\Delta \varphi > 0$ . Для носителей тока с отрицательным зарядом  $v_y < 0$  и  $\Delta \varphi < 0$ . Таким образом, знак разности потенциалов совпадает со знаком носителей тока в проводнике.

Согласно формуле (10.86) скорость  $v_y$  связана с плотностью тока соотношением

$$j = q n v_y$$
.

Плотность тока можно выразить через силу тока:

$$j = \frac{I}{S}$$
,

где S = hd – плотность поперечного сечения проводника, d – толщина пластины в направлении магнитного поля (рис. 10.20). При помощи этих соотношений формулу (10.90) можно преобразовать к виду

$$\Delta \varphi = \frac{B I}{q n d} \,. \tag{10.91}$$

В этой формуле все величины, кроме q и n, могут быть измерены непосредственно. И если известен заряд q носителя тока, то по этой формуле можно вычислить их концентрацию.

Формулу (10.91) обычно записывают так:

$$\Delta \varphi = \frac{R_H B I}{d} , \qquad (10.92)$$

где

$$R_H = \frac{1}{q n} \tag{10.93}$$

– постоянная Холла.

Расчет ЭДС Холла становится более сложным в том случае, когда в полупроводнике имеются носители тока двух типов: электроны и дырки. Если полупроводник с током поместить в магнитное поле, то электроны и дырки начнут двигаться к верхней грани пластины (рис. 10.). На этой грани появятся поверхностные заряды. Одновременно у противоположной грани обнажатся ионы. Эти поверхностные заряды создадут в полупроводнике поперечное электрическое поле. Со временем установится динамическое равновесие, т.е. поверхностные плотности зарядов и напряженность поперечного электрического поля примут некоторые постоянные значения. При этом плотность электрического тока вдоль оси *г* станет равна нулю:

$$j_z = 0$$
. (10.94)

Однако движение носителей тока вдоль силовых линий поперечного электрического поля, т.е. вдоль оси z, не прекратится. Электроны и дырки будут продолжать перемещаться к верхней грани пластины под действием сил Лоренца. Средние скорости  $\vec{v}_e$  и  $\vec{v}_h$  электронов и дырок определяются напряженностями сил, действующих на эти частицы:

$$\vec{v}_e = -\mu_e \left( \overrightarrow{E} + \left[ \vec{v}_e \ \overrightarrow{B} \right] \right), \qquad (10.95)$$

$$\vec{v}_h = \mu_h \left( \vec{E} + \left[ \vec{v}_h \ \vec{B} \right] \right), \qquad (10.96)$$

где  $\mu_e$  и  $\mu_h$  – подвижности электронов и дырок соответственно. Формулы (10.95) и (10.96) являются обобщением формул (10.54) на случай, когда частицы движутся не только в электрическом, но и в магнитном поле. Согласно формулам (10.53) скорости  $\vec{v}_e$  и  $\vec{v}_h$  частиц определяют плотность электрического тока в полупроводнике:

$$\vec{j} = -e n_e \vec{v}_e + e n_h \vec{v}_h . \qquad (10.97)$$

Проекция  $j_y$  вектора  $\vec{j}$  плотности тока на ось у связана с силой тока I, текущего в полупроводнике вдоль силовых линий продольного электрического поля  $\vec{E}_{11}$ , соотношением

$$j_y = \frac{I}{S} . \tag{10.98}$$

Можно показать, что формулы (10.94) - (10.98) приводят к выражению (10.92) для ЭДС Холла. В том случае, когда индукция магнитного поля не очень велика, для постоянной Холла справедливо следующее выражение:

$$R_{H} = \frac{-\mu_{e}^{2} n_{e} + \mu_{h}^{2} n_{h}}{e \left(\mu_{e} n_{e} + \mu_{h} n_{h}\right)^{2}}.$$
 (10.99)

## ГЛАВА 11

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## 11.1. Закон Дюлонга и Пти

Измерить количество энергии, содержащейся в каком-либо теле, т.е. внутреннюю энергию этого тела, невозможно. Однако сравнительно просто можно измерить количество тепла  $\delta Q$ , сообщаемого телу в некотором термодинамическом процессе, и соответствующее приращение dT температуры тела. Теплоемкость тела C есть отношение полученного им тепла к приращению температуры:  $C = \delta Q/dT$ . Измеряя  $\delta Q$  и dT для различных значений температуры и вычисляя их отношение, можно экспериментально установить зависимость C = C(T) теплоемкости тела от температуры. Теплоемкость тела  $C_V$  при постоянном объеме есть производная от его внутренней энергии U по температуре:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \,. \tag{11.1}$$

Для теоретического объяснения установленной экспериментально температурной зависимости теплоемкости какого-либо тела поступают следующим образом. Сначала выбирают воображаемую модель исследуемого тела. Эта модель служит основанием для теоретического расчета зависимости U = U(T) внутренней энергии тела от температуры. Затем по формуле (11.1) находят зависимость теплоемкости от температуры и сравнивают ее с температурной зависимостью теплоемкости, полученной экспериментально. Ниже будут представлены три различные теории теплоемкости твердых тел. Рассмотрим сначала самую простую из этих теорий.

Тепловое движение частиц в твердых телах представляет собой малые хаотические колебания атомов и молекул около положений равновесия, а также случайные переходы электронов из одного квантового состояния в другое. Наиболее часто совершают такие переходы свободные электроны в металлах. С ростом температуры увеличиваются амплитуды колебаний атомов, а свободные электроны в металле переходят в состояния с более высокой энергией. При этом увеличивается внутренняя энергия металла. Итак, зависимость U = U(T) внутренней энергии металла от температуры определяется температурными зависимостями  $U_l = U_l(T)$  и  $U = U_e(T)$  энергий кристаллической решетки и газа свободных электронов:

$$U(T) = U_l(T) + U_e(T) .$$
 (11.2)

Согласно формулам (11.1) и (11.2) теплоемкость металла *C* равна сумме теплоемкостей *C*<sub>1</sub> и *C*<sub>e</sub> кристаллической решетки и свободных электронов:

$$C(T) = C_l(T) + C_e(T)$$
. (11.3)

В неметаллических твердых телах нет или очень мало свободных электронов. Поэтому их теплоемкость обусловлена только тепловыми колебаниями атомов, т.е. равна теплоемкости кристаллической решетки.

Внутренняя энергия кристаллической решетки есть энергия тепловых колебаний атомов. В первом приближении каждый атом твердого тела можно рассматривать как гармонический осциллятор. Основанная на этом предположении модель называется гармонической моделью кристалла.

Полная механическая энергия одномерного гармонического осциллятора, т.е. частицы, которая под действием "упругой" силы совершает гармонические колебания в одном направлении *x*, равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{1}{2} m v^{2} + \frac{1}{2} c x^{2}, \qquad (11.4)$$

где *т* и v – масса частицы и ее скорость, *с* – жесткость, т.е. коэффициент пропорциональности между силой *F*, действующей на частицу, и ее смещением *x* из положения равновесия: F = -cx (закон Гука).

Согласно классическим (неквантовым) представлениям средняя энергия частицы, входящей в состав равновесной макроскопической системы, такова, что на одну степень свободы приходится энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ , где k – постоянная Больцмана. Поэтому среднее значение энергии (11.4) гармонического осциллятора, содержащей два слагаемых, равно kT. Атом в твердом теле может колебаться в трех взаимно перпендякулярных направлениях. Следовательно, его средняя энергия должна быть равна 3kT. Таким образом, твердое тело, содержащее N атомов, обладает внутренней энергией

$$U=3\,k\,T\,N\;.$$

При этом решеточная теплоемкость тела

$$C_l = 3 k N .$$

Моль любого вещества содержит число Авогадро  $N_A$  частиц. Поэтому молярная теплоемкость твердого тела, т.е. теплоемкость одного моля, будет

$$C = 3 R$$
, (11.5)

где  $R = k N_A$  - универсальная газовая постоянная. Формула (11.5) выражает экспериментально установленный закон Дюлонга и Пти, согласно которому молярная теплоемкость всех химически простых веществ в кристаллическом состоянии одинакова и равна 3R. Однако этот закон справедлив только при достаточно высоких температурах, превышающих некоторое значение  $\theta$ , называемое температурой Дебая. Для разных веществ температура Дебая принимает различные значения, которые лежат в пределах от 200 до 2000 К.



Рис. 11.1. Температурная зависимость теплоемкости неметаллических твердых тел

На рис. 11.1 представлена экспериментально установленная температурная зависимость теплоемкости некоторого диэлектрика, т.е. вещества, в котором нет свободных электронов и теплоемкость которого равна теплоемкости его кристаллической решетки. Эта зависимость обладает следующими особенностями. При низких температурах решеточная теплоемкость пропорциональна абсолютной температуре в третьей степени:

$$C_l \sim T^3 , \qquad (11.6)$$

а при температурах выше температуры Дебая, как уже говорилось, справедлив закон Дюлонга и Пти.

### 11.2. Теория Эйнштейна

Атомы являются микроскопическими частицами, движение которых подчиняется законам квантовой механики. Если рассматривать атом в твердом теле как гармонический осциллятор, то следует принять во внимание, что энергия квантового гармонического осциллятора может принимать значения

$$E_n = \hbar \,\omega \,\left(n + \frac{1}{2}\right) \,, \tag{11.7}$$

где  $\omega$  – частота колебаний, а колебательное квантовое число

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

Найдем среднее значение энергии (11.7) квантового гармонического осциллятора, используя закон Гиббса, который определяет вероятность  $W_n$  того, что находящаяся в термодинамическом равновесии система может оказаться в некоторый момент времени в микросостоянии с энергией  $E_n$ :

$$W_n = A \, \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \,, \tag{11.8}$$

где п – номер состояння. Постоянную А находят из условия нормировкя

$$\sum_{n} W_{n} = 1. \qquad (11.9)$$

Среднее значение энергии определяется формулой

$$\overline{E} = \sum_{n} E_{n} W_{n} . \qquad (11.10)$$

Подставим в эту формулу выражение (11.7). С учетом условия нормировки получим:

$$\overline{E} = \sum_{n=0}^{\infty} \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) W_n = \hbar \omega \sum_{n=0}^{\infty} n W_n + \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Сумма в этом выражении равна сумме (4.42), которая была вычислена в разделе 4.10. Используя формулу (4.43), являющуюся результатом этих вычислений, придем к следующему выражению для средней энергии квантового гармонического осциллятора:

$$\overline{E} = \frac{\hbar \omega}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega , \qquad (11.11)$$

где  $x = \hbar \omega / kT$ . Величину  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  в формулах (11.7) и (11.11) называют энергией нулевых колебаний.

При высоких температурах параметр  $x \ll 1$  и в формуле (11.11) можно положить  $e^x \simeq 1 + x$ . В результате получим

$$\overline{E} \simeq k T$$

т.е. при высоких температурах квантовая теория дает такое же выражение для средней энергии квантового гармонического осциллятора, что и классическая.

Если предположить, что все атомы кристалла совершают колебания с одной и той же частотой  $\omega$ , то его внутренняя энергия будет

$$U = 3 \overline{E} N = 3 \hbar \omega N \left( \frac{1}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right). \qquad (11.12)$$

По формуле (11.1) найдем теплоемкость кристалла:

$$C = \frac{3\hbar\omega N e^{\hbar\omega/kT}}{\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1\right)^2} \cdot \frac{\hbar\omega}{kT}.$$
 (11.13)

При высоких температурах ( $kT \gg \hbar \omega$ ) выражение (11.13) переходит в C = 3Nk, т.е. приводит к закону Дюлонга и Пти. При низких температурах

$$C\simeq \frac{3N(\hbar\omega)^2}{kT}e^{-\hbar\omega/kT}.$$

Это выражение обращается в ноль при  $T \rightarrow 0$ . Однако оно не согласуется с экспериментально установленной зависимостью (11.6). Таким образом, формула (11.13) только качественно описывает реальную зависимость теплоемкости кристаллической решетки от температуры.

## ГЛАВА 11\*

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(продолжение)

## 11.3. Упругие волны

Колебания, совершаемые атомами твердого тела под влиянием упругих сил, действующих на них со стороны соседних атомов, называются упругими. Совокупность взаимосвязанных упругих колебаний, происходящих в различных точках твердого тела, есть волна, которая также называется упругой. В тех случаях, когда длины упругих волн существенно больше расстояний между атомами, кристалл можно рассматривать как однородную сплошную (непрерывную) среду, несмотря на то, что в действительности он состоит из отдельных атомов.

Рассмотрим плоские упругие волны, распространяющиеся в твердом теле в определенном направлении. Постронм прямоугольную декартову систему координат так, чтобы направление оси x совпадало с этим направлением. Пусть исследуемое тело в целом покоится относительно выбранной системы координат. Когда атом находится в положении равновесия, сумма сил, с которыми на него действуют соседние атомы, равна нулю. Такие положения различных атомов тела называются узлами кристаллической решеткя. Координаты произвольного узла решетки обозначим x, y и z, а координаты атома в смещенном положении –  $x + \xi$ ,  $y + \eta$  и  $z + \zeta$ . Вектор, проекции которого на оси координат равны  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\zeta$ , называется вектором смещения атома из положения равновесия. Очевидно, что при движении атома его смещения  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\zeta$  будут изменяться с течением времени и для разных атомов могут принимать различные значения. Другими словами, эти величины в общем случае есть функции от времени и координат. Например,

$$\xi = \xi(t, x, y, z).$$

В том случае, когда упругая волна распространяется вдоль оси x, смещение  $\xi$  будет зависеть от времени и только от одной координаты x:

$$\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}(\boldsymbol{t}, \, \boldsymbol{x}) \,. \tag{11.14}$$

Эта функция описывает смещения атомов из положений равновесия вдоль оси x, т.е. вдоль направления распространения волны. Поэтому упругая волна (11.14) называется продольной. Функции

$$\eta = \eta(t, x) \quad H \quad \zeta = \zeta(t, x) \quad (11.15)$$

описывают смещение атомов в направлениях, перпендикулярных к направлению распространения волны. Такие упругие волны называются *поперечными*. Оказывается, продольные и поперечные волны распространяются в твердых телах с различными скоростями, которые будем обозначать и и и соответственно.

Функция (11.14), описывающая продольную волну, является решением волнового уравнения

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = v_{||}^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \,. \tag{11.16}$$

Это есть линейное дифференциальное уравнение в частных производных, общее решение которого можно представить в виде суммы гармопических волн различных частот и длин воли:

$$\xi(t, x) = \sum_{i} A_{i} \cos(\omega_{i} t - k_{i} x + \alpha_{i}).$$

Рассмотрим одно из слагаемых в этой сумме:

$$\xi(t, x) = A \cos(\omega' t - k x + \alpha). \qquad (11.17)$$

Подстановка этой функции в уравнение (11.16) обращает его в тождество при условии, что частота  $\omega'$  и волновое число k связаны соотношением

$$\boldsymbol{\omega}' = \boldsymbol{v}_{||} \boldsymbol{k} \,, \tag{11.18}$$

которое называется дисперсионным соотношением.

Функции (11.15), описывающие поперечные упругие волны, являются решениями уравнения

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = v_\perp^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \,. \tag{11.19}$$

Монохроматическая волна

$$\eta(t, x) = A \cos(\omega'' t - k x + \alpha) \qquad (11.20)$$

будет решением волнового уравнения (11.19) при условии, что

$$\omega'' = v_\perp k \,. \tag{11.21}$$

Таким образом, в одном и том же направлении могут распространяться три гармонические волны, характеризуемые одним волновым числом
**k**. Одна из этих воли является продольной и имеет частоту  $\omega'$ , определяемую формулой (11.18), в две другие – поперечными с частотой  $\omega''$  согласно формуле (11.21).

### 11.4. Одномерный кристалл

Исследуем теперь упругие колебания атомов в кристалле при помощи законов динамики. С этой целью рассмотрим самую простую модель кристалла в виде цепочки из одинаковых атомов, связанных воображаемыми пружинками (рис. 11.2). Пусть эта цепочка состоит из N атомов и имеет длину l.



Рис. 11.2. Одномерный кристалл

Движение атомов вдоль оси *х* в рамках классической механики описывается совокупностью функций

$$\boldsymbol{x_i} = \boldsymbol{x_i}(t) , \qquad (11.22)$$

где i – номер атома в цепочке, i = 1, 2, 3, ..., N.





$$m \ddot{x}_i = F_i , \qquad (11.23)$$

где

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i} \tag{11.24}$$

- сила, действующая на *i*-й атом со стороны других атомов, U – потенциальная энергия цепочки, равная сумме энергий взаимодействия атомов. Будем считать, что взаимодействуют только ближайшие соседи (рис. 11.3). В первом (гармоническом) приближении энергия взаимодействия двух атомов с номерами *i* – 1 и *i* прямо пропорциональна квадрату изменения расстояния между ними (закон Гука) и равна

$$\frac{1}{2} c (x_i - x_{i-1} - R_o)^2,$$

где c – коэффициент жесткости,  $R_o$  – равновесное расстояние между атомами. Координата *i*-го атома присутствует также в выражении для энергин его взаимодействия с (i+1)-м атомом. Таким образом, координата  $x_i$ будет присутствовать в выражении для потенциальной энергии цепочки только в двух слагаемых:

$$U = \dots \frac{1}{2} c (x_i - x_{i-1} - R_o)^2 + \frac{1}{2} c (x_{i+1} - x_i - R_o)^2 + \dots$$

Продифференцировав эту функцию по  $x_i$ , найдем по формуле (11.24) силу, действующую на *i*-й атом:

$$F_i = c (x_{i-1} - 2 x_i + x_{i+1})$$

Подставив это выражение в уравнение (11.23), получим систему уравнений для функций (11.22)

$$m \ddot{x}_i = c \left( x_{i-1} - 2 x_i + x_{i+1} \right). \tag{11.25}$$

Начало отсчета абсциссы удобно выбрать так, чтобы координата *i*-го атома в положении равновесия была

$$\overline{x}_i = i R_o . \tag{11.26}$$

При этом функции  $\xi_i = \xi_i(t)$ , описывающие смещения атомов из положений равновесия, будут связаны с функциями (11.22) равенствами

$$\boldsymbol{x}_{i}(t) = \boldsymbol{\bar{x}}_{i} + \boldsymbol{\xi}_{i}(t) \,. \tag{11.27}$$

Подстановка этих функций в уравнения Ньютона (11.25) дает

$$m\ddot{\xi}_{i} = c\left(\xi_{i-1} - 2\xi_{i} + \xi_{i+1}\right), \qquad (11.28)$$

где i = 2, 3, ..., N - 1. Чтобы получить уравнение движения для первого атома в цепочке, в уравнении (11.28) следует положить i = 1 и  $\xi_{i-1} = 0$ :

$$m \tilde{\xi}_1 = c \left(-2 \xi_1 + \xi_2\right).$$
 (11.29)

Чтобы получить уравнение движения для N-го атома, в уравнении (11.28) следует положить i = N и  $\xi_{N+1} = 0$ :

$$m\ddot{\xi}_{N} = c\left(\xi_{N-1} - 2\xi_{N}\right). \tag{11.30}$$

Обыкновенные дифференциальные уравнения (11.28) – (11.30) образуют систему для N функций  $\xi_i = \xi_i(t)$ . Будем искать решение этой системы в виде

$$\xi_i(t) = a_i \cos \omega t . \tag{11.31}$$

Эти функции описывают продольные гармонические колебания атомов с одной и той же частотой  $\omega$ , но с разными амплитудами. Подстановка функций (11.31) в уравнения (11.28) –(11.30) приводит к системе алгебраических уравнений для амплитуд  $a_i$ :

$$\begin{cases} \omega^2 a_1 + \omega_o^2 (-2 a_1 + a_2) &= 0, \quad (11.32) \\ \omega^2 a_i + \omega_o^2 (a_{i-1} - 2 a_i + a_{i+1}) &= 0, \quad (11.33) \\ \omega^2 a_N + \omega_o^2 (a_{N-1} - 2 a_N) &= 0, \quad (11.34) \end{cases}$$

где

$$\omega_o = \sqrt{\frac{c}{m}} \,. \tag{11.35}$$

Полученная система линейных однородных уравнений имеет нетривиальное решение тогда и только тогда, когда определитель  $\Delta$ , составленный из ее коэффициентов, равен нулю:

$$\Delta\left(\omega^2,\,\omega_o^2\right)=0\,.\tag{11.36}$$

Это равенство представляет собой уравнение степени N относительно неизвестной величины  $\omega^2$ . Решив это уравнение, найдем N значений  $\omega_1, \omega_2, ..., \omega_N$ , которые может принимать частота продольных колебаний атомов. Аналогично можно доказать, что частота поперечных колебаний может принимать 2N значений. Таким образом, приходим к выводу, что атомы в кристалле могут совершать гармонические колебания, в спектре частот которых содержится всего 3N значений. Это вывод справедлив не только для одномерного кристалла, но также и для реальных трехмерных кристаллов.

Задача 1. Проверить, являются ли амплитуды

$$a_i = A \sin\left(k R_o i\right) \tag{11.37}$$

решениями уравнения (11.33), и доказать, что частота ω колебаний атомов в одномерном кристалле зависит от волнового числа k согласно формуле

$$\omega = 2 \,\omega_o \,\sin \frac{k \,R_o}{2} \,. \tag{11.38}$$

При помощи уравнений (11.32) и (11.34) доказать, что волновое число k может принимать только N значений

$$k=\frac{\pi n}{R_o}$$

где n = 1, 2, ..., N. Найти спектр длин  $\lambda$  упругих волн в одномерном кристалле.

