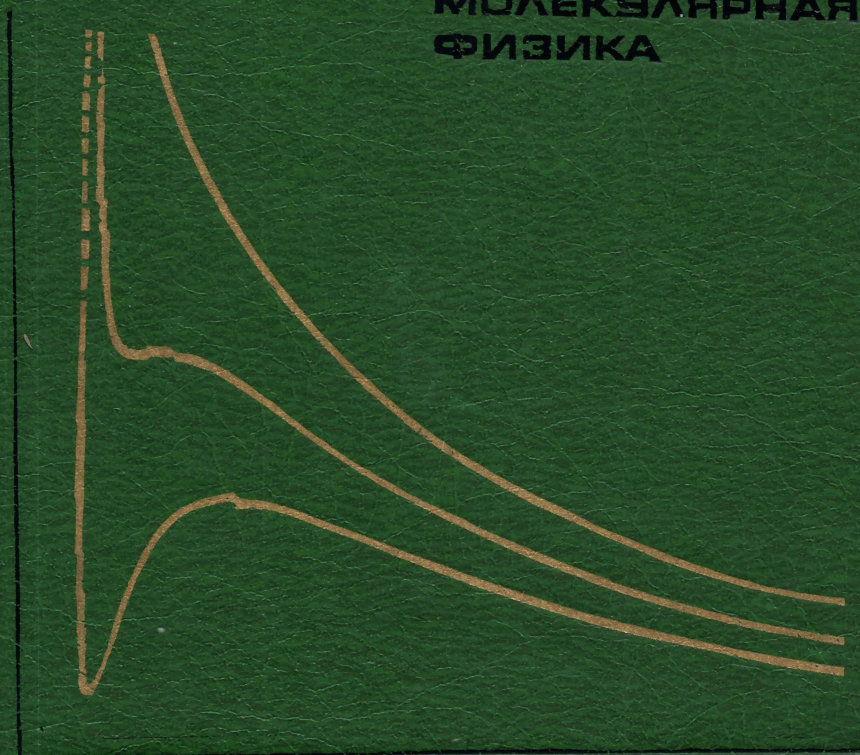


Е. М. ГЕРШЕНЗОН
Н. Н. МАЛОВ
А. Н. МАНСУРОВ
В. С. ЭТКИН

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ФИЗИКА



**Е.М. ГЕРШЕНЗОН
Н.Н. МАЛОВ
А.Н. МАНСУРОВ
В.С. ЭТКИН**

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ФИЗИКА**

Допущено Министерством
просвещения СССР в качестве
учебного пособия для студен-
тов физико-математических
факультетов педагогических
институтов

**МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1982**

ББК 22.36
К 93

Рецензенты: кафедра общей физики Таганрогского государственного педагогического института,
Пеннер Д. И., профессор, зав. кафедрой теоретической физики Владимирского педагогического института.

Курс общей физики: Молекулярная физика. Учеб. пособие для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов/ Е. М. Гершензон, Н. Н. Малов, А. Н. Мансуров, В. С. Эткин.— М.: Просвещение, 1982.— 207 с., ил.

В книге рассмотрены следующие вопросы: предмет молекулярной физики, термодинамический и статистический подход к изучению макроскопических систем, идеальный газ и его статистическое описание, явления переноса в газах, равновесное излучение абсолютно черного тела, тепловые процессы и основы термодинамики, реальные газы и жидкость, газодинамика, твердые тела.

Особое внимание уделено объяснению физического смысла изучаемых явлений.

Г $\frac{4309021100-667}{103(03)-82}$ 26-82

ББК 22.36
530.3

© Издательство «Просвещение», 1982 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Молекулярная физика» представляет собой заключительный раздел курса общей физики. В нем рассматриваются свойства макроскопических систем, состоящих из огромного числа молекул или атомов. Завершающее положение раздела позволяет ориентироваться на читателя, уже в полной мере освоившегося с представлениями о частицах, полях, волновых и квантовых явлениях, т. е. подготовленного к изучению статистических закономерностей. Кроме того, при таком построении курса возможно больше внимания уделить вопросам современной физики.

В книге используются квантовые представления о дискретности энергетических уровней атомов и молекул, что существенно уточняет (и одновременно упрощает) описание и изучение макросистем. Особенности статистического и термодинамического подхода к изучению природы подробно демонстрируются на примере идеального газа. Кроме традиционных вопросов, связанных с физикой газов, жидкостей и твердых тел, в пособии затронуты некоторые сравнительно новые проблемы: принципы работы оптических квантовых генераторов, явление сверхпроводимости, зонная теория строения твердых тел, теплоемкость твердых тел при низких температурах и др.

Существующие в настоящее время программы по общей физике для физических специальностей педагогических институтов (Программы педагогических институтов. Сборники № 12, 13. М., Просвещение, 1979) предусматривают наряду с принятой в настоящем «Курсе общей физики» последовательностью изложения разделов и обычный, традиционный порядок рассмотрения материала, когда «Молекулярная физика» непосредственно следует за «Механикой». Поэтому перед авторами этого тома стояла нелегкая задача — сделать пособие по «Молекулярной физике» пригодным для студентов при любом порядке изложения общей физики.

Читатель, изучающий молекулярную физику вслед за механикой, должен будет (по крайней мере при первом чтении) опустить все главы и параграфы, отмеченные звездочкой (*). К ним он вернется при изучении соответствующих вопросов оптики и атомной физики.

Законы движения макроскопических тел были установлены в механике Ньютона — Эйнштейна. Но, как показывают опытные данные, физические свойства макроскопических тел определяются не только их механическим движением. Тело, например, может не иметь ускорения, но его характеристики будут тем не менее существенно меняться. Простейшие примеры: кусок льда под действием солнечных лучей изменяет свое физическое состояние, превращаясь в воду; резкое понижение давления над жидкостью может привести к тому, что, интенсивно испаряясь, она замерзнет и превратится в твердое тело. Феноменологическое изучение множества подобных явлений позволило объединить их по некоторым схожим признакам и привело к необходимости ввести для их рассмотрения физические величины, которые не были нужны для описания механического движения тел. Одной из таких величин является температура, характеризующая степень нагретости тела. Введение температуры позволило количественно описать многие тепловые явления с участием макроскопических тел. Наука, изучающая тепловые процессы и свойства тел, получила название *термодинамики*. Исторически (и это вполне понятно) сложилось так, что термодинамика изучала тепловые свойства макроскопических тел, не рассматривая их внутреннего строения. В рамках термодинамики физическое состояние тела характеризуется рядом параметров, изменение которых однозначно описывает поведение тела. Число таких параметров, называемых *термодинамическими*, зависит от сложности изучаемого тела и типа его взаимодействий с внешними телами. Так, газ в комнате при нормальных условиях вполне можно описать четырьмя параметрами: температурой T , давлением p , объемом V , массой m .

В основе термодинамики как научного метода описания поведения макрообъектов лежат три принципа (три начала) термодинамики, сформулированные в XIX в.; они являются обобщением громадного числа опытных фактов и позволяют при описании макропроцессов предсказывать ход их развития. Как показали исследования, выполненные значительно позже установления начал термодинамики и ведущиеся до настоящего времени, принципы термодинамики имеют глубокое обоснование — их следствия совпадают со следствиями, полученными из фундаментальных законов меха-

ники, электродинамики и квантовой физики, примененных к системам из большого числа атомов и молекул.

Обладая общностью и универсальностью, термодинамический подход имеет вместе с тем большой недостаток. Все коэффициенты или параметры, характеризующие то или иное тело при некоторых внешних условиях, определяются из эмпирических данных, их нельзя получить теоретически в рамках термодинамики. Поэтому термодинамика не вскрывает внутренних причин изучаемых явлений и процессов. В середине XIX и начале XX в. все более интенсивно начинает развиваться микроскопический подход к изучению поведения макрообъектов, основанный на *молекулярно-кинетическом (статистическом)* методе описания. Статистический метод опирается на конкретную модель внутреннего строения вещества и ставит своей задачей вывести свойства сложных систем, исходя из этой модели.

Следует отметить, что в предыдущих разделах курса мы уже использовали такой прием, например: в феноменологической электродинамике Максвелла свойства физических тел также описывались коэффициентами (ϵ , γ , μ), значения которых определялись из опыта. Так, плотность электрического тока \vec{j} у Максвелла описывается уравнением:

$$\vec{j} = \gamma \vec{E},$$

где \vec{E} — напряженность электрического поля в проводнике. Вопрос о механизме электропроводности и о вычислении проводимости γ выходит за рамки максвелловской электродинамики.

Развив определенные представления о строении проводника, мы смогли рассчитать электропроводность.

Оказалось, что

$$\gamma = ne\mu,$$

где n — концентрация электронов проводимости, e — заряд электрона, μ — подвижность. В теории Друде (см. «Электричество и магнетизм», § 3.1), сделав некоторые предположения о движении электронов проводимости, мы смогли выразить μ через характеристики движения электронов. То же имело место при объяснении явления дисперсии (см. «Оптику и атомную физику», § 8.1), при толковании явлений диа- и парамагнетизма (см. «Электричество и магнетизм», § 8.3 и 8.4). Таким образом, мы и раньше иногда пользовались методами статистической физики.

Если термодинамический метод обладает большей общностью, формальной простотой, то статистический метод позволяет вскрыть причины явлений, обосновать законы термодинамики, рассчитать некоторые коэффициенты и ответить на такие вопросы, даже постановка которых в рамках термодинамики не имеет смысла.

Проникновение статистических представлений в термодинамику привело к развитию статистической термодинамики, наиболее

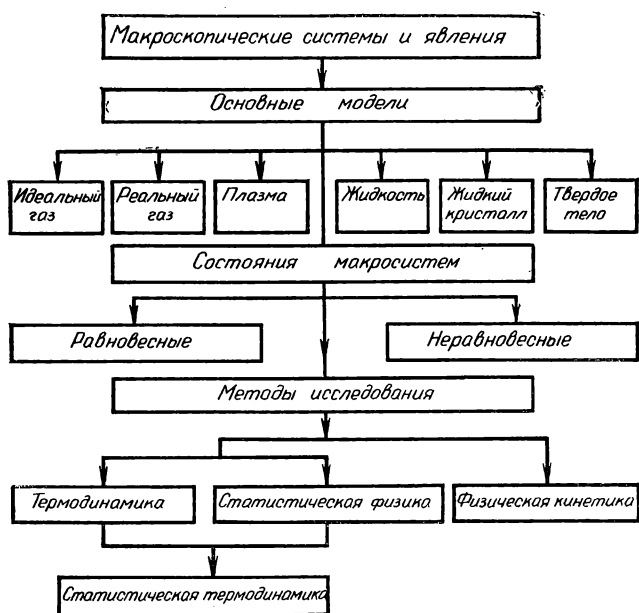
полно описывающей свойства макросистем, таких, как идеальный и реальный газы, жидкости, твердые тела.

Многочисленные состояния макросистем можно разделить на два класса: равновесные и неравновесные. *Равновесными состояниями* называют такие, при которых макроскопические величины, описывающие поведение изолированной системы, остаются неизменными во времени и одинаковыми в пространстве. Более подробно о свойствах равновесного состояния будет сказано ниже. В *неравновесном* состоянии, наоборот, макровеличины, характеризующие состояние системы, изменяются в пространстве и во времени, при этом в системе наблюдаются потоки вещества и энергии.

При изучении равновесного состояния сложных систем используют оба метода: термодинамический и статистический.

Неравновесные состояния сложных систем изучаются методами физической кинетики. Неравновесные состояния наиболее часто встречаются в природе и представляют с теоретической точки зрения наибольшие трудности для изучения. К явлениям, связанным с неравновесными состояниями, относятся, например, явления переноса, неравновесного излучения, газодинамические явления.

Учитывая сказанное, содержание раздела «Молекулярная физика» условно можно изобразить в виде схемы:



1.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА

Молекулярная физика изучает физические свойства макроскопических систем. Примером таких систем могут служить газы, жидкости, твердые тела, плазма. Все эти столь разнородные по своим физическим свойствам объекты обладают одним общим признаком, позволяющим изучать их с единой точки зрения, — они содержат огромное число ($\approx 10^{26} \text{ м}^{-3}$) микроскопических объектов: молекул, атомов или электронов. Размеры атомов или молекул по сравнению с размерами макросистем очень малы. Они изменяются в диапазоне от 10^{-10} (размер атома водорода) до 10^{-7} м (размер молекулы белка вируса). Органы чувств человека не позволяют различать размеры, форму, энергию или импульс отдельных молекул. Однако ряд экспериментов косвенно, а в отдельных случаях прямо позволяет это сделать.

К прямым методам наблюдения молекул относятся методы современной микроскопии. Так как размеры молекул меньше длины волны видимого света, то при помощи оптических микроскопов невозможно рассматривать отдельные молекулы. Увидеть крупные молекулы позволяют электронные микроскопы. С помощью ионного проектора можно наблюдать дискретную структуру металлов. Методы голографической микроскопии, развиваемые в последние годы, позволили увидеть не только молекулы, но и атомы вещества.

Кроме прямых экспериментов, позволяющих наблюдать молекулы, существует множество косвенных. Таковы эксперименты по наблюдению броуновского движения, давления газа на стенки сосуда, диффузии газов и жидкостей, вязкого трения и т. д. Эти явления могут быть непротиворечиво объяснены, если считать, что все вещества состоят из атомов или молекул, находящихся в состоянии непрерывного беспорядочного движения; между ними действуют силы взаимодействия — притяжения и отталкивания.

Более детальное рассмотрение показывает, что силы взаимодействия между молекулами имеют электромагнитное происхождение. Силы притяжения изменяются с расстоянием между центрами молекул как r^{-n} , где $n \approx 7$. Силы отталкивания убывают с увеличением расстояния между центрами молекул по закону r^{-m} , где $m \geq 9$, т. е. значительно быстрее, чем силы притяжения. Силы отталкивания проявляются на расстояниях, меньших 10^{-9} — 10^{-10} м, а притяжения — на расстояниях, больших 10^{-10} — 10^{-9} м.

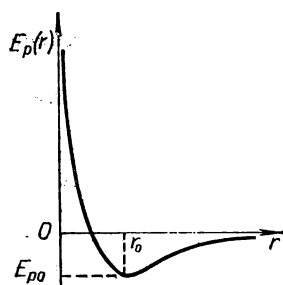


Рис. 1.1

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними приведена на рисунке 1.1. Величина E_{p0} , характеризующая энергию взаимодействия при равенстве сил притяжения и отталкивания, имеет значение порядка $0,1—0,01$ эВ. Такое взаимодействие между молекулами часто называют ван-дер-ваальсовым взаимодействием, по имени голландского физика Я. Д. Ван-дер-Ваальса (1837—1923), изучавшего его. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия на один-два порядка меньше энергии

химического взаимодействия. В отличие от сил химической связи силы Ван-дер-Ваальса не обладают свойством насыщения (химические силы, подобно ядерным, действуют только между несколькими атомами).

Благодаря взаимодействию между частицами вещества энергия беспорядочного движения может передаваться от одного тела к другому. Для описания такого процесса передачи энергии — теплопередачи — вводится величина, имеющая большое значение в термодинамике, — *температура*. Понятие температуры основано на обобщении множества наблюдений и экспериментов, связанных с тепловыми свойствами тел.

Так, было замечено, что при соприкосновении двух тел — более горячего и более холодного — причем о степени нагретости мы говорим в обыденном смысле — взаимодействующие тела постепенно приходят в равновесное состояние, называемое *тепловым равновесием*. В процессе такого взаимодействия энергия от горячего тела передается более холодному благодаря беспорядочному взаимодействию молекул (их столкновениям). По достижении равновесного состояния направленная передача энергии прекращается.

Если понятие температуры как меры нагретости тел при всей его привычности кажется несколько неопределенным, то тесно связанное с ним понятие разности температур — меры отклонения от теплового равновесия — является более конкретным.

По определению температура двух тел считается одинаковой, если они находятся в тепловом равновесии. Температура одного тела считается выше температуры другого, если при тепловом взаимодействии энергия переходит от первого тела ко второму (работа при этом может и не производиться).

Измерение температуры производится на основании правила, также являющегося обобщением многочисленных опытных фактов. Именно: если тело A находится в тепловом равновесии с телом B , а тело B — в тепловом равновесии с телом C , то тело A также находится в тепловом равновесии с телом C . Это положение иногда называют нулевым принципом термодинамики. Благодаря его справедливости можно, приняв некоторое тело за

эталон, проводить температурные измерения, приводя его в тепловое взаимодействие с исследуемыми телами.

Создание объективных методов измерения температуры стало возможным лишь после изучения таких физических свойств тел, которые зависят от температуры, например: длины, объема, термо-ЭДС и др. Приборы для измерения температуры называют *термометрами*.

Для создания термометра необходимо выбрать тело (так называемое *термометрическое тело*), один из параметров которого зависит от температуры по известному закону (например, линейно), и некоторые характеристические состояния вещества (называемые *опорными точками*), наблюдаемые при одной и той же температуре. Так, в жидкостных термометрах, получивших широкое распространение уже в конце XVII в., в качестве термометрического тела берется ртуть или спирт. В качестве опорных точек выбираются, например, температура замерзания воды и температура ее кипения.

Для задания температурной шкалы поступают следующим образом: отмечают высоту столба жидкости в капилляре при двух опорных точках и полученную разность высот делят на определенное число равных частей. Так, шкала Цельсия содержит 100 равных промежутков (градусов) между точкой, соответствующей температуре плавления льда или замерзания воды (0°C), и температурой кипения воды (100°C).

1.2. ЗАКОНЫ ПОВЕДЕНИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ

Экспериментальное исследование свойств разреженных газов (Бойль, Мариотт, Гей-Люссак, Шарль) выявило возможность применения газов в качестве термометрических тел.

Известные из школьного курса физики газовые законы утверждают следующее (при постоянстве массы газа):
при постоянной температуре t (по шкале Цельсия):

$$pV = \text{const} \quad (\text{з а к о н Б о й л я — М а р и о т т а}); \quad (1.1)$$

при постоянном объеме V :

$$p = p_0 [1 + \alpha(t - t_0)] \quad (\text{з а к о н Ш а р л я}); \quad (1.2)$$

при постоянном давлении p :

$$V = V_0 [1 + \beta(t - t_0)] \quad (\text{з а к о н Г е й - Л ю с с а к а}). \quad (1.3)$$

Здесь α — температурный коэффициент давления, β — температурный коэффициент объемного расширения, p_0 и V_0 берутся при $t = t_0$.

Из закона Бойля — Мариотта следует, что для всех разреженных газов

$$\alpha = \beta.$$

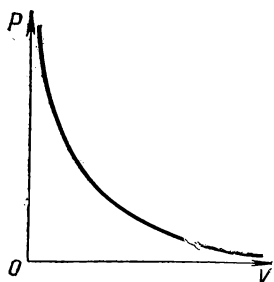


Рис. 1.2

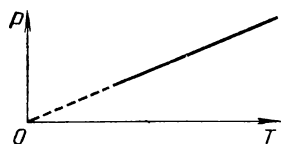


Рис. 1.3

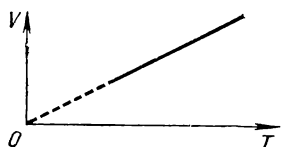


Рис. 1.4

Это подтверждается экспериментом, причем

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15^{\circ}\text{C}}. \quad (1.4)$$

Поэтому можно ввести температурную шкалу, например, отношением:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \alpha t; \quad t_0 = 0^{\circ}\text{C}$$

при постоянстве объема газа.

Закон Шарля можно переписать в таком виде:

$$p = p_0 \frac{(273,15^{\circ}\text{C} + t)}{273,15^{\circ}\text{C}}.$$

Введем абсолютную температуру, связанную с температурой по шкале Цельсия соотношением:

$$T = 273,15^{\circ}\text{C} + t. \quad (1.5)$$

Абсолютная температура измеряется в к е л ь в и н а х. (К). 1 К численно равен 1°C . Нуль шкалы абсолютной температуры составляет $-273,15^{\circ}\text{C}$.

Графики законов (1.1, 1.2, 1.3) изображены на рисунках 1.2, 1.3, 1.4.

Комбинируя выражения газовых законов, можно получить уравнение, связывающее p , V и T для разреженных газов. Его называют у р а в н е н и е м с о с т о я н и я или у р а в н е н и е м К л а п е й р о н а:

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (\text{при } m = \text{const}). \quad (1.6)$$

Газы, подчиняющиеся уравнению (1.6), называются *идеальными*. Постоянная в этом уравнении определяется экспериментально. Для 1 моль газа она оказалась равной:

$$R = 8,31 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (1.7)$$

Эту величину называют *молярной газовой постоянной*.

Для произвольной массы m газа постоянная равна газовой постоянной R , умноженной на число молей газа $\nu \left(\nu = \frac{m}{M} \right)$, где M — молярная масса вещества:

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) было получено Д. И. Менделеевым (1869—1907) и называется у р а в н е н и е м К л а п е й р о н а — М е н д е л е е в а.

1.3. ТЕПЛОТА И РАБОТА. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Уравнение (1.8), полученное в результате анализа и обобщения опытных данных, является типичным термодинамическим уравнением: оно связывает макроскопические параметры системы (газа), не объясняя причин такой связи, но и не требуя никаких представлений о внутреннем строении системы. Конечно, уравнение относится к равновесным состояниям газа, когда его параметры во всем объеме и все время одни и те же.

Кроме параметров, входящих в уравнение состояния (1.8), система характеризуется еще внутренней энергией и кинетической энергией ее упорядоченного движения (как поступательного, так и вращательного).

В термодинамике упорядоченное движение обычно не рассматривают. Но, например, в газодинамике учет его обязателен (см. гл. 8).

Мы будем считать, что упорядоченного движения в выбранной системе отсчета не происходит.

Физическое содержание понятия *внутренней энергии* можно раскрыть лишь после создания определенной модели строения вещества. Пока же мы можем лишь заключить, что эта энергия зависит от температуры. Действительно, если в процессе теплообмена с другой (более горячей) системой газ получает количество теплоты dQ , то, во-первых, изменяется его состояние и, следовательно, его внутренняя энергия (обозначим изменение внутренней энергии через dE). Во-вторых, газ может произвести работу dA . По закону сохранения энергии должно быть:

$$dQ = dE + dA. \quad (1.9)$$

Оценим dA ; допустим, что 1 моль газа находится в цилиндре под поршнем, способным перемещаться без трения. На поршень действует внешняя сила \vec{F}_1 , по модулю равная pS (S — площадь поршня). Эта сила уравнивает силу давления газа \vec{F} ($\vec{F}_1 = -\vec{F}$).

Если температура газа возросла на dT , то увеличится и давление газа (на dp); поршень придет в движение; пусть он поднялся на высоту dh . Тогда работа, совершенная газом, составит:

$$dA = (p + dp)S dh = p dV + dp dV.$$

Второе слагаемое определяет кинетическую энергию, приобретенную поршнем. Так как эта величина второго порядка малости, то ее можно не принимать во внимание. Итак,

$$dQ = dE + p dV. \quad (1.10)$$

Изменение внутренней энергии, очевидно, обусловлено изменением температуры. Оно произошло бы и при неподвижном поршне, т. е. при постоянном объеме. Примем, что

$$dE = C_V dT, \quad (1.11)$$

где C_V — молярная теплоемкость при постоянном объеме. Как и другие параметры, C_V определяется из опыта.

Для разреженных одноатомных газов, подчиняющихся уравнению (1.8), C_V — постоянная величина. Для многоатомных газов она зависит от температуры, убывая при охлаждении газа и стремясь к величине C_V для одноатомных газов.

По определению отношение

$$\frac{dQ}{dT} = C$$

есть *молярная теплоемкость* газа.

Для разреженных газов из уравнения (1.8) следует:

$$p dV = R dT - V dp.$$

Поэтому в общем случае имеем:

$$C = C_V + R - V \frac{dp}{dT}.$$

Если давление не меняется (но тогда меняется объем, так как нельзя изменять один параметр, не воздействуя на все другие или часть их), то получается молярная теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = C_V + R. \quad (1.12)$$

Очевидно, что всегда $C_p > C_V$, так как при повышении температуры не только увеличивается внутренняя энергия, но и совершается работа.

Как показывает опыт, для одноатомных газов:

$$C_V \approx 12,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Поэтому из (1.7) и (1.12) получается:

$$C_p \approx 20,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

что также отвечает опытным данным.

Обе теплоемкости не зависят от температуры. Для двухатомных и многоатомных газов значения C_V увеличиваются и зависят от температуры.

Опыт показывает, что для одноатомных газов отношение

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma_0 = \frac{5}{3} = 1,67$$

не зависит от температуры. Для многоатомных газов это отношение (обозначим его через γ) меньше γ_0 и приближается к γ_0 при достаточном охлаждении газа.

**2.1. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕЩЕСТВА.
ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ**

Физический смысл уравнения (1.8) можно раскрыть с помощью молекулярно-кинетической модели вещества, упомянутой во «Введении». Она рассматривает физические тела как системы, состоящие из громадного числа частиц (до 10^{24} м⁻³), находящихся в постоянном беспорядочном движении. При этом состояние равновесия системы характеризуется наибольшим беспорядком движения. Действительно, если бы какое-то из направлений движения частиц было предпочтительным, то на стенку, поставленную перпендикулярно этому направлению, попадало бы больше частиц, чем на другие стенки,— давление газа не было бы везде одинаково. Итак, наибольший беспорядок движения частиц приводит к вполне определенным закономерностям состояния системы. Такова диалектика физических процессов в больших системах.

В газе молекулы большую часть времени находятся так далеко друг от друга, что силы взаимодействия между ними практически равны нулю. Однако в моменты кратковременного взаимодействия (столкновения) эти силы могут быть значительными, что приводит к обмену энергией и импульсом между молекулами. Эти столкновения, хотя они и не меняют общего соотношения между потенциальной энергией взаимодействия частиц и кинетической энергией их хаотического движения, существенны для процессов, происходящих в газе. Столкновения служат тем механизмом, с помощью которого макросистема может переходить из одного доступного ей при данных условиях энергетического состояния в другое. Таким образом, взаимодействие между молекулами идеального газа мало в вышеуказанном смысле, но достаточно для перехода системы из одного энергетического состояния в другое.

Так как между частицами действуют силы притяжения и отталкивания (см. § 1.1), причем на больших расстояниях проявляются силы притяжения, то беспорядочно движущиеся частицы обладают кинетической E_k и потенциальной E_p энергиями.

Если допустить, что внутреннее состояние частиц не зависит от внешнего давления и температуры, то можно прийти к выводу, что внутренняя энергия принятой модели исчерпывается величинами E_k и E_p .

Будем считать, что кинетическая энергия газа, подчиняющаяся уравнению (1.8), много больше потенциальной, и поэтому последней, а также ее изменениями пренебрежем.

Размеры частиц примем настолько малыми по сравнению со средними расстояниями между ними, что частицы можно уподобить материальным точкам. Конечно, при этом нельзя рассматривать детали их соударения; но этого и не требуется, так как в равновесном состоянии соударения не изменяют полного беспорядка в движении частиц. Скорости частиц как по модулю, так и по направлению могут быть любыми; изменение их происходит непрерывно. Модель газа с указанными выше свойствами называется *идеальным газом*¹. На примере идеального газа мы рассмотрим особенности поведения макросистем и те методы, которые позволяют изучать их поведение.

2.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА И ЕГО ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Молекулы идеального газа, заключенного в сосуде объемом V , взаимодействуя со стенками, передают им импульс. Изменение импульса тела за единицу времени определяет силу, действующую на это тело. Выделим на стенке элемент малой площади dS . На эту площадку за время dt попадет какое-то число частиц, имеющих всевозможные скорости. Поэтому сила давления на такую площадку будет меняться во времени очень быстро и совершенно беспорядочно. Броуновское движение (см. § 3.3) есть как раз проявление такого изменения силы давления на различные участки поверхности малой частицы, помещенной в газ. Но для большой площадки эти изменения делаются незаметными — сила давления усредняется и оказывается постоянной.

Так как реальные манометры не могут зафиксировать очень быстрые изменения давления, то они регистрируют как раз среднее давление, характеризующее состояние идеального газа, наряду с температурой, плотностью и объемом.

Рассмотрим вывод уравнения состояния на примере идеального газа. Для определенности будем считать, что 1 моль идеального газа находится в сосуде, имеющем форму куба с ребром a . Определим давление на одну из граней куба, например перпендикулярную оси OX (рис. 2.1). Каждая молекула, упруго ударяясь о стенку куба, передает ей импульс, проекция которого на ось OX равна $2mv_x$. Время между двумя последовательными соударениями равно: $t = \frac{2a}{v_x}$. За единицу времени молекула $\frac{v_x}{2a}$ раз ударится в правую стенку куба. Суммарный импульс (вернее, его проекция), переданный стенке за единицу времени одной молекулой, будет равен $\frac{mv_x^2}{a}$.

¹ Понятие «идеальный газ» часто применяют в широком смысле, понимая под ним любую макросистему, для микрочастиц которой справедливы соответствующие энергетические соотношения. При таком употреблении понятие «идеальный газ» может описывать свойства совокупности частиц различной природы: фотонов, электронов, фононов и т. д. В дальнейшем мы будем применять это понятие как в узком, так и в широком смысле, что будет ясно из контекста.

Средний импульс, который и определяет силу давления на стенку, будет определяться средней величиной $\overline{v_x^2}$, т. е. будет равен $\frac{m}{a} \overline{v_x^2}$.

Для каждой молекулы справедливо выражение для квадрата мгновенной скорости:

$$v_i^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Из-за равноправности всех направлений (в равновесном состоянии) $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v_i^2}$, поэтому для среднего импульса получим выражение $\frac{mv_i^2}{3a}$.

Так как в сосуде находится N молекул и каждая из них ударяется в стенку, то сила, действующая на стенку (или импульс, полученный стенкой в единицу времени из-за взаимодействия со всеми молекулами газа), равна:

$$F_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{3a} = \frac{m\overline{v^2}}{3a} N,$$

где $\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum v_i^2$ — средняя квадратическая скорость молекулы газа.

Разделив F_x на площадь стенки a^2 , получим выражение для давления:

$$p_x = N \frac{m\overline{v^2}}{3V} \quad (2.1)$$

(здесь мы заменили a^3 на V).

Газ находится в состоянии равновесия, поэтому

$$p_x = p_y = p_z = p.$$

Далее, так как

$$N \frac{m\overline{v^2}}{2} = E_k$$

есть полная кинетическая энергия беспорядочного движения частиц газа, то давление можно выразить через энергию:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E_k}{V}, \quad (2.2)$$

т. е. давление на стенку для идеального газа равно $2/3$ от значения плотности энергии его молекул. Уравнение (2.2) иногда называют основным уравнением кинетической теории идеального газа.

Учитывая уравнение Клапейрона — Менделеева, для средней энергии одной частицы находим:

$$\frac{E_k}{N} = \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T. \quad (2.3)$$

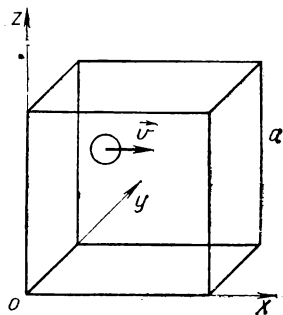


Рис. 2.1

Но N — это число частиц в 1 моль (постоянная Авогадро):

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль.}$$

Постоянная величина

$$k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (2.4)$$

называется *постоянной Больцмана* (Л. Б о л ь ц м а н, 1844—1906); она определяет среднюю кинетическую энергию одной частицы:

$$E_0 = \frac{3}{2} kT. \quad (2.5)$$

Выражение для давления газа удобно представить в таком виде:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E_k}{V} = \frac{kNT}{V} = knT, \quad (2.6)$$

где $n = \frac{N}{V}$ — концентрация частиц.

Замечательно, что средняя кинетическая энергия не зависит от природы газа, а зависит только от его температуры.

Из соотношения (2.6) сразу же следует известный закон Д а л ь т о н а: давление смеси газов равно сумме частных давлений его компонент:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n. \quad (2.7)$$

Уравнение (2.5) позволяет определить температуру как меру средней кинетической энергии беспорядочного движения молекул идеального газа.

2.3. ЗАКОН БОЛЬЦМАНА

В «Механике» (см. уравнение 10.5) было получено выражение зависимости атмосферного давления от высоты над поверхностью Земли h :

$$p = p_0 \exp \left(- \frac{\rho_0}{p_0} gh \right),$$

где p_0 — давление на уровне моря ($h=0$), ρ_0 — плотность атмосферы на высоте $h=0$. При этом предполагалось, что ускорение свободного падения не зависит от высоты и атмосфера изотермична и совершенно спокойна.

Так как

$$\frac{\rho_0}{p_0} = \frac{\rho_0 V_0}{p_0 V_0} = \frac{M}{RT} = \frac{m}{kT},$$

где m — масса частицы, то с учетом (2.6) барометрическую формулу можно переписать в виде

$$n = n_0 \exp \left(- \frac{mgh}{kT} \right), \quad (2.8)$$

где n и n_0 — концентрации на высоте h и $h=0$ соответственно.

Атмосфера — это смесь газов, поэтому соотношение (2.8) определяет парциальные концентрации газов в атмосфере. Следует ожидать, что при росте высоты атмосфера будет обогащаться легкими газами (водородом, гелием). Теоретические кривые, выражающие зависимость концентрации азота и водорода от высоты, показаны на рисунке 2.2. Однако в действительности состав атмосферы мало зависит от высоты, что объясняется неучтенными нами явлениями, в частности потоками вещества в атмосфере, приводящими к ее перемешиванию.

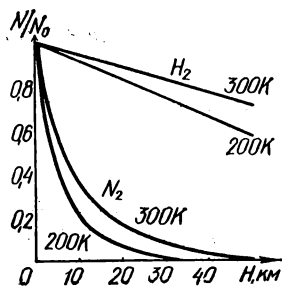


Рис. 2.2

Числитель в (2.8) определяет избыток потенциальной энергии частицы на высоте h над энергией частицы на высоте $h=0$. Барометрическая формула отражает результат борьбы двух процессов: поле тяготения стремится опустить все частицы на уровень $h=0$; беспорядочное движение (оно отражено множителем kT) стремится разбросать частицы по безграничному пространству.

Больцман показал, что соотношение (2.8) имеет весьма общий характер: в потенциальном поле, каковым является и поле тяготения, частицы располагаются неравномерно, причем их число убывает по мере увеличения их потенциальной энергии.

Соотношение (2.8), записанное в виде

$$n = n_0 \exp \left(- \frac{\Delta E_p}{kT} \right), \quad (2.9)$$

называется **распределением Больцмана**.

2.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОЛЬЦМАНА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ АВОГАДРО

Экспериментальная проверка распределения Больцмана была выполнена в первом десятилетии нашего века Перреном. Он понял, что распределение (2.9) не накладывает ограничений на массу частицы и что для частиц большой массы заметные изменения концентрации будут происходить на соответственно меньших высотах. Перрен постулировал, что распределение Больцмана должно выполняться и для мелких частиц, взвешенных в какой-либо жидкости (для эмульсий). Изготовив очень однородную эмульсию и дав ей отстояться, Перрен подсчитал (под микроскопом) концентрацию частиц на разных высотах, причем заметные изменения концентрации происходили уже при изменении высоты на доли миллиметра. Эти изменения позволили ему определить числовое значение постоянной Больцмана k (или неизвестную в те годы постоянную Авогадро N , так как постоянная R была уже известна с большой точностью).

При этом расчете следует учесть влияние архимедовой силы. Если частица массой m и плотностью ρ находится в жидкости плот-

ностью ρ_0 , то на высоте h ее потенциальная энергия будет равна:

$$E_p = mg \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) h$$

и распределение Больцмана нужно записать в виде:

$$n = n_0 \exp \left[- \frac{mgh}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right].$$

Измеряя концентрацию в двух слоях на высотах h_1 и h_2 и беря отношение концентраций, получим:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[\frac{mg}{kT} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) (h_2 - h_1) \right],$$

откуда легко найти значение k .

Идея опытов Перрена проста, но ее осуществление требовало исключительного экспериментаторского искусства: эмульсия должна быть весьма однородна; определение плотности микроскопических частиц сложно; температура должна быть постоянной по всему объему жидкости, освещаемой сильным источником света (отфильтровывание бесполезного инфракрасного излучения было в те годы сложной задачей).

2.5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Вычисляя давление идеального газа, мы предположили, что скорости молекул могут быть произвольными. Интересно выяснить, как же распределены молекулы по скоростям, т. е. какова доля молекул, имеющих скорости, лежащие в интервале $(v, v+dv)$. Естественно предположить, что эта доля пропорциональна ширине интервала и зависит от выбранного значения скорости:

$$\frac{dn}{n} = f(v) dv. \quad (2.10)$$

Величина $f(v)$ называется *функцией распределения*. Вид этой функции мы получим окольным путем, используя распределение Больцмана.

Рассмотрим вертикальный столб газа (при $T=\text{const}$ и $g=\text{const}$) (рис. 2.3). Ось абсцисс направим по оси столба. Выделим бесконечно тонкий слой, расположенный на высоте x . Рассмотрим молекулы, имеющие вертикальную компоненту скорости, лежащую в пределах (v_x, v_x+dv_x) . Число их в единице объема слоя будет пропорционально концентрации молекул $n(x)$, ширине выбранного интервала скоростей dv_x и должно зависеть от значения выбранной скорости v_x :

$$d[n(x)] = n(x) f(v_x) dv_x. \quad (2.11)$$

Оно оказывается функцией двух переменных: x и v_x . Но эти переменные связаны друг с другом. Действительно, в идеальном газе столкновения молекул не

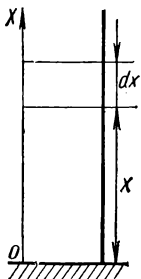


Рис. 2.3

учитываются, а потому для каждой молекулы выполняется закон сохранения механической энергии:

$$mgx + \frac{1}{2} mv_x^2 = \text{const.} \quad (2.12)$$

Конечно, вид уравнения (2.11) должен сохраняться при любых x и v_x . Но согласно распределению Больцмана концентрация зависит от высоты:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right),$$

где n_0 — концентрация при $x=0$. Поэтому функция $f(v_x)$ может быть только экспоненциальной:

$$f(v_x) = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right), \quad (2.13)$$

где A — постоянная. Эта функция не зависит от высоты; влияние поля тяготения сказалось лишь на концентрации молекул. Поэтому выражение (2.13) сохраняет силу и при отсутствии поля тяготения.

Найденная функция распределения (2.13) имеет максимум при $v_x=0$ и обращается в нуль при $v_x \rightarrow \infty$ (рис. 2,4; кривые построены для азота).

Постоянную A можно найти из условия:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = 1,$$

так как этот интеграл учитывает все имеющиеся молекулы. Введем новую переменную:

$$\frac{mv_x^2}{2kT} = q^2; \quad dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}} dq.$$

Тогда получается:

$$\frac{1}{A} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-q^2) dq.$$

Интеграл является табличным и равен $\sqrt{\pi}$. Поэтому

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}.$$

Окончательно имеем:

$$\frac{dn}{n} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (2.14)$$

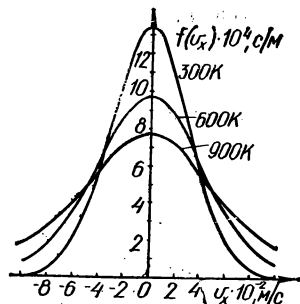


Рис. 2.4

Заметим, что функция $\frac{dn}{n}$ не равна нулю при $v_x=0$, так как молекулы со скоростью $v_x=0$ могут иметь компоненты по другим осям координат.

Очевидно, закон распределения для этих компонент не отличается от найденного нами закона для проекции v_x .

Найдем теперь долю молекул, скорость которых

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

имеет компоненты, лежащие в интервалах $(v_x, v_x+dv_x; v_y, v_y+dv_y; v_z, v_z+dv_z)$. Доля молекул, имеющих компоненты скорости $v_x, v_x+dv_x; v_y, v_y+dv_y$, будет равна доле, определенной в уравнении (2.14), умноженной на

$$A \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2}\right) dv_y.$$

Если же молекула должна иметь третью компоненту скорости v_z, v_z+dv_z , то предыдущее произведение следует еще умножить на

$$A \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2}\right) dv_z.$$

Таким образом, доля молекул, имеющих скорость, заданную и по модулю, и по направлению, равна:

$$\frac{dn}{n} = A^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.15)$$

Более важен закон распределения для молекул, имеющих скорость определенного значения $(v, v+dv)$, но направленную произвольно. Легко понять, что при нахождении этого закона показательный множитель останется прежним, так как он зависит не от направления скорости, а лишь от квадрата ее модуля.

Вообразим теперь, что все молекулы (они ведь точечные!) собраны в начале сферической системы координат, где по радиусам отложены модули скорости v , а координатные углы определяют направления скоростей. Пусть в момент $t=0$ молекулы (с характерными для них скоростями) освобождаются. Они разлетаются во все стороны и через секунду оказываются расположенными в шаровом слое радиусом v и толщиной dv , равномерно заполняя его с относительной объемной плотностью:

$$f(v) = A^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Поэтому доля молекул, имеющих заданный модуль скорости, есть

$$\frac{dn}{n} = f(v) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (2.16)$$

График этой функции приведен на рисунке 2.5. Функция обращается в нуль при $v=0$ и при $v \rightarrow \infty$, так как неподвижных и движущихся бесконечно быстро молекул не бывает. Она имеет

максимум при условии

$$\frac{d}{dv^2} \left[v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \right] = 0.$$

т. е. при

$$v = v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.17)$$

Эта скорость называется *наивероятнейшей*, и около этого значения группируются скорости молекул.

Представляет интерес также *средняя* (по модулю) скорость:

$$v_{cp} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v f(v) n dv. \quad (2.18)$$

Интегрирование (2.18) по частям дает:

$$v_{cp} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}.$$

Часто применяется также *средняя квадратическая* скорость:

$$c = \sqrt{\overline{v^2}} = \left[\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.19)$$

Отметим, что это значение, полученное строгим путем, совпадает с ранее введенным значением, так как средняя кинетическая энергия молекул оказывается равной:

$$E_{cp} = \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Функция (2.16), называемая *распределением Максвелла*, на рисунке 2.6 построена для азота. Площади под всеми кривыми одинаковы (они пропорциональны полному числу молекул). По мере роста температуры графики распределения Максвелла становятся все более пологими, а значение максимума уменьшается.

Для различных расчетов удобнее ввести относительную скорость:

$$y = \frac{v}{v_n}.$$

При этом формула (2.16) приводится к виду:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} y^2 \exp(-y^2) dy, \quad (2.20)$$

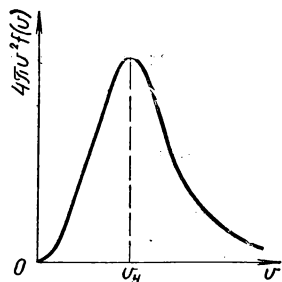


Рис. 2.5

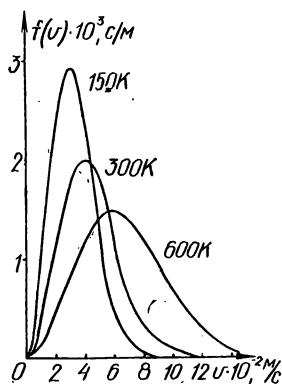


Рис. 2.6

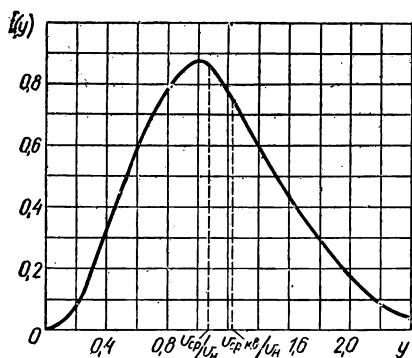


Рис. 2.7

В интервале скоростей $0 < y < 0,2$ находится 0,6% молекул, в интервале $0,2 < y < 0,6$ — 12% молекул; в интервале $0,6 < y < 1,0$ — 30% молекул. В интервале $1,0 < y < 1,4$ находится 29% молекул, в интервале $1,4 < y < 2,0$ доля молекул составляет 23%. При $y > 2$ доля молекул составляет всего лишь 5,4%. Таким образом, подавляющее большинство молекул (94%) обладает скоростями, лежащими в интервале $0,2 < y < 2,0$. При больших y доля молекул исчезающе мала. Поэтому (хотя теория относительности запрещает скорости, превышающие скорости света) интегрирование уравнения в бесконечных пределах никакой ощутимой ошибки не создает.

2.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

Экспериментальная проверка распределения Максвелла служит важным аргументом в пользу молекулярно-кинетической теории строения вещества. Впервые зафиксировать распределение молекул по скоростям удалось Штерну (1920).

Классический опыт Штерна был поставлен следующим образом. Два коаксиальных цилиндра радиусами R и ρ (рис. 2.8) могли быстро вращаться вокруг вертикальной оси, на которой находилась вольфрамовая проволока, покрытая слоем серебра. При нагревании проволоки молекулы серебра испарялись и летели во все стороны. Узкая щель во внутреннем цилиндре позволяла узкому пучку молекул выйти в пространство между цилиндрами, где, как и во всем приборе, был создан вакуум. При неподвижных цилиндрах молекулы оседали по линии 1. При вращении цилиндров след молекул должен был сместиться против направления скорости цилиндров, так как за время прохождения молекулой (скорость v) отрезка $R - \rho$ цилиндры поворачивались на угол β , определяемый соотношением $\beta = \omega \frac{R - \rho}{v}$,

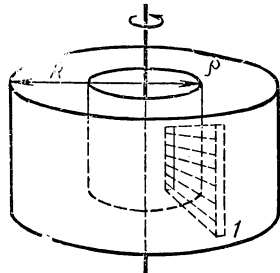


Рис. 2.8

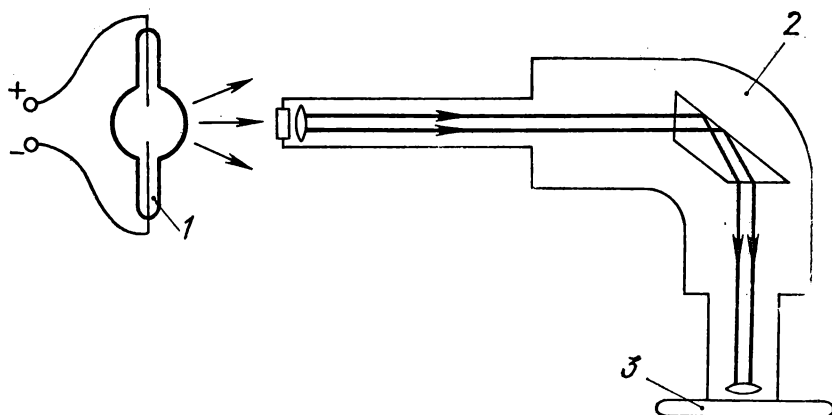


Рис. 2.9

где ω — угловая скорость цилиндров. Трудность опыта заключалась в поддержании вакуума в приборе и определении мгновенной угловой скорости.

Оказалось, что смещение действительно имеет место, причем след расплывается. Это легко объяснить тем, что молекулы имеют разные скорости. Качественное согласие с теорией, полученное в этих опытах, заменилось впоследствии при постановке более точных наблюдений количественным. Более точным опытом по проверке распределения Максвелла является эксперимент, в котором наблюдается уширение линии излучения движущихся возбужденных молекул газа за счет эффекта доплеровского смещения частоты излучения. Схема эксперимента приведена на рисунке 2.9 (цифрами обозначены: 1 — газоразрядный источник света; 2 — спектрограф; 3 — фотопластинка). Интенсивность линии излучения $I(\nu)$ молекул газа, испускающих свет в условиях теплового равновесия, определяется максвелловским распределением молекул по скоростям.

Справедливость максвелловского распределения молекул по скоростям можно проверить экспериментально, изучая контур линии излучения или исследуя ширину линии излучения и ее зависимость от температуры. При максвелловском законе распределения ширина линии излучения уменьшается как \sqrt{T} .

2.7. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Измерить температуру какого-нибудь тела — значит сравнить ее с температурой эталона. Естественно за эталон выбрать идеальный газ, так как температура такого газа в соответствии с его уравнением состояния легко определяется через макропараметры, такие, как объем или давление. Причем если одна из этих величин фиксируется, то другая для данной массы газа изменяется линейно с

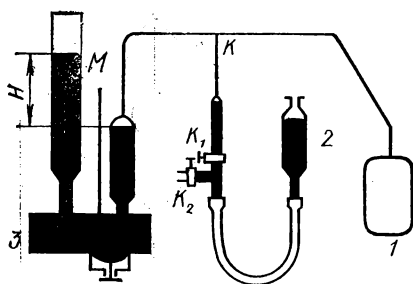


Рис. 2.10

изменением температуры T . Для того чтобы температуры двух тел, исследуемого и эталонного, стали равными, необходимо привести их в тепловое равновесие.

До тех пор пока не была ясна связь температуры со средней кинетической энергией поступательного движения молекул идеального газа, шкала температур выбиралась с определенной степенью произвола. Отсюда исторически сложившееся

обилие температурных шкал (Цельсия, Реомюра, Фаренгейта), часть которых теперь уже не применяется.

Понимание температуры как меры энергии беспорядочного движения молекул позволило ввести абсолютную температуру T и соответственно шкалу абсолютной температуры. За единицу такой температурной шкалы принят к е л ь в и н (K), который совпадает с градусом Цельсия ($^{\circ}C$). В отличие от шкалы Цельсия нуль абсолютной температуры соответствует $-273,15^{\circ}C$. Согласование двух температурных шкал — задача экспериментальная, и появление числа $-273,15^{\circ}C$ для нуля шкалы абсолютной температуры связано со свойствами идеального газа.

Создание хороших термометров и измерение температуры, особенно в широком диапазоне ее изменения, — задачи не простые.

Эталоном современной термометрии является газовый термометр постоянного объема. Устройство газового термометра показано на рисунке 2.10. Термометрическим телом, т. е. телом, характеристики которого зависят от температуры, здесь служит газ, заключенный в сосуде 1. В этот сосуд газ (обычно это гелий или азот) поступает через краны K_1 и K_2 , капилляр K и отсекается от резервуара, откуда поступает, ртутным затвором. Ртутный затвор представляет собой открытый сосуд со ртутью 2, который гибким шлангом сообщается с трубкой, снабженной кранами K_1 и K_2 . Когда сосуд 2 опущен достаточно низко, то при открытых кранах K_1 и K_2 газ может поступать в сосуд 1. После заполнения его необходимым количеством газа кран K_2 закрывают, а сосуд 2 поднимают; ртуть заполняет трубку с кранами и отсекает газ в сосуде 1 от резервуара, после чего кран K_1 тоже закрывают.

Измерение температуры производится косвенно по изменению давления газа в сосуде 1 при постоянном объеме. Как видно из рисунка, сосуд 1 капилляром K соединяется с ртутным манометром M . Постоянство объема газа обеспечивается постоянным уровнем ртути в правом колене манометра, что достигается подачей ртути из сосуда 3. Давление регистрируется по разности уровней ртути в левом и правом

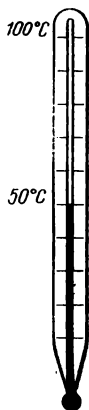


Рис. 2.11

коленах манометра. Температуру находят по формуле:

$$T = 273,15 \frac{p}{p_0} \text{ К}$$

(здесь p_0 — давление газа при 273,15 К, p — давление, измеренное в эксперименте). С помощью газовых термометров температуру измеряют в широком интервале: от 4 до 1000 К. Газовые термометры используются обычно как первичные приборы, по которым градуируют вторичные термометры, применяемые непосредственно в экспериментах.

Из вторичных термометров наибольшее распространение получили жидкостные термометры, термометры сопротивления и термоэлементы.

В жидкостных термометрах термометрическим телом, как правило, является ртуть или этиловый спирт. Ртутный термометр представляет собой сферический или цилиндрический стеклянный резервуар, к которому припаян тонкий капилляр из стекла того же сорта. Отсчет температуры производят по шкале, прикрепленной к капилляру (рис. 2.11). Обычно жидкостные термометры применяются в диапазоне температур от 125 до 900 К. Нижняя граница измеряемых температур определяется свойствами жидкости, верхняя — свойствами стекла капилляра.

В термометрах сопротивления термометрическим телом является металл или полупроводник, сопротивление которого изменяется с температурой. Изменение сопротивления с температурой измеряют при помощи мостовых схем (рис. 2.12). Термометры сопротивления из металлов применяются в интервале температур от 70 до 1300 К, из полупроводников (термисторы) — в интервале от 150 до 400 К, а углеродистые — до температур жидкого гелия.

Широкое распространение в температурных измерениях получили термометры на основе термопар. Термометрическим телом здесь служат два спая разнородных металлов. Если два проводника соединить по схеме рисунка 2.13, то вольтметр в цепи будет регистрировать напряжение, значение которого пропорционально разности температур спаев 1 и 2. Если температуру одного из спаев поддерживать постоянной, то показания вольтметра будут зависеть только от температуры второго спая. Такие термометры особенно удобно применять в области высоких температур — порядка 700—2300 К.

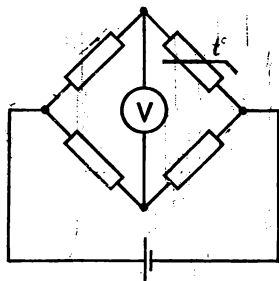


Рис. 2.12

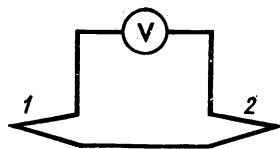


Рис. 2.13

2.8. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ХАОТИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЗА ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ В РАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВ

Анализ распределения Максвелла показывает, что средняя кинетическая энергия любой молекулы идеального газа, движущейся, как известно, только поступательно, равна $\frac{3}{2} kT$. Этим подтверждаются качественные рассуждения об энергии молекулы, содержащиеся в § 2.2. Так как ни одна из поступательных степеней свободы не обладает какими-либо преимуществами перед другими, то средняя энергия, приходящаяся на каждую поступательную степень свободы, равна $\frac{1}{2} kT$.

Если рассматривают газ, в котором нельзя пренебрегать размерами молекул, то нужно считаться с тем, что момент инерции молекулы отличен от нуля, и при ее движении следует учитывать кинетическую энергию не только поступательного движения, но и вращательного. Максвелл принял, что среднее значение энергии, приходящейся на одну степень свободы вращательного движения, также равно $\frac{1}{2} kT$. Более того, по Максвеллу, всякий раз, когда энергия характеризуется квадратичной функцией, значение средней энергии равно $\frac{1}{2} kT$. Если же, например, на степень свободы приходится две переменных, входящих квадратично в выражение для энергии, то вклад в среднюю энергию такой степени свободы равен kT . Это справедливо для колебательной степени свободы, характеризуемой кинетической и потенциальной энергией.

Таким образом, если молекула обладает поступательными степенями свободы n_p , вращательными степенями свободы n_v и колебательными степенями свободы n_k , то средняя энергия молекул равна:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT (n_p + n_v + 2n_k). \quad (2.21)$$

Впоследствии выяснилось, что все сказанное о средней энергии, приходящейся на различные степени свободы, справедливо только для классического приближения, когда энергия молекулы меняется непрерывно. Принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы нарушается, если начинает проявляться квантово-механическая природа микрообъектов (разумеется, Максвелл о ней ничего не знал). Это нарушение имеет место для вращательных и колебательных степеней свободы: в случае достаточно высокой частоты колебаний (превышающей 10^{13} — 10^{14} Гц), а также при движении микрочастиц в малом пространстве (например, внутри атома, между узлами кристаллической решетки твердого тела) и при очень низких температурах.