Задача 2. Рассматривая смещение  $\xi$  в уравнении (11.28) как гладкую непрерывную функцию  $\xi = \xi(t, \bar{x}_i)$ , показать, что это уравнение можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} ,$$

где  $v = R_o \omega_o$ .

### 11.5. Теория Дебая

Рассмотрим кристалл в форме прямоугольного параллелепипеда (рис. 11.4).



Рис. 11.4. Кристалл прямоугольной формы

Упругая стоячая волна в таком кристалле описывается функцией

 $\xi(t, x, y, z) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \cos \omega t, \qquad (11.39)$ 

где проекции  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$  на осн координат волнового вектора  $\vec{k}$  подчиняются требованиям

$$k_x = \frac{\pi n_1}{a}$$
,  $k_y = \frac{\pi n_2}{b}$ ,  $k_z = \frac{\pi n_3}{c}$ , (11.40)  
 $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, ...$ 



Рис. 11.5. К вычислению числа dN<sub>k</sub> упругих волн в прямоугольном кристалле

Найдем число  $dN_k$  упругих стоячих волн в кристалле, для которых модуль волнового вектора  $\vec{k}$  принимает значение из интервала (k, k+dk). Все эти векторы заканчиваются внутри восьмой части сферического слоя раднуса k и толщины dk (рис. 11.5). Так как на каждый вектор  $\vec{k}$  с координатами (11.40) в пространстве переменных  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$  приходится объем

$$\frac{\pi^3}{a\,b\,c}=\frac{\pi^3}{V}\,,$$

где V = abc - объем кристалла; число таких векторов равно

$$\frac{1}{8}\cdot 4\pi k^2 dk : \frac{\pi^3}{V}.$$

В направлении, задаваемом одним вектором  $\vec{k}$ , могут распространяться три упругие волны: одна продольная и две поперечные. Поэтому число волн

$$dN_k = \frac{3 V k^2 dk}{2 \pi^2} . \tag{11.41}$$

Если бы скорости распространения продольных и поперечных волн были равны, то дисперсионные соотношения (11.18) и (11.21) приняли бы вид

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{v} \boldsymbol{k}$$
.

В таком случае число  $dN_{\omega}$  упругих волн, частоты которых лежат в интервале ( $\omega, \omega + d\omega$ ), найдем из формулы (11.41), подставив в нее

$$k=\frac{\omega}{v} \quad \mathsf{H} \quad dk=\frac{d\omega}{v}$$

Получим:

$$dN_{\omega} = \frac{3 V \omega^2 d\omega}{2 \pi^2 v^3} .$$
 (11.42)

Эта формула будет справедлива в общем случае, если в ней положить

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_{||}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3}$$

Как было показано в предыдущем разделе, число колебаний в твердом теле равно 3 N. Поэтому

$$\int dN_{\omega} = 3 N . \qquad (11.43)$$

При интегрировании по частотам этот интеграл будет сходиться только в случае, если спектр частот упругих колебаний кристалла ограничен со стороны высоких частот, т.е. частота  $\omega$  колебаний атомов твердого тела не превышает некоторого предельного значения  $\omega_{max}$ :

$$\omega \leq \omega_{max}$$
 .

С учетом этого условия подстановка в равенство (11.43) выражения (11.42) приводит к уравнению

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_{men}} \omega^2 d\omega = 3N. \qquad (11.44)$$

Из этого уравнения найдем наибольшую частоту колебаний атомов твердого тела:

$$\omega_{max} = v \sqrt[3]{6 \pi^2 n}, \qquad (11.45)$$

где

$$n=\frac{N}{V}$$

- концентрация атомов.

Формула (11.11) определяет среднее значение энергин квантового гармонического осциллятора. Предположим, что такова средняя энергия одной упругой волны в кристалле. В таком случае произведение  $\overline{E}(\omega) dN_{\omega}$  есть энергия тепловых колебаний атомов кристалла, частоты которых лежат в интервале ( $\omega$ ,  $\omega + d\omega$ ). При этом внутренняя энергия кристалла будет равна интегралу от этого выражения:

$$U = \int_{0}^{\omega_{mes}} \overline{E}(\omega) \, dN_{\omega} =$$
$$= \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_{0}^{\omega_{mes}} \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega\right) \omega^2 d\omega \,. \tag{11.46}$$

Энергия нулевых колебаний кристалла

$$U_{o} = \frac{3 V \hbar}{4 \pi^{2} v^{3}} \int_{0}^{\omega_{max}} \omega^{3} d\omega = \frac{9}{8} \hbar \omega_{max} N . \qquad (11.47)$$

Введем в формуле (11.46) новую переменную интегрирования

$$\boldsymbol{x} = \frac{\hbar\,\omega}{k\,T}\,.\tag{11.48}$$

Получим:

$$U(T) = \frac{9 N k T^4}{\theta^3} \int_0^{x_{max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + U_o, \qquad (11.49)$$

где

$$x_{max} = \frac{\theta}{T},$$
  
$$\theta = \frac{\hbar \omega_{max}}{k}$$
(11.50)

- характеристическая температура Дебая.

Продифференцировав выражение (11.46) по температуре, найдем зависимость теплоемкости кристаллической решетки от температуры:

$$C(T) = \frac{3 V \hbar^2}{2 \pi^2 v^3} \int_0^{\omega_{max}} \frac{e^{\hbar \omega/kT} \omega^4 d\omega}{\left(e^{\hbar \omega/kT} - 1\right)^2 k T^2}.$$
 (11.51)

Произведя замену переменной интегрирования по формуле (11.48), придем к

$$C(T) = 9 k N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_{0}^{2 \max} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}.$$
 (11.52)

Зависимости (11.51) и (11.52) очень хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью, представленной на рис. 11.1.

При низких температурах выполняется неравенство  $T \ll \theta$  и верхний предел  $x_{max}$  в интеграле (11.49) становится так велик, что его можно положить равным бесконечности. Так как

$$\int_{0}^{\infty} \frac{x^{3} dx}{e^{x} - 1} = \frac{\pi^{4}}{15} ,$$

формула (11.49) принимает вид

$$U(T) = \frac{3 \pi^4 N k T^4}{5 \theta^3} + U_o . \qquad (11.53)$$

Дифференцирование этого выражения по температуре приводит к зависимости решеточной теплоемкости от температуры

$$C(T) = \frac{12}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \qquad (11.54)$$

которая соответствует температурной зависимости теплоемкости, установленной экспериментально.

При высоких температурах  $(T \gg \theta)$  средняя энергия (11.11) дает значение  $\overline{E} = kT$ . При этом формула (11.46) с учетом (11.44) приводит к зависимости U(T) = 3 N k T, из которой следует закон Дюлонга и Пти. Таким образом, теория Дебая для простых неметаллических веществ, т.е. для твердых тел, состоящих из одинаковых атомов, очень хорошо объясняет экспериментальную зависимость теплоемкости от температуры.

### 11.6. Теплоемкость электронного газа в металлах

Внутренняя энергия свободных электронов в металле при T = 0 определяется формулой (10.35). При не очень высоких температурах расчет по формуле (10.34) приводит к следующей зависимости внутренней энергии электронного газа от температуры:

$$U_{e}(T) = \frac{3}{5} E_{F}(0) N_{e} \left( 1 + \frac{5}{12} \left( \frac{\pi k T}{E_{F}(0)} \right)^{2} \right).$$
(11.55)

Когда температура T существенно больше температуры Ферми  $T_F$  и электронный газ становится невырожденным, его внутренняя энергия с учетом формулы (10.39) будет

$$U_{e}(T) = \frac{3}{2} k T N_{e} . \qquad (11.56)$$

График температурной зависимости внутренней энергии электронного газа приведен на рис. 11.6. Пунктирная линия есть асимптота, описываемая зависимостью (11.56).



Рис. 11.6. Температурная зависимость онутренней энергии электронного газа

Теплоемкость электронного газа определяется формулой

$$C_{\bullet} = \frac{dU_{\bullet}}{dT} \, .$$

Продифференцировав функции (11.55) и (11.56), найдем, что

$$C_{e}(T) = \frac{(\pi k)^{2} N_{e} T}{2 E_{F}(0)} = \frac{\pi^{2} N_{e} k T}{2 T_{F}}$$
(11.57)

при низких температурах, и

$$C_{\epsilon}(T) = \frac{3}{2} k N_{\epsilon} \qquad (11.58)$$

при  $T \gg T_F$ . График зависимости теплоемкости электронного газа от температуры показан на рис. 11.7.



Рис. 11.7. Температурная зависимость теплоемкости электронного газа

Согласно формуле (11.3) теплоемкость металла равна сумме теплоемкостей кристаллической решетки и газа свободных электронов. Температурные зависимости этих теплоемкостей характеризуются соответственно температурой Дебая  $\theta$  и температурой Ферми  $T_F$ . Расчет показывает, что  $T_F \simeq 10^4$  K, т.е. температура Дебая существенно ниже температуры Ферми:  $\theta \ll T_F$ .

При низких температурах ( $T \ll \theta$ ) теплоемкость электронов (11.57) выше теплоемкости (11.54) кристаллической решетки. С повышением температуры теплоемкость решетки "быстро" растет и становится больше теплоемкости электронов:  $C_l \gg C_e$ . Это неравенство справедливо в силу того, что температура Ферми очень высока и электронный газ в металлах является вырожденным. Таким образом, при  $T > \theta$  теплоемкость электронного газа меньше теплоемкости кристаллической решетки и поэтому закон Дюлонга и Пти справедлив не только для неметаллических веществ, но также и для металлов.

### 11.7. Тепловое расширение твердых тел

Экспериментально установлено, что твердые тела при нагревании расширяются, т.е. размеры и объем твердого тела увеличиваются с ростом температуры. Причем длина / тела зависит от температуры по линейному закону:

$$l = l_o \left( 1 + \alpha t \right), \qquad (11.59)$$

где  $l_o$  – длина тела при  $t = 0^{\circ}$  С,  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения. Наблюдается слабая зависимость  $\alpha$  от температуры.

Рассмотрим взаимодействие двух соседних атомов твердого тела. Примем для потенциальной энергии этого взаимодействия приближенную формулу

$$U(R) = U_o + \frac{1}{2} c \xi^2 - \frac{1}{3} f \xi^3, \qquad (11.60)$$

где

$$\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_{\boldsymbol{o}}, \qquad (11.61)$$

R – произвольное расстояние между рассматриваемыми двумя атомами,  $R_o$  – расстояние, соответствующее наименьшему значению потенциальной энергии, c и f – положительные коэффициенты.

Так как  $R = R_o + \xi$ , среднее расстояние  $\overline{R}$  между атомами равно сумме  $R_o$  и среднего значения  $\overline{\xi}$ :

$$\overline{R} = R_o + \overline{\xi} \,. \tag{11.62}$$

Длина тела l вдоль линии, соединяющей рассматриваемые атомы, равна произведению  $\overline{R}$  на число промежутков между атомами, расположенны-

ми на этой линии:

$$l = \overline{R} (N - 1), \qquad (11.63)$$

где N - число атомов в цепочке.

Так как сила и потенциальная энергия связаны соотношением

$$F=-\frac{dU}{dR},$$

зависимости (11.60) потенциальной энергии от расстояния R между атомами соответствует сила их взаимодействия

$$F = -c\xi + f\xi^2 . (11.64)$$

Очевидно, что, когда твердое тело находится в состоянии термодинамического равновесия и отсутствуют внешние силовые воздействия на это тело, среднее значение силы взаимодействия атомов должно быть равно нулю:  $\overline{F} = 0$ , т.е.

$$-c\,\overline{\xi} + f\,\overline{\xi^2} = 0\,. \tag{11.65}$$

Как известно, среднее значение потенциальной энергии упругих колебаний при достаточно высоких температурах равно  $\frac{1}{2}kT$ :

$$\overline{\frac{1}{2}c\xi^2} = \frac{1}{2}kT.$$
 (11.66)

Исключив величину  $\overline{\xi^2}$  из уравнений (11.65) и (11.66), найдем, что

$$\overline{\xi} = \frac{f \, k \, T}{c^2}$$

Подстановка этого выражения в формулы (11.62) и (11.63) приводит к следующей зависимости длины тела от температуры:

$$l = \left(R_o + \frac{f k T}{c^2}\right) (N-1). \qquad (11.67)$$

Абсолютная температура T связана с температурой t по Цельсию соотношением T = 273 + t. С учетом этого соотношения нетрудно показать, что из формулы (11.67) следует линейная зависимость (11.59). Таким образом доказано, что тепловое расширение твердых тел обусловлено ангармоничным взаимодействием атомов. Приближенно ангармоничность взаимодействия атомов характеризуется кубическим членом  $\frac{1}{3} f (R - R_o)^3$  в зависимости (11.60) потенциальной энергии взаимодействия двух атомов от расстояния R между ними.

### ГЛАВА 12\*

### **ДИЭЛЕКТРИКИ**

Основной величиной, характеризующей свойства какого-либо диэлектрика, является его диэлектрическая проницаемость. В этой главе рассматриваются модели, позволяющие понять электрические свойства вещества и построить количественные теории диэлектрических проницаемостей.

### 12.1. Изотропные и анизотропные диэлектрики

Состояние диэлектрика в электрическом поле характеризуется его поляризованностью

$$\overrightarrow{P} = \frac{1}{dV} \sum_{i} \overrightarrow{p_{i}}, \qquad (12.1)$$

где  $\vec{p_i}$  – электрический дипольный момент одной из молекул, заполняющих физически бесконечно малый объем dV. Электрический дипольный момент  $\vec{p}$  системы заряженных частиц, суммарный заряд которых равен нулю, по определению равен произведению суммарного положительного заряда Q этих частиц на вектор  $\vec{l}$ , соединяющий центр тяжести отрицательного заряда с центром тяжести положительного заряда:

$$\vec{p} = Q\,\vec{l}\,.\tag{12.2}$$

Поляризованность  $\vec{P}$  зависит некоторым образом от напряженности электрического поля  $\vec{E}$ . Эта зависимость определяется поведением отдельных молекул в электрическом поле и их взаимодействием.

Для многих веществ зависимость поляризованности вещества от напряженности электрического поля описывается формулой

$$\overrightarrow{P} = \chi_{\bullet} \varepsilon_{o} \overrightarrow{E} , \qquad (12.3)$$

где диэлектрическая восприимчивость  $\chi_{\bullet}$  является функцией модуля вектора напряженности электрического поля:

$$\chi_e = \chi_e(E) . \tag{12.4}$$

В частном случае диэлектрическая воспринмчивость вещества может быть постоянной величиной. Согласно формуле (12.3) вектор поляризованности вещества коллинеарен вектору напряженности электрического поля:

$$\overrightarrow{P} \parallel \overrightarrow{E}$$

При этом в силу (12.4) диэлектрическая восприимчивость  $\chi_e$  одинакова при всех направлениях вектора  $\vec{E}$ . Вещества, для которых справедливы формулы (12.3) и (12.4), называются изотропными диэлектриками. Итак, вектор поляризованности изотропного диэлектрика направлен всегда вдоль вектора напряженности поля, а его модуль зависит только от модуля вектора напряжелности, но не зависит от его направления. Это свойство определяется молекулярной структурой вещества. Изотропными являются все диэлектрики, находящиеся в газообразном или жидком состояниях, а также диэлектрические кристаллы, имеющие кубическую решетку.

Анизотропными называются диэлектрики, поляризованность  $\vec{P}$  которых в общем случае не совпадает по направлению с вектором  $\vec{E}$  напряженности электрического поля и зависит от того, как этот вектор направлен. Только кристаллические диэлектрики могут обладать этим свойством.

Рассмотрим вещество, состоящее из одноатомных молекул. Согласно современным представлениям атом можно рассматривать как систему заряженных частиц, состоящую из точечного ядра с зарядом +Ze и Z электронов, где Z – порядковый номер элемента в таблице Менделеева. По законам квантовой механики движение электронов описывается при помощи волновой функции. Соответственно, отрицательный заряд электронов распределен непрерывно в пространстве вокруг ядра в виде симметричного облака, плотность которого пропорциональна квадрату модуля волновой функции.

Распределение электронного заряда в атомах является приближенно или в точности сферически симметричным. Причем ядро находится в центре симметрии этого облака. Поэтому электрический дипольный момент  $\vec{p}$  любого атома равен нулю, когда внешнее поле отсутствует. Под влиянием внешнего поля происходит деформация атома и смещение центров тяжести зарядов разного знака, т.е. атом приобретает не равный нулю электрический момент. Очевидно, что приобретаемый атомом под действием внешнего электрического поля дипольный момент должен быть коллинеарен вектору напряженности  $\vec{E}_{loc}$  этого поля:

$$\vec{p} = \alpha \ \epsilon_o \ \vec{E}_{loc} \ . \tag{12.5}$$

Здесь коэффициент пропорциональности  $\alpha$  называется поляризуемостью атома (молекулы). Индекс loc (локальный) означает, что вектор напряженности внешнего поля соответствует тому месту в пространстве, где находится рассматриваемый атом (молекула). Сказанное позволяет утверждать, что диэлектрик, состоящий из одноатомных молекул, является изотропным независимо от его агрегатного состояния.

Молекулы, которые состоят из двух и более атомов, представляют собой системы, менее симметричные, чем атомы. Рассмотрим молекулу, образованную двумя одинаковыми атомами. Такая молекула является неполярной, так как электронное облако зеркально симметрично относительно плоскости, которая перпендикулярна отрезку прямой, соединяющему ядра атомов, и проходит через его середину. Иначе говоря, электрический дипольный момент рассматриваемой молекулы равен нулю, когда внешнее электрическое поле отсутствует.

Под действием внешнего электрического поля заряженные частицы, входящие в состав молекулы, смещаются и молекула изменяет свою форму. Деформация электронного облака двухатомной молекулы зависит от направления вектора напряженности внешнего поля. Например, электронное облако деформируется по-разному в зависимости от того, совпадает ли направление вектора  $\vec{E}_{loc}$  с осью молекулы, или он перпендикулярен к ней. В общем случае вектор напряженности электрического поля можно разложить на две составляющие, одна из которых параллельна оси молекулы, а другая к ней перпендикулярна:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{||} + \vec{E}_{\perp} . \qquad (12.6)$$

Аналогично можно представить элетрический дипольный момент молекулы:

$$\vec{p} = \vec{p}_{||} + \vec{p}_{\perp}$$
 (12.7)

Электрические моменты  $\vec{p}_{||}$  и  $\vec{p}_{\perp}$ , соответствующие различным составляющим вектора (12.6), коллинеарны им:

$$\vec{p}_{||} = \alpha_{||} \varepsilon_o \overrightarrow{E}_{||}, \qquad \vec{p}_\perp = \alpha_\perp \varepsilon_o \overrightarrow{E}_\perp.$$
 (12.8)

Однако поляризуемости  $\alpha_{||}$  и  $\alpha_{\perp}$ , вообще говоря, различны. Таким образом, двухатомная молекула характеризуется двумя значениями поляризуемости. При этом электрический момент молекулы  $\vec{p}$  может не быть коллинеарным вектору  $\vec{E}_{loc}$ .

Если диэлектрик, состоящий из двухатомных молекул, находится в газообразном или жидком состоянии, то из-за теплового движения оси молекул будут ориентированы совершенно беспорядочно. Поэтому несмотря на то что электрические моменты отдельных молекул в физически бесконечно малом объеме dV не совпадают по направлению с вектором напряженности внешнего поля, суммарный электрический момент этих молекул

$$\sum_{i} \vec{p}_{i}$$

будет направлен по полю и равенство (12.3) будет выполняется, т.е. такой диэлектрик будет изотропным. Формулу (12.5) можно применять для газообразных и жидких диэлектриков из неполярных молекул, но теперь под величиной  $\alpha$  следует понимать среднее по различным направлениям значение поляризуемости. Анизотропия поляризуемости молекул может быть причиной анизотропии диэлектрических свойств кристалла.

Рассмотрим диэлектрик, состоящий из несимметричных молекул. Такие молекулы, обычно являются полярными, т.е. обладают электрическим моментом даже в отсутствие внешнего электрического поля. Внешнее поле действует на полярную молекулу двояким образом: оно стремится развернуть молекулу так, чтобы направления векторов  $\vec{p}$  и  $\vec{E}_{loc}$ совпали, и, кроме этого, оно деформирует электронное облако молеку-ЛЫ, ЧТО ПРИВОДИТ К ВОЗНИКНОВЕНИЮ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДИпольного момента. Однако часто этот дополнительный момент бывает много меньше собственного электрического момента молекулы и тогда им можно пренебречь. Диэлектрик из полярных молекул будет изотропным, если его молекулы могут ориентироваться хаотично. Только при этом условии анизотропия молекул не повлияет на поляризованность *Р* диэлектрика, так как суммарный дипольный момент большого числа хаотично ориентированных молекул будет всегда направлен по полю. Поэтому газообразный и жидкие диэлектрики всегда изотропны. Анизотропными могут быть только кристаллические диэлектрики, в которых молекулы ориентированы по выделенным направлениям, определяемым кристаллографическими осями.

Поляризация диэлектрика из неполярных молекул обусловлена деформацией электронного облака и называется поэтому электронной. Поляризация диэлектрика из полярных молекул, возникающая вследствие преимущественной ориентации электрических моментов молекул вдоль направления внешнего поля, называется ориентационной. Ориентационная поляризация диэлектриков всегда в той или иной степени сопровождается электронной поляризацией. Кроме этих двух видов поляризации различают также ионную поляризацию в кристаллических диэлектриках, образованных положительными и отрицательными ионами, которые смещаются под действием внешнего электрического поля.

### 12.2. Поляризуемость

В грубом приближении отрицательный заряд Z электронов атома можно считать равномерно распределенным внутри сферы некоторого радиуса a. Когда внешнее поле отсутствует, ядро атома будет находиться в центре этой сферы (рис. 12.1). Под влиянием внешнего поля произойдет смещение ядра из центра электронного облака на некоторое расстояние l(рис. 12.2). При помощи этой грубой модели вычислим поляризуемость атома  $\alpha$ .



Рис. 12.1. Приближенная модель атома

Рис. 12.2. Электронная поляризуемость атома

Величину смещения l можно определить с учетом того, что в поляризованном атоме на ядро действуют две силы: одна сила обусловлена присутствием внешнего поля, а другая есть сила притяжения, создаваемая электронным облаком. При равновесии эти силы должны быть равны по величине и противоположны по направлению. Из этого равенства следует, что ядро сместится на такое расстояние l от центра, где напряженность поля  $\vec{E}_e$ , создаваемого электронным облаком, с точностью до знака равна локальной напряженности внешнего поля:

$$\overrightarrow{E}_{e}(\overrightarrow{l}) = -\overrightarrow{E}_{loc} . \qquad (12.9)$$

Напряженность поля  $\vec{E}_{\epsilon}$  электронного облака можно найти по теореме Гаусса

$$\oint_{S} \overrightarrow{E}_{e} \, \overrightarrow{dS} = \frac{1}{\varepsilon_{o}} \int_{V} \varrho_{e} \, dV \,, \qquad (12.10)$$

где  $\varrho_e$  – объемная плотность заряда электронов. Так как этот заряд распределен сферически симметрично, эквипотенциальными поверхностями создаваемого электронами электрического поля будут сферы произвольного раднуса, центры которых совпадают с центром электронного облака. Поток вектора  $\overrightarrow{E}_e$  через поверхность одной из таких сфер, раднус которой равен r, будет

$$\oint_{S} \overrightarrow{E}_{e} \, d\overrightarrow{S} = \oint_{S} E_{e} \, dS = E_{e} \cdot 4\pi r^{2} \,. \tag{12.11}$$

Плотность заряда электронов найдем, разделив их заряд – Ze на объем облака:

$$\varrho_e = -\frac{3\,Z\,e}{4\,\pi\,a^3}$$

При этом электронный заряд внутри сферы S радиуса r < a будет

$$\int_{V} \rho_{e} \, dV = \rho_{e} \cdot \frac{4}{3} \, \pi \, r^{3} = - \, \frac{Z \, e \, r^{3}}{a^{3}} \, . \tag{12.12}$$

Подставим величины (12.11) и (12.12) в равенство (12.10). После несложных вычислений найдем, что напряженность электрического поля электронов внутри облака

$$\vec{E}_{e} = \frac{\varrho_{e} \vec{r}}{3\varepsilon_{o}} = -\frac{Z e \vec{r}}{4\pi\varepsilon_{o} a^{3}}.$$
(12.13)

Из этой формулы видно, что электрическое поле электронов стремится вернуть ядро в центр облака, где напряженность поля равна нулю. Подставив выражение (12.13) в равенство (12.9), определим вектор смещения ядра:

$$\vec{l} = \frac{4\pi\varepsilon_o a^3}{Ze} \vec{E}_{loc} . \qquad (12.14)$$

При этом электрический дипольный момент атома будет иметь вид

$$\vec{p} = Z e \, \vec{l} = \alpha \, \varepsilon_o \, \overrightarrow{E}_{loc} \,, \qquad (12.15)$$

где электронная поляризуемость

$$\alpha = 4\pi a^3. \tag{12.16}$$

Эта формула является приближенной. Однако точный квантомеханический расчет приводит к таким же по порядку величины значениям атомной поляризуемости. Из формулы (12.16) следует, что поляризуемость атома пропорциональна "объему" электронного облака. Этот вывод теории согласуется с результатами экспериментов, которые показывают, что наибольшей поляризуемостью обладают атомы щелочных металлов и их поляризуемость возрастает с увеличением числа электронов в атоме. У атомов благородных газов атомная поляризуемость меньше всего, но также возрастает с увеличением числа электронов. Относительно высокое значение поляризуемости атомов щелочных металлов объясняется тем, что у этих атомов имеется один так называемый внешний, или валентный электрон, который слабо связан с атомом и находится на сравнительно большом расстоянии от ядра. В атоме благородного газа электроны "упакованы" наиболее плотно. Поэтому "размеры" этих атомов меньше "размеров" атомов щелочных металлов.

Электронную поляризуемость неполярной молекулы можно приближенно считать равной сумме поляризуемостей входящих в ее состав атомов.

### 12.3. Напряженность электрического поля внутри сферической полости в однородно поляризованном диэлектрике

Каждая молекула диэлектрика находится в окружении множества таких же молекул. Когда молекулы поляризованы, они создают в пространстве электрическое поле. Таким образом, каждая молекула поляризованного диэлектрика находится в электрическом поле, создаваемом окружающими ее молекулами. Найдем напряженность этого поля.

Рассмотрим однородно поляризованный диэлектрик, поляризованность которого равна  $\overrightarrow{P}$ , а соответствующая напряженность электрического поля –  $\overrightarrow{E}$ . Пусть в диэлектрике имеется сферическая полость с размерами меньшими, чем размеры диэлектрика. Можно предположить, что электрическое поле в такой полости не сильно отличается от поля, создаваемого молекулами, окружающими выделенную молекулу.

Электрическое поле вдали от полости будет однородным. Пусть  $\vec{E}$  - напряженность этого поля. Если полость заполнить диэлектриком с той же поляризованностью, что и у рассматриваемого, то электрическое поле станет всюду однородным, а его напряженность внутри полости также будет равна  $\vec{E}$ . Следовательно, электрическое поле в любой точке однородного диэлектрика можно представить в виде суммы полей, создаваемых поляризованным диэлектриком с полостью и "вложенным" в эту полость шаром:

$$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}_{noncomu} + \overrightarrow{E}_{wapa}. \qquad (12.17)$$

Напряженность поля  $\overline{E}_{uapa}$ , создаваемого однородно поляризованным шаром внутри него, можно определять следующим образом. Будем рас-

сматривать этот шар как два равномерно заряженных сферических облака, радиусы которых равны, а центры смещены так же, как центры тяжеств зарядов в одной молекуле (рис. 12.3). Напряженность поля в точке внутри шара равна сумме напряженностей полей этих двух облаков:

$$\overrightarrow{E}_{uapa} = \overrightarrow{E}^+ + \overrightarrow{E}^- . \tag{12.18}$$

Напряженности  $\vec{E}^+$  и  $\vec{E}^-$  полей, создаваемых облаками положительного и отрицательного зарядов, согласно формуле (12.13) будут соответственно

$$\vec{E}^{+} = \frac{\varrho^{+} \vec{r}^{+}}{3\varepsilon_{o}}, \qquad \vec{E}^{-} = \frac{\varrho^{-} \vec{r}^{-}}{3\varepsilon_{o}}. \qquad (12.19)$$



Рис. 12.9. К вычислению напряженности поля внутри однородно поляризованного шара

Пусть полный заряд положительного облака равен +Q. Тогда заряд отрицательного облака будет -Q. Если объем шара равен v, то плотности зарядов соответственно будут

$$\varrho^+ = \frac{Q}{v}, \qquad \varrho^- = -\frac{Q}{v}.$$
(12.20)

Подставив формулы (12.19) и (12.20) в (12.18), получим

$$\vec{E}_{uapa} = \frac{Q(\vec{r}^+ - \vec{r}^-)}{3\varepsilon_o v} \, .$$

Вектор

$$\vec{l}=\vec{r}^{\,-}-\vec{r}^{\,+}$$

соединяет центры тяжести  $O^-$  и  $O^+$  отрицательного и положительного зарядов. Таким образом, по определению произведение  $Q\vec{l}$  есть электрический дипольный момент шара, а вектор  $Q\vec{l}/v$  – поляризованность  $\vec{P}$ вещества. Окончательно получим следующее выражение для напряженности электрического поля внутри однородно поляризованного шара:

$$\overrightarrow{E}_{uapa} = -\frac{\overrightarrow{P}}{3\varepsilon_o}.$$
 (12.21)

Теперь из равенства (12.17) нетрудно найти напряженность поля внутри сферической полости в однородно поляризованном диэлектрике:

$$\overrightarrow{E}_{nosocmu} = \overrightarrow{E} + \frac{\overrightarrow{P}}{3\varepsilon_o}. \qquad (12.22)$$

Это равенство называется формулой Лоренца. Согласно этому равенству напряженность поля в полости больше напряженности поля в диэлектрике. Дополнительное поле напряженностью  $\vec{P}/3\varepsilon_o$  создается связанными зарядами, возникающими на стенках полости при поляризации диэлектрика (рис. 12.4). Это поле называют полем Лоренца.



Рис. 12.4. Связанные заряды на стенках полости создают внутри полости дополнительное поле Лоренца

# 12.4. Диэлектрическая проницаемость неполярных диэлектриков

Рассмотрим одну из молекул неполярного диэлектрика, помещенного во внешнее электрическое поле. В том месте, где находится рассматриваемая молекула, имеется внешнее поле и поле, создаваемое всеми молекулами диэлектрика, включая ту, которую выделили для рассмотрения. Напряженность суммарного электрического поля в диэлектрике обозначается вектором  $\vec{E}$ . Очевидно, что поляризация молекулы, обусловлена действием внешнего по отношению к ней поля, т.е. поля, создаваемого зарядами, не входящими в состав этой молекулы. Напряженность внешнего для данной молекулы поля в том месте, где она находится, обозначим  $\vec{E}_{loc}$ . Каждая молекула диэлектрика находится среди других молекул как бы внутри полости. Предположим, что эта полость имеет сферическую форму. В таком случае локальная напряженность внешнего для данной молекулы поля будет определяться формулой Лоренца (12.22)

$$\overrightarrow{E}_{loc} = \overrightarrow{E} + \frac{\overrightarrow{P}}{3\varepsilon_o} . \tag{12.23}$$

Пусть электронная поляризуемость молекулы равна  $\alpha$ . Под действием внешнего поля неполярная молекула приобретает электрический дипольный момент  $\vec{p}$ , который согласно формуле (12.5) будет

$$\vec{p} = \alpha \, \varepsilon_o \, \vec{E}_{loc} = \alpha \, \varepsilon_o \left( \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_o} \right). \tag{12.24}$$

Согласно определению вектор поляризованности  $\vec{P}$  есть электрический момент единицы объема. Если в единице объема содержится *п* молекул и каждая из пих имеет электрический момент  $\vec{p}$ , то поляризованность

$$\overrightarrow{P} = n \, \overrightarrow{p} \,. \tag{12.25}$$

Подставив (12.24) в (12.25), придем к уравнению

$$\overrightarrow{P} = \alpha \varepsilon_o n \left( \overrightarrow{E} + \frac{\overrightarrow{P}}{3\varepsilon_o} \right).$$

Разрешив это уравнение относительно вектора  $\overrightarrow{P}$ , получим соотношение

$$\overrightarrow{P}=\frac{3\,\alpha\,n}{3-\alpha\,n}\,\epsilon_{o}\,\overrightarrow{E}\,,$$

из которого в силу определения (12.3) следует, что диэлектрическая восприимчивость

$$\chi_{\bullet} = \frac{3 \alpha n}{3 - \alpha n} . \tag{12.26}$$

По определению относительная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e \,. \tag{12.27}$$

Исключив из уравнений (12.26) и (12.27) величину  $\chi_e$ , нетрудно получить соотношение

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\alpha n}{3} , \qquad (12.28)$$

которое называется формулой Клаузиуса - Мосотти.

Как известно, отношение емкости C конденсатора, заполненного диэлектриком, к емкости  $C_o$  пустого (или воздушного) конденсатора равно относительной диэлектрической проницаемости:

$$\frac{C}{C_o} = \varepsilon_r . \tag{12.29}$$

Это равенстве является основой метода измерения диэлектрической проницаемости веществ. Измеряя радиотехническими методами емкости воздушного и заполненного диэлектриком конденсаторов, можно по формуле (12.29) легко вычислить значение  $\varepsilon_r$ . Затем, зная концентрацию молекул, по формуле Клаузиуса – Мосотти можно определить значение электронной поляризуемости. Полученные таким методом значения  $\alpha$  хорошо согласуются с расчетными, как и следовало ожидать, только для неполярных диэлектриков в газообразном и жидком состояниях, а также для кристаллов с кубической решеткой.

## 12.5. Диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков

Рассмотрим диэлектрик, состоящий из полярных молекул. Пренебрегая электронной поляризацией молекул, будем считать их электрические дипольные моменты постоянными по величине:

$$|\vec{p_i}| = p = \text{const}, \qquad (12.30)$$

где і – номер молекулы.

Молекулы, совершают непрерывное тепловое движение, интенсивность которого характеризуется абсолютной температурой T. Одним из видов теплового движения молекулы является ее вращение вокруг собственных осей. При соударениях молекул изменяется направление и скорость их вращения. Так как соударения происходят сравнительно часто, вектор  $\vec{p_i}$  дипольного момента молекулы за достаточно длительный промежуток времени может принимать самые различные направления (рис. 12.5). Тепловое движение приводит к тому, что, дипольные моменты полярных молекул ориентированы случайным образом (рис. 12.5 *a*), а внешнее электрическое поле стремится развернуть молекулы так, чтобы их дипольные моменты были направлены как вектор напряженности поля (рис. 12.5 *б*).



Рис. 12.5. Влияние электрического поля на полярные молекулы

Полярная молекула с дипольным моментом  $\vec{p}$  во внешнем поле приобретает потенциальную энергию

$$\Phi = -\vec{p} \, \vec{E}_{loc} \, . \tag{12.31}$$

Если бы не тепловое движение, все молекулы развернулись так, чтобы их энергия была наименьшей, т.е. приняли бы положение, в котором дипольные моменты совпадают по направлению с вектором напряженности электрического поля. Распределение дипольных моментов молекул по направлениям обусловлено двумя факторами: 1) тепловым движением, которое приводит к беспорядочной ориентации молекул, и 2) наличием электрического поля, которое стремится упорядочить направления векторов  $\vec{p}_i$ .





Рис. 12.6. К вычислению поляризованности диэлектрика, состоящего из полярных молекул

Рис. 12.7. К вычислению телесного угла dΩ

Выделим в однородно поляризованном диэлектрике небольшой объем V. Пусть N есть число молекул в этом объеме. Мысленно перенесем векторы  $\vec{p_i}$  дипольных моментов этих молекул так, чтобы совпали их начала (рис. 12.6). Равновесное распределение молекул по направлениям векторов  $\vec{p_i}$  описывается законом Болыцмана:

$$dN = A e^{-\Phi/kT} d\Omega, \qquad (12.32)$$

где dN – число молекул, векторы электрических моментов которых находятся внутри телесного угла  $d\Omega$ , k – постоянная Больцмана, T – температура вещества, A – нормирующий множитель.

Очевидно, что интегрирование выражения (12.32) по всем направлениям даст число N всех молекул в объеме V:

$$\int dN = N . \qquad (12.33)$$

Подставив (12.32) в (12.33), найдем, что

$$A = N \left( \int e^{-\Phi/kT} d\Omega \right)^{-1}.$$
 (12.34)

По определению поляризованность диэлектрика

$$\overrightarrow{P} = \frac{1}{V} \sum_{i} \overrightarrow{p_{i}} . \qquad (12.35)$$

Так как число слагаемых в этой сумме очень велико, ее удобно заменить интегралом:

$$\overrightarrow{P} = \frac{1}{V} \int \overrightarrow{p} \, dN \,. \tag{12.36}$$

Подстановка распределения Больцмапа (12.32) приводит к следующму выражению для поляризованности:

$$\overline{P} = A n \int \vec{p} e^{-\Phi/kT} d\Omega, \qquad (12.37)$$

где n = N/V концентрация молекул.

Электрическое поле внутри малого объема V можно считать однородным, а его силовые линии – параллельными прямыми. Построим декартову систему координат таким образом, чтобы ось z совпадала с одной из силовых линий элек грического поля (рис. 12.6). Из соображений симметрии ясно, что вектор  $\vec{P}$  должен быть параллелен вектору напряженности электрического поля и поэтому он также будет направлен вдоль оси z:

$$P_{\mathbf{x}} = 0, \qquad P_{\mathbf{y}} = 0.$$
 (12.38)

Так как проекция вектора  $\vec{p}$  на ось z равна

 $p_s = p \cos \theta$ ,

где  $\theta$  -- угол между осью z и вектором  $\vec{p}$ , из формулы (12.37) следует, что

$$P_{z} = n p \left\langle \cos \theta \right\rangle, \qquad (12.39)$$

где среднее значение (  $\cos \theta$  ) будет

$$\langle \cos \theta \rangle = \int \cos \theta \, e^{a \cos \theta} \, d\Omega \cdot \left( \int e^{a \cos \theta} \, d\Omega \right)^{-1}, \qquad (12.40)$$

где параметр

$$a = \frac{p E_{loc}}{kT} \,. \tag{12.41}$$

Для вычисления интегралов в формуле (12.40) необходимо выразить величину телесного угла  $d\Omega$  через сферические углы  $\theta$  и  $\varphi$  (рис. 12.7). Причем угол  $\theta$  изменяется от 0 до  $\pi$ , а угол  $\varphi$  - от 0 до  $2\pi$ . По определению телесный угол  $d\Omega$  равен площади четырехугольника, который вырезают из сферы единичного радиуса две вертикальные плоскости  $\varphi$  = const,  $\varphi + d\varphi$  = const и два конуса  $\theta$  = const,  $\theta + d\theta$  = const. Так как стороны этого четырехугольника равны sin  $\theta$   $d\theta$  и  $d\varphi$ , телесный угол будет

$$d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \,. \tag{12.42}$$

Подставим (12.42) в (12.40). После интегрирования по углу  $\varphi$  получим

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_{0}^{\pi} \cos \theta \, e^{a \cos \theta} \, \sin \theta \, d\theta \cdot \left( \int_{0}^{\pi} e^{a \cos \theta} \, \sin \theta \, d\theta \right)^{-1}$$

Это выражение удобно представить в следующем виде:

$$(\cos\theta) = \frac{d}{da} \ln \int_{0}^{\pi} e^{a\cos\theta} \sin\theta \, d\theta$$

Этот интеграл можно вычислить при помощи подстановки  $t = \cos \theta$ . Полученное в результате интегрирования выражение, содержащее параметр a, называется функцией Ланжевена и обозначается L(a):

$$\langle \cos \theta \rangle = L(a) = \frac{d}{da} \ln \int_{-1}^{1} e^{at} dt$$
 (12.45)

Вычисление этого интеграла не составит большого труда. После несложных преобразований придем к формуле

$$\langle \cos \theta \rangle = L(a) = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}$$
 (12.46)



График функции Ланжевена показан на рис. 12.8. Как видно, зависимость среднего значения  $(\cos \theta) = L(a)$  от параметра *a* представляет собой монотонно возрастающую функцию. Когда напряженность электрического поля равна нулю, параметр *a* также равен нулю. При этом  $(\cos \theta) = 0$ . Это означает, что в отсутствие внешнего электрического поля дипольные моменты молекул ориентированы хаотически. Когда напряженность электрического поля велика, параметр  $a \to \infty$ . В этом случае  $(\cos \theta) = 1$ . Это означает, что в сильном электрическом поле дипольные моменты всех молекул будут направлены по полю.

При малых значениях *a*, т.е. когда *a* << 1, экспоненту в (12.45) можно разложить в ряд по степеням *a* и оставить в этом ряду только два первых слагаемых. Тогда после интегрирования получим

$$\langle \cos \theta \rangle = L(a) = \frac{a}{3}$$
 при  $a \ll 1$ . (12.47)

Предположим, что напряженность локального электрического поля определяется формулой

$$\overrightarrow{E}_{loc} = \overrightarrow{E} + \frac{\lambda \overrightarrow{P}}{\varepsilon_o} , \qquad (12.48)$$

где  $\lambda$  – подгоночный параметр. Для поля Лоренца  $\lambda = 1/3$ . Днэлектрическая восприимчивость  $\chi_e$  определяется зависимостью (12.3) поляризованности  $P_z$  от напряженности  $E_z$  электрического поля. Опустим для краткости индекс z в обозначениях проекций векторов на ось z:  $P_z = P$ ,  $E_z = E$ . В рассматриваемом случае зависимость P = P(E) дается системой уравнений (12.39), (12.41), (12.46) и (12.48), которую можно преобразовать к виду

$$P = n p L(a), \qquad a = \frac{p}{kT} \left( E + \frac{\lambda P}{\varepsilon_o} \right). \qquad (12.49)$$

Эта система не имеет простого аналитического решения. Однако зависимость P = P(E) легко можно построить при помощи персонального компьютера. Для этого входящие в уравнения (12.49) переменные величины желательно представить в виде безразмерных параметров. При этом окажется, что функция P = P(E) будет содержать в себе в качестве такого параметра отношение  $T/T_c$ , где

$$T_{c} = \frac{\lambda n p^{2}}{3 \varepsilon_{o} k}$$
(12.50)

- критическая температура, называемая температурой Кюри.