В классическом приближении, пользуясь теоремой о равномерном распределении энергии, легко найти теплоемкость идеального газа. В зависимости от условий, при которых газу передается количество теплоты dQ , его теплоемкость будет различной. Если изменение температуры, например нагревание, происходит при постоян-

ном объеме, то в этом случае теплота идет только на изменение внутренней энергии газа:

$$dQ = dE.$$

При этом молярная теплоемкость (см. § 1.3) есть

$$C_V = N_0 \frac{k}{2} (n_n + n_v + 2n_k) = \frac{R}{2} (n_n + n_v + 2n_k). \quad (2.22)$$

Если молекула обладает только тремя поступательными степенями свободы, то

$$C_V = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad (2.23)$$

т. е. теплоемкость одноатомного газа не зависит от температуры.

Для жесткой двухатомной молекулы, которую можно уподобить микроскопической гантели, следует учесть три вращательные степени свободы. На каждую из этих степеней (по классическим представлениям) должна приходиться энергия:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} kT,$$

здесь I — момент инерции относительно одной из главных осей, ω — угловая частота вращения. Так как момент инерции относительно оси, проходящей вдоль оси гантели, очень мал (по сравнению с другими моментами), то частота вращения вокруг этой оси очень велика. Поэтому следует ожидать, что теплоемкость двухатомного газа будет равна:

$$C_V = \frac{R}{2} (3 + 3) = 3R = 25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Однако опыт показал, что в определенном интервале температур эта теплоемкость составляет всего $\frac{5}{2} R$, т. е. степень свободы, соответствующая большей частоте, не проявилась. При очень низких температурах она уменьшается до $\frac{3}{2} R$, а при высоких становится больше $3R$. Последнее обстоятельство можно приписать нестрогости нашего допущения о жесткости молекулы: вообще говоря, следует допустить возможность колебаний атомов вдоль оси молекулы, чему будет отвечать дополнительная степень свободы.

Многоатомные молекулы должны обладать тремя поступательными степенями свободы, тремя вращательными и несколькими (их число зависит от структуры молекулы) колебательными, так что теплоемкость многоатомной молекулы должна быть больше $3R$.

Опыт показал, что теплоемкость при высоких температурах превосходит $3R$, при некоторых средних близка к $3R$, при дальнейшем понижении температуры уменьшается до $\frac{3}{2} R$.

В этой зависимости теплоемкости от температуры проявляются квантовомеханические свойства молекул — энергия вращательного и колебательного движения у них меняется скачками на величину

$$E = h\nu,$$

где ν — частота вращения (или колебания), h — постоянная Планка. Так как получить такой прирост энергии молекула может лишь при соударении с другой, движущейся с большей поступательной скоростью, то при низких температурах колебания и вращения не происходят (соответствующие степени свободы «вымораживаются»). При более высокой температуре средняя энергия, приходящаяся на каждую из этих степеней, зависит от соотношения между $h\nu$ и kT . Для колебательных степеней средняя энергия равна

$$E = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} < kT$$

и достигает kT при больших температурах. Действительно, разлагая показательную функцию в ряд у точки нуль, при $h\nu \ll kT$ находим:

$$E = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} = kT.$$

В таблице 2.1 приведены значения теплоемкости C_V для некоторых газов при разных температурах.

Таблица 2.1

T, K	Газ					
	He	Ar	H ₂	CO	CHCl ₃	CO ₂
	C _V , Дж/(моль·К)					
2300	12,6	12,4	27			
1000	12,6	12,4	23	21,5		40,5
300	12,6	12,4	20	20,6	63	31,6
48	12,6	12,4	12,4			

Так как теплоемкость при постоянном давлении $C_p = C_V + R$ (см. § 1.3), то для газов, молекулы которых двухатомны, отношение $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ при средних температурах равно 1,4; при высоких температурах оно уменьшается.

Для газов из многоатомных молекул $\gamma < 1,4$.

2.9. ТЕПЛОВОЕ И АДИАБАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Состояние макросистем может изменяться при их взаимодействии. Под взаимодействием будем понимать обмен энергией между системами.

В зависимости от формы передачи энергии взаимодействия делятся на тепловые и адиабатические. *Тепловым взаимодействием* называют такое взаимодействие, при котором обмен энергией между системами осуществляется благодаря теплопередаче без совершения макроскопической работы. Механизмами теплопередачи могут быть теплопроводность, лучеиспускание, конвекция.

Адиабатическим взаимодействием называют обмен энергией между системами благодаря совершению макроскопической работы. Макроскопическая работа совершается при изменении внешних параметров, характеризующих состояние системы, например объема, и не связана с явлениями теплопередачи.

Физическая величина, равная энергии, которой системы обмениваются при тепловом взаимодействии, называется *количеством теплоты*. Физическая величина, равная энергии, которой макросистемы обмениваются при адиабатическом взаимодействии, называется *работой*.

По определению количество теплоты и работа характеризуют процесс взаимодействия между системами, и поэтому они могут характеризовать не состояние систем, а лишь его изменение.

Температура системы в процессе обмена энергией dQ с другими телами может измениться на величину dT , зависящую от физических свойств системы и от характера процесса взаимодействия. Отношение dQ к dT для тела массой m при некоторых условиях теплообмена принято называть *теплоемкостью тела* (при этих условиях) C , т. е.

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Если во взаимодействии участвует тело единичной массы, то говорят об *удельной теплоемкости* c ; если 1 моль вещества — о *молярной теплоемкости* тела C . Мы будем пользоваться почти исключительно молярной теплоемкостью.

Если в процессе теплообмена объем тела не изменяется, то говорят о теплоемкости при постоянном объеме C_V .

Рассмотрим несколько примеров взаимодействия между реальными физическими системами.

1. Пусть газ находится в цилиндрическом сосуде с поршнем (рис. 2.14). Стенки сосуда и поршня будем считать адиабатическими, т. е. не проводящими теплоту. Тогда при воздействии на поршень некоторой силой \vec{F} между двумя системами (газ — поршень) будет осуществляться взаимодействие: поршень совершит работу по сжатию газа в цилиндре. Пусть сначала система находится в равновесном состоянии. Если теперь увеличить силу, приложенную к поршню, то равновесие нарушится, поршень начнет двигаться, совершая работу сжатия газа.

Непосредственно под поршнем давление сразу увеличится, и слой газа, прилегающий к нему, нагреется, так как при отражении от движущегося поршня импульс молекул несколько увеличится. Состояние станет неравновесным. Если изменение давления очень мало, то постепенно давление и температура будут выравниваться, движение поршня замедлится. Из начального состояния (p_1 , V_1 , T_1) газ постепен-

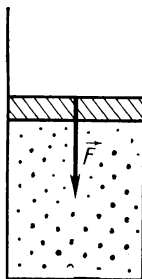


Рис. 2.14

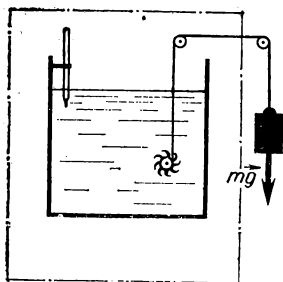


Рис. 2.15

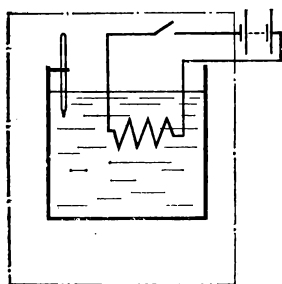


Рис. 2.16

но придет в другое равновесное состояние (p_2, V_2, T_2), так как энергия, соответствующая работе сжатия, перейдет в энергию беспорядочного движения молекул.

Если изменять силу чрезвычайно медленно (теоретически — бесконечно медленно), то нарушения равновесия будут очень малы и смогут успевать выравниваться. Тогда с достаточной степенью точности можно считать, что газ проходит через непрерывный ряд равновесных состояний, что, конечно, облегчает анализ процесса.

2. Рассмотрим систему (газ или жидкость), которая может обмениваться энергией с другой системой при помощи механизма, изображенного на рисунке 2.15. Нить, которая выходит из сосуда с адиабатическими стенками, тоже будем считать не проводящей теплоту.

За счет уменьшения потенциальной энергии опускающейся гири приходит в движение вертушка, приводящая в движение слои воды. Из-за внутреннего трения вода постепенно нагревается. В этом примере внутренняя энергия газа или жидкости из-

меняется за счет совершения работы по перемещению груза в поле тяготения Земли.

3. Рассмотрим участок цепи, представляющий проводник с током, заключенный в адиабатическую оболочку (рис. 2.16). Теплопередачей по самому проводнику пренебрежем. Тогда энергия проводника будет изменяться за счет работы сил электрического поля. Взаимодействие между системами и здесь происходит за счет совершения работы по упорядоченному перемещению зарядов электрическим полем.

4. Если два сосуда с газами, имеющими разные температуры T_1 и T_2 , привести в тепловой контакт, то они будут обмениваться энергией, пока их температуры не сравняются.

5. Земля получает каждую секунду от Солнца энергию в виде излучения в количестве $1,73 \cdot 10^{17}$ Дж. Эта энергия — основной источник всех процессов, происходящих на Земле, включая жизнь. Так как получение этой энергии не связано с совершением макроскопической работы, то мы ее относим тоже к теплоте.

С тепловым взаимодействием макросистем связано макроскопическое определение температуры. При тепловом взаимодействии двух систем энергия передается от одной системы к другой до тех пор, пока не наступит тепловое равновесие. По определению система, которая в процессе теплового взаимодействия отдает энергию, имеет большую температуру, а система, которая получает энергию, —

меньшую температуру. При тепловом равновесии температуры систем одинаковы и равны температуре сложной системы, состоящей из двух взаимодействующих.

При таком определении *температура* является мерой отклонения от теплового равновесия. Равенство температур двух или более тел может быть установлено в процессе макроизмерений. Однако остается неясным, совпадает ли подобное определение температуры с ранее введенным из микроскопических представлений. Ответ на этот вопрос можно получить, рассматривая равновесное состояние взаимодействующих систем как наиболее вероятное или как наиболее часто повторяющееся из всех возможных (см. § 2.10).

2.10. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

При изучении физических свойств макросистем, состоящих из громадного числа частиц, невозможно следить за поведением каждой из них. И тем не менее можно получить ценные сведения о макросистеме, применяя методы статистической физики, основанные на теории вероятностей — математической теории непредсказуемых явлений.

Для читателей, незнакомых с этой теорией, ниже приводятся основные сведения и основные формулы теории вероятностей, встречающиеся в тексте данной книги.

Вообразим идеально правильную игральную кость, на гранях которой написаны цифры 1, 2, ..., 6. Если при помощи какого-либо механизма бросать кость большое число раз, то можно убедиться, что любая из этих цифр появляется одинаково часто — в среднем один раз из шести. Это утверждение тем точнее, чем больше совершено бросаний. Заметим, что при бросании возможно только шесть взаимоисключающих друг друга явлений — появление одной из шести цифр.

Таким образом, хотя результат каждого бросания непредсказуем, но о большом числе бросаний можно сделать вполне определенные заключения, а именно:

1. Из соображений симметрии ясно, что шансы выпадения любой цифры одинаковы — эти события равновероятны.
2. При очень большом числе бросаний (N) число появлений любой цифры (N_1) одинаково и равно $1/6$ общего числа бросаний.
3. Отношение

$$\frac{N_1}{N} = P \quad (2.24)$$

называют *вероятностью* данного события. Можно утверждать, что такая же частота появления любой цифры сохранится и при дальнейших опытах.

4. Если бы оказалось, что, например, цифра 2 выпадает чаще других, мы приписали бы это неидеальности кости. Из механических соображений мы предсказали бы, что центр масс кости лежит ближе к грани, противоположной грани с цифрой 2 (а не совпадает с

геометрическим центром куба). Изучение этой игральной кости подтвердило бы наше заключение.

Пусть многочисленные опыты с макросистемой (состояние ее перед каждым опытом восстанавливается), допускающие k разных взаимоисключающих результатов, показали следующее: результат 1 получился N_1 раз, результат 2 наблюдался N_2 раз, . . . результат k — N_k раз. Общее число испытаний равно:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_k.$$

Разделив на N , получим:

$$1 = P_1 + P_2 + \dots + P_k, \quad (2.25)$$

где P_i — вероятность i -го результата. Это соотношение выражает простую мысль: сумма всех возможных вероятностей равна единице, т. е. осуществление какого-то результата при каждом испытании вполне достоверно.

Отсюда же следует, что вероятность сложного события, состоящего из двух независимых взаимоисключающих друг друга событий, равна сумме вероятностей этих событий (теорема сложения вероятностей).

Например, вероятность выпадения при бросании кости цифр 1 или 5 равна $1/3$.

Сложнее обстоит дело при рассмотрении событий, связанных друг с другом. Найдем, например, вероятность того, что при двукратном бросании кости выпадут последовательно цифры 2 и 3. Вероятность первого события равна $1/6$. Второе событие само по себе не зависит от первого, и его вероятность также есть $1/6$. Но так как должны произойти друг за другом именно эти события (а не другие возможные, например выпадение цифр 2 и 6), то вероятность осуществления интересующего нас события есть

$$P = P_1 P_2 = 1/36, \quad (2.26)$$

т. е. равна произведению вероятностей каждого из них. Заметим, что при двух последовательных бросаниях возможно всего 36 различных событий.

Выражения (2.25) и (2.26) легко обобщить на произвольное число последовательных событий.

В статистической физике часто встречается такая задача: имеется большое число частиц N . Каждая из них может находиться в одном из двух взаимоисключающих друг друга состояниях. Соответствующие вероятности равны P и q . Очевидно, что

$$P + q = 1.$$

Требуется найти вероятность пребывания n частиц в состоянии с вероятностью P . Разумеется, при этом остальные $(N - n)$ частиц окажутся в состоянии с вероятностью q .

В теории вероятностей доказывается, что искомая вероятность есть

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} P^n (1-P)^{N-n}. \quad (2.27)$$

Эта функция называется биномиальным распределением в связи с формулой разложения бинома:

$$(P+q)^N = \sum_{n=1}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} P^n q^{N-n}. \quad (2.28)$$

Так как $P+q=1$, то из (2.28) получается:

$$\sum_{n=1}^N P_n = 1,$$

как это и должно быть.

В теории вероятностей часто приходится находить средние значения статистических величин. Если некоторая величина N_i раз принимает значения x_i , то ее среднее значение по определению равно:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_i N_i x_i, \quad (2.29)$$

где $N = \sum N_i$. Поэтому (2.29) можно представить в таком виде:

$$\bar{x} = \sum_i \frac{N_i}{N} x_i = \sum_i P_i x_i,$$

где P_i — вероятность значения x_i . Такое же определение верно и для любой функции x , например $f(x)$:

$$\overline{f(x)} = \sum_i P_i f(x_i),$$

где P_i — снова вероятность x_i . Отсюда следует важный результат: пусть $f(x) = \varphi(x) + \psi(x)$; тогда

$$\overline{\varphi(x) + \psi(x)} = \overline{\varphi(x)} + \overline{\psi(x)}, \quad (2.30)$$

т. е. среднее значение суммы функций равно сумме их средних значений.

Если переменная величина изменяется непрерывно, то

$$\bar{x} = \int x P(x) dx, \quad (2.31)$$

где $P(x)$ — вероятность появления переменной, значение которой лежит в бесконечно узком интервале $(x, x+dx)$; в этом случае $P(x)$ называют *плотностью вероятности*.

Отклонение переменной x от ее среднего значения

$$\Delta x = x - \bar{x}$$

имеет одинаковую вероятность быть положительным или отрицательным; поэтому среднее значение отклонения от среднего равно нулю:

$$\overline{\Delta x} = \overline{x - \bar{x}} = 0.$$

Поэтому $\overline{\Delta x}$ не может служить характеристикой разброса значений x , а подобная характеристика представляет значительный интерес во многих физических задачах.

Но квадрат отклонения от среднего всегда положителен. Поэтому он может служить характеристикой разброса значений x . Найдем его среднее значение:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum P(x_i) (\Delta x_i)^2 = \sum P_i (x_i - \bar{x})^2. \quad (2.32)$$

Оно называется *дисперсией* величины Δx (ее разбросом). Нас будет интересовать «стандартное отклонение», по определению равное:

$$S = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}},$$

а также относительное отклонение

$$\frac{S}{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum P_i (x_i - \bar{x})^2}{(\sum P_i x_i)^2}}. \quad (2.33)$$

Если рассматривается функция $\varphi(x)$, то ее среднее значение

$$\overline{\varphi(x)} = \int P(x) \varphi(x) dx,$$

и к ней могут быть применены аналогичные операции.

С приложением изложенного математического аппарата мы встретимся в следующих главах.

Глава 3 СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

3.1. СЛУЧАЙНОЕ И УПОРЯДОЧЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОСИСТЕМ

Наблюдая за поведением воздуха в комнате, мы замечаем, что величины, характеризующие газ (температура, давление, концентрация), при неизменных внешних условиях постоянны по всему объему комнаты. И хотя с точки зрения законов механики ничто не мешает молекулам воздуха собраться в одном из углов комнаты, этого никогда не наблюдается. В чем здесь дело? Постараемся ответить на этот вопрос, учитывая, что свойства макроскопической системы определяются свойствами и поведением образующих ее микрочастиц (молекул).

Выделим некоторый объем ΔV , в котором находятся N молекул идеального газа. Будем считать, что газ представляет изолированную систему, т. е. систему, не взаимодействующую с другими системами. Каждая молекула движется практически независимо от других и может с равной вероятностью находиться в любой части объема ΔV . Если мысленно разделить перегородкой объем на две равные части — правую и левую, то можно утверждать, что молекула одинаково часто, в течение некоторого достаточно большого времени наблюдения, или (что то же самое) с равной вероятностью $P=0,5$ может находиться справа или слева от перегородки. Число равновероятных возможных положений молекулы в данном случае равно двум (в дальнейшем такие возможные расположения будут называться *микросостояниями*).

Рассмотрим теперь число доступных микросостояний для двух молекул. Так как молекулы движутся независимо друг от друга, то положение одной никак не влияет на положение другой. Тогда каждому возможному положению одной молекулы следует сопоставить все возможные положения другой. Общее число возможных положений (микросостояний) двух молекул будет равно $2 \cdot 2 = 4$.

Рисунок 3.1 иллюстрирует возможные расположения для двух молекул. Отметим очень важное обстоятельство: мы считаем, что молекулы различимы (их можно перенумеровать, как это сделано на рис. 3.1), так что два микросостояния, когда в каждой половине сосуда имеется по одной молекуле, но они меняются местами, считаются различными. Именно это представление характерно для статистической классической физики.

Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что для N молекул идеального газа общее число микросостояний равно 2^N .

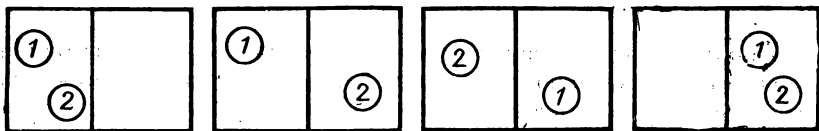


Рис. 3.1

Но при этом для N молекул имеется только одно «благоприятное» микросостояние, при котором все молекулы сосредоточены, например, в левой половине выделенного объема. Следовательно, относительная частота появления такого состояния (или вероятность такого события) равна:

$$P = \frac{1}{2^N}. \quad (3.1)$$

При $N=10^{26}$ эта вероятность практически равна нулю.

Какова вероятность более общего случая, когда n молекул из N находятся в левой половине выделенного объема?

Из уравнения 2.27 следует, что

$$P_n = \frac{N!}{n! (N-n)!} \frac{1}{2^N}. \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) имеет максимум при $n = \frac{N}{2}$. В этом случае число благоприятных микросостояний N_1 максимально, и тем более велико, чем больше N . При очень больших N получается приближенное значение:

$$N_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{N}.$$

Макросостояние, осуществляемое относительно малым числом микросостояний, называется *упорядоченным*. Макросостояние, осуществляемое большим числом микросостояний, называется *беспорядочным* или *случайным*.

Число микросостояний, отвечающих беспорядочному макросостоянию, на много порядков больше числа микросостояний, отвечающих более или менее упорядоченному состоянию. Поэтому изолированная макросистема большую часть времени (практически все время) находится в состоянии полного беспорядка.

Проведенные рассуждения хотя и отвечают на вопрос, поставленный в начале параграфа, но оставляют некоторую неудовлетворенность из-за условности определения числа возможных микросостояний.

Квантовомеханический подход, учитывающий дискретность энергий молекул, позволяет строго определить эту величину из физических соображений, рассматривая возможные состояния для собрания молекул, образующего макросистему с полной энергией E (см. § 3.4).

3.2. РАВНОВЕСНОЕ И НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОСИСТЕМ

Предположение о равновероятности любого микросостояния приводит к заключению, что в действительности осуществляются такие физические макросостояния системы, которым соответствует большее число микросостояний. Так, например, макросостоянию, при котором весь газ соберется в одной половине сосуда, отвечает только одно-единственное микросостояние, и вероятность такого макросостояния практически равна нулю; а вероятность события, когда молекулы равномерно распределены по всему объему, неизмеримо больше, так как этому событию соответствует огромное число микросостояний.

Состояние макроскопической системы, осуществляемое наибольшим числом равновероятных микросостояний, будем называть *равновесным*.

Равновесное состояние является наиболее простым с макроскопической точки зрения. Нет никаких причин, которые могли бы в замкнутой системе изменить это состояние. Это утверждение мы примем без доказательства как интуитивно ясное. Из постоянства вероятностных характеристик макросистемы во времени следует постоянство средних величин, характеризующих систему, — плотности частиц, температуры, давления и др.

Важность равновесного состояния состоит также и в том, что оно является тем предельным состоянием, к которому стремится изолированная система, предоставленная самой себе, если равновероятность доступных микросостояний в начальный момент времени была нарушена. Такой переход совершается за некоторое время, характерное для каждой физической системы, называемое *временем релаксации* τ . Во время этого переходного процесса (процесса релаксации) изолированная система находится в неравновесном состоянии и характеризуется тем или иным законом изменения во времени вероятностных свойств и, следовательно, средних значений макровеличин.

Понятия равновесного и неравновесного состояния могут описывать одно и то же физическое состояние системы в зависимости от соотношения времени наблюдения t и времени релаксации системы τ . Неравновесное состояние проявляется, когда $t \approx \tau$; в этом случае поведение системы не сводится к равновесному. Если же $t \ll \tau$, то, несмотря на то что система пребывает в неравновесном состоянии, можно приближенно считать, что состояние системы за время наблюдения практически не изменяется, т. е. является равновесным. Когда $t \gg \tau$, система большую часть времени проводит в равновесном состоянии, и опять мы можем с определенной степенью точности пренебречь неравновесностью процесса.

В равновесном состоянии средние значения макровеличин сохраняются постоянными во времени с тем большей точностью, чем большее число молекул входит в изучаемую макросистему.

3.3. СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И ФЛУКТУАЦИИ

При изучении больших систем, т. е. систем, состоящих из огромного числа частиц, экспериментатор измеряет, как правило, или среднее значение некоторой случайной величины, или среднеквадратическое отклонение от среднего. Так, мы уже убедились, что, измеряя давление газа на стенки сосуда, мы имеем дело со средним давлением, так как манометр не в состоянии реагировать на очень быстрые изменения импульса, получаемого стенкой от отдельных молекул. Говоря о концентрации молекул газа в некоторой части объема, мы также говорим о среднем числе молекул в этом объеме; говоря о температуре, мы имеем в виду среднюю энергию молекул. С другой стороны, исследуя броуновское движение, дробовые или тепловые шумы в радиотехнических цепях, фотонные шумы в современных системах оптической связи, молекулярное рассеяние света, мы сталкиваемся с эффектами, проявление которых связано как раз с отклонением случайных величин от их среднего значения. В физике подобные быстрые отклонения от среднего значения называются *флуктуациями* соответствующих физических величин.

В теории вероятностей доказывается (см. § 2.10), что среднее значение случайной величины $\varphi(x)$ определяется выражением:

$$\overline{\varphi(x)} = \int \varphi(x) f(x) dx, \quad (3.3)$$

где $f(x)$ — функция распределения плотности вероятности случайной величины x (или просто функция распределения).

Если x принимает дискретные значения (x_1, x_2, \dots, x_n) , то

$$\overline{\varphi(x)} = \sum_n \varphi(x_i) f(x_i). \quad (3.4)$$

Таким образом, нахождение функции распределения является для статистического описания макросистем одной из важнейших задач. В отдельных случаях эта задача решается сравнительно просто, в других требует больших усилий.

Ранее мы уже нашли функции распределения Максвелла и Больцмана. Теперь на примере идеального газа, находящегося в состоянии равновесия, содержащего N частиц в объеме V , рассмотрим флуктуации некоторых величин.

Как уже было выяснено, вероятность нахождения любой молекулы в объеме ΔV есть

$$P = \frac{\Delta V}{V}.$$

Вероятность нахождения там n молекул определяется биномиальным распределением:

$$f(n) = P_n = \frac{N!}{(N-n)! n!} P^n (1-P)^{N-n}.$$

Среднее число молекул в этом объеме равно:

$$\bar{n} = NP = N \frac{\Delta V}{V}.$$

Можно показать, что стандартное отклонение

$$S = \sqrt{(\Delta n)^2} = \sqrt{NP(1-P)}.$$

Тогда относительное стандартное отклонение составит

$$\beta = \frac{S}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{1-P}{PN}}. \quad (3.5)$$

При больших N (например, $N=10^{26}$) β исчезающе мало:

$$\beta \sim \frac{1}{\sqrt{N}} = 10^{-13}.$$

Поэтому описание макроскопических систем с помощью вероятностных средних характеристик достаточно точное.

Однако, если бы можно было определить β в весьма малом относительном объеме, например для $\frac{\Delta V}{V} = 10^{-24}$, то получилось бы $\beta = 0,1$, т. е. вполне ощутимая величина. Конечно, она непрерывно меняется со временем совершенно беспорядочно.

Случайный характер процессов в больших системах проявляется в наличии флуктуаций случайных величин, определяющих состояние этих систем, в частности, в среднеквадратическом отклонении значений случайной величины от ее среднего значения. Существует несколько физических явлений, которые объясняются флуктуациями в системе; их изучение позволяет экспериментально исследовать флуктуации тех или иных физических величин; например, броуновское движение мелких частиц в жидкости позволяет наблюдать флуктуации скорости молекул; в явлениях молекулярного рассеяния света, дробовых и тепловых шумах проявляются флуктуации концентрации частиц. Рассмотрим более подробно проявление флуктуаций для случая броуновского движения.

В 1824 г. английский ботаник Броун обнаружил беспорядочное движение мелких частиц (цветочной пыльцы), взвешенных в воде. Размеры частиц были порядка 10 мкм, что позволило наблюдать их перемещение в оптический микроскоп. Под действием молекул броуновская частица движется по некоторой случайной траектории. Вид этой траектории, зная координату и скорость броуновской частицы в некоторый момент времени, предсказать нельзя.

Перрен, проверявший на эмульсиях следствия из распределения Больцмана (§ 2.3), решил, что броуновское движение (его можно было наблюдать и у частиц эмульсии) является следствием беспорядочного обмена импульсом, происходящего между частицей эмульсии и молекулами жидкости. Фиксируя положения частицы

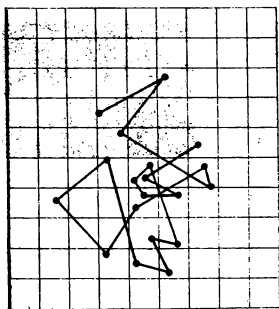


Рис. 3.2

через равные промежутки времени и соединяя их прямыми линиями (конечно, эти линии не отражают истинной траектории частицы), Перрен получал сложные ломаные линии (рис. 3.2).