На рис. 12.9 показаны зависимости P = P(E) для двух значений температуры  $T_1$  и  $T_2 = 2T_1$ , каждая из которых выше критической. В сильном электрическом поле дипольные моменты всех молекул направлены по полю. При этом поляризованность диэлектрика принимает наибольшее значение

$$P_{\mathrm{Macway}} = n p$$
.

В таком случае говорят, что поляризованность достигла насыщения. Как видно, при одном и том же значении *E* напряженности электрического поля поляризованность *P* диэлектрика будет тем больше, чем меньше температура.



Как видно из рис. 12.9, в слабых электрических полях зависимость P = P(E) будет линейной. Найдем эту зависимость. Для этого подставим в первое из уравнений (12.49) приближенное выражение (12.47) для функции Ланжевена:

$$P = \frac{n p a}{3}, \qquad a = \frac{p}{kT} \left( E + \frac{\lambda P}{\epsilon_o} \right). \tag{12.51}$$

Исключив параметр а, придем к зависимости

$$P = \chi_{\epsilon} \varepsilon_{o} E , \qquad (12.52)$$

где диэлектрическая восприимчивость

$$\chi_{\epsilon} = \frac{n p^2}{3 \epsilon_o k (T - T_c)} \quad \text{при} \quad T > T_c \,. \tag{12.53}$$

Зависимость (12.53) диэлектрической восприимчивости от температуры носит название закона Кюри – Вейсса.

При температурах ниже температуры Кюри зависимость P = P(E)имеет более сложный характер. График такой зависимости P = P(E)представлен на рис. 12.10 кривой, которая называется *петлей гистерезиса*. Из этого рисунка видно, что при выключении электрического поля вещество остается поляризованным. Вещества, сохраняющие поляризацию в отсутствие внешнего поля, называются сегнетоэлектриками. Таким свойством могут обладать только кристаллы, обладающие определенным строением. Значение поляризованности, соответствующее E = 0, называется спонтанной, или остаточной поляризованностью. Поляризованность сегнетоэлектрика обращается в нуль, если изменить направление вектора напряженности электрического поля и увеличивать ее до значения  $E_c$ , которое называется коэрцитивной силой. С повышением температуры площадь петли гистерезиса уменьшается. При температурах выше температуры Кюри сегнетоэлектрические свойства вещества исчезают.



Рис. 12.10. Петля гистерезиса

Изложенная здесь теория свойств полярных диэлектриков не является полной, объясняющей все эффекты, наблюдаемые при исследованни диэлектриков. Например, расчет температуры Кюри по формуле (12.50) при значении  $\lambda = 1/3$  дает для многих веществ чрезвычайно завышенные значения. Согласно этой формуле многие твердые диэлектрики должны проявлять сегнетоэлектрические свойства даже при комнатной температуре. Этот вывод теории носит название "поляризованная катастрофа".

Для большинства полярных диэлектриков температура Кюри очень низка. В этом случае зависимость (12.53) диэлектрической восприимчивости от температуры принимает вид

$$\chi_e = \frac{n p^2}{3 \varepsilon_o k T} . \tag{12.54}$$

Это соотношение называется формулой Дебая - Ланжевена.

Величина

$$\alpha_o = \frac{\chi_e}{n} = \frac{p^2}{3\varepsilon_o k T}$$
(12.55)

есть средняя поляризованность, приходящаяся на одну молекулу. Она называется ориентационной поляризуемостью. Одновременно с ориентационной поляризацией полярной молекулы, под действием внешнего поля возникает ее электронная поляризация, которая характеризуется электронной поляризуемостью α<sub>e</sub>. Полная поляризуемость равна сумме электронной и ориентационной поляризуемостей:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_o \,. \tag{12.56}$$

Подставив эту сумму в формулу Клаузиуса – Мосотти (12.28), получим равенство

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n}{3} \left( \alpha_e + \frac{p^2}{3 \varepsilon_o k T} \right). \tag{12.57}$$

Это равенство справедливо для газов из полярных молекул и растворов полярных молекул в неполярных растворителях.



Рис. 12.11. Экспериментальная зависимость поляризуемости полярных молекул от обратной температуры

Экспериментальные зависимости величины  $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$  от обратной температуры 1/T изображаются наклонными прямыми (рис. 12.11), что подтверждает справедливость равенства (12.57). Согласно этому равенству тангенс угла  $\beta$  наклона прямой к оси абсцисс

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{n p^2}{9 \varepsilon_o k} \, .$$

Эту формулу используют для вычисления дипольных моментов молекул.

Содержащиеся в данной главе сведения дают представление об электрических свойствах материалов, применяемых в технике. В малогабаритных накопителях энергии, используемых в качестве источников питания различных приборов, применяются диэлектрики с большими значениями диэлектрической проницаемости и по возможности с малой электрической проводимостью. Коаксиальные кабели, по которым передаются электрические сигналы, заполняются веществом с заданными электрическими и магнитными свойствами. Особые требования предъявляются к изоляторам, которые должны выдерживать высокие напряжения и вместе с тем иметь достаточно малые размеры. Для создания новых материалов с заданными электрическими свойствами необходимо знать микроструктуру этих материалов и понимать действие механизмов, определяющих их свойства. Рассмотренные в этой главе модели и теории диэлектрической проницаемости знакомят читателя с существом проблемы, и приводят к формулам, которые могут быть использованы в инженерных расчетах.

### 12.6. Пьезоэлектрический эффект

Некоторые кристаллы при деформации поляризуются. Это явление называется пьезоэлектрическим эффектом. Поляризованность кристалла пропорциональна величине деформации. При изменении направления деформации вектор поляризованности также меняет направление. Такие кристаллы называют пьезоэлектрическими кристаллами, или пьезоэлектриками. К ним относятся все сегнетоэлектрики, сегнетова соль, кварц и др.



Рис. 12.12. Кварцевая пластинка

При исследовании или использовании пьезоэлектрического эффекта в кристалле кварца из него вырезают пластинку, перпендикулярную к кристаллографической оси. На рис. 12.12 вдоль кристаллографической оси направлена ось *x*. Если пластинку подвергнуть сжатию вдоль этой оси, то на гранях пластинки появляются связанные заряды. То же самое происходит при растяжении пластипки вдоль оси *y*, перпендикулярной к кристаллографическим направлениям *x* и *z*. В первом случае эффект называют продольным, а в последнем – поперечным. При растяжении вдоль оси *x* или сжатии вдоль оси *y* на гранях пластинки появляются связанные заряды другого знака.

Для практического использования пьезоэлектрического эффекта на грани пластинки накладывают металлические обкладки. Если эти обкладки включить в замкнутую цепь, то при изменениях деформации кристалла в цепи будут возникать импульсы тока. Такие пластинки применяются в пьезоэлектрическом микрофоне, в котором знакопеременная деформация пластинки под действием звуковой волны преобразуется в переменный электрический ток.

Пьезоэлектрический эффект имеет следующее объяснение. Решетка кристалла, состоящего из различных атомов, представляет собой совокупность нескольких вставленных друг в друга простых решеток, которые образованны разными атомами или группами атомов. Если кристалл не имеет центра симметрии, то при деформации происходит сдвиг простых решеток друг относительно друга, который может вызвать появление у кристалла электрического момента.

В пьезоэлектрических кристаллах наблюдается также обратный эффект. Этот эффект заключается в том, что поляризация под действием электрического поля сопровождается механическими деформациями кристалла. Если на металлические обкладки изображенной на рис. 12.12 пластинки подать переменное электрическое напряжение, то пластинка будет попеременно растягиваться и сжиматься вдоль оси *x* (одновременно происходят сжатие и растяжение вдоль оси *y*), т.е. в ней возбудятся механические колебания. Эти колебания становятся особенно интенсивными, когда частота переменного напряжения совпадает с собственной (резонансной) частотой пластинки. Такие настроенные в резонанс пьезоэлектрические пластинки используются для возбуждения ультразвуковых волн, для стабилизации частоты генераторов электрических колебаний в различных радиотехнических устройствах.

### ГЛАВА 13\*

### магнитные свойства вещества

Основной величиной, характеризующей магнитные свойства какоголибо вещества, является его магнитная проницаемость. В этой главе рассматриваются модели, позволяющие понять магнитные свойства вещества и построить количественные теории магнитных проницаемостей.

#### 13.1. Намагниченность вещества

Состояние вещества в магнитном поле охарактеризуется его намагниченностью

$$\overrightarrow{J} = \frac{1}{dV} \sum_{dV} \overrightarrow{p_m} . \qquad (13.1)$$

которая представляет собой сумму магнитных моментов  $\vec{p}_m$  атомов и молекул, заполняющих физически бесконечно малый объем dV, отнесенную к величине этого объема.

Магнитный дипольный момепт  $\vec{p}_m$  атома (или молекулы) равен сумме магнитных моментов входящих в его состав электронов. Так как электрон имеет электрический заряд, его движение вокруг ядра создает электрический ток, который подобен электрическому току в круговом проволочном контуре. Магнитный момент  $\vec{p}_m$  контура есть вектор, модуль которого равен произведению силы тока I в контуре на его площадь S:  $p_m = IS$ . Направлен вектор  $\vec{p}_m$  перпендикулярно к плоскости контура так, что внешнее магнитное поле стремится повернуть контур в положение, при котором магнитный момент направлен в ту же сторону, что и вектор магнитной индукции поля. Магнитный момент электрона  $\vec{p}_m^{(l)}$ , обусловленный его движением вокруг ядра, коллинеарен механическому орбитальному моменту (моменту импульса) электрона  $\vec{L}_l$  и также называется орбитальным:

$$\vec{p}_m^{(l)} = -\frac{\epsilon}{2m} \overrightarrow{L}_l , \qquad (13.2)$$

где е – элементарный электрический заряд, т – масса электрона.

Электрон обладает собственным механическим моментом  $\vec{L}_s$ , который называют спином. Этот вектор характеризует внутреннее состояние электрона. Таких состояний всего два. Когда электрон находится в одном из этих состояний, проекция  $L_{s_s}$  спина электрона на направление

внешнего магнитного поля равна  $L_{s_s} = m_s \hbar$ , где  $m_s$  – так называемое спиновое квантовое число, которое может принимать только два значения:  $m_s = \pm 1/2$ . Собственному механическому моменту электрона  $\vec{L}_s$  также соответствует магнитный момент  $\vec{p}_m^{(s)}$ , который называют спиновым, или собственным магнитным моментом электрона. Эти векторы связаны соотношением

$$\vec{p}_m^{(s)} = -\frac{e}{m} \vec{L}_s . \tag{13.3}$$

Механический момент  $\vec{L}$  атома равен сумме механических моментов входящих в его состав электронов. Для некоторых атомов эта сумма оказывается равна нулю. Если механический момент  $\vec{L}$  атома не равсн нулю, то не равен нулю и магнитный момент  $\vec{p}_m$  атома. При этом магнитный момент атома коллинеарсн его механическому моменту:

$$\vec{p}_m = -\gamma \ \vec{L} \ , \qquad (13.4)$$

где коэффициент  $\gamma$ , равный отношению модуля  $p_m$  магнитного момента к модулю L момента механического, называют гиромагнитным отношением:

$$\gamma = \frac{p_m}{L} \,. \tag{13.5}$$

Согласно законам квантовой механики орбитальное движение электрона в атоме или молекуле описывается посредством волновой функции  $\varphi(\vec{r})$ . Когда характер движения электрона не изменяется с течением времени, говорят, что он находится в стационарном состоянии. Различные стационарные состояния электрона в каком-либо атоме или молекуле образуют счетное мпожество. Другими словами, их можно перенумеровать. Таким образом, волновые функции  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ , описывающие стационарные состояния электрона, образуют последовательность, в которой в качестве номера функции служит совокупность  $\alpha = \{n, l, m\}$  из трех квантовых чисел n, l и m. Кроме этих трех чисел состояние электрона характеризуется еще спиновым квантовым числом т. Согласно принципу Паули электроны распределены по состояниям так, что в одном состоянии может находиться не более одного электрона. Следовательно, стационарное орбитальное движение, описываемое волновой функцией  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$  с определенными значениями квантовых чисел n, l и m, могут совершать два электрона, находящиеся в различных спиновых состояниях. Спины этих электронов равны по величине и противоположны по направлению. Поэтому сумма собственных магнитных моментов такой пары электронов равна нулю. Когда стационарное орбитальное движение, описываемое некоторой волновой функцией  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ , совершает только

один электрон, его называют неспаренным. Такой электрон, не изменяя характера своего орбитального движения, может переходить из одного спинового состояния в другое.

Движение электронов вокруг ядра также может быть причиной наличия у атома магнитного момента. Но в состояниях  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$  с магнитным квантовым числом m = 0 орбитальный магнитный момент равен нулю. В том случае, когда по одной орбите в разных направлениях движутся два электрона, создаваемый ими электрический ток, а следовательно и магнитный момент тоже будут равны нулю. Такие орбитальные движения описываются функциями  $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ , которые соответствуют равным по величине и противоположным по знаку значениям магнитного числа m. Итак, магнитный момент атома будет равен нулю, если равен нулю суммарный орбитальный магнитный момент электронов и среди них нет ни одного неспаренного электрона. Если же в атоме или молекуле присутствует хотя бы один неспаренный электрон, его магнитный момент не будет равен нулю. Магнитные моменты атомов с нечетным числом электронов всегда не равны нулю.

### 13.2. Магнитные восприимчивость и проницаемость

Намагниченность  $\vec{J}$  вещества, помещенного в магнитное поле, зависит некоторым образом от его напряженности  $\vec{H}$ . Эта зависимость определяется поведением отдельных молекул в магнитном поле и их взаимодействием.

Для многих веществ зависимость намагниченности вещества от напряженности магнитного поля описывается формулой

$$\overrightarrow{J} = \chi_m \, \overrightarrow{H} \,, \tag{13.6}$$

где магнитная восприимчивость  $\chi_m$  является функцией модуля вектора напряженности магнитного поля:

$$\chi_e = \chi_e(H) \,. \tag{13.7}$$

В частном случае магнитная восприимчивость вещества может быть постоянной величиной. Согласно формуле (13.6) вектор намагниченности вещества коллинеарен вектору напряженности магнитного поля:  $\vec{J} || \vec{H}$ . При этом в силу (13.7) магнитная восприимчивость  $\chi_m$  одинакова при всех направлениях вектора  $\vec{H}$ . Вещества, для которых справедливы формулы (13.6) и (13.7), называются изотропными магнетиками. К ним относятся газы, жидкости, аморфные вещества и поликристаллические твердые тела. Напротив, для монокристаллов соотношение (13.6) оказывается несправедливым. Магнитные свойства монокристалла зависят от направления внешнего магнитного поля. Итак, вектор намагниченности изотропного магнетика направлен всегда вдоль вектора напряженности поля, а его модуль зависит только от модуля вектора напряженности, но не зависит от его направления. Это свойство определяется молекулярным строением вещества. В этой главе будем рассматривать только магнитные свойства изотропных магнетиков.

Напряженность магнитного поля определяется соотношением

$$\overrightarrow{H} = \frac{\overrightarrow{B}}{\mu_o} - \overrightarrow{J} , \qquad (13.8)$$

где  $\vec{B}$  – индукция магнитного поля,  $\mu_o$  – магнитная постоянная, или магнитная проницаемость вакуума. Подстановка в это соотношение выражения (13.6) приводит к формуле

$$\overrightarrow{B} = \mu \overrightarrow{H} , \qquad (13.9)$$

где величина

$$\mu = (1 + \chi_m) \mu_o \tag{13.10}$$

называется магнитной проницаемостью вещества. Величина

$$\mu_r = 1 + \chi_m \tag{13.11}$$

называется относительной магнитной проницаемостью.

Величину  $\mu_r$ , характеризующую магнитные свойства какого-либо вещества, сравнительно просто измерить. Это можно сделать следующим образом. Индуктивностъ L проволочного контура или соленоида пропорциональна магнитной проницаемости  $\mu_r$  окружающего его вещества:

$$L=\mu_r \ L_o \ ,$$

где  $L_o$  – индуктивность того же контура без вещества. Существуют простые радиотехнические методы измерения индуктивности. По измеренным значениям индуктивностей  $L_o$  и L "пустого" соленоида и соленоида, заполненного исследуемым веществом, нетрудно найти относительную магнитную проницаемость этого вещества:  $\mu_r = L/L_o$ , а затем его магнитную восприимчивость  $\chi_m$ .

### 13.3. Классификация магнетиков

Магнитные свойства веществ исследуют, помещая их образцы в магнитное поле. Все вещества являются магнетиками, т.е. так или иначе реагируют на магнитное поле. Однако магнитное поле оказывает не одинаковое воздействие на различные вещества.

На рис. 13.1 изображены силовые линии магнитного поля, создаваемого электрическим током в соленоиде. Видно, что в середние соленоида поле почти однородно, а у его концов оно очень неоднородно и быстро ослабевает при удалении от середины соленоида.



Рис. 19.1. Магнитное поле соленоида. Неоднородное магнитное поле выталкивает диамагнетик из соленоида

На образец, помещенный внутрь соленоида, действует сила  $\vec{F}$ , которая направлена вдоль оси соленоида. Эта сила равна нулю, когда образец расположен симметрично в середине соленоида. Наибольшее значение сила принимает, когда он расположен у одного из его концов, где магнитное поле неоднородно. Установлено, что независимо от направления тока в соленоиде одни вещества втягиваются его магнитным полем внутрь соленоида, а другие выталкиваются из него. Вещества, образцы которых выталкиваются магнитным полем из соленоида, называют *диамагнетиками* (рис. 13.1).

Вещества, образцы которых втягиваются магнитным полем внутрь соленоида, по их свойствам разделены на несколько классов. Наиболее многочисленным из этих классов является класс веществ под названием *парамагнетики*. Сила, с которой неоднородное магнитное поле действует на парамагнетик, по величине почти равна силам, с которыми это же поле действует на диамагнетики.

Существуют вещества, на которые неоднородное магнитное поле действует с очень большой силой. К этим веществам относится железо. Поэтому такие вещества называют ферромагнетиками.
# 13.4. Действие неоднородного магнитного поля на кольцо с током

Магнитные свойства вещества можно объяснить при помощи гипотезы Ампера, который предположил, что каждый атом вещества подобен маленькому кольцу электрического тока.

Рассмотрим как неоднородное магнитное поле действует на круговой контур с током. На рис. 13.2 изображены силовые линии магнитного поля, которое симметрично относительно оси x. Круговой контур с током также расположен симметрично относительно оси x.



Рис. 13.2. Контур с током в магнитном поле

Магнитное поле действует на элемент контура  $d\vec{l}$  с силой Ампера

$$\overrightarrow{dF} = I \left[ \overrightarrow{dl}, \overrightarrow{B} \right], \qquad (13.12)$$

где I – сила тока в контуре, вектор  $d\vec{l}$  направлен по току. Сила, с которой магнитное поле действует на весь контур равна сумме сил Ампера, действующих на различные его элементы:

$$\overrightarrow{F} = \sum \overrightarrow{dF} . \tag{13.13}$$

В силу симметрии рассматриваемой системы вектор силы  $\vec{F}$  будет направлен вдоль оси x. На рис. 13.2 магнитный момент  $\vec{p}_m$  контура с током направлен против вектора магнитной индукции. Направление тока в контуре связано с направлением вектора  $\vec{p}_m$  правилом правого винта. В рассматриваемом случае ток в контуре направлен так, что согласно формуле (13.12) проекция  $dF_x$  вектора  $\vec{dF}$  на ось x будет положительной:

$$dF_x = I \, dl \, B_r$$
 ,

где dl – длина элемента контура,  $B_r$  – модуль вектора  $\overline{B}_r$ , который является радиальной составляющей магнитной индукции, т.е. составляющей, перпендикулярной к оси x. Так как величина  $B_r$  во всех точках контура одинакова, проекция силы  $\overrightarrow{F}$  на ось x будет

$$F_{\mathbf{x}} = \sum dF_{\mathbf{x}} = I \cdot 2 \pi r B_r , \qquad (13.14)$$

где r – раднус контура. Эта сила выталкивает контур из магнитного поля.

В силу того, что рассматриваемое магнитное поле обладает осевой симметрией, проекции  $B_x$  и  $B_r$  вектора магнитной индукции в произвольной точке пространства будут зависеть только от координаты r этой точки и от расстояния r, на которое она удалена от оси x:

$$B_{\boldsymbol{x}} = B_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{r}), \qquad B_{\boldsymbol{r}} = B_{\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{r}).$$

Выразим радиальную составляющую  $B_r$  магнитной индукции через проекцию  $B_x$  вектора  $\overrightarrow{B}$  на ось x при помощи закона

$$\oint_{S} \vec{B} \ \vec{dS} = 0 , \qquad (13.15)$$

согласно которому поток вектора магнитной индукции через произвольную замкнутую поверхность S равен нулю. В качестве поверхности Sвозьмем поверхность круглого цилиндра радиуса r и высоты dx, который показан на рис. 13.3. Эта замкнутая поверхность состоит из боковой поверхности цилидра и двух донышек. Во всех точках на боковой поверхности цилидра радиальная составляющая  $B_r$  принимает почти одно и то же значение, так как здесь r = const. а высота dx есть бесконечно малая величина. Поэтому поток магнитной индукции через боковую поверхность цилидра будст равен произведению радиальной составляющей  $B_r$ на площадь этой поверхности:

$$B_r(x,r) 2 \pi r dx$$

Аналогично, потоки через донышки будут

$$-B_x(x,0) \pi r^2$$
 и  $B_x(x+dx,0) \pi r^2$ .

В силу равенства (13.15) сумма этих потоков, т.е. поток магнитной индукции через поверхность цилиндра *S*, равна нулю. Таким образом приходим к равенству

$$B_r(x, r) 2 \pi r \, dx + \left( B_x(x + dx, 0) - B_x(x, 0) \right) \pi \, r^2 = 0 \, .$$

Так как

$$B_x(x+dx,0)-B_x(x,0)\cong \frac{\partial B_x(x,0)}{\partial x}\,dx$$

получим искомое соотношение



Рис. 13.3. К вычислению потока магнитной индукции

Подставим выражение (13.16) в формулу (13.14). Получим

$$F_{x} = -\pi r^{2} \frac{\partial B_{x}}{\partial x}$$

Этой формуле можно придать более универсальный вид, если учесть, что на рис. 13.2 вектор  $\vec{p}_m$  магнитного момента контура с током направлен против оси x. При этом его проекция

$$p_{m_r} = -I\pi r^2$$

С учетом этой формулы будем иметь

$$F_{\boldsymbol{x}} = p_{\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{x}}} \frac{\partial B_{\boldsymbol{x}}}{\partial \boldsymbol{x}} \,. \tag{13.17}$$

Как видно из рис. 13.2, вектор  $\overrightarrow{B}$  индукции магнитного поля направлен вдоль оси x, а его модуль уменьшается при увеличении x. Следовательно, производная

$$\frac{\partial B_x}{\partial x} < 0$$

Когда вектор  $\vec{p}_m$  направлен так же, как вектор  $\vec{B}$ , его проекция  $p_{m_s} > 0$ . В таком случае согласно формуле (13.17) проекция силы, которая действует на контур с током, будет отрицательной. Это означает, что магнитное поле втягивает контур в область, где его индукция больше. Если же  $p_{m_r} < 0$ , то по формуле (13.17) проекция силы будет положительной, т.е. контур будет выталкиваться из области сильного магнитного поля.

Теперь понятно, почему одни вещества выталкиваются магнитным полем, а другие притягиваются им. Образец из днамагнетика на рис. 13.1 выталкивается магнитным полем из соленонда, потому что магнитные моменты атомов, из которых он состоит, всегда направлены против поля, т.е. антипараллельны вектору  $\vec{B}$  магнитной индукции. Напротив, образец из вещества, в котором магнитные моменты атомов всегда направлены по полю, будет втягиваться в соленояд.

Таким образом, вещество является днамагнетиком, если под действнем магнитного поля его молекулы приобретают магнитные моменты, которые всегда направлены против вектора магнитной индукции. Из формулы (13.6) следует, что магнитная восприимчивость  $\chi_m$  диамагнетика отрицательна. Измерения магнитной восприимчивости диамагнетиков дают значения, которые по абсолютной величине много меньше единицы:  $\chi_m < 0$ ,  $|\chi_m| \ll 1$ . Для всех других веществ магнитная восприимчивость принимает положительные значения. Причем для парамагнетиков магнитная восприимчивость  $\chi_m \ll 1$ , а для ферромагнетиков  $\chi_m \gg 1$ . Пара- и ферромагнетиками являются те вещества, атомы которых содержат один или несколько неспаренных электронов. Например, ферромагнитные свойства проявляют такие химические элементы как: железо, никель и кобальт.

## 13.5. Диамагнетизм

Заполним соленоид диамагнитным веществом и будем постепенно увеличивать силу тока *i* в его обмотке. Напряженность магнитного поля в соленоиде пропорцинальна силе тока: H = ni, где n - число витков, приходящихся на единицу длины соленоида. Поэтому при увеличении силы тока будут увеличиваться напряженность и магнитная индукция поля внутри соленоида.

Предположим, что электрон в атоме вращается вокруг ядра по окружности. Такой электрон подобен контуру с током (рис. 13.4). Обозначим этот контур символом C. Так как электрон имсет отрицательный заряд, электрический ток I, обусловленный его движением, направлен противоположно его скорости.

Изменяющееся магнитное поле создает в контуре ЭДС индукции. По определению ЭДС есть циркуляция вектора напряженности  $\vec{E}$  электрического поля по контуру:

$$\epsilon = \oint \vec{E} \, \vec{dl} \tag{13.18}$$

Согласно закону Фарадея ЭДС индукции равна с обратным знаком производной по времени от магнитного потока  $\Phi$  через поверхность S, натянутую на контур:

где



К объяснению диамагнетизма

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt}$$
, (13.19)

$$\Phi = \int_{S} \overrightarrow{B} \ \overrightarrow{dS} \ . \tag{13.20}$$

Определим при помощи закона Фарадея величину *E* напряженности вихревого электрического поля, создаваемого переменным магнитным полем. Предположим, электрон движется по круговой орбите, плоскость которой

перпендикулярна силовым линиям магнитного поля. Для удобства вычисления потока в качества поверхности S выберем плоскость контура, а вектор нормали n направим по полю (рис. 13.4). Так как в пределах атома внешнее магнитное поле можно считать однородным, магнитный поток будет

$$\Phi = B \pi a^2, \qquad (13.21)$$

где а – радиус орбиты электрона.

Теперь вычислим циркуляцию вектора  $\vec{E}$  по круговому контуру C. При этом направление вектора  $\vec{dl}$  найдем по правилу правого винта. Пусть  $E_l$  есть среднее значение проекции вектора  $\vec{E}$  на вектор  $\vec{dl}$ . Тогда будем иметь

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{I}} \cdot \boldsymbol{2} \,\boldsymbol{\pi} \,\boldsymbol{a} \,. \tag{13.22}$$

Подставим выражения (13.21) и (13.22) в закон Фарадея (13.19). Получим равенство

$$2\pi a E_l = -\frac{d}{dt} \left( B\pi a^2 \right),$$

из которого найдем

$$E_l = -\frac{a}{2} \frac{dB}{dt} . \qquad (13.23)$$

Производная dB/dt положительна, так как магнитная индукция увеличивается со временем. Согласно формуле (13.23) проекция E; отрицательна, т.е. вектор  $\vec{E}$  направлен противоположно вектору  $d\vec{l}$ . При этом на электрон будет действовать сила

$$\overrightarrow{F} = -e \overrightarrow{E} ,$$

направление которой совпадает с направлением вектора  $d\vec{l}$  (рнс. 13.4). Направления действующей на электрон силы и возникающего при этом электрического тока можно найти по правилу Ленца. Согласно этому правилу индукционный ток направлен так, что он препятствует причине, его вызывающей. В данном случае причиной возникновения тока является увеличение магнитной индукции внешнего магнитного поля. Следовательно, создаваемое индукционным током магнитное поле должно быть направлено против внешнего поля.

Запишем основное уравнение вращательного движения для электрона на орбите:

$$\frac{dL_z}{dt} = M_z , \qquad (13.24)$$

где L<sub>z</sub> и M<sub>z</sub> - проекции на ось z векторов

$$\overrightarrow{L} = [\overrightarrow{r} \, \overrightarrow{p}], \qquad \overrightarrow{M} = [\overrightarrow{r} \, \overrightarrow{F}]$$

момента импульса электрона и момента действующей на него силы соответственно. Пострим декартову систему координат так, чтобы ее начало совпало с центром атомного ядра, а ось *z* направим вдоль вектора магнитной индукции (рис. 13.4). При этом момент силы

$$M_{z} = -e E_{l} a . (13.25)$$

При помощи формул (13.23) и (13.25) преобразуем правую часть уравнения (13.24):

$$\frac{dL_z}{dt} = \frac{e a^2}{2} \frac{dB}{dt}.$$
 (13.26)

Это уравнение можно легко проинтегрировать. Запишем его решение в виде

$$L_{z}(t) = L_{z_{o}} + \frac{e a^{2}}{2} B(t), \qquad (13.27)$$

где  $L_{z_o}$  – значение момента импульса в начальный момент времени, когда индукция магнитного поля была равна нулю. Соотношению (13.27) соответствует векторное равенство

$$\overrightarrow{L} = \overrightarrow{L}_{o} + \frac{e a^{2}}{2} \overrightarrow{B}$$

Используя это выражение и формулу (13.2), найдем орбитальный магнитный момент *i*-го электрона в атоме:

$$\vec{p}_{m_i}^{(l)} = \vec{p}_{m_{i0}}^{(l)} - \frac{e^2 a_i^2}{4 m} \vec{B} , \qquad (13.28)$$

где  $\vec{p}_{m_{i0}}^{(l)}$  – магнитный момент *i*-го электрона до включения магнитного поля. На самом деле электрон в атоме движется не по орбите, а более сложным образом – согласно законам квантовой механики. При этом величину  $a^2$  следует рассматривать как среднее значение квадрата расстояния электрона до оси *z*, проходящей через центр атомного ядра параллельно вектору  $\vec{B}$ :

$$a^2 = \overline{x^2 + y^2} \, .$$

Если волновая функция электрона, описывающая по представлениям квантовой механики его движение вокруг ядра, сферически симметрична, то

$$a^{2} = 2 \overline{x^{2}},$$

$$\overline{r^{2}} = \overline{x^{2} + y^{2} + z^{2}} = 3 \overline{x^{2}} = \frac{3}{2} a^{2}$$

При помощи этого равенства запишем формулу (13.28) в виде

$$\vec{p}_{m_{1}}^{(l)} = \vec{p}_{m_{1}0}^{(l)} - \frac{e^2 \, \overline{r_{i}^2}}{6 \, m} \, \overrightarrow{B} \, . \tag{13.29}$$

Из этой формулы следует, что магнитное поле индуцирует у электрона дополнительный магнитный момент, который направлен противоположно вектору магнитной индукции.

Магнитный момент молекулы равен сумме орбитальных и спиновых моментов электронов:

$$\vec{p}_m = \vec{p}_{m_0} - \frac{e^2}{6\,m} \sum_i \vec{r_i^2} \, \vec{B} \, ,$$

где  $\vec{p}_{m_0}$  – магнитный момент диамагнитной молекулы при отсутствии внешнего поля. Свойства диамагнетиков можно объяснить, если предположить, что входящие в их состав молекулы в отсутствие внешнего магнитного поля не имеют магнитных моментов:

$$\vec{p}_{m_0} = 0$$
 (13.30)

При этом условии магнитный момент, который появляется у молекулы в магнитном поле, будет

$$\vec{p}_m = -\frac{e^2}{6\,m} \sum_i \vec{r_i^2} \, \vec{B} \,. \tag{13.31}$$

Согласно этой формуле магнитный момент диамагнитной молекулы направлен противоположно вектору магнитной индукции.

Вектор намагниченности  $\overrightarrow{J}$  есть сумма магнятных моментов всех молекул в единице объема. В однородном поле все молекулы имеют одинаковые магнитные моменты. При этом

$$\vec{J} = n \, \vec{p_m} \, ,$$

где п - концентрация молекул. С учетом (13.31) получим

$$\overrightarrow{J} = -\frac{e^2 n}{6 m} \sum_{i} \overrightarrow{r_i^2} \overrightarrow{B} . \qquad (13.32)$$

Найдем теперь соотношение, связывающее векторы  $\overrightarrow{B}$  и  $\overrightarrow{H}$ . Для этого подставим выражение (13.32) в равенство (13.8). После несложных преобразований получим

$$\vec{B} = \frac{\mu_o \vec{H}}{1 + \mu_o \sigma}$$

где

$$\sigma=\frac{e^2 n}{6 m}\sum_i \overline{r_i^2}.$$

Подставим теперь это выражение в формулу (13.32). Придем к соотношению

$$\overrightarrow{J} = -\frac{\mu_o \sigma \overrightarrow{H}}{1+\mu_o \sigma}$$

Численный расчет показывает, что величина  $\mu_o \sigma$  много меньше единицы:  $\mu_o \sigma \ll 1$ . В таком случае величиной  $\mu_o \sigma$  в знаменателе можно пренебречь:

$$\overrightarrow{J} = -\mu_o \sigma \overrightarrow{H}$$

Сравнив это выражение с (13.6), приходим к выводу, что магнитная воспринмчивость диамагнетика

$$\chi_m = -\frac{\mu_o e^2 n}{6 m} \sum_i \overline{r_i^2} . \qquad (13.33)$$

#### 13.6. Магнитомеханические явления

При помощи равенства (13.4) можно объяснить так называемые *магнитомеханические* явления. Экспериментально установлено, что при быстром намагничивании тела оно начинает вращаться. Если же способное намагничиваться тело (например, железный стержень) достаточно быстро привести во вращение, то оно намагничивается.



Рис. 13.5. К описанию магнитомеханических явлений

Рассмотрим эксперимент, который позволяет непосредственно измерить гиромагнитное отношение  $\gamma$ . Подвешенный на тонкой упругой нити ферромагнитный цилиндр помещен внутрь соленоида (рис. 13.5). Ток в соленоиде создает магнитное поле, намагничивающее ферромагнетик. При этом под действием магнитного поля атомы разворачиваются так, что их магнитные моменты ориентируются по полю, т.е. в направлении вектора магнитной индукции. Однако такой направленности магнитных моментов препятствует тепловое движение атомов. Под действи-

ем достаточно сильного магнитного поля магнитные моменты всех атомов выстраиваются по полю и тепловое движение не может разрушить этот порядок. В таком случае говорят, что вещество намагничено до насыщения. Измерив напряженность поля и магнитную индукцию, можно рассчитать намагниченность:

$$J=\frac{B}{\mu_o}-H\;.$$

С другой стороны, согласно определению (13.1) намагниченность равна сумме магнитных моментов всех атом, деленной на объем магнетика. Когда вещество намагничено до насыщения все атомы имеют одинаковые магнитные моменты. При этом намагниченность насыщения равна

$$\vec{J}_{\bullet} = \frac{N}{V} \vec{p}_m , \qquad (13.34)$$

где N – число атомов, V – объем цилиндра,  $\vec{p}_m$  – магнитный момент одного атома. Намагниченный до насыщения ферромагнитный цилиндр обладает механическим моментом (моментом импульса)

$$\sum \vec{L} = N \vec{L} , \qquad (13.35)$$

где  $\overrightarrow{L}$  – механический момент одного атома.

Изменим направление тока в соленонде. Это приведет к тому, что направление векторов (13.34) и (13.35) изменится на противоположное, а момент импульса цилиндра получит приращение

$$\Delta \overrightarrow{L} = 2 N \overrightarrow{L} , \qquad (13.36)$$

Вследствие этого цилиндр придет во вращение. По углу поворота цилиндра можно измерить приращение момента импульса  $\Delta L$ . Из соотношений (13.34) и (13.36) найдем, что

$$\gamma = \frac{p_m}{L} = \frac{2 J_s V}{\Delta L} \,.$$

Измеренное таким образом гиромагнитное отношение для железа оказалось равным e/m, т.е. отношению собственного магнитного момента электрона к его спину. Это означает, что магнитный момент атома железа равен магнитному моменту неспаренного электрона.

#### 13.7. Парамагнетизм

Экспериментально установлено, магнитная восприимчивость парамагнетиков является некоторой функцией от напряженности магнитного поля. Однако в достаточно слабом магнитном поле магнитная восприимчивость парамагнетика не зависит от его напряженности, но зависит от температуры по закону Кюри – Вейсса (Пьер Кюри (1859 – 1906) и Пьер Вейсс (1865 – 1940) – французские физики)

$$\chi_m = \frac{\text{const}}{T - T_c} , \qquad (13.37)$$

где величина  $T_c$  называется температурой Кюри, или точкой Кюри. При высоких температурах, когда  $T \gg T_c$ , магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна температуре:

$$\chi_m = \frac{\text{const}}{T} \,. \tag{13.38}$$

Рассмотрим вещество, состоящее из атомов, которые обладают не равными нулю магнитными моментами, даже когда внешнее магнитное поле отсутствует. Энергия атома, обладающего магнитным моментом, определяется по формуле

$$E = -\vec{p}_m \, \overrightarrow{B}_{loc} \,, \qquad (13.39)$$

где  $\vec{B}_{loc}$  – индукция магнитного поля, в том месте, где находится этот атом. Парамагнетиками, так же как и диамагнетиками, могут быть вещества в любом агрегатном состоянии: газообразном, жидком или твердом. Отсюда можно сделать заключение, что на магнитные свойства этих веществ не влияют взаимодействия атомов друг с другом. При этом магнитная энергия (13.39) атома будет почти одной и той же независимо от того, где он находится – в веществе или в вакууме. Поэтому можно положить

$$\overrightarrow{B}_{loc} = \mu_o \, \overrightarrow{H} \, . \tag{13.40}$$

Предположим для простоты, что магнитное поле внутри исследуемого образца однородно. В этом случае намагниченность вещества  $\vec{J}$  будет всюду одинакова и ее можно представить в виде

$$\overrightarrow{J} = n \langle \overrightarrow{p}_m \rangle, \qquad (13.41)$$

где n = N/V – концентрация атомов,  $\langle \vec{p}_m \rangle$  – средний магнитный момент одного атома. По определению этот вектор равен сумме магнитных моментов всех атомов, деленной на число атомов в образце:

$$\langle \vec{p}_m \rangle = \frac{1}{N} \sum \vec{p}_m .$$
 (13.42)

Проекция спина электрона на направление магнитного поля может принимать значения  $\pm \frac{1}{2}\hbar$ , а его собственной магнитный момент – значения  $\pm \mu_B$ , где

$$\mu_B=\frac{e\,\hbar}{2\,m}\,.$$

Величину  $\mu_B$  называют магнетоном Бора. Если магнитный момент атома не равен нулю, то в большинстве случаев его величина равна магнетону Бора, т.е. наличие у атома магнитного момента почти всегда связано с тем, что в нем присутствует только один неспаренный электрон. Итак, пусть магнитный момент атома  $\vec{p}_m$  равен собственному магнитному моменту неспаренного электрона. В таком случае модуль этого вектора будет равен магнетону Бора:

$$p_m = \mu_B$$
,

а его проекция на вектор магнитной индукции может принимать одно из двух значений:

Энергия атома также принимает только два значения:

$$E_+ = -\mu_o p_m H ,$$

когда вектор  $\vec{p}_m$  направлен по полю, и

$$E_{-}=\mu_{o}\,p_{m}\,H\,,$$

когда магнитный момент атома направлен против поля.

Пусть  $N_+$  есть число атомов, магнитный момент которых направлен по полю, а  $N_-$  – число атомов, у которых вектор  $\vec{p}_m$  направлен против поля. Эти числа связаны условием

$$N_{+} + N_{-} = N , \qquad (13.43)$$

где N число атомов в исследуемом образце.

Число N(E) частиц с энергией E в системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, определяется формулой

$$N(E) = A \, e^{-\beta E} \,, \tag{13.44}$$

которая выражает собой закон распределения Гиббса. Согласно этому закону числа  $N_+$  и  $N_+$  атомов связаны с их энергиями соотношениями

$$N_{+} = A e^{-\beta E_{+}}, \qquad N_{-} = A e^{-\beta E_{-}}.$$
 (13.45)

Постоянную А найдем из условия (13.43). Подстановка выражений (13.45) в это условие приводит к формуле

$$A = \frac{N}{e^{x} + e^{-x}}, \qquad (13.46)$$

где

$$x = \beta \mu_o p_m H = \frac{\mu_o p_m H}{k T}$$
 (13.47)

Среднее значение (*p<sub>m</sub>*) проекции вектора (*p̃<sub>m</sub>*) на направление магнитного поля по определению (13.42) будет

$$\langle p_m \rangle = \frac{1}{N} \left( N_+ - N_- \right) p_m \,.$$
 (13.48)

При помощи равенств (13.45) и (13.48) найдем проекцию J вектора намагниченности (13.40) на вектор магнитной индукции:

$$J = n p_m \operatorname{th} x , \qquad (13.49)$$

где

th 
$$x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$
 (13.50)

- гиперболический тангенс. График зависимости намагниченности от параметра *х* показан на рис. 13.6.

Когда параметр  $x \ll 1$ , намагниченность парамагнетика достигает насыщения, т.е. принимает значение

$$J_{\bullet} = n p_{m}$$
 .

В магнитных полях, которые можно создать современными техническими методами, насыщение удается наблюдать только при достаточно низких температурах. Как правило, эти температуры существенно ниже комнатной.



При высоких температурах и небольших значениях напряженности магнитного поля величина xмного меньше единицы:  $x \ll 1$ . В этом случае справедлива приближенная формула

th 
$$x\cong x$$

и формула (13.49) принимает вид

$$J = \frac{\mu_o n \, p_m^2 \, H}{k \, T} \,. \tag{13.51}$$

При сравнении формул (13.6) и (13.51) найдем, что магнитная восприимчивость

$$\chi_m = \frac{\mu_o n \, p_m^2}{k \, T} \,. \tag{13.52}$$

Нетрудно видеть, что эта формула согласуется с экспериментальной зависимостью (13.38) магнитной восприимчивости парамагнетика от температуры.

Магнитная восприничивость парамагнетика увеличивается при понижении температуры. При низких температурах парамагнетик легче намагничивается одним и тем же магнитным полем, чем при высоких, т.е. намагниченность парамагнетика в постоянном магнитном поле увеличивается при понижении температуры. Магнитное поле стремится навести порядок среди атомов, т.е. направить атомные магнитные моменты вдоль вектора  $\vec{B}$ . Тепловое движение атомов стремится этот порядок разрушить. Можно сказать, что тепловое движение есть враг порядка. Чем выше температура, тем интенсивнее тепловое движение и тем сильнее должно быть магнитное поле, способное намагнитить парамагнетик до насыщения.