Среднее значение квадрата перемещений или среднее значение квадрата проекций перемещения на любое направление, например на ось OX , не равно нулю, а определяется, как показал Эйнштейн, создавший теорию броуновского движения, флуктуациями проекций скорости молекул жидкости, окружающей броуновскую частицу. По Эйнштейну, средний квадрат смещений для одной из координатных осей равен:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{m \overline{v_x^2}}{3\pi\eta a} \Delta t = \frac{kT}{3\pi\eta a} \Delta t$$

(здесь η — вязкость среды, где взвешена частица, a и $\overline{v_x^2}$ — радиус и средний квадрат скорости частицы, m — ее масса, Δt — время, протекшее с начала наблюдений).

Так как подобное же выражение можно получить для двух других осей, причем в силу беспорядочности движения частицы

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(\Delta y)^2} = \overline{(\Delta z)^2} = \frac{1}{3} \overline{(\Delta r)^2}$$

(Δr — смещение частицы), то окончательно имеем:

$$\overline{(\Delta r)^2} = \frac{kT}{\pi\eta a} \Delta t.$$

Экспериментальные исследования движения броуновской частицы позволили определить постоянную Больцмана или постоянную Авогадро, причем получились значения, близкие к уже известным значениям этих постоянных.

Флуктуации концентрации электронов в проводнике приводят к появлению на концах этого проводника случайной разности потенциалов; она существует благодаря случайному характеру теплового движения носителей заряда в проводнике. Если проводник, обладающий некоторым сопротивлением R , подключить через усилитель с полосой пропускания Δf к осциллографу, то на его экране мы увидим характерную шумовую «дорожку» (рис. 3.3), которая появляется из-за того, что на концах проводника существует случайная разность потенциалов ΔU . Можно показать, что мощность этого случайного сигнала, отдаваемая в нагрузку, согласованную с сопротивлением в полосе частот Δf , равна:

$$\frac{(\Delta U)^2}{R} = 4kT\Delta f.$$

Это соотношение, полученное Найквистом, хорошо оправдывается для частот, не превышающих $f=10^{13}$ Гц. При более высоких частотах начинают сказываться квантовые эффекты, и формула Найквиста, полученная из классических соображений, теряет силу.

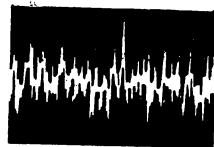


Рис. 3.3

Флуктуации концентрации числа электронов, вылетающих из катода электронной лампы, или флуктуации, происходящие в полупроводниковых транзисторах, приводят к шумам, которые в отличие от тепловых называются дробовыми. Мощность дробовых шумов определяется формулой Шоттки:

$$(\overline{\Delta I})^2 R = e I_0 \Delta f R,$$

где e — заряд электрона, I_0 — постоянная составляющая тока, текущего через прибор, Δf — диапазон частот, в котором наблюдаются шумы.

В радиотехнике шумы, как правило, являются вредным фактором, мешающим приему слабых сигналов. Из-за принципиальной неустранимости шумов разрабатываются всевозможные специальные способы оптимального приема.

Наконец, флуктуации плотности атмосферы на больших высотах приводят к ее оптической неоднородности, что проявляется в рэлеевском рассеянии солнечного света атмосферой. Таким образом, голубой цвет неба — прямое подтверждение флуктуаций плотности атмосферного воздуха.

3.4* КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Поведение атомов и молекул подчиняется законам квантовой механики. В частности, если молекула движется в ограниченном объеме пространства, то ее энергия и импульс могут принимать только некоторые, вполне определенные значения, зависящие от размеров системы, в которой движется молекула, и от свойств самой молекулы.

При некоторых условиях разность между соседними допустимыми значениями энергии значительно меньше самих значений. Тогда можно считать, что энергия частиц может принимать практически непрерывные значения, что соответствует классическому приближению. Выясним, при каких обстоятельствах это возможно, например, для частицы, движущейся в одномерном «ящике» длиной L . Скорость v частиц, составляющих макросистемы, как правило, значительно меньше скорости света. Поэтому энергия E и импульс p частицы связаны известным соотношением:

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (3.6)$$

где m — масса покоя частицы. Каждой микрочастице можно сопоставить волну де Бройля; связь между импульсом и длиной волны де Бройля λ задается соотношением:

$$p = \frac{h}{\lambda},$$

где h — постоянная Планка.

Частица может иметь только такой импульс, при котором на длине L укладывается целое число полувольт, т. е. $L = n \frac{\lambda}{2}$, где $n=1, 2, \dots$. Отсюда нетрудно получить выражения для p_n и E_n :

$$p_n = \frac{nh}{2L}; \quad (3.7)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}. \quad (3.8)$$

Из соотношения (3.8) видно, что условие непрерывности энергии для частицы выполняется при больших n , т. е. когда длина волны де Бройля значительно меньше размеров «ящика». Если учесть, что в соответствии с квантовыми представлениями длина волны де Бройля определяет по порядку величины область локализации частицы в пространстве, то можно считать частицы в ящике при больших n отличными друг от друга.

Реальная частица движется в некотором трехмерном объеме. Для такой частицы соотношение между энергией и компонентами импульса p_x, p_y, p_z выглядит так:

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (3.9)$$

Как и в случае одномерного движения, каждая из проекций импульса частицы может принимать дискретные значения, пропорциональные $\frac{h}{2L}$:

$$p_x = n_1 \frac{h}{2L}; \quad p_y = n_2 \frac{h}{2L}; \quad p_z = n_3 \frac{h}{2L},$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа.

Подставив эти значения в выражение (3.9), получим:

$$2mE \left(\frac{2L}{h} \right)^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2. \quad (3.10)$$

Отсюда видно, что некоторому значению E соответствует несколько комбинаций: n_1, n_2, n_3 . Будем считать, что тройка целых чисел n_1, n_2, n_3 при некотором значении энергии E определяет одно микросостояние частицы, обладающей этой энергией. Сколько же микросостояний Ω может иметь частица в интервале энергий от E до $E+dE$?

Эта трудная на первый взгляд задача решается сравнительно просто. Действительно, выражение (3.10) представляет не что иное, как уравнение сферической поверхности радиусом $R = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}$

в системе координат (n_1, n_2, n_3) . Объем единичного кубика в таком пространстве соответствует одному микросостоянию частицы (рис. 3.4). Объем шара радиусом R будет численно равен числу состояний Φ , энергия которых лежит в интервале от 0 до E :

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi \frac{8L^3}{h^3} (2mE)^{3/2} = CE^{3/2}. \quad (3.11)$$

Искомое число микросостояний в интервале энергий $(E; E+dE)$ будет равно: $d\Phi = \Omega dE$, откуда

$$\Omega = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{32\pi L^3}{h^3} (2mE)^{1/2}, \quad (3.12)$$

т. е. плотность Ω числа микросостояний в единичном интервале энергий для одной частицы является возрастающей функцией энергии E . В дальнейшем это число микросостояний частицы (как функция ее энергии) поможет нам понять многие особенности поведения макросистем.

Число микросостояний для n молекул вследствие независимости состояний отдельных молекул определится выражением:

$$\Phi_n = \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 \dots \Phi_n = C^n E_1^{3/2} E_2^{3/2} \dots E_n^{3/2}. \quad (3.13)$$

Если система изолирована, то E_i не могут быть произвольными; энергия отдельных молекул может изменяться только так, что $\sum E_i$ есть постоянная величина (с точностью до ΔE , определяемой квантовомеханическими свойствами системы). Частота появления одного из микросостояний будет максимальна, когда энергии отдельных молекул будут равны друг другу. Покажем это. Пусть система состоит всего лишь из двух молекул, энергии которых E_1 и E_2 изменяются так, что их сумма остается постоянной и равной E ($E_1 + E_2 = E$). Тогда в соответствии с (3.13) число микросостояний Φ_2 при некотором значении энергии первой молекулы E_1 будет определяться выражением:

$$\Phi_2 = C^2 E_1^{3/2} (E - E_1)^{3/2}.$$

Найдем выражение для производной Φ_2 по E_1 :

$$\frac{d\Phi_2}{dE_1} = \frac{3}{2} C^2 [E_1^{1/2} (E - E_1)^{3/2} - E_1^{3/2} (E - E_1)^{1/2}]. \quad (3.14)$$

Приравнявая (3.14) нулю, определим, при каком значении E_1 число Φ_2 достигает максимума. Очевидно, максимум будет при значении $E_1 = \frac{E}{2}$.

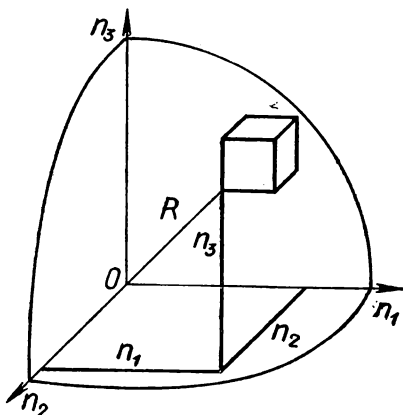


Рис. 3.4

Применяя метод математической индукции, можно доказать, что действительно число Φ_n из (3.13) достигает максимального значения при $E_1 = \frac{E}{n} = E_2 = \dots = E_n$, где E — энергия всей системы, n — число молекул в системе.

Таким образом, большую часть времени система, состоящая из многих молекул, проводит в состоянии, которое характеризуется равномерным распределением энергии по всем молекулам. Возможно, конечно, что все молекулы передадут свою энергию одной, но такая ситуация столь маловероятна, что она практически не наблюдается.

Принимая, что в случайном состоянии все молекулы в среднем имеют одну и ту же энергию $\varepsilon = \frac{E}{n}$, определим плотность числа доступных состояний макросистемы в интервале энергий от E до $E+dE$:

$$\Omega = \frac{d\Phi}{dE} = C^n \frac{3}{2} \varepsilon^{3/2 n - 1}. \quad (3.15)$$

Так как $n \gg 1$, то можно принять, что

$$\Omega = C_1 \varepsilon^{3/2 n}, \quad (3.16)$$

т. е. является функцией, резко возрастающей с увеличением n и ε .

Конечно, наиболее просто описываются макросистемы, где можно не считаться со взаимодействием микрочастиц друг с другом, т. е. системы, в которых частицы далеки друг от друга и движутся практически независимо.

На примере этой простейшей модели (идеальный газ) мы ознакомимся с методами статистической физики и термодинамики.

3.5° ПОНЯТИЕ ОБ ЭНТРОПИИ. ЭНТРОПИЯ КАК МЕРА БЕСПОРЯДКА В СТАТИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Как отмечалось в § 3.4, число микросостояний молекулы, энергия которой лежит в узком интервале ($\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon$), может быть указано вполне точно. Плотность состояний для n молекул, у которых все микросостояния являются равновероятными, и в предположении, что энергия у всех молекул одинакова, определяется уравнением (3.16).

Натуральный логарифм этой величины, умноженный на постоянную Больцмана k , принимают за меру беспорядка в системе:

$$S = k \ln \Omega. \quad (3.17)$$

Функция S называется *энтропией*. Логарифм выбран не случайно. Так как число микросостояний сложной системы равно произведению чисел микросостояний ее частей:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_n,$$

то энтропия сложной системы оказывается аддитивной функцией:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n. \quad (3.18)$$

Энтропия зависит только от энергии системы, находящейся в равновесном состоянии. Поэтому, как и энергия, она является функцией состояния. Раз это так, должна существовать связь между энтропией и температурой системы. Установим эту связь на примере идеального газа.

Для некоторой массы идеального газа, содержащей n молекул, энтропия равна:

$$S = k \ln \left[C_1 \left(\frac{E}{n} \right)^{3/2n} \right].$$

Найдем производную S по E :

$$\frac{dS}{dE} = \frac{3}{2} kn \frac{1}{E}.$$

Так как энергия одной частицы есть

$$\varepsilon = \frac{E}{n} = \frac{3}{2} kT, \text{ то} \quad \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (3.19)$$

Соотношение (3.19), полученное для идеального газа, оказывается справедливым для любой макросистемы, где E есть функция нескольких параметров состояния. Но при этом полная производная заменяется частной.

Энтропия наряду с энергией и параметрами, описывающими поведение больших систем, играет весьма важную роль в статистической термодинамике.

3.6* ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. МНОЖИТЕЛЬ БОЛЬЦМАНА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

В § 2.5 было введено понятие функции распределения вероятностей. Оно сохраняется и при строгом рассмотрении поведения макросистем. Одно важное распределение — биномиальное — было уже рассмотрено в § 2.10 и 3.1.

Другим случаем, для которого нахождение функции распределения также не представляет большого труда, является случай теплового равновесия (при температуре T) малой системы с большой (термостатом). Задача в этом случае ставится следующим образом. Малая система вместе с термостатом образует замкнутую систему. Какова вероятность того, что малая система, находящаяся в равновесии с термостатом, имеет энергию ε ? В зависимости от значения ε вероятность $P(\varepsilon)$ нахождения малой системы в этом состоянии будет изменяться. Оказывается, что вид этой функции не зависит от природы малой или большой системы, а однозначно определяется значением энергии малой системы и температурой термостата. Уже из

качественных соображений ясно, что, чем больше значение энергии состояния, в котором находится малая система, тем меньше вероятность нахождения системы в этом состоянии. Действительно, в силу замкнутости системы $E = E_{\tau} + \epsilon$, где E — энергия всей системы, E_{τ} — энергия термостата. При увеличении энергии ϵ малой системы энергия термостата должна уменьшаться, следовательно, должно уменьшаться и число доступных микросостояний термостата Ω , которое определяет вероятность нахождения всей системы в состоянии, когда малая система имеет энергию ϵ .

Мы видели, что вероятность системы иметь энергию $(E; E + dE)$ пропорциональна числу доступных микросостояний:

$$dP = \text{const } \Omega dE. \quad (3.20)$$

С другой стороны, было показано, что энтропия рассматриваемого состояния

$$S(E) = k \ln \Omega.$$

Поэтому можно написать:

$$dP = \text{const} \exp \left[\frac{S(E)}{k} \right] dE. \quad (3.21)$$

Энтропия замкнутой системы S равна сумме энтропий термостата S_{τ} и малой системы s :

$$S = S_{\tau} + s.$$

Разложим $S_{\tau}(E - \epsilon)$ в ряд по малому параметру ϵ (около значения E):

$$S_{\tau}(E - \epsilon) = S_{\tau}(E) - \frac{\partial S_{\tau}}{\partial E} \epsilon = S_{\tau}(E) - \frac{\epsilon}{T}, \quad (3.22)$$

так как

$$\frac{\partial S_{\tau}}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (3.23)$$

Поэтому вероятность (3.21) записывается в виде

$$dP = \text{const} \exp \left(\frac{S}{k} \right) \exp \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right) d\epsilon.$$

Но

$$\frac{S}{k} = \ln \Omega,$$

поэтому окончательно получаем:

$$dP = \text{const } \Omega \exp \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right) d\epsilon. \quad (3.24)$$

Показательный множитель $\exp \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right)$, характеризующий зависимость функции распределения от энергии и температуры, называют *множителем Больцмана*.

Так как взаимодействие молекул идеального газа между собой характеризуется потенциальной энергией, много меньшей их средней кинетической энергии, то каждую молекулу можно считать малой изолированной системой.

Тогда вероятность того, что молекула идеального газа имеет энергию в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ при температуре T , есть

$$dP = \text{const} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (3.25)$$

так как $\Omega \sim \varepsilon^{1/2}$ (см. уравнение 3.12).

Из (3.25) можно получить выражение для вероятности того, что молекула обладает импульсом p , значение которого лежит в интервале $(p, p + dp)$. Действительно, в классическом приближении

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}; \quad d\varepsilon = \frac{p}{m} dp.$$

Поэтому (3.25) можно записать в виде

$$dP = \text{const} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) p^2 dp. \quad (3.26)$$

Но эта вероятность определяет, как известно, долю dn общего числа молекул n , обладающую импульсом в интервале $(p, p + dp)$:

$$dP = \frac{dn}{n} = \text{const} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) p^2 dp. \quad (3.27)$$

Написанное выражение совпадает с выражением (2.16), подробно рассмотренным в § 2.5 и представляющим известное распределение Максвелла.

3.7* ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА В ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ T

Если идеальный газ находится во внешнем потенциальном поле, то энергию каждой молекулы можно представить суммой кинетической и потенциальной энергии:

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

Учет потенциальной энергии взаимодействия молекул с внешними телами не нарушает идеальности газа, так как взаимодействие молекул друг с другом по-прежнему мало.

В этом случае функция распределения представляется в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от модуля импульса молекулы (распределение Максвелла), другой — от координат (распределение Больцмана). Это обстоятельство дает основание полагать, что распределение молекул по скоростям статистически независимо от того, где эта молекула находится в пространстве.

Распределение Больцмана позволяет найти среднее число молекул $dn(x, y, z)$, которые находятся в объеме $dx dy dz$ с координатами x, y, z :

$$dn(x, y, z) = n_0 \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz. \quad (3.28)$$

Здесь n_0 — концентрация молекул в той области пространства, где

$$U(x, y, z) = 0.$$

Используя распределение Больцмана, рассмотрим поведение газа при температуре T в однородном поле тяготения с ускорением свободного падения \vec{g} . Потенциальная энергия молекулы массой m в поле тяготения Земли есть mgz , где z — координата, соответствующая направлению нормали к поверхности Земли. Выражение (3.28) принимает вид:

$$dn(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dx dy dz.$$

Разделив левую и правую части этого выражения на элементарный объем $dx dy dz$, получим закон изменения концентрации с высотой:

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (3.29)$$

Так как давление p при постоянной температуре пропорционально концентрации молекул, то из (3.29) получается **барометрическая формула**:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

В § 2.3 распределение Больцмана было получено из барометрической формулы, а последняя была выведена из чисто механических соображений (без каких-либо предположений о строении газов) гораздо раньше, чем были развиты количественные методы молекулярно-кинетической теории и статистической физики. В то время барометрическая формула считалась имеющей весьма узкое применение; теперь же мы понимаем, что она отражает весьма общую физическую закономерность, открытую Больцманом.

4.1. СТОЛКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛ. СЕЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ

Рассмотрение свойств идеального газа было бы неполным без описания процесса установления в нем равновесного состояния.

Как подчеркивалось выше, взаимодействие молекул, их столкновения представляют как раз тот механизм, который приводит систему в равновесное состояние. В идеальном газе эти столкновения происходят только между двумя молекулами; одновременными столкновениями между тремя и большим числом молекул можно пренебречь.

Столкновения являются случайными событиями. Они существенно зависят от скорости молекул, их размеров и концентрации. При столкновении молекулы сближаются до некоторого наименьшего расстояния, которое условно считается суммой радиусов взаимодействующих молекул. Молекулы в этом случае нужно представлять как упругие сферы соответствующих радиусов ρ_1 и ρ_2 . Столкновение между молекулами может произойти только в том случае, если их центры сблизятся на расстояние, меньшее или равное сумме радиусов $\rho_1 + \rho_2$ (рис. 4.1); или столкновение произойдет только в том случае, если центр молекулы окажется внутри круга, имеющего площадь: $\sigma = \pi(\rho_1 + \rho_2)^2$. Величина σ называется *сечением рассеяния* молекул. Если взаимодействующие молекулы одинаковы, то

$$\sigma = 4\pi\rho^2 = \pi d^2, \quad (4.1)$$

где d — диаметр молекулы.

4.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ СОУДАРЕНИЙ

Между двумя последовательными соударениями молекула проходит некоторое расстояние, являющееся случайной величиной. Среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями, называют *средней длиной свободного пробега* молекулы λ .

Промежуток времени между последовательными столкновениями зависит как от скорости взаимодействующих молекул, так и от их взаимного расположения. Так как расположение молекул в пространстве статистически независимо от их распределения по скорос-

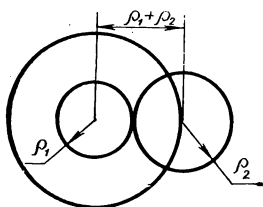


Рис. 4.1

тям, то вышеуказанный промежуток времени также случайная величина. Ее среднее значение τ называют *средним временем свободного пробега*.

Для расчета всех этих характеристик рассмотрим следующий пример. Пусть пучок, содержащий в начале рассмотрения его движения ($t=0, x=0$) N_0 молекул, движущихся в газе вдоль оси X со средней скоростью v , имеет сечение dS .

Благодаря рассеянию при соударениях с молекулами газа число молекул в пучке уменьшается и в момент $t=t$ (при $x=x$) составляет N . При дальнейшем перемещении на dx число нерассеянных молекул уменьшится еще на dN . Следует ожидать, что убыль происходит по закону:

$$-dN = aNdt, \quad (4.2)$$

где постоянная a характеризует вероятность рассеяния молекулы на единичном пути. Эта вероятность определяется отношением суммарного сечения рассеяния $d\sigma$ молекул, расположенных в цилиндре с сечением dS и единичной высотой, к сечению пучка молекул dS . При концентрации молекул газа, равной n , получается:

$$d\sigma = \sigma n dS. \quad (4.3)$$

При этом предполагается, что $\sigma n \ll 1$, т. е. сечения рассеяния не перекрывают друг друга. Таким образом,

$$a = \frac{d\sigma}{dS} = \sigma n. \quad (4.4)$$

Интегрируя (4.2) в пределах $(0, x)$ и (N_0, N) , получаем:

$$N = N_0 \exp(-ax) = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (4.5)$$

где величина

$$\lambda = \frac{1}{a} = \frac{1}{\sigma n} \quad (4.6)$$

равна средней длине свободного пробега.

Выражение (4.5) важно для экспериментального определения λ . Если на расстояниях x_1 и x_2 от входного отверстия пучка поставить две пластины, то молекулы пучка, достигая этих пластин, образуют на них осадок. Согласно (4.5) отношение числа молекул, достигших пластин, определяется соотношением:

$$\frac{N(x_1)}{N(x_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{x_1}{\lambda}\right)}{\exp\left(-\frac{x_2}{\lambda}\right)}. \quad (4.7)$$

Экспериментально определяя отношение $N(x_1)$ к $N(x_2)$ и зная местоположение пластин, можно из (4.7) найти λ для молекул пучка.

Так как расстояние λ проходится со скоростью v , то отношение

$$\frac{\lambda}{v} = \tau = \frac{1}{\sigma n v} \quad (4.8)$$

определяет среднее время свободного пробега. Поэтому выражение (4.5) можно переписать в виде

$$N = N_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) = N_0 \exp (-z t), \quad (4.9)$$

где

$$z = \frac{1}{\tau} = \sigma n v \quad (4.10)$$

есть среднее число столкновений молекулы в единицу времени. Более точное рассмотрение задачи показывает, что вместо средней скорости следует рассматривать относительную скорость.

Если абсолютная скорость одной из молекул есть \vec{v}_1 , а другой \vec{v}_2 , то относительная скорость

$$\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2. \quad (4.11)$$

Отсюда получаем:

$$v_{\text{отн}}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2. \quad (4.12)$$

Усредняя, находим:

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2} = \bar{v} \sqrt{2}, \quad (4.13)$$

так как косинус угла между \vec{v}_1 и \vec{v}_2 принимает всевозможные значения с равной вероятностью.

Выражения для λ , τ и z при этом уточняются: средняя длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n \sqrt{2}}; \quad (4.14)$$

среднее время свободного пробега

$$\tau = \frac{\lambda}{v} = \frac{1}{\sigma n \bar{v} \sqrt{2}}; \quad (4.15)$$

среднее число столкновений

$$z = \frac{1}{\tau} = \sigma n \bar{v} \sqrt{2}. \quad (4.16)$$

Для идеального газа, имея в виду соотношение $p = nkT$, получим:

$$\lambda = \frac{kT}{\pi d^2 p \sqrt{2}}, \quad (4.17)$$

т. е. средняя длина свободного пробега молекулы при постоянной температуре обратно пропорциональна давлению газа.

Оценим среднюю длину свободного пробега молекулы азота при комнатной температуре ($T=300$ К) и атмосферном давлении ($p=$

$\approx 10^5$ Па). Для молекулы азота $d=2 \cdot 10^{-10}$ м. Подставив значения соответствующих величин в формулу (4.17), получим:

$$\lambda \approx 10^{-7} \text{ м}, \quad (4.18)$$

следовательно, между столкновениями молекула (при заданных условиях) пролетает расстояние, на три порядка превышающее ее собственные размеры. Так как средняя скорость молекулы азота при комнатной температуре близка к 300 м/с, то среднее время свободного пробега, найденное из (4.16), равно $\tau \approx 10^{-10}$ с.

Более точные значения λ и ρ для некоторых газов при нормальных условиях приводятся в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Газ	$\lambda \cdot 10^7, \text{ м}$	$\rho \cdot 10^{10}, \text{ м}$
H ₂	1,123	2,3
Ne	0,599	3,1
O ₂	0,647	2,9
He	1,798	1,9
Ar	0,666	3,6

Для воздуха при нормальных условиях можно считать, что $\lambda=7 \cdot 10^{-8}$ м. Зависимость длины свободного пробега молекул от давления иллюстрируется таблицей 4.2 ($T=273$ К).

Таблица 4.2

$p, \text{ Па}$	10^5	10^2	10^{-1}	10^{-4}
$\lambda, \text{ м}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	70

Из таблицы видно, что при давлениях порядка 10^{-4} Па средняя длина свободного пробега молекул воздуха достигает десятков метров. Если размеры сосуда меньше λ , то молекулы движутся внутри сосуда, практически не сталкиваясь друг с другом. Такое состояние газа носит название *технического вакуума*.

4.3. ДИФФУЗИЯ

Большая система, например идеальный газ, предоставленная самой себе, с течением времени переходит в равновесное состояние. Переход системы из неравновесного состояния в равновесное изучается методами физической кинетики. Как правило, изучение такого рода неравновесных процессов является сложной задачей как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Положе-

ние упрощается, если неравновесный процесс стационарен, т. е. его характеристики не меняются со временем. Это возможно, когда внешние условия — причина, приводящая к неравновесной ситуации (например, разность температур, приводящая к градиенту скоростей молекул), — поддерживаются неизменными во времени.

В качестве примеров таких «упрощенных» неравновесных стационарных процессов мы рассмотрим так называемые «явления переноса» в идеальном газе: диффузию, теплопроводность, внутреннее трение. Заметим, что в жидкостях и твердых телах микроскопические механизмы явлений переноса иные, чем в газах, так как взаимодействия частиц не носят характера столкновений. Однако ряд выводов, которые будут получены ниже, по крайней мере качественно оказываются применимыми не только к газам.

Диффузия есть процесс проникновения одного газа в объем, занятый другим газом, или же движение газа из области повышенной концентрации в область, где концентрация ниже (самодиффузия). Как известно, эти процессы протекают при нормальных условиях довольно медленно, что кажущимся образом противоречит большим скоростям молекул. Суть дела заключается в частых столкновениях молекул друг с другом и весьма малой длине свободного пробега.

Если газ предоставлен самому себе, то в результате диффузии происходит постепенное выравнивание концентраций. Если же неравновесное состояние поддерживается неизменным, то устанавливается стационарный (независящий от времени) процесс, рассмотрение которого, конечно, более просто, чем нестационарного. Им мы и ограничимся.