## 13.8. Постоянный магнит. Спонтанная намагниченность

Некоторые твердые тела создают в пространстве вокруг себя постоянное магнитное поле. Такие тела называют постоянными магнитами. Магнитное поле, создаваемое постоянным магнитом цилиндрической формы, напоминает магнитное поле соленонда с электрическим током (рис. 13.7). При этом, так же как и соленонд с током, магнит должен обладать магнитным моментом, который параллелен вектору  $\vec{B}$  внутри магнита. Постоянный магнит продолговатой формы имеет два конца, которые называют полюсами магнита. Полюс, из которого "выходят" силовые линии, называют северным. Противоположный полюс называют южным. Изготавливают постоянные магниты из ферромагнитных материалов.



Рис. 13.7. Поле постоянного магнита

Если магнит распилить пополам, то получим два постоянных магнита. Такое деление можно мысленно продолжать много много раз до тех пор, пока половинками магнита не окажутся два атома. Следовательно, атом есть маленький магнитик. Атом создает вокруг себя магнитное поле только в том случае, когда у него есть магнитный момент. Поля отдельных атомов складываются и образуют сильное поле постоянного магнита. Это возможно только тогда, когда магнитные моменты почти всех атомов тела ориентированы в одном направлении и что-то заставляет их такой порядок удерживать. Итак, намагниченность  $\vec{J}$  постоянного магнита не равна нулю даже тогда, когда нет внешнего магнитного поля. Такое состояние вещества называют спомтанной, или самопроизвольной намагниченностью.

Рассмотрим поведение одного магнита в магнитном поле другого магнита. Так как вещество, в котором магнитные моменты атомов направлены как магнитная индукция внешнего поля, втягивается в это поле, разноименные полюса магнитов притягиваются друг к другу (рис. 13.8*a*). Напротив, одноименные полюса магнитов отталкиваются (рис. 13.8*б*).

Энергию магнита во внешнем поле можно найти по формуле (13.39). Согласно этой формуле энергия магнита принимает наименьшее значение, когда его магнитный момент направлен в ту же сторону, что вектор магнитной индукции внешнего поля. По этой причине два магнита, если у них есть возможность свободно вращаться, развернутся так, что их магнитные моменты станут параллельны. Так ведут себя стрелки двух компасов, если их приблизить друг к другу. Собственно, стрелки компасов и есть постоянные магниты. Можно подумать, что так ведут себя и атомы ферромагнетика в процессе самопроизвольного намагничивания. Однако это не так. Магнитные силы очень слабы и не могут поддерживать порядок среди атомов постоянного магнита. Эти силы действуют между атомы твердого парамагнетика. Но после выключения внешнего магнитного поля тепловое движение быстро нарушает порядок в направлениях магнитных моментов атомов и намагниченность парамагнетика исчезает. Какие-то более могущественные силы заставляют атомы ферромагнетика выстраиваться так, что их магнитные моменты направлены в одну сторону. В квантовой механике эти силы называют обменхыми.



Рис. 13.8. Взаимодействие постоянных магнитов

## 13.9. Ферромагнетизм

Для исследования магнитных свойств веществ используется схема, изображенная на рис. 13.9. Исследуемый магнетик имеет форму тора, на котором имеются две проволочные катушки. Источник переменного напряжения вызывает в одной из катушек ток, который создает в магнетике почти однородное магнитное поле с напряженностью  $H = n_1 i_1$ , где  $n_1$  – число витков на единицу длины в первой катушке.

О величине магнитной индукции можно судить по силе тока, индуцируемого во второй катушке:

$$i_2 = \varepsilon/R_2$$

где  $R_2$  – сопротивление второй катушки,  $\epsilon$  – ЭДС индукции. Согласно закону Фарадея

$$\varepsilon = -\frac{d\Psi}{dt}$$
,

где потокосцепление

$$\Psi=N_2 B S,$$

 $N_2$  – число витков во второй катушке, S – площадь одного витка. При этом сила тока  $i_2$  и магнитная индукция в веществе будут связаны соотношением

$$i_2 = \frac{N_2 S}{R_2} \frac{dB}{dt}$$

Таким образом, зная параметры катушек, по измеренным значениям сил токов  $i_1$  и  $i_2$  можно вычислить B и H и установить зависимости B = B(H) и J = J(H). Графики этих зависимостей называются кривыми намагничивания.



Рис. 19.9. К измерению магнитной индукции

Пусть в начальный момент времени исследуемый образец на рис. 13.9 не был намагничен, т.е. его намагниченность Ј была равна нулю. Будем постепенно увеличивать ток i<sub>1</sub> в первой катушке. При этом в веществе появляется магнитное поле, напряженность Н которого будет также увеличиваться. Чем больше напряженность магнитного поля, тем выше намагниченность вещества. Об этом свидетельствует кривая 1 на рис. 13.10. В достаточно сильном магнитном поле намагниченность вещества достигает насыщения, т.е. принимает наибольшее значение Ј. Кривая намагничивания 1, соответствующая нулевой начальной намагниченности, называется основной, или нулевой. При уменьшении напряженности магнитного поля намагниченность ферромагнетика также уменьшается, но зависимость J = J(H) теперь имеет другой вид (кривая 2 на рис. 13.10). Когда ток в первой катушке станет равен нулю, напряженность магнитного поля также обратится в ноль. Однако ферромагнетик останется намагниченным, т.е. он превратится в постоянный магнит. Значение  $J_o$ , которое принимает при этом его намагниченность, называют остаточной намагниченностью. Если бы в торе на рис. 13.9 имелся

воздушный зазор, то в нем можно было бы обнаружить постоянное магнитное поле с индукцией  $B_o = \mu_o J_o$ .



Рис. 13.10. Намагниченностъ ферромагнетика

Увеличивая ток в первой катушке, доводны ферромагнетик до насыщения, а затем будем уменьшать ток. Когда ток станет равным нулю, изменим его паправление и снова будем увеличивать его силу. При этом вектор  $\overrightarrow{H}$  напряженности магнитного поля изменит направление на противоположное, но направление вектора  $\vec{J}$  намагниченности вещества некоторое время изменяться не будет. Только с увеличением силы тока і будет уменьшаться его величина (рис. 13.11). Намагниченность обращается в нуль при значении Н<sub>с</sub> напряженности обратного магнитного поля, которое называется коэрцитивной силой. При дальнейшем увеличении тока растет напряженность поля и вектор  $\overrightarrow{J}$  намагниченности изменяет направление, т.е. теперь он направлен как вектор напряженности поля. При больших значениях силы тока намагниченность достигает насыщения, но уже противоположного направления. Если теперь снова уменьшать ток до нуля, а затем, изменив его направление, увеличить его до насыщения ферромагнетика, получим зависимость J = J(H), график которой представлен на рис. 13.11. Это есть замкнутая кривая, называемая максимальной петлей гистерезиса. Если, изменяя ток не доводить ферромагнетик до насыщения, можно получить петли гистерезиса меньшей амплитуды, которые называются частными циклами. Из рис. 13.11 видно, что намагниченность ферромагнетика не является одноэначной функцией напряженности поля и при заданном значении Н определяется предысторией вещества.

На рис. 13.11 изображены две максимальные петли гистерезиса, соответствующие различным температурам. Чем выше температура, тем меньше площадь петли гистерезиса. Когда температура ферромагнетика поднимается до значения  $T_c$ , т.е. до точки Кюри, площадь петли становится равной нулю. При температурах выше точки Кюри ферромагнетик утрачивает свои свойства и становится парамагнетиком, магнитная восприимчивость которого подчиняется закону Кюри – Вейсса (13.37).



Рис. 13.11. Кривые намагничивания ферромагнетика (петли гистерезиса) при различных значениях температуры  $T, T_1 < T_2$ 

Свойства ферромагнетиков объясняются способностью атомов к самопроизвольному упорядочению магнитных моментов. Атомы ферромагнетика сами собой без влияния внешнего магнитного поля могут ориентироваться в одном направлении. Каждый атом в ферромагнетике стремится повернуться так, чтобы его магнитный момент был направлен так же, как у ближайших к нему соседних атомов (рис. 13.12). Но делает он это совсем не потому, что к этому принуждает его магнитное поле, создаваемое его соседями. Это поле очень слабое и энергия атома в этом поле существенно меньше значения энергии взаимодействия двух атомов, которое дают экспериментальные исследования ферромагнетиков.



Ферромагнитные свойства проявляют только вещества в кристаллическом состоянии. Газы и жидкости не бывают ферромагнитными. Это связано с тем, что интенсивное тепловое движение не дает возможости атомам осуществить самопроизвольно упорядочение их магнитных моментов. В кристалле каждый атом находится в тесном окружении других таких же атомов. Естественно предположить, что именно взаимодействие каждого атома со своим окружением и определяет свойства ферромагнетика.

Найдем сначала энергию  $E_{max}$  атома в магнитном поле, создаваемом другими атомами вещества. Для этого можно использовать формулу (13.39), которую теперь запишем так:

$$E_{\text{Mas}} = - \vec{p}_m \overrightarrow{B}_{loc} , \qquad (13.53)$$

здесь

$$\overrightarrow{B}_{loc} = \mu_o \, \overrightarrow{H}_{loc} \, . \tag{13.54}$$

Векторы  $\vec{B}_{loc}$  и  $\vec{H}_{loc}$  характеризуют магнитное поле в пустоте, которая образуется на месте рассматриваемого атома, если его удалить из магнетика. В общем случае это поле отличается от поля внутри магнетика, где все атомы находятся на своих местах. Это отличие определяется формой полости, в которой располагается атом, или, точнее говоря, расположением соседних атомов вокруг данного атома. Рассмотрим некоторые крайние и не вполне реальные частные случаи.



Рис. 19.19. Две полости в однородно намагниченном веществе

Пусть полость, занимаемая одним атомом ферромагнетика, имеет форму узкой щели, которая расположена вдоль силовых линий магнитного поля (рис. 13.13). В этом случае большая часть поверхности полости касательна к силовым линиям поля. Согласно законам магнитного поля на границе раздела двух сред касательная составляющая напряженности поля непрерывна. В силу этого условия напряженность магнитного поля в полости будет равна напряженности  $\vec{H}$  магнитного поля в веществе:

$$\overrightarrow{H}_{loc} = \overrightarrow{H}$$

Пря этом

$$\overrightarrow{B}_{loc} = \mu_o \, \overrightarrow{H} \, . \tag{13.55}$$

Предположим, что полость, в которой заключен атом ферромагнетика, также имеет форму узкой щели, но расположена она перпендикулярно к силовым линиям магнитного поля (рис. 13.13). В этом случае большая часть поверхности полости перпендикулярна к силовым линиям. Так как нормальная составляющая магнитной индукции не изменяется при переходе через границу раздела двух сред, индукция магнитного поля в полости будет равна индукции  $\overline{B}$  магнитного поля в веществе:

$$\overrightarrow{B}_{loc} = \overrightarrow{B}$$

нли согласно определению (13.8)

$$\overrightarrow{B}_{loc} = \mu_o \left( \overrightarrow{H} + \overrightarrow{J} \right). \tag{13.56}$$

Обобщая формулы (13.55) и (13.56), можно записать следующее выражение для магнитной индукции локального поля в полости:

$$\overrightarrow{B}_{loc} = \mu_o \left( \overrightarrow{H} + \lambda \overrightarrow{J} \right), \qquad (13.57)$$

где  $\lambda$  – так называемый подгоночный параметр, значение которого следует подобрать так, чтобы теория наилучшим образом соответствовала действительности. Очевидно, что реальное значение этого параметра лежит где-то в интервале от нуля до единицы:  $0 \le \lambda \le 1$ . Возможно,  $\lambda = 1/3$ . Подстановка магнитной индукции локального поля (13.57) в формулу (13.53) приводит к следующему выражению для магнитной энергии атома в поле, создаваемом другими атомами вещества:

$$E_{mar} = -\mu_o \,\vec{p}_m \left( \vec{H} + \lambda \,\vec{J} \right) \,. \tag{13.58}$$

В теории магнитных материалов на основе законов квантовой механики доказывается, что неспаренные электроны, принадлежащие двум соседним атомам твердого тела, обладают так называемой обменной энергией  $E_{12}$ . Причем эта эпергия зависит от направления собственных магнитных моментов электронов. В ферромагнетике обменная энергия  $E_{12}$ двух соседних атомов принимает наименьшее значение, когда их магнитные моменты направлены в одну сторону. Существуют вещества, называемые антиферромагнетиками, в которых обменная энергия  $E_{12}$  двух соседних атомов принимает наименьшее значение, когда их магнитные моменты направлены в одну сторону. Существуют вещества, называемые антиферромагнетиками, в которых обменная энергия  $E_{12}$  двух соседних атомов принимает наименьшее значение, когда их магнитные моменты направлены в разные стороны. Для энергии взаимодействия  $E_{12}$  двух соседних атомов ферромагнетика, в каждом из которых имеется один неспаренный электрон, можно записать следующее выражение:

$$E_{12} = -I \frac{\vec{p}_{m_1} \, \vec{p}_{m_2}}{p_m^2} \,, \tag{13.59}$$

где I – так называемый обменный интеграл – положительная постоянная, имеющая размерность энергин,  $\vec{p}_{m_1}$  и  $\vec{p}_{m_2}$  – собственные магнитные моменты электронов. Когда магнитные моменты соседних атомов  $\vec{p}_{m_1}$  н  $\vec{p}_{m_2}$  параллельны, т.е. направлены так  $\uparrow\uparrow$  или так  $\rightarrow \rightarrow$ , согласно формуле (13.59) энергия их обменного взаимодействия равна – I. В том случае, когда магнитные моменты соседних атомов антипараллельны, т.е. направлены так  $\uparrow\downarrow$  или так  $\leftarrow \rightarrow$ , по этой формуле значение энергии обменного взаимодействия атомов будет равно I. Таким образом, два соседних атома ферромагнетика обладают наименьшей энергией, когда магнитные моменты их песпаренных электронов параллельны. Так как любая система стремится к состоянню с наименьшей энергией, при достаточно низких температурах должна происходит спонтанная ориентация спинов, т.е. они сами собой должны выстраиваться в одном направлении. При этом ферромагнетик превращается в постоянный магнит.

Пусть z есть число атомов, которые окружают произвольный атом ферромагнетика, т.е. являются его ближайшими соседями. Этот атом взаимодействует одновременно со всеми своями соседями. Его взаимодействием с более удаленными соседями можно пренебречь. Энергия атома зависит от того, как направлены магнитные моменты окружающих его атомов. С учетом формулы (12.59) запишем следующее выражение для энергии обменного взаимодействия произвольного атома со своим окружением:

$$E_{obmen} = -I \frac{\vec{p}_m}{p_m^2} \sum_{i=1}^{2} \vec{p}_{m_i}, \qquad (13.60)$$

где  $\vec{p}_m$  – магнитный момент данного атома,  $\vec{p}_{m_1}$  – магнитный момент одного из *z* окружающих его атомов. По определению средний магнитный момент системы из *z* атомов будет

$$\langle \vec{p}_{m} \rangle_{okp} = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^{z} \vec{p}_{m_{i}}$$
 (13.61)

При помощи этого определения формуле для обменной энергии одного атома со своим окружением можно придать вид

$$E_{obmen} = -z I \frac{\vec{p}_m \langle \vec{p}_m \rangle_{okp}}{p_m^2}. \qquad (13.62)$$

Когда ферромагнетик намагничен однородно, справедлива формула (13.41)

$$\overrightarrow{J} = n \langle \overrightarrow{p}_m \rangle.$$

Причем средние магнитные моменты, определяемые формулами (13.42) и (13.61), в таком случае будут равны:

$$\langle \vec{p}_m \rangle = \langle \vec{p}_m \rangle_{o \kappa p}$$
,

и формулу (13.62) можно записать так:

$$E_{obmen} = -z I \frac{\vec{p}_m \vec{J}}{n p_m^2}. \qquad (13.63)$$

Энергия одного атома ферромагнетика равна сумме его магнитной и обменной энергий:

$$E = E_{mas} + E_{obmen},$$

нли с учетом формул (13.58) и (13.63)

$$E = -\mu_o \, \vec{p}_m \left( \overrightarrow{H} + \lambda \, \overrightarrow{J} \right) - z \, I \, \frac{\vec{p}_m \, \overrightarrow{J}}{n \, p_m^2} \,. \tag{13.64}$$

Когда магнитный момент атома  $\vec{p}_m$  направлен по полю, т.е. его проекция на вектор напряженности поля равна  $p_m$ , энергия атома будет

$$E_{+} = -\mu_{o} p_{m} \left( H + \lambda J \right) - \frac{z I J}{n p_{m}} . \qquad (13.65)$$

Относительной намагниченностью вещества называют величину  $\sigma$ , которая равна намагниченности J, деленной на намагниченность насыщения  $J_s = n p_m$ :

$$\sigma = \frac{J}{J_s} = \frac{J}{n p_m} = \frac{\langle p_m \rangle}{p_m} \,. \tag{13.66}$$

Используя это определение, запншем выражение (13.65) следующим образом:

$$E_{+} = -h - \epsilon \, \sigma \,, \tag{13.67}$$

где

$$h = \mu_o \, p_m \, H \tag{13.68}$$

- энергия атома в магнитном поле без учета его взаимодействия с другими атомами,

$$\epsilon = \lambda \,\mu_o \, n \, p_m^2 + z \, I \tag{13.69}$$

- наибольшее значение энергии взаимодействия атома с окружающими его атомами. Произведение  $\lambda \mu_o n p_m^2$  есть магнитная энергия атома, а z I- энергия его обменного взаимодействия с соседними атомами, когда магнитные моменты всех атомов направлены противоположно магнитному моменту данного атома.

Когда магнитный момент атома направлен против поля и его проекцяя равна –  $p_m$ ; энергия атома согласно формуле (13.64) будет

$$E_{-} = h + \epsilon \sigma . \tag{13.70}$$

Применим теперь распределение Гиббса (13.44) и найдем числа  $N_+$  и  $N_+$  атомов, магнитные моменты которых направлены по полю и против поля соответствено. Подстановка энергий (13.67) и (13.70) в формулы (13.45) дает

$$N_{+} = A e^{x}, \qquad N_{-} = A e^{-x}, \qquad (13.71)$$

где

$$\boldsymbol{x} = \frac{\boldsymbol{h} + \boldsymbol{\epsilon} \,\boldsymbol{\sigma}}{\boldsymbol{k} \, \boldsymbol{T}} \,. \tag{13.72}$$

Условие (13.43) вновь приводит формуле (13.46) для постоянной A, а равенства (13.48) и (13.71) - к уравнению (13.49), которое при помощи соотношения (13.66) можно записать следующим образом:

$$\sigma = \operatorname{th} x , \qquad (13.73)$$

где величина x определена формулой (13.72). Это уравнение нетрудно преобразовать к виду

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = \frac{2}{kT} \left(h+\epsilon \,\sigma\right). \tag{13.74}$$

Когда внешнее магнитное поле отсутствует (H = 0), энергия атома *h* также равна нулю. При этом вместо уравнения (13.74) будем иметь уравнение

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = \frac{2\epsilon\sigma}{kT}.$$
 (13.75)

В этом уравнении величина  $\sigma$  есть отношение остаточной намагниченности  $J_o$ , т.е. спонтанной намагниченнисти при H = 0, к намагниченности насыщения:

$$\sigma=\frac{J_o}{J_s}.$$

Уравнение (13.75) определяет температурную зависимость  $\sigma = \sigma(T)$  спонтанной намагниченности ферромагнетика. График этой зависимости нетрудно построить при помощи персонального компьютера (рис. 13.14). Эта кривая не плохо согласуется с результатами экспериментальных исследований. Только при очень низких температурах наблюдается расхождение с экспериментальной зависимостью  $\sigma = \sigma(T)$ , которая подчиняется закону Блоха



Как видно из рис. 13.11 и 13.14, только в очень сильных магнитных полях и при низких температурах намагниченность J почти достигает насыщения  $J_s$ . В других случаях  $J < J_s$ . Это означает, что не все атомы соблюдают порядок, как показано на рис. 13.12. При любой температуре в ферромагнетике имеется определенная доля (а именно,  $1 - \sigma$ ) атомов, магнитные моменты которых направлены против поля, т.е. не так, как у большинства атомов. Причиной этого является тепловое движение, из-за которого в том или ином атоме неспаренный электрон вдруг нарушает общий порядок и поворачивается на 180°. При постоянной температуре, когда ферромагнетик находится в состоянии термодинамического равновесис, число таких поворотов, совершаемых за некоторое время, в среднем равно числу поворотов в обратном направлении, совершаемых электронами за то же время.

Уравнение (13.74) содержит три переменные величины  $\sigma$ , h и T. Из этого уравнения можно найти зависимость

$$\sigma = \sigma(H, T)$$

намагниченности от напряженности магнитного поля и температуры. Построенные при помощи уравнения (13.74) графики зависимости намагниченности  $\sigma$  от напряженности поля H при различных постоянных значениях температуры  $T < T_c$  показаны на рис. 13.11. Качественно эти кривые соответствует экспериментальным кривым гистерезиса.