Итак, пусть в большом сосуде с плоскими стенками 1, 2 поддерживается разность концентраций газа, так что в каждом слое с координатой x (рис. 4.2) концентрация определяется величиной $n(x)$. Выберем мысленно произвольную плоскость ($x = \text{const}$) и на ней элементарную площадку dS . Число молекул, диффундирующих через эту площадку, можно оценить, построив элементарный параллелепипед высотой $dx = \lambda = \bar{v} dt$. Так как молекулы внутри параллелепипеда не испытывают соударений, то можно считать, что $1/6$ всех молекул, заключенных в нижнем объеме λdS , пройдет за время dt через сечение dS . В то же время в противоположном направлении пройдут молекулы, заключенные в верхнем объеме λdS . Так как

$$\begin{aligned} n(x-dx) &= n(x) - \frac{dn}{dx} dx; \quad n(x+dx) = \\ &= n(x) + \frac{dn}{dx} dx, \end{aligned} \quad (4.19)$$

то разность числа прошедших молекул равна:

$$-dN = \frac{1}{6} \lambda dS 2 \frac{dn}{dx} dx = \frac{1}{3} \lambda dS \bar{v} dt \frac{dn}{dx}. \quad (4.20)$$

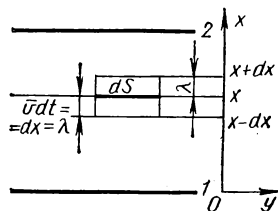


Рис. 4.2

Постоянная

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$$

называется *коэффициентом диффузии*.

Задолго до появления молекулярно-кинетических представлений Фиком был эмпирически установлен закон диффузии:

$$dN = -D \frac{dn}{dx} dS dt, \quad (4.22)$$

но тогда не было известно, чем определяется коэффициент диффузии, и его значения находились опытным путем. Как видно из (4.21) и (4.17), коэффициент диффузии убывает при росте давления. Поскольку скорость молекул пропорциональна \sqrt{T} , из тех же уравнений следует, что D увеличивается вместе с температурой, что подтверждается на опыте.

Для аргона при нормальных условиях ($n = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $\bar{v} = 3 \cdot 10^2 \text{ м/с}$)

$$D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4.23)$$

В жидкости, где характер движения молекул совсем другой, коэффициент диффузии на несколько порядков меньше; в твердом теле он еще меньше. Но если и в газе, и в жидкости перемешивание может значительно ускориться благодаря конвекции и получить диффузию в чистом виде обычно не так-то легко, то в твердом теле диффузия — единственный способ проникновения отдельных молекул в инородное тело.

В газе, предоставленном самому себе и имеющем в момент $t=0$ разность концентраций Δn_0 , возникает нестационарный процесс выравнивания концентраций путем диффузии. Он описывается уравнением:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.24)$$

где «время релаксации» τ обратно пропорционально D и зависит от формы сосуда, содержащего газ.

4.4. ДИФфуЗИОННЫЙ ТОК. СООТНОШЕНИЕ ЭЙНШТЕЙНА

В газе при некоторых условиях, кроме нейтральных молекул, могут присутствовать заряженные частицы, например ионизованные молекулы или атомы, электроны. Для определенности все частицы, образующие газ, будем считать ионами с одинаковым положительным зарядом e . При наличии градиента концентрации вдоль координаты x возникает поток частиц, плотность которого в направлении оси OX равна:

$$\frac{dN}{dS dt} = -D \frac{dn}{dx}. \quad (4.25)$$

Так как каждая частица обладает зарядом, то благодаря диффузии возникает так называемый *диффузионный* ток, плотность которого j равна:

$$j = e \frac{dN}{dS dt} = -eD \frac{dn}{dx}. \quad (4.26)$$

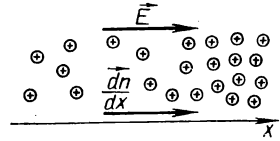


Рис. 4.3

Для создания стационарных условий ионизованный газ следует поместить во внешнее электрическое поле с такой напряженностью \vec{E} , чтобы ток, обусловленный этим полем (его называют *дрейфовым* током), уравновешивал диффузионный ток (рис. 4.3). Сумма плотностей диффузионного и дрейфового тока в этом случае равна нулю, т. е.

$$\gamma E = -\gamma \frac{d\varphi}{dx} = eD \frac{dn}{dx} = 0,$$

где φ — потенциал электрического поля в газе, γ — электропроводность газа.

Отсюда

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{\gamma}{eD} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (4.27)$$

С другой стороны, в силу распределения Больцмана для частиц газа во внешнем силовом поле имеем:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{e\varphi(x)}{kT}\right), \quad (4.28)$$

где n_0 — концентрация частиц в слое с нулевым потенциалом. Дифференцируя (4.28), получаем:

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{e}{kT} n_0 \exp\left(-\frac{e\varphi(x)}{kT}\right) \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{en}{kT} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (4.29)$$

Приравнявая (4.27) и (4.29), будем иметь:

$$\gamma = \frac{ne^2}{kT} D. \quad (4.30)$$

Найденное соотношение между электропроводностью γ и коэффициентом диффузии D называют соотношением Эйнштейна. Так как электропроводность связана с подвижностью μ простой формулой:

$$\gamma = en\mu,$$

то между подвижностью и коэффициентом диффузии существует следующая связь:

$$\mu = \frac{e}{kT} D. \quad (4.31)$$

Подставим в (4.30) выражение для D из (4.21) и для λ из (4.17), при этом вновь пренебрежем различием между значениями средней и среднеквадратической скоростей молекул и будем считать дрейфовую скорость намного меньшей среднеквадратической скорости.

Тогда

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

где m — масса иона.

Таким образом, электропроводность определяется концентрацией и средним временем между столкновениями носителей заряда, участвующих в тепловом движении.

Обычный электрический ток можно считать также явлением переноса (дрейфа) заряда в условиях градиента электрического потенциала. Действительно, переносимый за время dt через площадку сечением dS заряд dq можно представить в виде

$$dq = e dN = -\gamma \frac{d\varphi}{dx} dS dt. \quad (4.32)$$

Сравнивая (4.25) с (4.32), легко видеть их аналогичную структуру: D соответствует γ/e , $\frac{dn}{dx} - \frac{d\varphi}{dx}$, т. е. явления переноса определяются градиентами концентрации или потенциала. Ниже мы покажем, что перенос теплоты определяется градиентом температуры.

4.5. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

В процессе диффузии «переносится» концентрация (или масса, так как в уравнении (4.24) можно обе части умножить на массу молекулы). Другое явление переноса — теплопроводность; при этом процессе переносится внутренняя энергия. Рассмотрим это явление также в стационарном случае. Пусть газ находится между двумя параллельными твердыми стенками 1 и 2, поддерживаемыми при температуре T_1 и T_2 соответственно (рис. 4.2). Полагая, что эта разность температур невелика, мы пренебрежем изменением плотности газа. Тогда концентрация молекул газа везде одинакова и равна n . Но молекулы, движущиеся через площадку dS снизу, имеют большую кинетическую энергию, чем движущиеся вниз молекулы из верхнего элементарного объема. Таким образом, происходит «перенос» внутренней энергии, называемый *теплообменом*, так как он не сопровождается совершением внешней работы. Как и в случае диффузии, число молекул, проходящих за время dt через площадку dS , определится выражением:

$$dN = \frac{\lambda}{6} n dS.$$

Кинетическая энергия беспорядочного движения (средняя), рассчитанная на одну молекулу, равна:

$$E_k = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \frac{C_V T}{N};$$

здесь C_V — молярная теплоемкость, N — постоянная Авогадро. Температура газа есть функция координаты x , причем, как и

раньше,

$$T(x \pm dx) = T(x) \pm \frac{dT}{dx} dx.$$

Поэтому разность переносимых энергий есть

$$\begin{aligned} dE &= -\frac{\lambda}{6} n dS \cdot 2 \frac{dT}{dx} dx \cdot \frac{3}{2} k = -\frac{1}{2} \frac{dT}{dx} n k \bar{\lambda} \bar{v} dS dt = \\ &= -\frac{1}{3} n \bar{\lambda} \bar{v} \frac{C_V}{N} \frac{dT}{dx} dS dt. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Выражение (4.33) можно представить в виде

$$dE = -K \frac{dT}{dx} dS dt, \quad (4.34)$$

где коэффициент K , равный для идеального газа

$$K = \frac{1}{2} n k \bar{\lambda} \bar{v} = \frac{1}{3} n \bar{\lambda} \bar{v} \frac{C_V}{N}, \quad (4.35)$$

называется *теплопроводностью*.

Уравнение (4.34), называемое уравнением внутренней теплопроводности, было получено в начале XIX в. Фурье из макроскопических соображений.

Так как произведение $n\lambda$ есть постоянная величина, не зависящая от давления (см. 4.14), то и теплопроводность газа не должна зависеть от давления, пока λ меньше размеров сосуда. Опыт подтверждает это; уменьшение концентрации молекул компенсируется ростом длины свободного пробега, так что число молекул, участвующих в процессе каждую секунду, сохраняется неизменным. При нагревании газа теплопроводность должна несколько возрастать за счет увеличения скорости. Эти закономерности подтверждаются опытом. Но для технического вакуума положение изменяется (см. § 4.7).

Для аргона при нормальных условиях $K = 4 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К). Для водорода, обладающего наибольшей (при данных условиях) скоростью молекул и наименьшим сечением рассеяния, значение K примерно на порядок выше; в тех случаях, когда требуется возможно быстрое выравнивание температур, объект помещают в водородную атмосферу.

У жидкостей теплопроводность значительно больше, чем у газов, а у металлов, где в процессе теплопроводности участвуют электроны проводимости, она особенно велика.

4.6. ВЯЗКОЕ ТРЕНИЕ

Третье замечательное явление переноса — вязкое течение газа или жидкости. Если слои газа упорядоченно движутся вдоль оси Y (рис. 4.2), то между ними возникают силы внутреннего трения (вязкости), причем, как показал еще Ньютон, при небольших скоростях течения сила внутреннего трения между слоями, рассчитанная для

элементарной площадки dS , равна:

$$dF = -\eta \frac{dv}{dx} dS, \quad (4.36)$$

где η — вязкость, $\frac{dv}{dx}$ — скорость изменения упорядоченной скорости течения газа (вдоль оси X). Покажем это.

Молекулы, пролетающие через сечение dS , несут с собой упорядоченный импульс $p = mv$. Число молекул определяется, как и раньше. Вместо передачи внутренней энергии здесь происходит передача импульса направленного движения, так что получается:

$$dp = -\frac{n}{6} \lambda dS \cdot 2 \frac{dv}{dx} m dx = -\frac{1}{3} n m \lambda \bar{v} \frac{dv}{dx} dS dt. \quad (4.37)$$

Но изменение импульса можно связать с действующей силой и временем ее действия:

$$dp = dF dt.$$

Таким образом, мы приходим к уравнению Ньютона, причем вязкость оказывается равной (для идеального газа):

$$\eta = \frac{1}{3} n \lambda m \bar{v}. \quad (4.38)$$

Итак, вязкость не зависит от давления и увеличивается с ростом температуры, что подтверждается опытом. Для аргона в нормальных условиях $\eta = 1,2 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с). У жидкостей вязкость на несколько порядков выше и, что особенно важно, уменьшается при нагревании жидкости, что свидетельствует о существенно ином характере беспорядочного движения молекул в жидкости. При техническом вакууме закономерности снова изменяются (см. § 4.7).

Как видно из (4.35) и (4.38), отношение теплопроводности и вязкости у идеального газа

$$\frac{K}{\eta} = \frac{3}{2} \frac{k}{m} = \text{const}, \quad (4.39)$$

т. е. должно быть постоянно, что довольно хорошо согласуется с опытом.

Так как числовые значения коэффициентов D , K , η могут быть найдены из опыта, то по ним можно оценивать длину свободного пробега молекул. Независимые определения λ в указанных трех процессах дают удовлетворительное совпадение друг с другом.

Из этих данных можно находить и значения сечения рассеяния различных молекул.

В заключение подчеркнем, что рассмотренное выше молекулярное толкование коэффициентов D , K , η справедливо только для идеального газа, а формальные уравнения (4.24), (4.34) и (4.36) верны для газов в любых состояниях, для жидкостей и даже твердых тел (уравнение 4.34).

Еще раз отметим, что для переноса массы (диффузия), заряда (электропроводность), внутренней энергии (теплопроводность), импульса (внутреннее трение) принципиальным является существование градиентов соответствующих величин.

4.7. ГАЗЫ В СОСТОЯНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ВАКУУМА

В состоянии технического вакуума, легко достигаемом методами современной техники, газ приобретает ряд новых свойств.

Например, теплопроводность газа в обычном состоянии не зависит от давления (уравнение 4.35). Но если длина свободного пробега λ при некотором давлении стала соизмерима с размерами сосуда, то дальнейшее уменьшение давления не изменит λ , так как молекула между двумя соударениями проходит расстояние, равное расстоянию между стенками, но будет уменьшать концентрацию. Поэтому теплопроводность должна уменьшаться по мере уменьшения давления. В сущности здесь уже отсутствует теплопроводность, как результат обмена энергиями между молекулами газа, поэтому следует говорить просто о теплопередаче (от стенки к стенке). Во всяком случае, этот эффект широко используется для теплоизоляции в сосудах с двойными стенками (сосуды Дьюара, термосы), где создается достаточное разрежение.

Так, при расстоянии между стенками порядка 1 см технический вакуум достигается при давлении около 1 Па. При дальнейшей откачке теплопроводность уменьшается, и уже при давлении 10^{-2} Па, что достигается без труда, теплопроводность уменьшается примерно в сто раз.

Течение газа в условиях вакуума также отличается от обычного. При обычном течении необходима разность давлений, чтобы создать силу, способную преодолеть силы трения (вязкости). Как известно, при слоистом течении обычного газа по цилиндрической круглой трубе радиусом R и длиной h ежесекундно протекает масса газа:

$$m \sim \frac{\rho}{\eta} \frac{p_1 - p_2}{h} R^4, \quad (4.40)$$

где ρ — плотность. Это соотношение было получено Пуазейлем (см. «Механику», § 10.4).

При техническом вакууме вязкость полностью отсутствует. Однако некоторая разность давлений все же необходима. Действительно, если бы давление на обоих концах трубы было бы одинаковое, то в обе стороны пролетало бы (вследствие полной хаотичности движения молекул) равное число молекул и никакого течения бы не получилось.

Расчет показывает, что в состоянии вакуума течение описывается уравнением (M — молярная масса):

$$m \sim \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{R^3}{h} (p_1 - p_2). \quad (4.41)$$

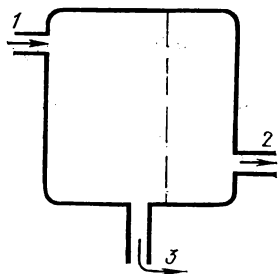


Рис. 4.4

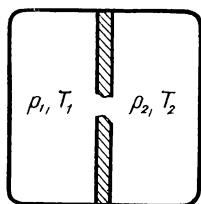


Рис. 4.5

Если разделить обе части уравнения (4.41) на M , то получится выражение, определяющее количество протекшего вещества в молях. При этом оказывается, что число молей

$$\nu \sim \frac{1}{\sqrt{M}},$$

т. е. газ с меньшей молярной массой при прочих равных условиях течет легче. Поэтому если пропустить смесь газов 1 через систему отверстий (рис. 4.4), то за отверстиями смесь обогатится более легкой компонентой 2, а откачиваемая в трубу 3 смесь будет обогащаться тяжелой компонентой. Повторяя эту операцию несколько раз, можно добиться разделения смеси на составные части. Само течение в условиях вакуума называется *эффузионным*. При малых размерах отверстий в них легко создать условия вакуума.

В обычных условиях диффузия газов происходит медленно вследствие частых соударений молекул друг с другом. В вакууме она должна происходить быстро, поскольку соударения отсутствуют, что и наблюдается на опыте. В этом случае коэффициент диффузии D равен:

$$D = \frac{2}{3} \bar{v} R, \quad (4.42)$$

где \bar{v} — средняя скорость молекул, $2R$ — диаметр цилиндра, вдоль оси которого осуществляется диффузия.

Своеобразное явление можно наблюдать, если исследовать поведение газа (в состоянии вакуума), занимающего два объема, разделенные теплоизолирующей стенкой с небольшим отверстием (рис. 4.5).

Если поддерживать обе части прибора при разных температурах ($T_1 > T_2$), то в них установятся разные давления и может наступить равновесие: число частиц, проходящих с обеих сторон, сравняется, т. е. выполнится условие:

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2.$$

Но в силу соотношений

$$n_i = \frac{p_i}{kT_i}, \quad \bar{v}_i \sim \sqrt{T_i}$$

получается непривычный результат:

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \quad (4.43)$$

т. е. равновесие существует между газами с различной температурой.

Физика процесса заключается в том, что при этом имеет место теплопередача, так как $n_1 v_1^2 \neq n_2 v_2^2$. Но она осуществляется непосредственно между стенками (молекула не взаимодействует с соседними молекулами), а потому можно говорить о двух объемах с разными определенными температурами.

В случае обычных давлений равновесие могло бы наступить лишь при равенстве давлений во всех участках газа. Если же разность температур поддерживается искусственно, то возникает градиент температуры в обоих объемах, а также движение всего газа в целом, которое и приводит к выравниванию давлений.

4.8. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ВАКУУМА

Высоким вакуумом называют вакуум при давлениях от 0,1 до 10^{-5} Па. Отметим, что наиболее высокий вакуум, получаемый современными насосами в относительно небольших объемах, достигается при давлении 10^{-11} Па. Однако и при столь низком давлении в каждом кубическом сантиметре имеется в среднем около 1000 молекул.

Так как любая откачка должна обеспечить выброс газа в атмосферу, то при получении высокого вакуума приходится осуществлять ступенчатую откачку: насос предварительного разрежения работает в атмосферу и создает в откачиваемом объеме давление порядка 10—100 Па.

Насос высокого вакуума ведет откачку в это предварительно разреженное пространство и создает в откачиваемом сосудах давление порядка 10^{-6} — 10^{-8} Па. Дальнейшее снижение давления достигается часто в сосудах, отпаянном от насоса, при помощи специальных поглотителей.

Насосы предварительного разрежения, или форвакуумные насосы, работают, используя принцип «выметания» молекул. Например, распространенный форвакуумный роторный насос (рис. 4.6) засасывает воздух из правого патрубка, соединенного с откачиваемым сосудом. Лопатка, плотно притертая к внутренней поверхности цилиндрической полости насоса, гонит воздух к левому патрубку, откуда сжатый воздух выталкивается в атмосферу.

Для получения высокого вакуума вход насоса предварительного разрежения 1 соединяют с выходом струйного или диффузионного насоса 3, откачивающего воздух из сосуда 2 (рис. 4.7).

Диффузионные насосы не имеют движущихся частей. Откачка происходит благодаря двум эффектам: струя пара увлекает молекулы воздуха за счет снижения статического давления вблизи струи, а также за счет диффузии молекул

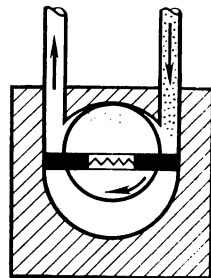


Рис. 4.6

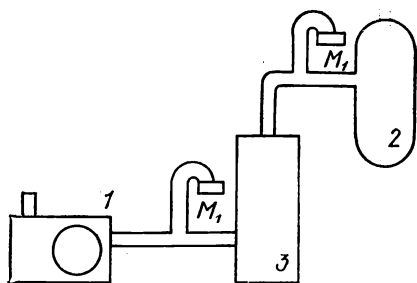


Рис. 4.7

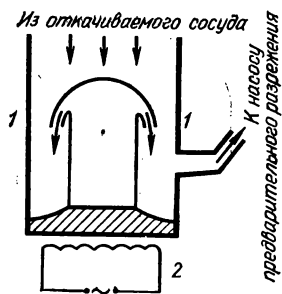


Рис. 4.8

воздуха в область, где находится струя пара. Хотя давление в самой струе и велико, но частное давление воздуха мало, а именно оно и определяет диффузию воздуха в струю. В современных насосах диффузия играет основную роль в процессе откачки. Стенки 1 (рис. 4.8) охлаждаются водой или жидким воздухом, пары рабочей жидкости конденсируются и стекают вниз, к нагревателю 2, а освободившиеся молекулы воздуха удаляются насосом предварительного разрежения.

В таком насосе длина свободного пробега молекул должна быть сравнима с размерами его входного отверстия — этим и объясняется, что насос не может работать, если не создано предварительное разрежение.

Часто диффузионные насосы работают последовательно — вход первого соединен с выходом следующего и т. д., а вход последнего — с откачиваемым пространством.

Наиболее высокий вакуум создается поглощающими (сорбционными) насосами. Одна из конструкций поглощающего насоса показана на рисунке 4.9. Нагретая металлическая нить 1 служит источником электронов, ускоряемых между нитью и сеткой 2. Пролетая через отверстия сетки, электроны ионизуют остатки газа, имеющиеся в лампе, соединенной с откачиваемым сосудом, а электрическое поле между сеткой и распыленным металлом 3, осажденным на стенках лампы и имеющим отрицательный потенциал, гонит положительные ионы к металлу, который их и поглощает. В некоторых конструкциях применяется магнитное поле, закручивающее траектории электронов, благодаря чему возрастает вероятность их соударения с молекулами воздуха. Кроме того, здесь происходит (автоматически) дополнительное напыление свежих слоев металла (обычно титана), хорошо поглощающего воздух; при этом поглощенный газ «запирается» внутри металла, и возможно дополнительное поглощение новых порций газа.

Мощность современных насосов весьма велика, так что они обеспечивают (при непрерывной откачке) получение высокого вакуума в очень больших объемах (несколько кубических метров),

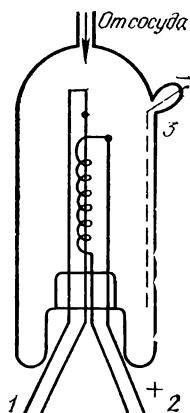


Рис. 4.9

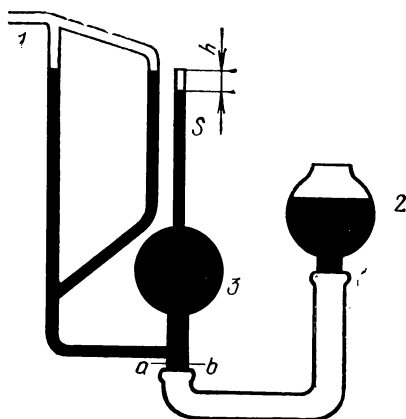


Рис. 4.10

необходимых в современной технике ускорения заряженных элементарных частиц.

Измерение вакуума представляет довольно сложную задачу. Если давление при предварительном разрежении измеряют обычными манометрами, то для высокого вакуума приходится применять более сложные методы. При давлениях от 10 до 10^{-4} Па применяются манометры Мак-Леода. Принцип их действия такой: газ, имеющий низкое давление, сжимают изотермически в определенное число раз и измеряют давление после сжатия. Примером манометра Мак-Леода служит манометр, изображенный на рисунке 4.10. Трубка 1 соединена с откачиваемым пространством. При опущенной колбе 2 с жидкостью (часто со ртутью) трубки манометра свободны от ртути — ее уровень расположен ниже сечения *ab*. Поднимая колбу, отрезают разреженный газ в баллоне 3 от основного сосуда и сжимают его до тех пор, пока уровень ртути в среднем колене не достигнет уровня, показанного на рисунке. При этом газ занимает объем высотой *h* и сечением *S*. Предполагая, что сжатие происходило изотермически от объема V_0 до объема Sh , и обозначая первоначальное (искомое) давление *p*, а конечное — *h* (высота отсчитывается по шкале), получаем простое соотношение:

$$p = h^2 \frac{S}{V_0}. \quad (4.44)$$

Вредность ртутных паров и их остаточное давление заставили заменить рассмотренный манометр другими типами.

При достаточно высоком вакууме, когда теплопроводность зависит от давления, для измерения последнего применяются термоэлектрические манометры. Такой манометр состоит из термо-

парного датчика и устройства для отсчета показаний и их регистрации.

Термопарный датчик помещается в стеклянную колбу, соединяемую к откачиваемому сосуду. Внутри колбы вблизи термопары располагается нагреватель, представляющий собой небольшую спираль. Пропускаемый по ней ток во время измерения давления поддерживается постоянным. В этих условиях возникающая термо-ЭДС зависит от силы тока в нагревателе и от давления. Манометр градуируется тем или иным способом, после чего по значению ЭДС можно судить о значении давления.

В ионизационных манометрах, напоминающих электронную лампу, соединенную с откачиваемым пространством, воздух ионизируется либо потоком быстрых электронов, либо внешним ионизатором. Ток ионов, при известных условиях пропорциональный давлению в лампе, измеряется электроизмерительным прибором.

Такие манометры могут быть изготовлены на различные давления (от 0,1 до 10^{-9} Па). Их недостатком является довольно сильная зависимость показаний от природы газа.

При низких давлениях и здесь применяется магнитное поле, увеличивающее вероятность ионизации малого количества газа.

5.1. ПРОБЛЕМА ИЗЛУЧЕНИЯ АБСОЛЮТНО ЧЕРНОГО ТЕЛА. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Статистический метод, возможности которого были выявлены при изучении равновесного состояния идеального газа, может быть применен и для описания равновесных состояний других физических систем, в частности излучения абсолютно черного тела. Основные количественные характеристики черного излучения были рассмотрены в «Оптике и атомной физике» (гл. 11). Здесь будет более глубоко разъяснен их физический смысл.

Напомним, что излучение абсолютно черного тела — это равновесное излучение, характеризующееся тем, что энергия излучения $w(\nu, T) d\nu$ в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$, заключенного в единице объема, определяется равенством излученной и поглощенной стенками полости энергий в указанном интервале частот. Примером излучения абсолютно черного тела может служить излучение из небольшого отверстия в стенке полости, нагретой до температуры T , если размер отверстия мал по сравнению с размерами полости, но велик по сравнению с длиной волны излучения. Лучеиспускательная способность $e(\nu, T)$ в этом случае связана с объемной плотностью энергии излучения в полости $w(\nu, T)$ соотношением:

$$e(\nu, T) = \frac{c}{4} w(\nu, T), \quad (5.1)$$

где c — скорость света в вакууме.

Проблема нахождения $w(\nu, T)$ явилась одной из сложнейших задач теоретической физики; она была решена М. Планком в 1900 г. ценой отказа от классических представлений о возможной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы поля излучения.

Для нахождения явного вида функции $w(\nu, T)$ нужно определить число степеней свободы, которые характеризуют поле излучения в единице объема, и затем, воспользовавшись законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы, умножить это число на среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы. В зависимости от спектра энергий, доступных одной степени свободы поля излучения, результат, как будет показано ниже, получается существенно различным.

Для излучения абсолютно черного тела функции $w(\nu, T)$ и $e(\nu, T)$ определяются только температурой стенок полости и не

зависят от ее формы или размеров стенок. Именно поэтому $\omega(\nu, T)$ можно определить для такой полости, у которой сравнительно просто найти число степеней свободы поля излучения, например для полости в виде куба с ребром L .

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ДЛЯ ПОЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ АБСОЛЮТНО ЧЕРНОГО ТЕЛА

Рассмотрим равновесное излучение в металлической полости, имеющей форму куба с ребром L . Внутри такой полости электромагнитное поле описывается хорошо известными уравнениями Максвелла для вакуума, из которых следует, в частности, что поле в объеме полости будет определяться суперпозицией собственных решений волнового уравнения. В равновесном состоянии поле можно представить наложением системы стоячих волн, соответствующих собственным колебаниям электромагнитного поля в полости. Иначе говоря, каждую стоячую волну можно рассматривать как осциллятор частотой ν с одной колебательной степенью свободы. Такой прием позволяет описать непрерывный континуум — электромагнитное поле набором счетного числа осцилляторов.

Определим число собственных типов колебаний в полости в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$.

Каждому собственному типу колебаний соответствует стоячая волна. При условии равенства нулю напряженности поля \vec{E} на стенках полости стоячая волна установится в том случае, если вдоль каждого из ребер куба уложится целое число отрезков, равных расстоянию между линиями узлов, деленному на направляющий косинус соответствующей стоячей волны (рис. 5.1). Это особенно ясно для одномерного случая, при котором стоячая волна образуется всякий раз, когда длина ограниченной среды, где возбужда-

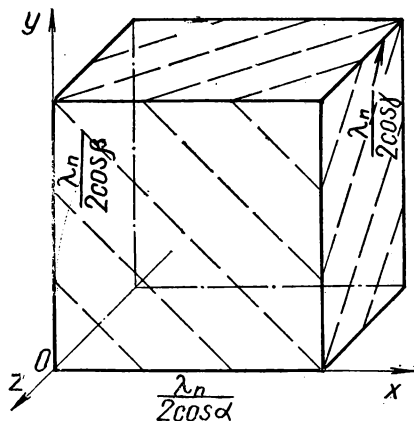


Рис. 5.1

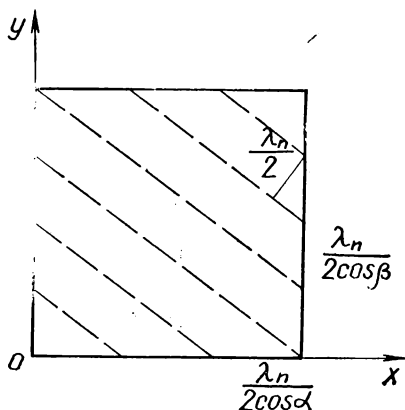


Рис. 5.2

ются колебания, равна: $L = n \frac{\lambda_n}{2}$. Для двумерной среды (например, квадрата со стороной L) условиями существования стоячей волны будут: $\frac{2L}{\lambda_n} \cos \alpha = n_1$; $\frac{2L}{\lambda_n} \cos \beta = n_2$ (здесь $\cos \alpha$ и $\cos \beta$ — направляющие косинусы углов между волновым вектором соответствующей волны и одной из сторон квадрата, рис. 5.2).

Для трехмерного случая (куб со стороной L) условия существования стоячей волны выглядят так:

$$\frac{2L}{\lambda_n} \cos \alpha = n_1; \quad \frac{2L}{\lambda_n} \cos \beta = n_2; \quad \frac{2L}{\lambda_n} \cos \gamma = n_3. \quad (5.2)$$

Возводя в квадрат соотношения (5.2) и складывая, получаем:

$$\left(\frac{2L}{\lambda_n}\right)^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2, \quad (5.3)$$

так как сумма квадратов направляющих косинусов равна единице.

В пространстве, где по осям координат откладываются целые числа n_1, n_2, n_3 , уравнение (5.3) определяет сферу радиусом $\frac{2L}{\lambda_n}$ (рис. 5.3). В этом пространстве каждый кубик с ребром, численно равным единице (для положительных значений n_1, n_2, n_3), соответствует одной стоячей волне внутри рассматриваемой полости. Для того чтобы определить, сколько же стоячих волн может существовать внутри куба в частотном интервале от 0 до ν , достаточно определить объем одного октанта. Такой подсчет будет тем точнее, чем меньше отношение $\frac{\lambda_n}{2L}$ (по сравнению с единицей). Объем октанта равен $\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2L}{\lambda_n}\right)^3$; он будет, очевидно, определять число

возможных стоячих волн внутри полости объемом L^3 , соответствующих одной определенной поляризации. Если учесть, что произвольно поляризованную волну можно всегда представить суперпозицией двух независимых стоячих волн с ортогональной поляризацией, то полученное число следует удвоить. Итак, число осцилляторов N , описывающих поле внутри полости в частотном интервале от 0 до ν , есть

$$N = \frac{\pi}{3} \frac{8L^3}{c^3} \nu^3. \quad (5.4)$$

Число осцилляторов dN в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ и в единице объема равно:

$$dN = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (5.5)$$

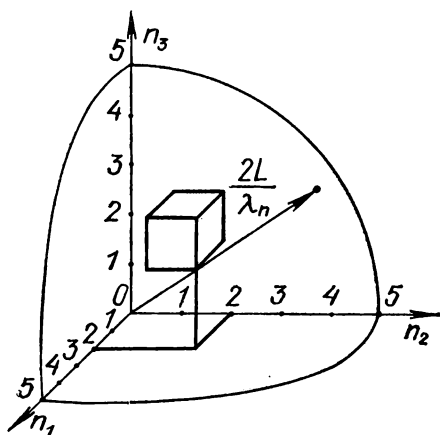


Рис. 5.3

Выражение $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ определяет число осцилляторов, описывающих поле излучения в единичном интервале частот и в единице объема.

5.3. ФОРМУЛА РЭЛЕЯ—ДЖИНСА. ФОРМУЛА ПЛАНКА

Знание числа осцилляторов, представляющих поле излучения в полости, существенно облегчает задачу нахождения функции $w(\nu, T)$. Действительно, теперь непрерывное поле представляется набором дискретного числа осцилляторов с одной колебательной степенью свободы. Эти осцилляторы обмениваются энергией с атомами вещества стенок полости, находясь с ними в состоянии теплового равновесия. Если бы они вели себя как классические, т. е. их энергии могли бы принимать произвольные значения, то средняя энергия, приходящаяся на каждый осциллятор, была бы равна kT . Объемная плотность энергии поля в этом случае была бы равна:

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (5.6)$$

Полученное выражение (формула Рэлея — Джинса) правильно описывает объемную плотность излучения при малых частотах; но при больших частотах оно приводит к «ультрафиолетовой катастрофе» (выражение П. Эренфеста), так как предсказывает неограниченный рост энергии осцилляторов поля с ростом их частоты. Полная энергия поля при этом стремится к бесконечности, что не соответствует эксперименту и противоречит основным принципам физики.

Катастрофы удастся избежать, если предположить, следуя М. Планку, что энергия каждого осциллятора может принимать не непрерывный ряд значений, а дискретный, т. е. энергия квантуется: энергия последующего возбужденного состояния отличается от энергии предыдущего на величину $h\nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота. Переносчиком такой порции энергии электромагнитного поля является фотон. Таким образом, каждое последующее возбужденное состояние поля отличается от предыдущего одним фотоном. Энергетический спектр состояний одного осциллятора с частотой ν приведен на рисунке 5.4, где учтено, что в невозбужденном состоянии энергия отлична от нуля и равна $\frac{1}{2} h\nu$.

Это обстоятельство обосновывается в курсе теоретической физики. Здесь оно не играет существенной роли.

Теперь поле излучения можно представить как совокупность отдельных осцилляторов, не взаимодействующих друг с другом и находящихся в тепловом равновесии со стенками полости. Существенно, что равновесное состояние устанавливается благодаря взаимодействию между осцилляторами и атомами вещества стенок полости.

Принятая Планком модель позволяет определить среднюю энергию одного осциллятора, рассматривая его как малую систему, находящуюся в равновесии с термостатом при температуре T .

Вероятность того, что при температуре T осциллятор будет находиться в возбужденном состоянии с n фотонами или с энергией $E_n = nh\nu$, определяется множителем Больцмана:

$$P_n = P_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (5.7)$$

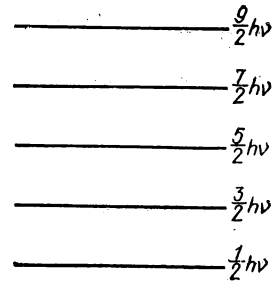


Рис. 5.4

P_0 находим из условия нормировки:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1, \quad (5.8)$$

откуда

$$P_n = \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right) \left(1 - \exp\frac{-h\nu}{kT}\right). \quad (5.9)$$

Зная вероятность P_n , можно найти среднее число фотонов в осцилляторе \bar{n} .

По определению

$$\bar{n} = \sum_n n P_n = \sum_n n \left(1 - \exp\frac{-h\nu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right).$$

Для упрощения математических выкладок обозначим $\frac{h\nu}{kT}$ через α , тогда

$$\begin{aligned} \bar{n} &= [1 - \exp(-\alpha)] \sum_n n \exp(-n\alpha) = \\ &= -[1 - \exp(-\alpha)] \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_n \exp(-n\alpha). \end{aligned}$$

Последнее соотношение можно записать, используя свойство коммутативности линейных операций дифференцирования и суммирования. Так как выражение, стоящее под знаком производной, есть сумма геометрической прогрессии со знаменателем, меньшим единицы, то

$$\bar{n} = -[1 - \exp(-\alpha)] \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{1 - \exp(-\alpha)} = \frac{1}{\exp \alpha - 1}.$$

Возвращаясь к прежним обозначениям, будем иметь:

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.10)$$

Среднюю энергию осциллятора $\bar{\omega}$ получим, перемножив среднее число фотонов в нем \bar{n} на энергию одного фотона $h\nu$:

$$\bar{\omega} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.11)$$

Из выражения (5.11) видно, что средняя энергия осциллятора или средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, зависит не только от температуры T , но и от частоты ν , уменьшаясь с ростом ν .

Формулу Планка для объемной плотности энергии $w(\nu, T)$ можно получить, если умножить $\bar{\omega}$ на плотность стоячих волн в полости, возбужденных в единичном интервале частот:

$$w(\nu, T) = \bar{\omega} \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.12)$$

При низких частотах ($h\nu \ll kT$) выражение (5.12) переходит в формулу Рэля — Джинса, что иллюстрирует справедливость принципа соответствия.

5.4. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ПЛАНКА ПО ЭЙНШТЕЙНУ. СПОНТАННОЕ И ВЫНУЖДЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

А. Эйнштейн, исследуя проблему излучения абсолютно черного тела, предположил существование дискретных уровней энергии как для осцилляторов, так и для атомов вещества. В условиях теплового равновесия обмен энергией между полем и веществом происходит так, что для любого перехода атомов вещества, сопровождающегося поглощением или выделением энергии, выполняется условие равенства этих энергий (принцип детального равновесия). Эта особенность взаимодействия позволяет при рассмотрении излучения абсолютно черного тела ограничиться изучением обмена энергией между полем и веществом только для одного квантового перехода.

Рассмотрим два уровня 1 и 2, характеризуемые энергиями E_1 и E_2 (рис. 5.5). Будем считать, что (при некоторой температуре T) N_1 и N_2 — число атомов в единице объема на первом и втором уровнях соответственно. Населенность этих уровней определяется множителем Больцмана:

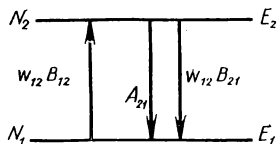


Рис. 5.5

$$\begin{aligned} N_1 &= N_0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right); \\ N_2 &= N_0 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \end{aligned} \quad (5.13)$$

(N_0 — число атомов в единице объема).

Атомы взаимодействуют с полем излучения, поглощая или испуская фотоны (кванты поля) с энергией:

$$h\nu_{12}=E_2-E_1.$$

Поглощение кванта энергии поля излучения сопровождается переходом атома с уровня 1 на уровень 2. Вероятность такого перехода в единицу времени пропорциональна объемной плотности излучения w на частоте перехода. Коэффициент пропорциональности B_{12} определяется свойствами атомной системы. Обратный переход с уровня 2 на уровень 1 сопровождается излучением кванта энергии поля. По гипотезе А. Эйнштейна такой переход может осуществляться двумя способами: самопроизвольно (спонтанно) или вынужденно (индуцированно). Спонтанный переход происходит с вероятностью A_{21} . В этом случае атом излучает фотон независимо от самого поля излучения, как бы сам по себе. Спонтанно излученный фотон с одинаковой вероятностью может возбудить любой осциллятор внутри полости. При вынужденном или индуцированном переходе вероятность излучения кванта света пропорциональна, как и в случае поглощения, объемной плотности излучения. Коэффициент пропорциональности B_{21} , так же как и B_{12} , определяется свойствами атомной системы. Но фотон, излучаемый за счет механизма индуцированного излучения, дает вклад в энергию только того же типа колебаний, которыми он сам был создан. Схема возможных переходов показана на рисунке 5.5.

Запишем кинетические уравнения, определяющие изменение числа атомов на уровне 1 со временем:

$$\frac{dN_1}{dt} = (A_{21} + wB_{21}) N_2 - wB_{12}N_1. \quad (5.14)$$

Когда условия стационарны,

$$N_1 = \text{const}; \quad N_2 = \text{const}; \quad \frac{dN_1}{dt} = 0.$$

Поэтому

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{wB_{12}}{A_{21} + wB_{21}}. \quad (5.15)$$

Во многих случаях можно принять:

$$B_{12} = B_{21}. \quad (5.16)$$

Число атомов можно выразить и через множитель Больцмана (5.13), тогда

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2-E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right).$$

Подставляя это выражение для $\frac{N_2}{N_1}$ в (5.15), найдем плотность излу-

чения:

$$w = \frac{A_{21} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{B_{21} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]} = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (5.17)$$

Сравнивая с формулой Планка (5.12), получаем:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3. \quad (5.18)$$

Отсюда видно, что отношение вероятности спонтанного излучения к вероятности вынужденного растет пропорционально третьей степени частоты. Это приводит к увеличению доли некогерентного излучения абсолютно черного тела с увеличением частоты и, в частности, затрудняет экспериментальное наблюдение вынужденных переходов в оптическом диапазоне.

Ход рассуждений, приведенных выше, показывает, что только предположение о существовании вынужденных переходов позволяет получить выражение для объемной плотности энергии, соответствующее формуле Планка. Это дало Эйнштейну основание считать такой механизм излучения реально существующим, что экспериментально было доказано дальнейшими исследованиями почти через 40 лет после появления работы Эйнштейна.

5.5. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ОПТИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Действие оптических квантовых генераторов (ОКГ) или лазеров¹ основано на механизме индуцированного или вынужденного излучения. Как подчеркивалось выше, индуцированно испущенные фотоны когерентны с индуцирующими фотонами. Следовательно, индуцированное излучение, распространяясь в среде, будет вызывать не только переходы атомов с поглощением фотонов, но и обратные переходы с излучением фотонов, полностью идентичных падающим. Можно показать, что коэффициент поглощения κ для резонансного излучения определяется разностью населенности невозбужденного и возбужденного уровней, т. е.

$$\kappa \sim (N_1 - N_2). \quad (5.19)$$

Интенсивность света, распространяющегося в среде, изменяется с координатой x (вдоль направления распространения) по закону Бугера:

$$I = I_0 \exp(-\kappa x). \quad (5.20)$$

При равновесных условиях $N_1 > N_2$ и свет, распространяясь в среде, будет поглощаться; его интенсивность убывает по экспо-

¹ Это слово составлено из первых букв английского названия подобных устройств — Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation (усиление света с помощью стимулированного излучения).

ненциальному закону. Но если N_1 будет меньше N_2 , то коэффициент поглощения становится отрицательным и интенсивность света растет при распространении излучения в среде с отрицательным поглощением. Такое состояние вещества, при котором населенность «верхнего» энергетического состояния атомов или молекул превышает населенность «нижнего» энергетического состояния, называют *инверсной населенностью*. Свет, проходя в среде с инверсной населенностью, усиливается.

Для получения вынужденной генерации света нужно искусственно создать в среде инверсную населенность, подводя извне энергию. Затем необходимо расположить в этой возбужденной (активной) среде два зеркала с подходящими характеристиками (оптический резонатор), чтобы заставить свет многократно проходить через усиливающую среду. Как во всякой автоколебательной системе, в лазерах должны выполняться определенные энергетические и фазовые соотношения. Во-первых, необходимо, чтобы за один цикл прохода световой волны между зеркалами энергия, подводимая к активной среде, превышала энергетические потери поля излучения. При отражении от зеркал часть световой энергии уходит из резонатора в виде излучения. Если коэффициенты отражения зеркал резонатора равны соответственно r_1 и r_2 , то энергетическим условием, необходимым для работы ОКГ, будет:

$$r_1 r_2 \exp(2l\kappa) > 1, \quad (5.21)$$

где l — длина участка активной среды.

Световая волна, пройдя между зеркалами оптического резонатора один цикл, должна вернуться в исходную точку в определенной фазе, иначе волна, отраженная от зеркала резонатора, будет гасить падающую; следовательно, размер резонатора должен быть целым кратным длины полуволны.

В первом лазере оптического диапазона активной средой служил синтетический розовый рубин — кристалл корунда Al_2O_3 с примесью Cr_2O_3 (0,05 %). Инверсная населенность достигалась благодаря оптическому возбуждению ионов хрома (Cr^{3+}). Схема энергетических уровней Cr^{3+} приведена на рисунке 5.6. Ионы хрома под воздействием фиолетового света возбуждаются и переходят из основного состояния на систему уровней $\bar{3}$, откуда они могут перейти или снова на уровень 1 , или на уровень 2 в результате безызлучательного перехода с вероятностью S_{32} . Энергия, выделяющаяся при таком переходе, идет на нагревание кристалла. Состояние 2 у рубина метастабильное, и переход $2 \rightarrow 1$, вообще говоря, запрещен. В результате взаимодействия ионов с атомами рубина запрет частично снимается. Это приводит к тому, что состояние 2 является для ионов хрома сравнительно долгоживущим, оно обуславливает как раз флуоресценцию рубина в красной области спектра. При определенной концентрации ионов хрома и мощности излучения, переводящего ионы Cr^{3+} в состояние $\bar{3}$, удастся создать такое распределение ионов по уровням, при котором $N_2 > N_1$, т. е. удается

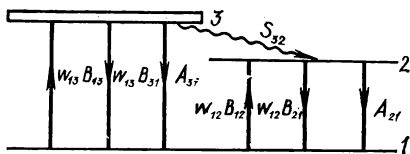


Рис. 5.6

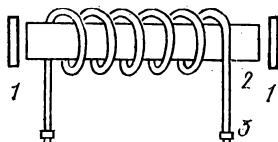


Рис. 5.7

получить инверсное состояние. Действительно, кинетические уравнения, описывающие трехуровневую систему (условия стационарны), имеют вид:

$$\begin{aligned} w_{13}B_{13}N_1 - (w_{13}B_{31} + A_{31} + S_{32})N_3 &= 0, \\ w_{12}B_{12}N_1 - (w_{12}B_{21} + A_{21})N_2 - S_{32}N_3 &= 0, \\ N_1 + N_2 + N_3 &= N_0. \end{aligned}$$

Здесь w_{ij} — объемная плотность излучения на соответствующей частоте, N_0 — концентрация ионов хрома, A_{ij} , B_{ij} и S_{ij} — соответствующие коэффициенты Эйнштейна.

Если мощность внешнего источника света, или, как говорят, мощность накачки, достаточно велика, так что $w_{13}B_{13} \gg A_{21}$, но в то же время так мала, что $S_{32} \gg w_{13}B_{13}$, то можно показать, что разность населенностей $N_2 - N_1$ будет определяться следующим выражением:

$$\frac{N_2 - N_1}{N_0} = \frac{w_{13}B_{13} - A_{21}}{w_{13}B_{13} + A_{21} + 2w_{12}B_{21}}.$$

Из полученного соотношения видно, что при условии $w_{13}B_{13} - A_{21} > 0$ в рубине может быть получено состояние с инверсной населенностью.

На рисунке 5.7 показана принципиальная схема рубинового лазера. Свет, распространяясь вдоль оси оптического резонатора 1, многократно проходит через вещество с инверсной населенностью 2. Инверсная населенность создается в веществе лазера внешним источником энергии 3.

В зависимости от вида активной среды различают лазеры твердотельные, жидкостные, газовые, полупроводниковые. В зависимости от способа достижения инверсной населенности различают лазеры с оптическим возбуждением, электронным возбуждением, газодинамические, химические, инжекционные, молекулярные. К отдельным элементам лазеров предъявляются достаточно высокие требования: например, чтобы добротность оптического резонатора была достаточно высокой ($\approx 10^8$), коэффициент отражения зеркала резонатора должен быть равен 0,99 в узком спектральном диапазоне, что достигается применением зеркал с многослойными покрытиями. Установка зеркал должна проводиться с точностью до нескольких угловых минут.

Излучение лазера обладает высокой степенью временной и пространственной когерентности, что связано с неравновесной природой его происхождения.

В заключение приведем сравнительные данные о достигнутых характеристиках некогерентных и когерентных источников света по полосе частот излучения, расходимости пучка, спектральной плотности ρ излучения энергии на 1 мм².

Т а б л и ц а 5.1

Тип источника света	$\Delta\nu$, Гц	$\Delta\varphi$, рад	ρ , Вт/(Гц·мм ²)
Некогерентный источник	$10^9—10^{11}$	0,1	10^{-19} (Солнце на Земле)
Когерентный источник	10^3	10^{-4}	10^4

Из таблицы видно, что с помощью лазеров можно получить очень высокую концентрацию излучения в узкой полосе частот и в очень малом телесном угле.

6.1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ — ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Большие системы характеризуются набором макроскопических величин, однозначно определяющих их состояние. Например, у идеального газа такими параметрами служат давление, объем, температура и масса. Эти параметры не являются независимыми, они связаны уравнением состояния:

$$f(p, V, T, m)=0. \quad (6.1)$$

Так, для идеального газа уравнение состояния — это известное уравнение Клапейрона — Менделеева. Знание уравнения состояния позволяет судить о состоянии системы и о характере протекающих в ней процессов. Большую систему, свойства которой описываются уравнением состояния, мы будем называть *термодинамической системой*.

Внутреннюю энергию называют *функцией состояния системы*, подчеркивая тем самым, что каждому состоянию термодинамической системы однозначно соответствует некоторое значение внутренней энергии. Для идеального газа внутренняя энергия E определяется только кинетической энергией молекул, и, следовательно, она пропорциональна температуре T . Ясно, что если система после некоторых превращений, сопровождаемых изменением ее параметров, возвращается в исходное состояние, то при этом процессе $\Delta E=0$. С математической точки зрения это означает, что dE является полным дифференциалом функции параметров системы E .

Если некоторая термодинамическая система взаимодействует с другими системами, обмениваясь с ними энергией, то внутренняя энергия этой системы может изменяться. Если состояние системы изменяется столь медленно, что в каждый момент времени его можно рассматривать как равновесное, говорят о квазистатическом, или равновесном, процессе. Непосредственное определение изменения внутренней энергии является чрезвычайно сложной экспериментальной задачей, связанной с проведением измерений микроскопических величин. Однако существуют методики, позволяющие связать это изменение с изменением макроскопических величин, таких, например, как механическая работа или теплота. Раздел физики, в котором изучается связь между различными макроскопическими величинами и энергетическими характеристиками системы, носит название *термодинамика*. Особенностью термодинами-

ческого подхода является отсутствие гипотезы о внутреннем строении больших систем, что делает выводы термодинамики наиболее общими, хотя и более формальными. Для нас формализм термодинамического подхода частично преодолен, так как мы уже выбрали определенную модель внутреннего строения больших систем; наша задача — более детальное рассмотрение связей макроскопических и микроскопических параметров.

Основу классической термодинамики составляют три принципа, или три начала, термодинамики (так же как основу классической механики составляют законы Ньютона, а основу электродинамики — уравнения Максвелла). Первое начало термодинамики устанавливает связь между изменением внутренней энергии E , работой A и количеством теплоты Q .

6.2. РАБОТА КАК ФУНКЦИЯ ПРОЦЕССА

В § 2.9 мы установили, что обмен энергией между системами может происходить в процессах теплового или адиабатного взаимодействия. Рассмотрим газ в цилиндре под поршнем (рис. 6.1). Пусть сначала он находится в равновесном состоянии. Будем считать заданными первоначальные параметры газа p , V , T , m . Если уменьшить внешнее давление на малую величину dp , то газ начнет расширяться, причем работа расширения (против внешних сил) равна:

$$dA = (p + dp)dV \approx p dV > 0 \quad (6.2)$$

(второе слагаемое имеет более высокий порядок малости, чем первое). Эту работу принято считать положительной. Она может совершаться за счет изменения внутренней энергии газа, уменьшающейся на величину:

$$dE = -dA < 0. \quad (6.3)$$

Конечно, газ при этом охлаждается.

Наоборот, если бы газ дополнительно сжимался избыточными внешними силами, то работу газа следовало бы считать отрицательной, а изменение внутренней энергии — положительным, так как при этом произошло бы нагревание газа.

Состояния такой системы как идеальный газ графически удобно изображать в прямоугольной системе координат, где по осям откладываются переменные p , V ; p , T или V , T , т. е. величины, однозначно определяющие состояние системы.

Изобразим на диаграмме в координатах (p, V) состояния системы в процессе термодинамического взаимодействия (рис. 6.2).

Элементарная работа определяется площадью заштрихованного участка. Суммарная работа численно равна площади, ограниченной кривой 1, 2, ординатой p_2 , отрез-

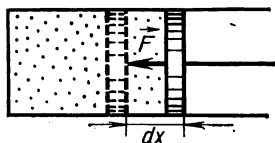


Рис. 6.1

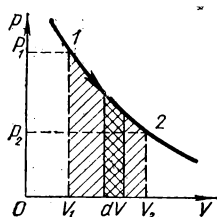


Рис. 6.2

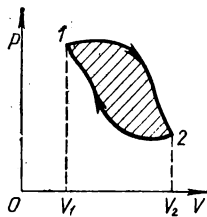


Рис. 6.3

ком оси абсцисс (V_2, V_1) и ординатой p_1 . Эта работа положительна при обходе контура по часовой стрелке.

В случае кругового процесса работа будет определяться площадью фигуры внутри замкнутой кривой (рис. 6.3). После перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и обратно ΔE системы

равно нулю, но работа отлична от нуля. Она характеризуется площадью фигуры и зависит от способа, которым осуществляется процесс. Следовательно, работа, производимая системой, есть характеристика процесса; но она не может быть термодинамической величиной или функцией состояния системы, и dA поэтому не является полным дифференциалом.

6.3. ТЕПЛОТА КАК ФУНКЦИЯ ПРОЦЕССА

В § 2.9 мы определили теплоту как энергию, которой обмениваются термодинамические системы при теплообмене, т. е. за счет молекулярных взаимодействий. Как видно из определения, теплота определяет характер протекания процесса теплообмена, но не состояние самой системы. Раньше предполагали, что теплота есть некоторая субстанция, которая содержится в теле и определяет его температуру, поэтому изменение теплоты положили пропорциональным изменению температуры:

$$dQ = CdT, \quad (6.4)$$

где C — теплоемкость вещества.

В дальнейшем выяснилось, что при заданном dQ изменение температуры зависит от характера происходящего при этом процесса, так что теплоемкость C требует дополнительного определения (см. § 6.5).

Так как задание dQ не определяет однозначно изменения температуры, т. е. состояния системы, то количество теплоты является функцией не состояния, а процесса (в этом отношении оно подобно работе). Следовательно, dQ не является полным дифференциалом.

Подчеркнем в заключение, что о количестве теплоты можно говорить только в процессе теплообмена; состояние же системы характеризуется ее внутренней энергией.

6.4. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В общем случае системы могут обмениваться энергией благодаря передаче количества теплоты и одновременно совершая работу. П е р в о е н а ч а л о термодинамики утверждает, что коли-

чество теплоты, полученной системой при энергетическом взаимодействии, равно сумме изменения внутренней энергии и работы, совершенной системой против внешних сил, т. е.

$$dQ = dE + dA. \quad (6.5)$$

Правило знаков таково: если система получает количество теплоты dQ , совершает работу dA или увеличивает внутреннюю энергию dE , то соответствующие величины считаются положительными.

По существу первое начало термодинамики есть закон сохранения энергии, примененный к энергетическому взаимодействию термодинамических систем. Из трех дифференциалов, входящих в выражение (6.5), только dE является полным дифференциалом, так как только внутренняя энергия (в отличие от количества теплоты и работы) является функцией состояния системы.

Первое начало термодинамики, устанавливая эквивалентность между dE , dA и dQ , тем самым позволяет свести измерение dE к измерению макроскопических величин, таких, как работа или температура.