Уравнение (13.75) дает возможность получить следующее выражение для температуры Кюри:

$$T_c = \frac{\epsilon}{k} \,. \tag{13.76}$$

Вычислим по этой формуле значение температуры Кюри, предположив, что энергия с взаимодействия атома с соседними атомами равна

$$\epsilon = \lambda \ \mu_o \ n \ p_m^2$$
 ,

т.е. не будем учитывать его обменную энергию. Используя значения магнитной постоянной  $\mu_o = 1, 26 \cdot 10^{-6} \Gamma_N/M$ , магнетона Бора  $\mu_B = 0, 927 \cdot 10^{-23} \ Дж/T_A$  и постоянной Больцмана  $k = 1, 38 \cdot 10^{-23} \ Дж/K$ , найдем температуру Кюри для никеля, положив  $\lambda = 1$ . Так как концентрация атомов в кристалле никеля  $n \cong 10^{29} \ M^{-3}$ , получим значение

$$\frac{\mu_o n \, \mu_B^2}{k} = 0,785 \, \mathrm{K} \, .$$

В действительности для никеля температура Кюри  $T_C = 631$  К. Это несоответствие расчетной и реальной температур Кюри означает, что в формуле (13.69) второе слагаемое, т.е. обменая энергия играет главную роль:

$$\epsilon = z I$$
.

Другими словами, это означает, что именно обменное взаимодействие принуждает неспаренные электроны в ферромагнетике при достаночно низких температурах, преодолевая разрушительное действие теплового движения, вести себя так, что почти у всех этих электронов спины направлены в одну сторону.

Найдем из уравнения (13.74) зависимость намагниченности  $\sigma$  от величины h для значений температуры  $T > T_c$ . При этих значениях температуры спонтанное намагничивание вещества невозможно и намагниченность равна нулю в отсутствие магнитного поля. Когда напряженность магнитного поля не очень велика, намагниченность вещества  $\sigma$  также должна быть мала и прямо пропорциональна напряженности магнитного поля. Для малых значениях  $\sigma$  левую часть уравнения (13.74) можно преобразовать при помощи приближенной формулы

$$\ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = 2\,\sigma\,.$$

С учетом (13.76) придем к уравнению

$$k\,T\,\sigma=h+k\,T_c\,\sigma\,,$$

$$\sigma=\frac{h}{k\left(T-T_{c}\right)}.$$

Так как энергия *h* прямо пропорциональна напряженности магнитного поля, из этого соотношения вытекает закон Кюри – Вейсса (13.37).

#### 13.10. Домены

Рассмотрим следующий опыт. Нагреем образец ферромагнетика (например, предварительно намагниченный кусок железа) до температуры выше точки Кюри. При этом он превратится в парамагнетик. Если внешнее магнитное поле отсутствует, намагниченность образца будет равна нулю. Затем будем постепенно понижать его температуру. Когда она станет ниже температуры Кюри, должно произойти самопроизвольное намагничивание образца. Однако подвергнутый такой обработке (она называется отжигом) образец останется ненамагниченным. Постоянный магнит после отжига теряет свои свойства. Только после воздействия на него достаточно сильным магнитным полем он снова намагнитится, т.е. будет создавать вокруг себя свое собственное магнитное поле.

Представим себе, как происходит упорядочение атомных спинов в ферромагнетике, температура которого только что стала ниже температуры Кюри. Сначала спины всех атомов были ориентированы произвольным образом. Затем в различных местах ферромагнетика стали появляться небольшие группы атомов с параллельными спинами. Такая группа атомов с одинаковой ориентацией спинов занимает небольшую область пространства, которую называют доменом. Образец ферромагнетика достаточно больших размеров состоит из очень большого числа доменов. В пределах каждого домена ферромагнетик намагничен до насыщения. Но ориентация спинов в разных доменах рэлична, и поэтому сумма спиновых магнитных моментов всех электропов в образце равна нулю, т.е. в среднем образец ферромагнетика оказывается непамагниченным. Поместим ненамагниченный ферромагнетик в магнитное поле. При увеличения его напряженности изменяется форма доменов: увеличиваются в размерах те домены, в которых магнитные моменты электронов направлены преимущественно по полю. Рост одних доменов сопровождается уменьшением в размерах других. В достаточно сильных магнитных полях в пределах целого домена происходит поворот магнитных моментов всех электронов в направлении поля. Так ферромагнетик превращается в постоянный магнит.

## 13.11. Статистическая физика ферромагнетиков

Рассмотрим кристаллическую решетку, в узлах которой расположены атомы, имеющие по одному неспаренному электрону каждый. Пусть  $W_+$ - вероятность, того, что какой-то один из этих атомов имеет магнитный момент  $\vec{p}_m$ , который направлен по полю, т.е. так же, как вектор напряженности внешнего магнитного поля. Аналогично,  $W_-$  - вероятность, того, что магнитный момент  $\vec{p}_m$  этого атома направлен противоположно вектору напряженности магнитного поля. Условие нормировки вероятности будет иметь вид

$$W_+ + W_- = 1. \tag{13.77}$$

Пусть  $\vec{r}$  есть раднус-вектор, характеризующий положение произвольного узла кристаллической решетки. Вероятности  $W_+$  и  $W_-$ , определяющие состояние какого-либо атома, в общем случае следует рассматривать как функции раднус-вектора  $\vec{r}$  того узла решетки, где находится этот атом:

$$W_{+} = W_{+}(\vec{r}), \qquad W_{-} = W_{-}(\vec{r}).$$
 (13.78)

Эти функции осуществляют статистическое описание магнитного состояния всего кристалла. Вид этих функций может быть установлен при помощи одного из основных законов статистической физики – принципа минимума свободной энергии, который был сформулирован в разделе 1.8. Согласно этому принципу при заданных эначениях температуры *Т* и объема *V* равновесному состоянию макросистемы соответствует наименьшее значение свободной энергии

$$F = U - TS, \qquad (13.79)$$

где U – внутренняя энергия системы, S – ее энтрония.

В силу условия нормировки (13.77) функции (13.78) не являются независимыми. Например, вероятность  $W_{-}$  можно выразить через вероятность  $W_{+}$ :

$$W_{-} = 1 - W_{+} = 1 - W, \qquad (13.80)$$

где

$$W = W(\vec{r}) \equiv W_+(\vec{r}) \, .$$

Внутренняя энергия кристалла, его энтропия и свободная энергия F являются функциями его состояния и зависят некоторым образом от функции  $W = W(\vec{r})$ . Пусть установлена зависимость свободной энергии от этой функции:

$$F = F\{W(\vec{r})\}.$$

Тогда функция  $W = W(\vec{r})$ , описывающая равновесное состояние кристалла, может быть найдена из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial W} = 0. \tag{13.81}$$

Проекция магнитного момента  $\vec{p}_m$  на вектор напряженности магнитного поля может принимать одно из двух значений:  $p_m$  или  $-p_m$ . Соответственно энергия атома в магнитном поле будет равна или

$$E_+=-h,$$

когда вектор  $\vec{p}_m$  направлен по полю, или

$$E_{-}=h$$
,

когда магнитный момент атома направлен против поля. Здесь

$$h = \mu_o p_m H$$
.

Среднее значение энергии одного атома определяется формулой

$$E_{Mar} = E_+ W_+ + E_- W_-$$

которая в рассматриваемом случае принимает вид

$$E_{mae} = -h(W_{+} - W_{-}). \qquad (13.82)$$

Среднее значение проекции вектора магнитного момента атома на направление внешнего магнитного поля по определению будет

$$\langle p_m \rangle = p_m (W_+ - W_-).$$
 (13.83)

Согласно этой формуле средняя намагниченность одного атома

$$\sigma = \frac{\langle p_m \rangle}{p_m} \tag{13.84}$$

связана с вероятностями  $W_+$  и  $W_-$  соотношением

$$W_{+} - W_{-} = \sigma . \tag{13.85}$$

Используя функции (13.78), можно записать следующее выражение для средней энергии всех атомов кристалла в магнитном поле:

$$\overline{E}_{Mas} = -h \sum_{z} \left( W_{+}(\vec{r}) - W_{-}(\vec{r}) \right), \qquad (13.86)$$

351

где суммирование производится по всем векторам  $\vec{r}$ , соответствующим различным узлам решетки. С учетом соотношения (13.85) выражение (13.86) можно записать так:

$$\overline{E}_{\text{Mas}} = -h \sum_{\vec{r}} \sigma(\vec{r}) , \qquad (13.87)$$

где

 $\sigma(\vec{r}) = W_+(\vec{r}) - W_-(\vec{r})$ 

есть средняя намагниченность атома в узле г.

Получим теперь выражение для средней энергии обменного взаимодействия атома в узле  $\vec{r}$  с его ближайшими соседями. Используя соотношение (13.84), при помощи формулы (13.60) получим

$$E_{obmen} = - I \sigma(\vec{r}) \sum_{\vec{g}} \sigma(\vec{r} + \vec{g}), \qquad (13.88)$$

где  $\vec{g}$  – один из z векторов, который соединяет атом с его ближайшим соседом. Средняя энергия обменного взаимодействия всех атомов кристалла будет

$$\overline{E}_{odmen} = -\frac{1}{2} I \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{j}} \sigma(\vec{r}) \sigma(\vec{r} + \vec{g}). \qquad (13.89)$$

Множитель  $\frac{1}{2}$  в этом выражении появляется вследствие того, что при суммировании по  $\vec{r}$  выражения (13.88) энергия обменного взаимодействия одной и той же пары атомов встречается дважды.

Итак, внутренняя энергия кристалла в магнитном поле с учетом энергии обменного взаимодействия атомов будет иметь вид

$$U = \overline{E} = -h \sum_{\vec{r}} \sigma(\vec{r}) - \frac{1}{2} I \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{j}} \sigma(\vec{r}) \sigma(\vec{r} + \vec{g}). \qquad (13.90)$$

Как следует из равенств (13.80) и (13.85) средняя намагниченность  $\sigma(\vec{r})$  одного атома связана с вероятностью  $W(\vec{r})$  соотношением

$$\sigma(\vec{r}) = 2 W(\vec{r}) - 1. \qquad (13.91)$$

Согласно формуле (2.27), которая дает статистическое определение энтропии, энтропии одного атома будет

$$S_1 = -k \left( W^+ \ln W^+ + W^- \ln W^- \right).$$

Так как энтропия является аддитивной величиной, можно записать следующее приближенное выражение для энтропии кристалла:

$$S = -k \sum_{\vec{r}} \left( W^{+}(\vec{r}) \ln W^{+}(\vec{r}) + W^{-}(\vec{r}) \ln W^{-}(\vec{r}) \right).$$
(13.92)

Формулы (13.79), (13.80), (13.90) – (13.92) определяют зависимость  $F = F\{W(\vec{r})\}$  свободной энергии от вероятности  $W = W(\vec{r})$ . Нетрудно показать, что условие (13.81) минимума свободной энергии приводит к уравнению

$$\frac{1}{2} k T \ln \frac{1+\sigma(\vec{r})}{1-\sigma(\vec{r})} = h + I \sum_{\vec{q}} \sigma(\vec{r}+\vec{q}). \qquad (13.93)$$

Из этого уравнения можно найти функцию  $\sigma = \sigma(\vec{r})$ , которая описывает намагниченность каждого атома кристалла, находящегося в состоянии термодинамического равновесия.

В пределах одного домена намагниченность σ каждого атома ферромагнетика одинакова. Положив в уравнении (13.93)

$$\sigma(\vec{r}) = \sigma = \text{const},$$

придем к уравнению

$$\frac{1}{2} k T \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = h + z I \sigma,$$

которое совпадает с уравнением (13.74).

Рассмотрим теперь свойства магнетика в случае, когда энергия *I* отрицательна:

$$I=-\left|I\right|.$$

В этом случае обменная энергия пары соседних атомов будет принимать наименьшее значение -|I|, когда магнитные моменты атомов направлены в противоположные стороны. Результатом такого взаимодействия является устанавливающийся при достаточно низких температурах определенный порядок в направлениях атомных магнитных моментов. Так называемое антиферромагнитное упорядочение характеризуется тем, что магнитные моменты соседних атомов направлены преимущественно в противоположные стороны. При этом происходит чередование направлений магнитных моментов вдоль кристаллографических осей (рис. 13.15).

Антиферромагнитный кристалл можно представить себе как две вставленные друг в друга пространственые решетки, которые называют магнитными подрешетками. Каждая подрешетка образована атомами, магнитные моменты которых сонаправлены. Магнитные моменты атомов из разных подрешеток антипараллельны. Поэтому средняя намагниченность антиферромагнетика в отсутствие внешнего магнитного поля равна нулю.



Рис. 13.15. Антиферромагнитное упорядочение

Обозначни одну из магнитных подрешеток  $L_1$ , а другую –  $L_2$ . Используя эти обозначения, среднюю намагниченность  $\sigma(\vec{r})$  атома в узле  $\vec{r}$ можно описать следующей формулой:

$$\sigma(\vec{r}) = \begin{cases} \sigma_1 & \text{прн} \quad \vec{r} \in L_1, \\ \sigma_2 & \text{прн} \quad \vec{r} \in L_2, \end{cases}$$
(13.94)

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – намагниченности атомов в подрешетках  $L_1$  и  $L_2$  соответственно. Подстановка этой функции в уравнение (13.93) приводит к системе уравнений для значений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ 

$$\frac{1}{2} k T \ln \frac{1+\sigma_1}{1-\sigma_1} = h - z |I| \sigma_2,$$

$$\frac{1}{2} k T \ln \frac{1+\sigma_2}{1-\sigma_2} = h - z |I| \sigma_1.$$
(13.95)

Отсутствие антиферромагнитного упорядочения характеризуется равенством значений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , а степень такого упорядочения можно охарактеризовать величиной

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \sigma_1 - \sigma_2 \right), \qquad (13.96)$$

которую называют параметром порядка.

Среднюю намагниченность  $\overline{\sigma}$  атома антиферромагнетика можно определить так:

$$\overline{\sigma} = \frac{1}{2} \left( \sigma_1 + \sigma_2 \right). \tag{13.97}$$

Таким образом, система уравнений (13.95) неявным образом определяет зависимости параметра порядка  $\eta$  и средней намагниченности  $\overline{\sigma}$  от температуры и напряженности внешнего магнитного поля.

Если внешнее магнитное поле отсутствует и h = 0, то намагниченность  $\bar{\sigma} = 0$ . При этом  $\sigma_2 = -\sigma_1$  и параметр порядка  $\eta = \sigma_1$ . В этом случае уравнения (13.95) приводят к уравнению для параметра порядка

$$\ln \frac{1+\eta}{1-\eta} = \frac{2 z |I| \eta}{k T}, \qquad (13.98)$$

которое совпадает с уравнением (13.75). При этом график зависимости  $\eta = \eta(T)$  параметра порядка от температуры, когда магнитное поле отсутствует, будет такой же, как график на рис. 13.14. Такая зависимость  $\eta = \eta(T)$  свидетельствует о том, что при температурах ниже критической

$$T_c = \frac{z \left| I \right|}{k} , \qquad (13.99)$$

которую называют точкой Несля, наступает самопроизвольное антиферромагнитное упорядочение атомных магнитных моментов.

# ГЛАВА 14

# ФИЗИКА ЛАЗЕРОВ

#### 14.1. Стационарные состояния электронов и квантовые переходы

Движение одного из электронов в атоме или молекуле согласно представлениям квантовой механики описывается посредством волновой функции  $\psi = \psi(t, \vec{r})$ . Когда электрон совершает стационарное движение, характер которого не изменяется с течением времени, говорят, что он находится в *стационарном состоянии*. Такое движение описывается волновой функцией вида

$$\psi(t, \vec{r}) = \exp\left(-\frac{i E t}{\hbar}\right) \varphi(\vec{r}),$$

где E – энергия электрона, а функция  $\varphi = \varphi(\vec{r})$  является решением уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\varphi = E\,\varphi\,,\qquad(14.1)$$

где  $\widehat{H}$  – оператор полной энергии электрона, называемый гамильтонианом.

Когда электрон движется в ограниченной области пространства (например, в пределах атома), решения уравнения Шредингера (14.1) образуют счетное множество, т.е. каждой функции  $\varphi = \varphi(\vec{r})$ , удовлетворяю-



Рис. 14.1. Уровни энергии

щей этому уравнению, можно приписать порядковый номер, обозначаемый символом n или m = 1, 2, 3, ... При этом энергию электрона в стационарном состоянии, описываемом волновой функцией  $\varphi_n(\vec{r})$ , обозначают  $E_n$ . Таким образом, возможные значения энергин электрона образуют дискретный спектр. Эти значения принято отмечать на числовой оси E линиями, которые называют уровнями энергии (рис. 14.1). Состояние  $\varphi_1(\vec{r})$ , в котором электрон обладает наименьшей энергией  $E_1$ , называют основным. Все другие состояния  $\varphi_n(\vec{r})$ называют возбужденными. Существуют различные состояния, в которых электрон обладает одной и той же энергией. Такие состояния и соответствующий уровень энергии называют вырожденными, а число этих состояний – кратностью вырождения уровня.

Под влиянием различных внешних воздействий электрон время от времени совершает быстрые переходы из одного стационарного состояния  $\varphi_n(\vec{r})$  в другое  $\varphi_m(\vec{r})$ . В результате такого перехода его энергия может "скачком" измениться от значения  $E_n$  до значения  $E_m$ . В таком случае говорят, что электрон перешел с уровня  $E_n$  на уровень  $E_m$ . Схематично переходы электрона из одного стационар-

поролоды опентропа по одного стационар ного состояния в другое изображают вертикальными стрелками между энергетическими уровнями. На рис. 14.2 условно изображены переход с уровня  $E_n$  на более высокий уровень  $E_m$  и обратный переход с  $E_m$  на  $E_n$ . Существенной особенностью перехода электрона из одного стационарного состояния в другое является то, что при этом его энергия "скачком" изменяется на величину  $E_m - E_n$ . Поэтому такие переходы и называют квантовыми. В результате одних переходов энергия электрона увеличивается, а в результате других она уменьшается.



Рис. 14.2. Квантовый переход электрона из состояния  $\varphi_n$  в состояние  $\varphi_m$  и обратный переход

Квантовый переход электрона из одного состояния в другое может произойти, а его энергия может измениться только в том случае, когда какая-то частица (или сразу несколько частиц), взаимодействуя с электроном некоторым образом, сообщает ему энергию или отбирает ее у него. Очень часто роль такой частицы играет квант электромагнитного излучения – фотон.



Рис. 14.3. Поглощение фотона атомом

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом приводит к различным процессам, протекающим в веществе, и к изменению характеристик самого излучения. В этой главе будем рассматривать только два процесса: поглощение излучения веществом и его испускание. Согласно квантовой теории взаимодействия излучения с веществом отдельный атом может как поглотить фотон, так и испустить его. При поглощении фотона атомом A (рис. 14.3) электрон переходит из некоторого состояния  $\varphi_n$  в состояние  $\varphi_m$  с более высокой энергией ( $E_m > E_n$ ), т.е. атом приходит в возбужденное состояние  $A^*$ . Такой переход возможен при условии, что энергия фотона  $\hbar \omega$  равна изменению энергии электрона:

$$\hbar\,\omega = E_m - E_n\,,\qquad(14.2)$$

т.е. частота фотона должна иметь вполне определенное значение. Поэтому этот переход называют *резонансным* поглощением фотона.

Электрон в атоме может перейти в состояние с более высокой энергией не только при поглощении фотона, но также при столкновении с другим атомом или какой-либо иной частицей. Например, тепловые колебания атомов в кристаллической решетке приводят их в возбужденные состояния. Другими словами, атомы в кристаллах могут поглощать кванты тепловых колебаний решетки – фононы.

Переход электрона из состояния  $\varphi_m$  в состояние  $\varphi_n$  с более низкой энергией ( $E_n < E_m$ ) может сопровождаться испусканием фотона с частотой

$$\omega = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \,. \tag{14.3}$$

Такой переход называют излучательным. Иногда при переходе из  $\varphi_m$  в  $\varphi_n$  электрон отдает часть своей энергии не фотону, а каким-то другим частицам, например, фононам. Тогда переход называют безызлучательным.

Переход из некоторого возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией электрон может совершить самостоятельно без всякого воздействия извне. Такой самопроизвольный переход  $A^{\bullet} \rightarrow A$  называют спонтанным. Если при этом рождается фотон, то испускаемое атомом электромагнитное излучение также называют спонтанным (рис. 14.4).

$$\begin{array}{cccc}
E_m & E_n = E_m - \hbar \omega & \hbar \omega \\
\hline
(A^*) & (A) & (A)$$

Рис. 14.4. Спонтанное испускание фотона атомом

Спонтанное электромагнитное излучение есть совокупность большого числа фотонов, в разное время спонтанно испущенных различными атомами. Поэтому оно не является когерентным. Переход электрона в возбужденном атоме из состояния  $\varphi_m$  в состояние  $\varphi_n$  с испусканием фотона частоты  $\omega$  может быть совершен под влиянием пролетающего мимо фотона той частоты (14.5). Причем рожденный фотон совершенно идентичен фотону, стимулировавшему его рождение. Такой переход называют вынужденным, а возникающее при этом излучение – индуцированным. Возможность вынужденных излучательных переходов электрона и существование индуцированного излучения были предсказаны А. Эйнштейном.



Рис. 14.5. Вынужденное испускание фотона атомом

Плоская электромагнитная монохроматическая волна распространяется по пространству в определенном направлении, имеет определенную частоту, фазу и поляризацию. Индуцированное электромагнитное излучение обладает замечательным свойством. Его волновые характеристики (направление, частота, фаза и поляризация) совершенно совпадают с характеристиками излучения, которое, проходя через вещество, вынуждает атомы испускать это излучение. Иначе говоря, индуцированное излучение когерентно с излучением, его вызывающим.