С другой стороны, первое начало термодинамики позволяет сделать определенный вывод о той механической работе, которую можно получить в том или ином процессе, что представляет большой практический интерес. Исторически установление первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) было связано как раз с неудачами при попытках сконструировать машину, которая совершала бы работу, не затрачивая при этом никакого вида энергии и не получая теплоты извне. В термодинамике такую неосуществимую машину называют *вечным двигателем первого рода*.

Для периодически действующей машины $\Delta E = 0$; поэтому для периодического производства ею работы в силу закона сохранения энергии необходимо или подводить количество теплоты ΔQ , или использовать работу ΔA других источников энергии. Невозможно построить вечный двигатель, который производил бы работу в количестве большем, чем количество поглощаемой им извне энергии. Последнее утверждение можно рассматривать как одну из формулировок первого начала термодинамики.

6.5. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ

Применим первое начало термодинамики к ряду процессов в идеальном газе, при которых одна из макроскопических величин, характеризующих состояние газа, остается постоянной. Такие процессы носят название изопроцессов.

Уравнение состояния (для 1 моль)

$$pV = RT \quad (6.6)$$

нам уже известно.

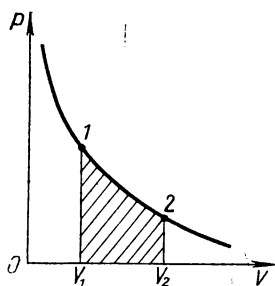


Рис. 6.4

1. **Изотермический процесс** ($T = \text{const}$). При изотермическом процессе изменяющиеся параметры p и V связаны соотношением, вытекающим из уравнения состояния для идеального газа:

$$pV = \text{const}. \quad (6.7)$$

График изотермического процесса изображен на рисунке 6.4. Из-за постоянства температуры внутренняя энергия газа в этом процессе также остается неизменной, а $dE = 0$. Следовательно, из первого начала термодинамики для изотермического процесса имеем:

$$dQ = dA, \quad (6.8)$$

т. е. подводимое количество теплоты идет на совершение внешней работы.

Имея в виду выражение (6.2) для dA и уравнение состояния идеального газа, нетрудно получить выражение для работы, совершаемой 1 моль идеального газа при расширении от объема V_1 до объема V_2 :

$$A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.9)$$

Графически работа при изотермическом процессе определяется площадью заштрихованной на рисунке 6.4 фигуры. Так как в этом случае dQ отлично от нуля, а изменение температуры равно нулю, то теплоемкость при изотермическом процессе

$$C_T \rightarrow \infty. \quad (6.10)$$

2. **Изохорический процесс** ($V = \text{const}$). Меняющиеся параметры связаны в этом случае соотношением:

$$\frac{p}{T} = \text{const}. \quad (6.11)$$

График процесса изображен на рисунке 6.5. Ясно, что для изохорического процесса $dA = 0$ и, следовательно, первое начало термодинамики в этом случае дает:

$$dQ = dE. \quad (6.12)$$

Теплоемкость (для 1 моль идеального газа) в этом процессе равна:

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT},$$

что уже было рассмотрено в § 2.8.

3. **Изобарический процесс** ($p = \text{const}$). Уравнение состояния сразу же дает:

$$\frac{V}{T} = \text{const}. \quad (6.13)$$

График процесса приведен на рисунке 6.6.

Запишем первое начало термодинамики для 1 моль идеального газа:

$$dQ = dE + dA. \quad (6.14)$$

Так как для нашего случая

$$\frac{dQ}{dT} = C_p, \quad (6.15)$$

где C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, то уравнение (6.14) можно переписать так:

$$C_p dT = C_v dT + p dV. \quad (6.16)$$

Принимая во внимание уравнение состояния (6.13), получим связь между C_p и C_v :

$$C_p = C_v + R. \quad (6.17)$$

Работа, совершаемая при изобарическом процессе, определяется совсем просто:

$$A = p(V_2 - V_1), \quad (6.18)$$

где V_2 и V_1 — соответственно конечный и начальный объемы газа.

Записывая (6.14) для конечных приращений соответствующих величин при изобарическом процессе, получим:

$$(E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) = \Delta Q = \Delta H, \quad (6.19)$$

т. е. количество теплоты, подводимой к системе, определяется изменением некоторой функции состояния $H = E + pV$, носящей название *энтальпия* или *тепловая функция*.

4. **Адиабатный процесс** ($dQ = 0$). Процесс называют *адиабатным*, если система не участвует в теплообмене с окружающей средой. Практически такие процессы осуществляются либо при наличии у системы теплоизолирующей оболочки, либо если они происходят столь быстро, что система не успевает обмениваться теплотой с окружающей средой.

Первое начало термодинамики для адиабатного процесса дает:

$$dE + dA = 0, \text{ или } -dE = dA, \quad (6.20)$$

т. е. работа совершается за счет убыли внутренней энергии.

Так как при этом газ меняет свою температуру без подведения количества теплоты, то теплоемкость газа при адиабатном процессе равна нулю:

$$C_{ад} = \frac{dQ}{dT} = 0.$$



Рис. 6.5

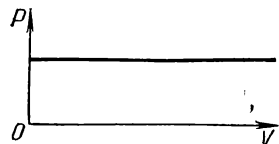


Рис. 6.6

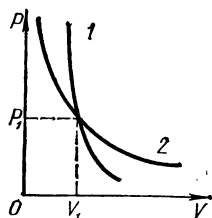


Рис. 6.7

При адиабатном процессе изменяются сразу все три параметра состояния. Используя (6.20) и уравнение состояния идеального газа, можно установить связь между этими параметрами (парно).

Действительно, из (6.20) имеем для 1 моль идеального газа:

$$C_V dT + p dV = 0. \quad (6.21)$$

Учитывая уравнение состояния, (6.21) можно переписать так:

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (6.22)$$

Интегрируя выражение (6.22), получим уравнение Пуассона для адиабатного процесса:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (6.23)$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Уравнение (6.23) можно записать еще в двух видах:

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{const},$$

или

$$pV^{\gamma} = \text{const}.$$

Уравнение адиабаты графически изображено на рисунке 6.7. Адиабата 1 проходит круче, чем пересекающаяся с ней изотерма 2, что вполне понятно: при адиабатном сжатии газ нагревается, при изотермическом его температура не изменяется. Заметим, кстати, что любая из кривых, отображающих один из изопроцессов, пересекается со всеми кривыми, отображающими другие изопроцессы.

Работу при адиабатном процессе можно определить, используя выражения (6.2) и (6.20):

$$dA = p dV = -dE.$$

Следовательно,

$$A = C_V (T_1 - T_2). \quad (6.24)$$

Используя уравнение Пуассона, получим:

$$A = C_V T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right],$$

или

$$A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (6.25)$$

Рассмотренные выше изопроцессы составляют часть так называемых *политропных* процессов. Последними называют процессы, протекающие в системах с постоянной теплоемкостью C .

Применяя первое начало термодинамики к политропным процессам, можно получить уравнение политропы.

Действительно, для 1 моль идеального газа имеем:

$$C dT = C_V dT + p dV.$$

Продифференцировав уравнение состояния, найдем:

$$p dV + V dp = R dT.$$

Исключая из этих соотношений температуру, получим:

$$p dV (C_p - C) = V dp (C - C_V).$$

Введя для краткости обозначение

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V}, \quad (6.26)$$

последнее уравнение приведем к виду:

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dV}{V} = 0.$$

После интегрирования получается уравнение политропы:

$$pV^n = \text{const.} \quad (6.27)$$

Нетрудно убедиться в том, что любой изопроцесс является частным случаем уравнения (6.27). Например, $n=1$ соответствует изотермическому процессу, $n=\gamma$ — адиабатическому и т. д.

6.6. СКОРОСТЬ ЗВУКА В ГАЗЕ

Воспользуемся уравнениями термодинамики для нахождения скорости звука в газе. Как известно, скорость распространения упругих колебаний определяется выражением (см. «Механику», § 8.2):

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

где ρ — плотность вещества, E — модуль упругости. Для процесса в газе этот модуль зависит от закономерностей изменения состояния газа.

Выделим мысленно в газе прямоугольный параллелепипед, площадь основания которого S , а высота h параллельна вектору скорости распространяющейся волны. Он будет испытывать продольную деформацию dh , причем по закону Гука:

$$-\frac{dh}{h} = \frac{dp}{E}.$$

Умножив и разделив левую часть на S , можно представить предыдущее выражение в виде

$$-\frac{dV}{V} = \frac{dp}{E},$$

откуда

$$E = -V \frac{dp}{dV}.$$

Так как звуковые колебания имеют довольно высокую частоту (сотни или тысячи герц), а теплопроводность газа относительно мала, то смены сжатия и разрежения в газе происходят настолько быстро, что процесс можно считать адиабатным ($pV^\gamma = \text{const}$). Отсюда получаем:

$$p\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dp = 0;$$

$$-V \frac{dp}{dV} = E = \gamma p.$$

Поэтому

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}.$$

Умножая и деля на молярный объем V , получим более удобное для практического пользования выражение:

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} \quad (6.28)$$

(M — молярная масса), хорошо совпадающее с опытом. Оно согласуется с приведенным в «Механике» (§ 8.2).

6.7. ЭНТРОПИЯ

Первое начало термодинамики позволяет определить, возможны ли с энергетической точки зрения тот или иной процесс в замкнутой системе. Но оно ничего не говорит о возможных направлениях процессов (в частности, самопроизвольных). Так, например, первый закон не запрещает самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. Но, как известно, в природе такие процессы не наблюдаются.

Для суждения о возможном направлении процессов в термодинамике вводится еще одна функция состояния — энтропия.

Из уравнения (6.5) следует, что в случае адиабатного процесса

$$dE + pdV = 0. \quad (6.29)$$

Разделим это выражение на температуру T . Применяя уравнение Клапейрона — Менделеева, приведем (6.29) к виду:

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (6.30)$$

Левая часть, очевидно, является полным дифференциалом новой функции состояния:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Интегрируя, получаем:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{const}. \quad (6.31)$$

Эта функция и называется *энтропией*. При идеализированных квазистатических адиабатных процессах она не изменяет своего значения. Поэтому адиабатный процесс называют также *изэнтропическим*, а адиабату — *изэнтропой* (по аналогии с изотермой).

Здесь энтропия определена с точностью до постоянной. Но на практике всегда важна разность энтропий двух состояний:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Уравнение Клапейрона — Менделеева позволяет выразить энтропию через другие параметры состояния идеального газа:

$$S = C_V \ln p + C_p \ln V + \text{const} = C_p \ln T + R \ln p + \text{const}. \quad (6.32)$$

Разумеется, выражения (6.31) и (6.32) совершенно равноценны. Эти выражения справедливы только для идеального газа. Однако энтропия может быть введена и для других состояний вещества; конечно, при этом она будет выражаться другими соотношениями, вообще говоря, более сложными.

Важнейшими свойствами энтропии являются следующие:

1) При самопроизвольных обратимых процессах энтропия замкнутой системы может возрастать (или оставаться постоянной):

$$\Delta S \geq 0. \quad (6.33)$$

2) Во всех реальных (необратимых) процессах энтропия замкнутой системы обязательно возрастает:

$$\Delta S_p > 0. \quad (6.34)$$

Физический смысл этих неравенств объясняет статистическая физика. Можно показать (см. § 3.5), что

$$S_i = k \ln \Omega_i, \quad (6.35)$$

где k — постоянная Больцмана, а Ω_i — число микросостояний, соответствующих данному i -му состоянию макросистемы. Величину Ω_i называют *термодинамической вероятностью состояния*. Отношение Ω_i к полному числу возможных микросостояний макросистемы

$$\frac{\Omega_i}{\sum_i \Omega_i} = P_i \quad (6.36)$$

называют *вероятностью* (математической) i -го состояния.

Так как наибольшей вероятностью обладает состояние максимального беспорядка, когда средние значения энергии всех молекул одинаковы и молекулы равномерно распределены по объему, то возрастание энтропии означает переход системы к более беспорядочному состоянию. Сама же энтропия может рассматриваться как мера беспорядка в макроскопической системе.

Рассмотрим рисунок 6.8, а. В системе координат (p, V) точка 1 характеризует первоначальное состояние газа. Через эту точку

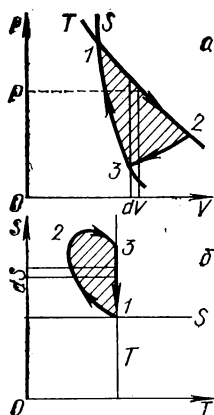


Рис. 6.8

проведены изотерма T и адиабата S . Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то первое начало термодинамики допускает переход газа (замкнутой системы!) только в состояния, изображаемые точками, лежащими ниже и левее изотермы. Если изменять состояние газа по контуру $1, 2, 3, 1$, то при таком круговом процессе его состояние не изменится. Площадь, охваченная контуром, будет представлять (в некотором масштабе) работу, совершенную газом.

Учтем теперь, что энтропия замкнутой системы убывать не может, поэтому все возможные состояния, в которые газ может перейти самопроизвольно, изображаются точками, лежащими ниже точки 1 между изотермой и адиабатой.

В системе координат (T, S) изотермы — вертикальные прямые, адиабаты — горизонтальные. Если газ находился в состоянии, характеризуемом точкой 1 , то он может переходить только в состояния, изображаемые точками, лежащими выше и левее точки 1 (рис. 6.8, б).

6.8. ЭНТРОПИЯ И ПРИВЕДЕННАЯ ТЕПЛОТА. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Вернемся к уравнению (6.5). Разделив обе его части на T , получим:

$$\frac{dQ}{T} = dS. \quad (6.37)$$

Величину $\frac{dQ}{T}$ называют *приведенной теплотой*, T здесь температура, при которой происходит теплообмен (точнее, он происходит между телами с температурой $T+dT$ и T). Таким образом, изменение энтропии в обратимом процессе определяется приведенной теплотой. Для конечного обратимого процесса получается, что

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (6.38)$$

Если процесс круговой обратимый, то

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint dS = 0. \quad (6.39)$$

На рисунке 6.8, б был изображен круговой процесс $1, 2, 3, 1$. При нем энтропия газа не изменяется. Площадь, охваченная контуром $1, 2, 3, 1$, характеризует количество теплоты, использованное во время кругового процесса.

Однако действительные процессы всегда необратимы (хотя бы потому, что идут с конечной скоростью; см. гл. 2). Поэтому равенство (6.38) для них заменяется неравенством:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < \Delta S, \quad (6.40)$$

а для кругового необратимого процесса

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} < 0. \quad (6.41)$$

Таким образом, как уже говорилось, при реальных процессах энтропия замкнутой системы всегда возрастает.

Соотношение (6.40) можно рассматривать как широкое обобщение опытных данных и возвести в принцип — второе начало термодинамики (формулировка Больцмана, 1877).

Существует несколько эквивалентных формулировок второго начала термодинамики, они отражают исторический ход развития знаний в этой области и подчеркивают различные стороны проблемы.

Формулировка Клаузиуса (1850): процесс, при котором в системе не происходит никаких изменений, кроме передачи теплоты от горячего тела к холодному, является необратимым; иначе говоря, теплота не может самопроизвольно перейти от более холодного тела к более горячему без каких-либо других изменений в системе.

Формулировка Томсона (Кельвина) (1851): процесс, при котором теплота переходит в работу, является необратимым; иначе говоря, невозможно преобразовать в работу всю теплоту, взятую от тела с однородной температурой, не производя никаких других изменений в состоянии системы.

Принцип невозможности создания вечного двигателя второго рода: невозможно создать периодически работающую машину, которая производила бы работу за счет поглощения теплоты одного теплового резервуара, не вызывая при этом никаких других изменений состояния системы. (Такую воображаемую машину принято называть *вечным двигателем второго рода*.)

6.9. ТЕПЛОВЫЕ МАШИНЫ

Одним из приложений термодинамики, чрезвычайно важным для практики, является теория тепловых машин. Под тепловой машиной обычно понимают устройство, позволяющее преобразовывать некоторую часть внутренней энергии тела в работу.

Если тело находится в тепловом равновесии (при некоторой температуре T) с окружающими телами, то внутренняя энергия этого тела или ее часть не может быть полностью преобразована в работу, так как это запрещено вторым началом термодинамики.

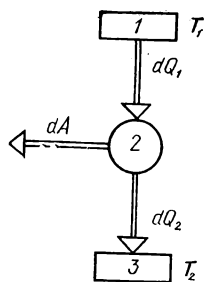


Рис. 6.9

В условиях неравновесного состояния тело будет обмениваться энергией с другими телами, находящимися при другой температуре, в виде теплоты или работы. Получение полезной работы связано, следовательно, с взаимодействием тел, имеющих неравные температуры T_1 и T_2 . Обмен энергией будет приводить к выравниванию температур — неравновесное состояние будет переходить в равновесное. После того как температуры тел сравняются, получение работы в такой системе становится совершенно невозможным.

Тепловые машины делятся на два класса: тепловые машины одноразового действия и циклические машины. Примером машин одноразового действия является ракета, а также пушка, в которой газы, нагретые до высокой температуры за счет воспламенения пороха, совершают работу по выталкиванию снаряда из ствола.

Основные тепловые двигатели, которыми мы пользуемся, — паровые и двигатели внутреннего сгорания — представляют собой циклические машины, в которых система периодически совершает работу и возвращается в исходное состояние.

Периодически работающая тепловая машина, кроме тела с высокой температурой T_1 (нагреватель), за счет внутренней энергии которого будет совершаться работа, и холодильника с температурой T_2 , служащего для отвода части теплоты, должна иметь еще «рабочее тело»; состояние последнего изменяется циклически (в принципе это может быть сосуд с газом, закрытый подвижным поршнем). В подобной идеализированной машине, работающей бесконечно медленно, т. е. проходящей через непрерывный ряд последовательных равновесных состояний, могут происходить обратимые процессы.

Действие тепловой машины происходит по следующей схеме (рис. 6.9). От теплового резервуара 1 — нагревателя с температурой T_1 — теплота передается рабочему телу 2 и частично преобразуется последним в работу; частично же теплота от рабочего тела передается холодильнику 3 с температурой T_2 , а рабочее тело возвращается в исходное состояние. В соответствии с первым началом термодинамики необходимо, чтобы выполнялось равенство:

$$dQ_1 = dA + dQ_2. \quad (6.42)$$

Работа за один цикл зависит от его формы и измеряется площадью, охваченной кривой, описывающей процесс. В соответствии со вторым началом термодинамики необходимо, чтобы изменение энтропии всей системы $\Delta S = 0$, т. е. для обратимого процесса

$$-\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0. \quad (6.43)$$

Если ввести коэффициент полезного действия такой машины как отношение $\eta = \frac{dA}{dQ_1}$, то нетрудно получить из (6.42) и (6.43) следующее выражение для КПД идеальной машины:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dQ_1} &= 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1}; \quad \eta = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1}; \\ \eta &= 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Итак, КПД идеальной машины определяется только температурами нагревателя и холодильника. Мощность тепловой машины определяется произведением работы, совершаемой за один цикл, на число циклов, происходящих за 1 с. Одной из возможных схем действия такой машины является работа по так называемому циклу Карно, впервые рассмотренному С а д и К а р н о (1796—1832).

6.10. ЦИКЛ КАРНО

Если запас энергии как нагревателя, так и холодильника много больше энергии рабочего тела, то расширение рабочего тела может происходить изотермически в контакте с нагревателем, т. е. при температуре нагревателя, а необходимое для периодического процесса сжатие — в контакте с холодильником, т. е. при температуре холодильника. Для того чтобы цикл работы был замкнутым, нужны еще два процесса (расширение и сжатие), позволяющие рабочему телу перейти с одной изотермы на другую. В качестве таких процессов, которые должны происходить без контакта с нагревателем и холодильником, служат адиабатические процессы. На рисунке 6.10 представлен цикл тепловой машины, называемый *циклом Карно*. Он состоит из двух адиабат и двух изотерм. Работа, совершаемая рабочим телом за цикл, положительна. При переводе системы из состояния 1 в состояние 2 нагреватель отдает рабочему телу количество теплоты Q_1 при температуре T_1 , а при переводе системы из состояния 3 в состояние 4 рабочее тело передает холодильнику количество теплоты Q_2 при температуре T_2 .

Рассмотрим более подробно работу идеальной машины Карно, в которой рабочим телом служит идеальный газ, взятый в количестве 1 моль.

На участке 1, 2 рабочее тело находится в контакте с нагревателем. Происходит изотермическое расширение газа от объема V_1 до объема V_2 . Количество теплоты, переданное газу на этом участке, равно:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Эта теплота полностью переходит в работу расширения.

Читатель может усмотреть здесь противоречие с формулировкой второго начала термоди-

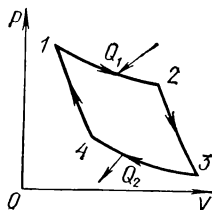


Рис. 6.10

намики, данной Томсоном. Но эта формулировка относится к реальным необратимым процессам, а здесь рассмотрен обратимый процесс, так что никакого противоречия нет.

На участке 2, 3 газ адиабатически расширяется, его температура понижается от T_1 до T_2 .

На участке 3, 4 газ изотермически сжимают при температуре T_2 . При этом сжатии холодильнику отдается количество теплоты, равное:

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Адиабатическим сжатием на участке 4, 1 рабочее тело приводят в исходное состояние. Так как внутренняя энергия рабочего тела за цикл не меняется, то алгебраическая сумма количеств теплоты, переданных газу, и работы, совершенной при его расширении и сжатии, должна быть равна нулю. На адиабатных участках работы расширения и сжатия газа взаимно компенсируют друг друга, так как процесс идет между двумя изотермами с температурами T_1 и T_2 . Поэтому работа, совершаемая газом при изотермических процессах, является полезной работой; она равна:

$$A = Q_1 - Q_2,$$

или с учетом выражений для Q_1 и Q_2 :

$$A = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Зная выражение для полезной работы, нетрудно найти КПД машины, работающей по циклу Карно:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 \ln V_2/V_1 - T_2 \ln V_3/V_4}{T_1 \ln V_2/V_1}.$$

Из уравнений Пуассона, описывающих процессы 1, 4 и 2, 3, нетрудно найти связь между объемами:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Поэтому для КПД машины получаем:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

т. е. КПД обратимого цикла Карно равен КПД идеальной тепловой машины и является наибольшим возможным в заданном интервале температур (T_1 , T_2).

6.11. ТЕОРЕМЫ КАРНО

Второе начало термодинамики позволяет доказать две теоремы Карно.

Первая теорема гласит: КПД идеального цикла Карно не зависит от рода рабочего тела.

Доказательство: представим себе, что одна из машин Карно (с идеальным газом) работает по прямому циклу Карно и приводит в действие вторую машину, где рабочим телом служит какое-либо вещество, не являющееся идеальным газом. При этом обе машины работают с одними и теми же резервуарами теплоты (с температурами T_1 и T_2). Пусть КПД первой машины есть η_1 , а второй (при прямом цикле) — η_2 .

Совершая прямой цикл, первая машина получает из резервуара 1 количество теплоты Q_1 и отдает резервуару 2 количество теплоты Q_2 . Работа машины $A = Q_1 - Q_2$ затрачивается на приведение в действие второй машины. Вторая машина, совершая обратный цикл, отдаст резервуару 1 количество теплоты Q'_1 , а у резервуара 2 отнимет количество теплоты Q'_2 . Если КПД машин неодинаков (например, $\eta_1 < \eta_2$), то $Q'_1 \neq Q_1$. Однако, сделав частоты циклов n_1 и n'_1 различными (всегда между машинами можно поставить редуктор, меняющий число их оборотов в единицу времени), можно добиться, например, равенства:

$$n'_1 Q'_1 = n_1 Q_1.$$

При этом резервуар 1 не претерпит никаких изменений. Но в резервуаре 2 произойдут изменения: первая машина отдаст ему количество теплоты $n_1 Q_2$, а вторая заберет количество теплоты $n'_1 Q'_2$, которое отлично от $n_1 Q_2$, так как не равны КПД машин. Следовательно, наша система, не получая теплоты извне, совершит работу за счет отнятия теплоты от резервуара 2, что противоречит второму началу.

Предположив, что $\eta_1 > \eta_2$, мы поменяем роли машин и придем к такому же невозможному результату. Следовательно, остается допустить, что оба КПД одинаковы:

$$\eta_1 = \eta_2.$$

Вторая теорема Карно гласит: цикл Карно обладает наибольшим КПД по сравнению со всеми иными циклами (в том же интервале температур).

Мы уже доказали эту теорему выше, пользуясь понятием энтропии. Но доказательство может быть дано и без использования этого понятия.

6.12. Циклы Отто и Дизеля

Современные тепловые машины — двигатели внутреннего сгорания — получили широкое распространение в технике и повседневной жизни благодаря возможностям преобразования внутренней энергии сравнительно легко доступных человеку природных топлив, прежде всего нефти и продуктов ее переработки.

Рассмотрим некоторые идеализированные циклы, по которым работают современные двигатели внутреннего сгорания.

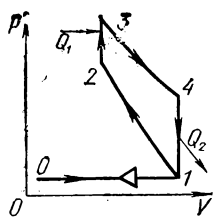


Рис. 6.11

1) В двигателях, использующих высокосортные быстрогорающие продукты (качественные бензины), осуществляется цикл, предложенный Отто и носящий его имя.

Распыленное в воздухе горючее, всосанное в цилиндр (линия 0, 1 на рисунке 6.11), подвергается адиабатному сжатию (кривая 1, 2). В состоянии 2 оно воспламеняется при помощи искры; так как процесс сгорания протекает очень быстро, то в первом приближении его можно считать изохорическим (поршень не успевает сдвинуться с места; линия 2, 3). Затем следует адиабатное расширение (рабочий ход поршня; кривая 3, 4) и изохорическое охлаждение (линия 4, 1), после чего открывается выходной клапан и продукты сгорания выталкиваются в атмосферу (линия 1, 0). Затем в двигатель поступает следующая порция горючего и т. д.

В результате сгорания топлива газ получает количество теплоты, равное:

$$Q_1 = C_V (T_3 - T_2).$$

При охлаждении (изохора 4, 1) газом отдается количество теплоты:

$$Q_2 = C_V (T_4 - T_1).$$

В расчетах мы должны приписать ему отрицательный знак. Поэтому КПД цикла равен:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Из уравнений Пуассона для обеих адиабат получаем:

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}; \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}.$$

Так как $V_3 = V_2$; $V_4 = V_1$, то окончательно получаем:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1}; \quad \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}.$$

Таким образом, увеличение степени сжатия увеличивает КПД. Так как минимальная температура $T_{\min} = T_1$, а максимальная $T_{\max} = T_3$ и $T_2 < T_3$, то

$$\eta < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}.$$

2) В двигателях, использующих низкосортное горючее, применяется цикл Дизеля. После всасывания порции воздуха (линия 0, 1) и ее адиабатного сжатия (кривая 1, 2) впрыскивается горючее. Так как при адиабатном сжатии воздух сильно нагревается, то горючее самовоспламеняется и сгорает относительно медленно — изобарно, поэтому поршень успевает прийти в движение (линия 2, 3). Затем следует адиабатное расширение (кривая 3, 4) и изо-

хорное охлаждение (кривая 4, 1). Потом продукты сгорания выбрасываются в атмосферу (линия 1, 0), и процесс возобновляется с новой порцией воздуха и горючего (рис. 6.12).

В этом цикле максимальной температурой T_{\max} является температура T_3 , а минимальной T_{\min} — T_1 . Оценим КПД цикла. Теплота подводится в результате сгорания топлива на участке 2, 3. Она равна:

$$Q_1 = C_p (T_3 - T_2).$$

Охлаждение происходит на участке 4, 1, причем отсасывается теплота, равная:

$$Q_2 = C_v (T_4 - T_1).$$

Поэтому КПД равен:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Это выражение можно представить так:

$$\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \kappa,$$

где величину

$$\kappa = \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{1 - \frac{T_2}{T_3}} = \frac{1}{\gamma} \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

следует вычислить.

Из уравнений Пуассона

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$$

и равенства $V_4 = V_1$ находим:

$$\frac{T_2}{T_3} \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_4}.$$

При изобарическом процессе

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{T_2}{T_3}.$$

Так как $\frac{T_3}{T_2} > 1$, то можно ввести положительную величину Δ , приняв

$$\frac{T_3}{T_2} = y = 1 + \Delta.$$

Тогда

$$\kappa = \frac{1}{\gamma} \frac{y^{\gamma} - 1}{y - 1} y; \quad y^{\gamma} - 1 = (1 + \Delta)^{\gamma} - 1 > \gamma \Delta.$$

Поэтому получается:

$$\kappa = \frac{1}{\gamma} \frac{\gamma \Delta}{\Delta} y = y > 1$$

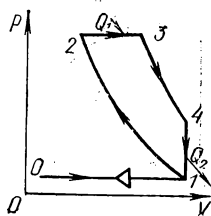


Рис. 6.12

и окончательно

$$\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \kappa < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

как и для двух предыдущих случаев. Для повышения КПД, очевидно, и здесь выгодно применять значительные сжатия. По практическим соображениям коэффициент сжатия обычно не превышает 10.

КПД современных реальных двигателей внутреннего сгорания достигает 30—40%, что довольно близко к предельному (для идеализированного процесса).

6.13. ОБРАЩЕННЫЙ ЦИКЛ КАРНО. ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Кроме тепловых машин, в технике и быту широкое распространение получили холодильные машины — устройства, в которых за счет внешней механической работы теплота передается от тела с меньшей температурой телу с более высокой температурой.

Идеальной холодильной машиной может служить машина Карно, работающая по обращенному циклу (рис. 6.13). В обращенном цикле Карно рабочее тело проходит те же промежуточные состояния, что и в прямом цикле, только в обратном направлении. Результатом обращенного цикла Карно будет перенос теплоты от холодного тела к более нагретому за счет совершения работы внешними телами.

В современных холодильниках, преследующих цель сравнительно небольшого охлаждения, часто применяется цикл, где существенную роль играет сила тяготения. Таков цикл в бескомпрессорных холодильниках (рис. 6.14). Охлаждаемая камера 1 представляет собой полость с двойными стенками. Сверху эта полость соединена узкой трубкой с вспомогательным сосудом, содержащим воздух с парами аммиака (NH_3) при температуре T , примерно равной комнатной температуре. Пары поступают из резервуара 2, где нагреватель 3 подогревает водный раствор аммиака и заставляет его вместе с водой испаряться при температуре $T_1 > T$. В трубке 4

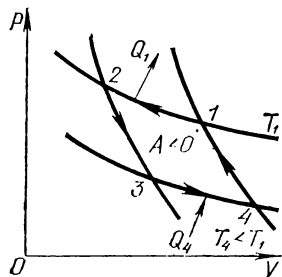


Рис. 6.13

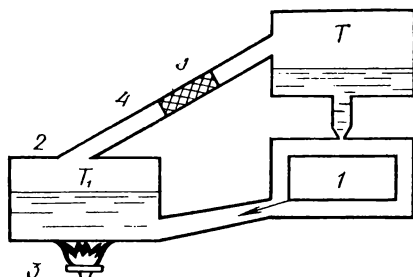


Рис. 6.14

имеется осушитель паров 5, поглощающий воду, но пропускающий аммиак.

Во вспомогательном сосуде пары аммиака конденсируются и он медленно стекает (капает) в полость, где происходит его испарение. Теплота испарения заимствуется у охлаждаемой камеры (наружные стенки сделаны плохо теплопроводящими). Испарившийся аммиак снова конденсируется в нижней части сосуда и стекает в нагреватель. Таким образом удается поддерживать в охлаждаемом объеме температуру ниже 0°C .

В компрессорных холодильниках роль силы тяготения незначительна, и потоки рабочего вещества создаются за счет работы компрессора.

Наглядное применение термодинамика нашла в известной игрушке, называемой «пьющей птичкой» (рис. 6.15). Ее существенными частями являются: резервуар 1, содержащий летучую жидкость, например эфир; головка птички 2, покрытая сверху слоем водопоглощающего вещества; ось вращения O , расположенная так, что при равенстве температур во всех участках птички центр тяжести ее C_1 лежит немного ниже оси O (рис. 6.15, а). Сначала птичку наклоняют, и она «пьет» воду из внешнего сосуда. Головка намокает. Поднявшись, птичка некоторое время качается вокруг оси O , не опуская клюв в воду. При этом происходит испарение влаги, головка охлаждается, давление насыщающих паров эфира в головке падает, трубочка наполняется эфиром, и центр тяжести перемещается в точку C_2 над осью вращения (рис. 6.15, б). Равновесие становится неустойчивым, птичка опрокидывается, так что клюв ее снова увлажняется. В то же время при наклоне тела птички трубка выходит из эфира. Эфир из нее выливается вниз, и равновесие снова делается устойчивым; птичка совершает колебания, пока равновесие не нарушится, и т. д. Таким образом, и в этой тепловой машине (рабочее тело — эфир, нагреватель — атмосфера в области нижней части птички, холодильник — влажный слой на головке птички) большую роль играет сила тяготения.

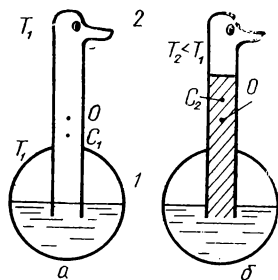


Рис. 6.15

6.14. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР. НЕДОСТИЖИМОСТЬ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Второе начало термодинамики можно использовать для построения термодинамической шкалы температур. Так как КПД цикла Карно не зависит от рабочего тела, то можно вообразить такую процедуру.

Некоторое стандартное тело в определенном состоянии (например, вода, кипящая при атмосферном давлении) выбирается в качестве нагревателя. Другое стандартное тело (например, лед, таю-

щий при атмосферном давлении) выбирается в качестве холодильника. Разность температур T_n и T_x (сами температуры пока неизвестны) делится на произвольное число частей, чем устанавливается значение градуса (скажем, на сто частей). Осуществляется идеальный цикл Карно с каким-либо веществом. Измеряется количество теплоты Q_1 , заимствованной от нагревателя, и количество теплоты Q_2 , отданной холодильнику. Согласно выражению (6.43) можно записать:

$$\frac{T_x}{T_n} = \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6.45)$$

Имея, кроме того, условие:

$$T_n - T_x = 100^\circ,$$

получаем два уравнения, определяющие T_n и T_x . Если теперь взять некое вещество при неизвестной температуре T и использовать его в качестве нагревателя при прежнем холодильнике (температура T_x), то, проводя цикл Карно и измеряя Q'_1 и Q'_2 , можно написать:

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} = \frac{T_x}{T}.$$

Отсюда находится искомая температура T .

Построенная таким образом шкала температур, как выяснилось, практически совпадает со шкалой, получаемой при измерениях с газовым термометром.

Из уравнения (6.45) следует, что нулем температуры является температура, при которой количество теплоты Q_2 равно нулю.

В этом случае КПД цикла Карно должен равняться единице. Так как большим он стать не может (по первому началу), то эта температура наименьшая. Термодинамическая шкала совпадает со шкалой газового термометра, значит, совпадают и их нулевые точки. Напомним, что абсолютным нулем является температура $t = -273,15^\circ\text{C}$. Согласно второму началу невозможно получить КПД тепловой машины, равный единице, поэтому можно дать еще одну формулировку второго начала, подчеркивающую это обстоятельство: абсолютный нуль температуры принципиально недостижим, хотя к нему можно приблизиться сколь угодно близко. В настоящее время уже получена температура, составляющая всего 0,0001 К.

Так как энергия беспорядочного движения частиц газа пропорциональна температуре, то следует ожидать, что при абсолютном нуле беспорядочное движение должно прекратиться — частицы будут располагаться наиболее упорядоченным образом (но, конечно, будут иметь место внутримолекулярные или внутриатомные движения). Этой наибольшей упорядоченности расположения частиц должна отвечать наименьшая энтропия. В. Н е р н с т (1864—1941), основываясь на ряде физико-химических наблюде-

ний, высказал положение, часто называемое **т р е т ь и м н а ч а л о м т е р м о д и н а м и к и**: энтропия при абсолютном нуле равна нулю.

В заключение отметим, что область приложения термодинамики не ограничивается только тепловыми процессами. Изменения внутренней энергии за счет химических процессов, процессов горения, внутриатомной энергии и многих других (включая и процессы, происходящие в живых организмах) также успешно исследуются термодинамикой. Однако сложность подобных исследований не позволяет изучать их в общем курсе физики.

6.15. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Изучение тепловых машин выявляет свойства внутренней энергии, отличающие ее от механической энергии макроскопических систем. Механическая энергия (кинетическая и потенциальная) может быть полностью использована для получения работы, причем в идеализированных консервативных системах (лишенных трения) совершенная работа равна убыли механической энергии:

$$A = -\Delta E.$$

В реальных системах, обладающих трением, равенство заменяется неравенством:

$$A < -\Delta E.$$

При тепловых процессах также возможно получение механической работы за счет внутренней энергии. Например, в случае адиабатного процесса, производимого с идеальным газом, как было найдено выше, имеет место соотношение:

$$A \leq -\Delta E = C_V (T_1 - T_2), \quad (6.46)$$

где T_1 и T_2 — соответственно начальная и конечная температура; знак равенства отвечает идеальному, знак неравенства — реальному термодинамическому процессу.

При других процессах газ обменивается теплотой с окружающими телами, включенными в систему, и одновременно совершает работу. Если процесс идеален и изотермичен, то теплота используется наиболее полно, и работа расширения от объема V_1 (выбираемого произвольно) до объема V_2 равна:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = Q. \quad (6.47)$$

Получаемая газом теплота Q полностью превращается в работу, а внутренняя энергия газа не изменяется:

$$E = \text{const.}$$

При других процессах происходит теплообмен и одновременно меняется внутренняя энергия.

В термодинамике вводится понятие *свободной энергии* F , характеризующей энергию, за счет которой может быть получена работа при изотермическом процессе, переводящем систему из некоторого начального состояния (выбираемого произвольно) в иное заданное состояние.

Запишем первое начало термодинамики:

$$dQ = dE + dA = TdS, \quad (6.48)$$

где dS — изменение энтропии. Отсюда находим:

$$dA = -dE + TdS.$$

Если процесс изотермический ($dT=0$), то

$$dA = -d(E - TS) = -dF$$

Функция состояния

$$F = E - TS$$

и является свободной энергией. Два примера нахождения свободной энергии (6.46 и 6.47) были приведены выше. Другие примеры встретятся в § 7.8 и 7.11.

Таким образом мы ввели, кроме энергии, еще три функции состояния:

1) энтропию

$$S = k \ln \Omega,$$

которая сохраняется при адиабатических процессах;

2) энтальпию

$$H = E + pdV,$$

изменение которой определяет теплоту, подводимую к системе при изобарическом процессе ($dH = dQ$);

3) свободную энергию

$$F = E - TS,$$

характеризующую энергию, за счет которой может быть получена работа при изотермическом процессе.

Однако из функций состояния чаще всего используются энергия и энтропия, а две другие функции — энтальпия и свободная энергия — имеют более частный характер.

7.1. ОТСТУПЛЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ОТ ЗАКОНОВ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

При описании свойств газов мы считали их идеальными, если они находились в таких условиях, когда средние расстояния между молекулами газа достаточно велики. Это позволило пренебрегать собственными размерами молекул. Кроме того, мы считали, что можно не учитывать потенциальную энергию взаимодействия по сравнению с кинетической энергией молекул.

При увеличении давления и понижении температуры средние расстояния между молекулами уменьшаются. Средняя кинетическая энергия молекул становится сравнимой с потенциальной энергией взаимодействия, и поведение газа все больше отличается от идеального. Отклонение от идеальности может быть установлено экспериментально, путем проверки справедливости уравнения Клапейрона — Менделеева для некоторого газа при различных давлениях. В таблице 7.1 приведены значения объема V , занимаемого одним молем азота N_2 при различных давлениях p и температуре 273 К, а также значения произведения pV . Видно, что при уменьшении объема одного моля газа до размеров порядка 10^{-4} м³ отступления от идеальности становятся значительными.

Объем одной молекулы азота по порядку величины равен:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \approx 4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3.$$

Так как в моле находится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, то их объем $V \approx 10^{-4}$ м³. Как только молекулы газа попадут в условия, при которых среднее расстояние между ними становится сравнимым с размерами самих молекул, свойства газа начинают отличаться от идеального.

Таблица 7.1

$p \cdot 10^5, \text{ Па}$	$V \cdot 10^4, \text{ м}^3$	$pV \cdot 10^9, \text{ м}^3 \cdot \text{Па}$	$p \cdot 10^5, \text{ Па}$	$V \cdot 10^4, \text{ м}^3$	$pV \cdot 10^9, \text{ м}^3 \cdot \text{Па}$
1	224	224	700	0,532	372
100	2,4	240	900	0,483	435
300	0,85	255			
500	0,625	322	1000	0,460	460

7.2. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Описание свойств реального газа можно осуществить различными способами, в частности написав уравнение состояния, связывающее между собой макропараметры p , V и T . Это уравнение может быть получено путем соответствующего изменения уравнения Клапейрона — Менделеева с учетом реальных сил взаимодействия между молекулами.

При этом следует, во-первых, принять во внимание существование сил отталкивания между молекулами, или, что то же самое, собственного объема молекул. Учет этого обстоятельства приводит к уменьшению свободного объема, предоставленного молекулам, на некоторую величину b . Как показывает более детальное рассмотрение, эта величина равна приблизительно учетверенному объему молекул газа: $b \approx 4V_0$. Поправка b для каждого газа имеет свое значение. При увеличении температуры поправка несколько уменьшается, так как молекулы, имеющие большую кинетическую энергию, могут сближаться на меньшие расстояния, чем молекулы с меньшей кинетической энергией. Понятие радиуса молекулы, конечно, имеет лишь условный, а не абсолютный характер.

Во-вторых, следует учесть силы притяжения между молекулами газа, которые вызывают уменьшение давления молекул газа на стенки сосуда на величину p_i . Нетрудно установить, чем определяется эта поправка.

Молекулы, находящиеся в поверхностном слое газа (их число n обратно пропорционально объему газа), притягиваются ближайшими молекулами внутри газа (их число также обратно пропорционально объему газа). Поэтому p_i пропорционально n^2 или обратно пропорционально квадрату объема. Итак,

$$p_i = \frac{a}{V^2},$$

где a — постоянная, зависящая от природы газа.

Учитывая обе поправки, получаем вместо уравнения Клапейрона — Менделеева уравнение состояния реального газа, носящее имя Ван-дер-Ваальса, впервые получившего это уравнение во второй половине прошлого века:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (7.1)$$

При достаточно малых T и V это давление оказывается меньше давления идеального газа:

$$p < p_{ид} = \frac{RT}{V}.$$

Из уравнения (7.1) следует, что давление реального газа может обратиться в нуль. Это значит, что при достаточном охлаждении и сжатии газ должен превратиться в жидкость, а затем и затвердеть, приобретая вполне определенный объем. Это важное след-

ствие из уравнения Ван-дер-Ваальса полностью подтверждено опытом: все известные газообразные вещества могут быть переведены в жидкое, а затем при дальнейшем их охлаждении и в твердое состояние. Уравнение Ван-дер-Ваальса довольно хорошо описывает поведение вещества при сжижении, но оказывается неприменимым к процессу затвердевания.

Вид уравнения (7.1) ясно выявляет его физическую сущность. Но для математического анализа уравнение удобнее переписать в виде

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (7.2)$$

Уравнения (7.1) и (7.2) написаны для 1 моль. Для произвольного числа молей ν уравнение (7.2), очевидно, нужно написать в следующем виде:

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = RT\nu. \quad (7.3)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса, несмотря на очевидную упрощенность рассуждений при его обосновании, в основном правильно описывает свойства реальных газов в достаточно большом интервале температур и давлений; введенные поправки имеют ясный физический смысл и могут быть измерены экспериментально. В таблице 7.2 в последней строке приводится значение выражения

$$\lambda = \frac{RT}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)}$$

для азота N_2 при температуре $T = 300$ К; теоретически λ должно равняться единице. Для сравнения там же дано соответствующее отношение, полученное из уравнения Клапейрона — Менделеева. Из таблицы следует, что уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно хорошо описывает свойства реального газа (в этих условиях азот еще не сжижается).

Вместе с тем в поведении реальных газов существуют и отступления от этого уравнения. Это проявляется прежде всего в количественных результатах измерений характеристик реальных газов. Так, значения a и b для различных газов оказываются зависимыми от температуры и давления; значения критических параметров, о которых речь пойдет ниже, не вполне совпадают с предсказанными теорией.

Эти расхождения привели к попыткам описания состояния реального газа другими уравнениями, также не свободными от недостатков. В последнее время состояние реального газа описывают уравнением, представляющим разложение давления по степеням $1/V$:

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots$$

Коэффициенты B , C , ... являются константами, определяемыми из эксперимента; их физическое истолкование встречается затруднения.

Таблица 7.2

$p \cdot 10^5$, Па	$(pV/RT)_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$
1	1,000	1,00
100	1,002	1,00
400	1,14	1,01
1000	2,06	0,98

7.3. СОПОСТАВЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ИЗОТЕРМАМИ

Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет построить теоретические изотермы реального газа и сравнить их с изотермами идеального газа и экспериментальными изотермами реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса после нескольких преобразований можно записать в виде

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0.$$

Это уравнение третьей степени относительно V .

Семейство теоретических изотерм для реального газа — оксида углерода (IV) представлено на рисунке 7.1. В отличие от монотонно изменяющихся изотерм идеального газа изотермы реального газа при низких температурах изображаются сложными кривыми, соответствующими уравнению третьей степени. В той области значений коэффициентов, где уравнение имеет три действительных неравных корня, ход изотерм становится немонотонным.

Совпадение изотерм идеального и реального газа наблюдается при малых давлениях и больших объемах, что понятно, так как при этих условиях газ можно считать идеальным. Для семейства изотерм Ван-дер-Ваальса характерно наличие так называемой *критической* изотермы (при температуре T_k), имеющей точку перегиба при некотором давлении p_k и объеме V_k ; при $T > T_k$ все изотермы идут монотонно, при $T < T_k$ все изотермы имеют минимум и максимум.

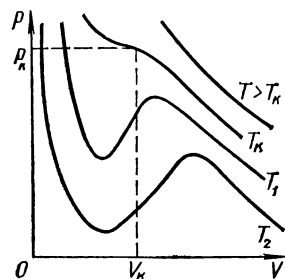


Рис. 7.1

Для выяснения физического смысла состояний, описываемых изотермами Ван-дер-Ваальса, сравним их с экспериментальными изотермами реального газа. Для оксида углерода (IV) критическая температура равна 305 К.

Изотермы, снятые экспериментально (рис. 7.2), при температурах выше критической отражают монотонное увеличение давления газа при уменьшении его объема. При температурах, меньших критической, эксперимент показывает, что изотермы на участке 1,5 имеют «полочку», причем, начиная с объема V_1 , в цилиндре под поршнем находится и жидкость и газ (точнее, насыщенный пар); при объеме V_5 пар полностью конденсируется, переходя в жидкость, заполняющую весь объем, и при дальнейшем уменьшении объема изотермы описывают уже свойства реальной жидкости.

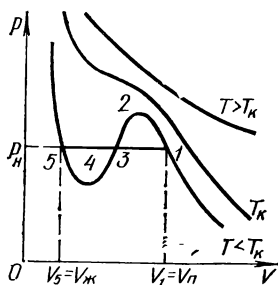


Рис. 7.2

Состояния, соответствующие участку изотермы Ван-дер-Ваальса 2, 3, 4, не наблюдаются экспериментально, так как они неустойчивые; состояния 4,5 и 1,2 могут быть реализованы при особых условиях. Участок 4,5 соответствует так называемой *растянутой жидкости*. Это состояние можно получить, например, если осторожно вытягивать из сосуда со ртутью вертикальную трубку, заполненную ртутью и закрытую сверху. В этом случае удастся получить столб, высота которого превосходит высоту, отвечающую атмосферному давлению, существующему в условиях опыта: жидкость в трубке занимает больший объем, чем ей положено. Но при малейшем сотрясении столб падает до нормальной высоты. Участок 1,2 можно реализовать, если достаточно медленно изотермически сжимать очень чистое вещество: конденсация может наступить при повышенном давлении. Такой пар называют *пересыщенным*.

Состояния, соответствующие участкам 1, 2 и 4, 5, называют *метастабильными состояниями*. Горизонтальный участок реальной изотермы расположен так, что площади, ограниченные им и теоретической изотермой 3, 4, 5 и 3, 2, 1, равновелики. Действительно, как указал Максвелл, переход из состояния 5 в состояние 1 можно провести по реальной и теоретической изотерме. В обоих случаях работа должна быть одинакова, следовательно, указанные выше площади должны быть равновелики (поскольку теория соответствует опыту).

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только свойства газов и паров, но и жидкостей. Анализ изотерм реального газа показывает, что превращение реального газа в жидкость возможно только при температурах, меньших критической, и при соответствующих давлениях. Это обстоятельство и некоторые уникальные свойства вещества в критическом состоянии делают последнее особенно интересным для исследования.

7.4. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Как видно из графиков реальных изотерм и изотерм Ван-дер-Ваальса (рис. 7.3), при критической температуре изотерма реального газа имеет точку перегиба. Это свидетельствует о том, что в критической точке K действительные корни становятся равными друг другу. Обозначим критические значения соответствующих параметров T_k , p_k и V_k . Для их нахождения проще всего воспользоваться известным свойством точки перегиба: в ней первая и вторая производные давления по объему обращаются в нуль, т. е.

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0; \quad \frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

Из этих соотношений сразу же получается:

$$V_k = 3b; \quad T_k = \frac{8a}{27bR}. \quad (7.4)$$

Подставив эти величины в (7.1), находим критическое давление:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (7.5)$$

Отношение

$$\frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} \neq 1. \quad (7.6)$$

Оно не зависит от природы газа и резко отличается от единицы; следовательно, вблизи критической точки (и тем более при температурах ниже критической) нельзя пользоваться уравнением Клапейрона — Менделеева.

При критической температуре и $V > V_k$ вещество находится в парообразном состоянии, при $V < V_k$ — в жидком. При $V = V_k$ парообразное и жидкое состояние неразличимы.

Следует отметить, что газ, занимающий весь объем сосуда, является ненасыщенным паром. При сжатии объем его непрерывно уменьшается, а плотность растет. После начала конденсации в сосуда имеются и жидкость и пар, находящийся с ней в равновесии (что возможно лишь при $T < T_k$); этот пар, называемый *насыщенным*, имеет плотность, зависящую только от температуры. Поэтому при изотермическом уменьшении объема, предоставленного пару, он частично конденсируется, но плотность его не изменяется. На рисунке 7.4 показана зависимость от температуры плотности жидкости ($\rho_{ж}$) и ее насыщенного пара ($\rho_{п}$). При критической температуре обе плотности сравниваются, различие в свой-

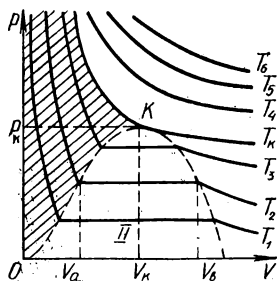


Рис. 7.3

ствах жидкости и пара исчезает. Полученные выше соотношения позволяют, экспериментально определив значения критических параметров вещества, найти значения a и b .

Постоянные a и b отражают индивидуальные свойства реальных газов; значения их весьма разнообразны. Так, для оксида углерода (IV) $a=3,6 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$, $b=4,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$. Столь же разнообразны и критические величины. Часть их приводится в таблице 7.3.

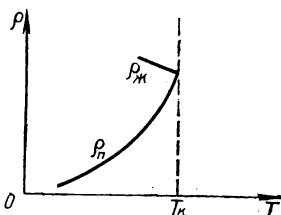


Рис. 7.4

Таблица 7.3

Вещество	T_k , К	$p_k \cdot 10^{-5}$, Па	V_k , в долях нормального молярного объема
Оксид углерода (IV)	305	73	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Азот (двухатомный)	126	33,5	4
Водород (двухатомный)	33,2	12,8	2,9
Гелий-1	5,2	2,26	2,6
Гелий-2	3,3	1,17	

Для характеристики поведения газа важны не столько абсолютные значения параметров состояния, сколько относительные (в долях критических параметров). Если в уравнение (7.2) ввести:

$$p = p_k \pi; \quad V = V_k \omega; \quad T = T_k \tau$$

и подставить выражения критических параметров через постоянные a и b , то получится так называемое уравнение «соответственных состояний», уже не содержащее индивидуальных характеристик реального газа:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \left(\omega - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau. \quad (7.7)$$

Это уравнение графически изображено на рисунке 7.5 для шести значений относительной температуры τ .

Изучение уравнения (7.7) позволяет предсказать поведение любого реального газа. Заметим в заключение, что понятие критической температуры было введено в науку Менделеевым.

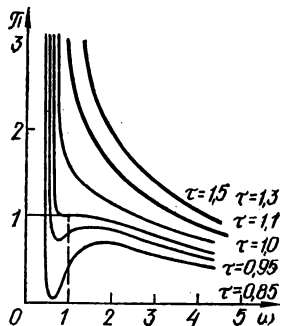


Рис. 7.5

7.5. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренняя энергия E реального газа определяется кинетической энергией его молекул и потенциальной энергией их взаимодействия:

$$E = E_k + E_p. \quad (7.8)$$

Выразим E_k и E_p через макроскопические характеристики системы.

Как и для идеального газа, кинетическая энергия молекул реального газа по определению пропорциональна его температуре, и для 1 моль

$$E_k = C_V T. \quad (7.9)$$

Потенциальную энергию взаимодействия можно определить, если учесть, что элементарная работа сил взаимодействия при $T = \text{const}$ равна (см. с. 100):

$$dA = -p_i dV = -\frac{a}{V^2} dV.$$

Эта работа связана с изменением потенциальной энергии взаимодействия молекул: $dA = -dE_p$, т. е.

$$dE_p = \frac{a}{V^2} dV. \quad (7.10)$$

Поэтому

$$E_p = -\frac{a}{V} + E_0. \quad (7.11)$$

Приняв потенциальную энергию при $V \rightarrow \infty$ равной нулю, получим для внутренней энергии газа следующее выражение:

$$E = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (7.12)$$

В отличие от идеального газа температура реального газа может изменяться даже в том случае, если его внутренняя энергия остается постоянной.

7.6. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ—ТОМСОНА

Так как внутренняя энергия реального газа зависит не только от температуры, но и от объема, то описание его поведения более сложно, чем идеального газа.

Особый интерес представляет процесс, предложенный Джоулем и осуществленный позднее Томсоном (Кельвином). В трубе с теплоизолированными стенками, разделенной на две части пористой перегородкой, могут перемещаться два поршня. В начале эксперимента 1 моль некоторого реального газа занимает объем V_1 между левым поршнем и перегородкой при температуре T_1 и давлении p_1 . Правый поршень занимает положение вплотную к перегородке и находится под давлением p_2 (рис. 7.6,а). В процессе

эксперимента левый поршень под давлением p_1 медленно продавливает газ через перегородку. При этом правый поршень перемещается под давлением p_2 (рис. 7.6, б). В результате весь газ оказывается справа от перегородки, занимая объем V_2 при температуре T_2 и давлении p_2 . Определим соотношение между температурами T_1 и T_2 .

В соответствии с первым началом термодинамики при адиабатном процессе продавливания газа, или, как говорят, в процессе дросселирования газа, изменение внутренней энергии газа будет равно:

$$E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

или

$$E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1, \