#### 14.2. Кинетика квантовых переходов

Рассмотрим систему невзаимодействующих атомов, в которых валентный электрон может совершать квантовые переходы из одного стационарного состояния в другое. Пусть в момент времени t в этой системе имеется число  $N_n(t)$  атомов, в которых валентный электрон находится в состоянии  $\varphi_n$  с энергией  $E_n$ , где n = 1, 2, 3, ... Число  $dN_{n \to m}^{(cn)}$  спонтанных переходов, совершаемых электронами из состояния  $\varphi_n$  в какое-то состояние  $\varphi_m$  с меньшей энергией за время от момента t до момента t + dt, пропорционально числу  $N_n(t)$  атомов и промежутку времени dt:

$$dN_{n \to m}^{(cn)} = A_{nm} N_n(t) dt , \qquad (14.4)$$

где  $A_{nm}$  – положительный коэффициент, n > m. Если бы в системе совершались только такие спонтанные переходы, то за время от t до t + dt число  $N_n$  атомов в состоянии  $\varphi_n$  уменьшилось так, что функция
$N_n = N_n(t)$  получила бы приращение

$$dN_n = -A_{nm}N_n dt . (14.5)$$

По определению отношение

$$\frac{-dN_n}{N_n} = A_{nm}dt$$

числа  $-dN_n$  атомов, в которых за время dt произошел спонтанный переход электрона из  $\varphi_n$  в  $\varphi_m$ , к числу  $N_n(t)$  атомов в момент времени t есть вероятность того, что в каком-то одном атоме за это время произойдет такой переход. Поэтому величину  $A_{nm}$  называют вероятностью спонтанного перехода из  $\varphi_n$  в  $\varphi_m$  за единицу времени (dt = 1). Решением уравнения (14.5) является функция

$$N_n(t) = N_n(0) e^{-A_{nm} t}. (14.6)$$

Подставим в это равенство вместо t значение

$$\tau_{nm} = \frac{1}{A_{nm}} \,. \tag{14.7}$$

Получим

$$N_n(\tau)=\frac{N_n(0)}{e}\,,$$

т.е. за промежуток времени от момента t = 0 до момента  $t = \tau_{nm}$  число атомов в состоянии  $\varphi_n$  из-за спонтанных переходов в  $\varphi_m$  уменьшается в eраз. Величнну (14.7) называют средней продолжительностью жизни атома в состоянии  $\varphi_n$  относительно перехода в состояние  $\varphi_m$ . Как правило, время жизни  $\tau_{nm} \sim 10^{-8}c$ . Состояние атома называют метастабильным, если время его жизни в этом состоянии  $\tau_{nm} \gg 10^{-8}c$ .

В действительности кроме спонтанных переходов из  $\varphi_n$  в  $\varphi_m$  атом может совершать вынужденные переходы между этими состояниями. Чясло  $dN_{n-m}^{(und)}$  атомов, совершающих вынужденные переходы из  $\varphi_n$  в  $\varphi_m$ , за время от t до t+dt, пропорционально их числу  $N_n(t)$  в состоянии  $\varphi_n$ , промежутку времени dt и числу фотонов, вынуждающих атомы совершать такие переходы. Так как частота  $\omega$  этих фотонов определяется формулой (14.3), их число равно отношению энергии фотонов этой частоты к энергии одного фотона:

$$\frac{w(\omega) V}{\hbar \omega}$$

где  $w(\omega)$  – спектральная плотность энергии электромагнитного излучения в объеме V, где находится рассматриваемая система атомов. Итак,

для числа вынужденных (индуцированных) переходов можно записать следующую формулу:

$$dN_{n \to m}^{(\mathbf{u} \times \partial)} = B_{nm} w(\omega) N_n(t) dt, \qquad (14.8)$$

где  $B_{nm}$  - коэффициент пропорциональности, n > m. Величины  $A_{nm}$  и  $B_{nm}$  называют коэффициентами Эйнштейна.

Сообщество атомов в состоянии  $\varphi_n$  может не только терять своих членов из-за их переходов в состояние  $\varphi_m$  с меньшей энергией. Оно может пополняться за счет обратных переходов, которые происходят при поглощении фотонов атомами. Число  $dN_{m\to n}^{(nosA)}$  переходов, совершаемых электронами из состояния  $\varphi_m$  в состояние  $\varphi_n$  за время от t до t + dt при поглощении атомом фотона, пропорционально числу  $N_m(t)$  атомов в состоянии  $\varphi_m$ , времени dt и числу фотонов с частотой  $\omega$ , т.е. плотности энергии электромагнитного излучения этой частоты:

$$dN_{m \to n}^{(nosA)} = B_{mn} w(\omega) N_m(t) dt , \qquad (14.9)$$

где m < n.

## 14.3. Принцип детального равновесия. Формула Планка

Когда система атомов и взаимодействующее с ними электромагнитное излучение находятся в состоянии термодинамического равновесия, числа атомов  $N_n$  и плотность  $w(\omega)$  энергии излучения не изменяются с течением времени. Однако различные квантовые переходы происходят и очень часто. При этом соблюдается принцип детального равновесия, согласно которому число атомов, совершающих за время *dt* переходы из состояния  $\varphi_n$  в состояние  $\varphi_m$ , равно числу атомов, совершающих за это время обратные переходы из  $\varphi_m$  в  $\varphi_n$ . Этот принцип выражается равенством

$$dN_{n \to m}^{(cn)} + dN_{n \to m}^{(un\partial)} = dN_{m \to n}^{(nosA)}.$$
(14.10)

Подстановка в это равенство выражений (14.4), (14.8) и (14.9) приводит к уравнению

$$(A_{nm} + B_{nm} w(\omega)) N_n = B_{mn} w(\omega) N_m , \qquad (14.11)$$

где n > m,

$$\omega = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \,. \tag{14.12}$$

Разрешим уравнение (14.11) относительно плотности энергии излучения. Придем к формуле

$$w(\omega) = \frac{A_{nm} N_n}{B_{mn} N_m - B_{nm} N_n}, \qquad (14.13)$$

которая должна привести к функции Планка, которая описывает распределение энергии в спектре равновесного теплового излучения.

Когда система частиц находится в состоянии термодинамического равновесия, распределение частиц по состояниям осуществляется в соответствии с законом Гиббса, согласно которому в рассматриваемой системе число атомов в состоянии  $\varphi_n$  должно быть

$$N_n = C \, e^{-\beta \, E_n} \,, \tag{14.14}$$

где C - положительный множитель, β - обратная температура. При этом число атомов в состоянии φ<sub>m</sub> будет

$$N_m = C \, e^{-\beta \, E_m} \, . \tag{14.15}$$

Подставим выражения (14.14) и (14.15) в формулу (14.13). С учетом соотношения (14.12) получим следующую зависимость плотности энергии излучения от частоты и температуры:

$$w(\omega,\beta) = \frac{A_{nm}}{B_{mn} e^{\beta \hbar \omega} - B_{nm}}.$$
 (14.16)

Эта формула приведет к функции Планка, если будут равны друг другу коэффициенты B<sub>mn</sub> и B<sub>nm</sub>:

$$B_{mn} = B_{nm} \,. \tag{14.17}$$

Обоснованием этого равенства является следующее требование, предъявляемое к плотности энергии равновесного излучения. С ростом температуры ( $\beta \rightarrow 0$ ) спектральная плотность энергии равновесного излучения должна неограниченно возрастать:

$$\lim_{\beta\to 0}w(\omega,\beta)=\infty\,.$$

Теперь функцию (14.16) можно записать так:

$$w(\omega, \beta) = \frac{A_{nm}}{B_{nm} \left(e^{\beta \hbar \omega} - 1\right)}.$$

# 14.4. Прохождение излучения через вещество. Инверсная населенность уровней

Очень часто взаимодействие излучения с веществом бывает связаво только с переходами электронов в атомах из основного состояния  $\varphi_1$  и

первое возбужденное состояние  $\varphi_2$  и обратно, а другие переходы или не происходят совсем, или не влияют на переходы между состояниями  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Такие атомы называют *двухуровневыми*.

Представям себе однородную среду, состоящую из атомов с двумя уровнями энергии  $E_1$  и  $E_2$ , которая заполняет пространство между двумя параллельными плоскостями, расположенными на расстоянии *l* друг от друга (рис. 14.6). Направим ось *x* перпендикулярно к этим плоскостям и положим x = 0 на одной из них. Тогда на другой будет x = l.



Рис. 14.6. Прохождение излучения через вещество

Пусть через плоскость x = 0 в среду входит распространяющееся вдоль оси x монохроматическое электромагнитное излучение частоты

$$\omega=\frac{E_2-E_1}{\hbar}$$

Некоторые фотоны, составляющие это излучение, при его прохождении через вещество поглощаются атомами, находящимися в основном состоянии  $\varphi_1$ . После этого атомы приходят в возбужденное состояние  $\varphi_2$ . Другие фотоны, пролетая мимо возбужденных атомов, вынуждают их испускать когерентные фотоны, которые образуют индуцированное излучение. Если продолжительность  $\tau$  жизни атома в возбужденном состоянии сравнительно велика, то спонтанные переходы атомов из состояния  $\varphi_2$  в состояние  $\varphi_1$  будут происходить очень редко и возникающее при таких переходах спонтанное излучение можно не учитывать. Поглощение фотонов и их вынужденное испускание атомами приводят к тому, что интенсивность I излучения изменяется по мере его прохождения через вещество, т.е. интенсивность зависит некоторым образом от координаты r:

$$I = I(x)$$

Установим эту зависимость.

Пусть излучение распространяется через вещество в виде пучка, площадь поперечного сечения которого равна S. Согласно определению интенсивности произведение

$$I(x) S dt$$
 (14.18)

есть энергия излучения, перенесенная им через сечение пучка плоскостью x за время dt.

Рассмотрим взаимодействие излучения с веществом в тонком слое между сечениями x и x + dx. Найдем число  $\delta N(x)$  фотонов, влетающих в этот слой через сечение x. Для этого разделим их энергию (14.18) на энергию одного фотона. Получим

$$\delta N(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\hbar \omega} I(\boldsymbol{x}) \, S \, d\boldsymbol{t} \,. \tag{14.19}$$

Аналогично, число  $\delta N(x + dx)$  фотонов, вылетающих из слоя через сечение x + dx, будет

$$\delta N(x+dx) = \frac{1}{\hbar \omega} I(x+dx) S dt . \qquad (14.20)$$

Изменения числа фотонов обусловлено их взаимодействием с атомами внутри слоя.

При прохождении излучения через слой в нем было поглощено атомами некоторое количество фотонов. Это число найдем по формуле (14.9):

$$dN_{1\to 2}^{(noss)} = B_{12} w N_1 dt, \qquad (14.21)$$

где число  $N_1$  атомов в основном состоянии, находящихся внутри слоя, равно произведению их концентрации  $n_1$  на объем слоя:

$$N_1 = n_1 S \, dx \, .$$

В то же время атомы были вынуждены испустить фотоны, число которых согласно формуле (14.8) равно

$$dN_{2\to1}^{(un\partial)} = B_{21} w N_2 dt, \qquad (14.22)$$

где

$$N_2 = n_2 S \, dx$$

- число атомов в слое, которые находятся в возбужденном состояния,  $n_2$ 

- их концентрация. В силу равенства (14.17)

$$B_{21} = B_{12}$$
.

Подведем баланс числа фотонов. Число  $\delta N(x)$  фотонов, влетевших в слой за время dt, должно быть равно числу  $\delta N(x+dx)$  фотов, вылетевших из слоя за это время, плюс число  $dN_{1\to2}^{(noss)}$  фотонов, поглощенных в слое, минус число  $dN_{2\to1}^{(und)}$  фотонов индуцированного излучения, которые были испущены атомами за это время. Итак, придем к равенству

$$\delta N(x) = \delta N(x+dx) + dN_{1\to 2}^{(nosA)} - dN_{2\to 1}^{(un\partial)}$$

Подставим в это равенство выражения (14.19), (14.20), (14.21) и (14.22). С учетом того, что плотность энергии излучения связана с его интенсивностью соотношением

$$w=\frac{I}{c}$$

где с – скорость света, придем к уравнению

$$dI = B_{12} \frac{\hbar \omega}{c} (n_2 - n_1) I dx, \qquad (14.23)$$

где

$$dI = I(x + dx) - I(x)$$

- приращение интенсивности излучения на длине dx. Из этого уравнения можно найти функцию I = I(x), если известны концентрации атомов  $n_1$  и  $n_2$ .

Предположим, что рассматриваемая система атомов находится в состоянии термодинамического равновесия. Падающее извие на эту систему достаточно мощное излучение может это равновесие разрушить. Однако в том случае, когда интенсивность падающего излучения не велика, система атомов будет находиться в состоянии близком к равновесному. При этом числа атомов в различных состояниях можно найти по закону Гиббса (14.14):

$$N_1 = C e^{-\beta E_1}, \qquad N_2 = C e^{-\beta E_2}. \tag{14.24}$$

Как видно из этих формул в равновесной системе число  $N_2$  атомов в возбужденном состоянии меньше числа  $N_1$  атомов в основном состоянии:

$$N_1 > N_2$$

В таком случае говорят, что населенность первого уровня выше, чем населенность второго.

С учетом соотношений (14.24) уравнение (14.23) можно записать так:

$$\frac{dI}{I} = -\alpha \, dx \,, \qquad (14.25)$$

где

$$\alpha = B_{12} \frac{\hbar \omega}{c} n_1 \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right)$$
(14.26)

- коэффициент поглощения света. Интегрирование уравнения (14.25) приводит к следующей зависимости интенсивности от координаты:

$$I(x) = I(0) e^{-\alpha x} . (14.27)$$

Согласно этой зависимости интенсивность излучения уменьшается по мере его проникновения в глубь вещества. Зависимость (14.27) называют законом Бугера.

В современной физике существуют методы создания в системе двухуровневых атомов так называемой инверсной населенности уровней. Инверсией населенностей уровней энергии называют такое распределение атомов по состояниям, при котором число  $N_2$  атомов в возбужденном состоянии больше числа  $N_1$  атомов в состоянии с энергией  $E_1 < E_2$ :

$$N_2 > N_1$$
. (14.28)

Неравновесное состояние вещества с инверсией населенностей уровней называют инверсным, или обращенным. Это состояние будет сохраняться до тех пор, пока на вещество оказывается соответствующее воздействие. Как только такое воздействие прекращается, вещество возвращается (релаксирует) в состояние термодинамического равновесия.

При условии (14.28) правая часть уравнения (14.23) будет положительной и его удобно записать так:

$$\frac{dI}{I} = \gamma \, dx \,, \qquad (14.29)$$

где

$$\gamma = B_{12} \frac{\hbar \omega}{c} (n_2 - n_1) > 0. \qquad (14.30)$$

Решением уравнения (14.29) является функция

$$I(x) = I(0) e^{\gamma x} . (14.31)$$

Как видно, теперь интенсивность излучения увеличивается по мере его прохождения через вещество.

Положим в формуле (14.31) x = l. Получим

$$I(l) = I(0) e^{\gamma l}$$

Отношение

$$K = \frac{I(l)}{I(0)} = e^{\gamma l}$$
(14.32)

называется коэффициентом усиления излучения на длине l. Расположив вещество в инверсном состоянии между двумя параллельными зеркально отражающими излучение поверхностями, можно заставить излучение многократно проходить через вещество. Так можно повысить коэффициент усиления. Этот принцип используется в работе квантовых усилителей и генераторов.

## 14.5. Квантовые генераторы

В 1953 году русские ученые Александр Михайлович Прохоров и Николай Геннадиевич Басов создали теорию квантовых усилителей и генераторов электромагнитного излучения. В 1954 году они построили первый квантовый генератор на молекулах аммиака. Одновременно в США Чарльз Таунс и его сотрудники построили аналогичный прибор. В 1964 году А.М. Прохорову, Н.Г. Басову и Ч. Таунсу была присуждена Нобелевская премия по физике.



Рис. 14.7. Схема квантового генератора: 1 – активное вещество, 2 – устройство накачки, 3 – зеркала

Рассмотрим принцип работы квантового генератора. Схема генератора ра показана на рис. 14.7. Основным элементом квантового генератора является активная среда, т.е. вещество, в котором создается инверсная населенность уровней. Активная среда обычно имеет форму длинного цилиндра. У торцов этого цилиндра перпендикулярно к его оси расположены два плоскопараллельных зеркала по одному у каждого торца. Назначение этих зеркал – увеличить за счет многократного прохождения луча через активную среду длину пути, на котором происходит усиление излучения. Зеркала образуют так называемый резонатор. Между ними возникает стоячая электромагнитная волна. Одно из зеркал делают полупрозрачным. Через это зеркало из резонатора выходит электромагнитное излучение в виде узкого, почти нерасходящегося луча. Процесс, в ходе которого активной среде некоторым образом передается энергия и создается инверсия населенностей уровней, называют накачкой. Еще одним важным элементом квантового генератора является устройство накачки.

Для создания инверсии населенностей уровней энергии были предложены различные методы. Наиболее удобным и распространенным из них является предложенный в 1955 году Басовым и Прохоровым метод трех уровней. На атомы или молекулы активного вещества некоторым образом интенсивно воздействуют так, что электроны в них переходят из основного состояния  $\varphi_1$  с энергией  $E_1$  в возбужденное состояние  $\varphi_3$  с энергией  $E_3$ , минуя состояние  $\varphi_2$ , энергия  $E_2$  которого меньше энергии  $E_3$ (рис. 14.8). В результате достаточно интенсивной накачки достигается насыщение, при котором число  $N_3$  электронов в состоянии  $\varphi_3$  становится равным числу  $N_1$  электронов в основном состоянии  $\varphi_1$ . При этом для одной из пар уровней  $E_1$ ,  $E_2$  или  $E_2$ ,  $E_3$  возникает инверсия населенностей.



Рис. 14.8. Система трех уровней

Только небольшая часть энергии, сообщаемой активной среде при накачке, переобразуется в энергию генерируемого излучения. Большая часть этой энергии переходит в тепло. Активная среда сильно нагревается и иногда ее приходится интенсивно охлаждать.

Квантовый генератор видимого электромагнитного излучения называют лазером. Этот термин происходит от английского выражения Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, которое в переводе означает "усиление света при помощи вынужденного излучения".

Практический интерес к оптическим квантовым генераторам связан с тем, что их излучение обладает высокой направленностью, монохроматичностью, когерентностью и достаточно большой интенсивностью. Лазеры нашли применение в самых разных областях науки и техники. 1. Астахов, А. В. Курс физики / А. В. Астахов, Ю. М. Широков. — М. : Наука, 1977—1981. — Т. 1—3.

2. Axuesep, А. И. Курс общей физики / А. И. Ахиезер, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1969.

3. Иродов, И. Е. Задачи по общей физике / И. Е. Иродов. — М. : Наука, 1987.

4. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тала / Ч. Киттель. — М. : Наука, 1978.

5. Козел, С. М. Сборник задач по физике / С. М. Козел, Э. И. Рашба, С. А. Славатинский. — М. : Наука, 1987.

6. Кристи, Р. Строение вещества: введение в современную физику / Р. Кристи, А. Питти — М. : Наука, 1969.

7. Матвеев, А. Н. Курс общей физики / А. Н. Матвеев. — М. : Высшая школа, 1976—1989. — Т. І—V.

8. Орир, Д. Физика / Д. Орир. — М. : Мир, 1981. — Т. 1—2.

9. Савельев, И. В. Курс общей физики / И. В. Савельев. — М. : Наука, 1982—1984. — Т. 1—3.

10. Савельев, И. В. Сборник вопросов и задач по общей физике / И. В. Савельев. — М. : Наука, 1982.

11. Сивухин, Д. В. Общий курс физики / Д. В. Сивухин. — М. : Наука, 1979—1989. — Т. I—V.

12. Суханов, А. Д. Лекции по квантовой физики / А. Д. Суханов. — М. : Высшая школа, 1991.

13. *Тарасов, Л. В.* Введение в квантовую оптику / Л. В. Тарасов. — М. : Высшая школа, 1987.

14. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. — М. : Мир, 1965—1967. — Вып. 1—9.

#### Покупайте наши книги:

В офисе издательства «ЮРАЙТ»: 111123. г. Москва, ул. Плеханова, д. 4, тел.: (495) 744-00-12, c-mail: sales@urait.ru, www.urait.ru

#### В логистическом центре «ЮРАЙТ»:

140053, Московская область, г. Котельники, мкр. Ковровый, д. 37, тел.: (495) 744-00-12, c-mail: sales@urait.ru, www.urait.ru

В нитериет-магазине «ЮРАЙТ»: www.urait-book.ru, e-mail: order@urait-book.ru, тел.: (495) 742-72-12

Для закупок у Единого поставщика в соответствии с Федеральным законом от 21.07.2005 № 94-ФЗ обращайтесь по тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru, vuz@urait.ru

Учебное издание

Бондарев Борис Владимирович, Калашников Николай Павлович, Спирин Геннадий Георгиевич

# КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

### Книга З

## ТЕРМОДИНАМИКА. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Учебник для бакалавров

Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнитура «Petersburg». Печать офсетная. Усл. печ. л. 23,12. Тираж 0000 экз. Заказ №

## ООО «ИД Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4. Тсл.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru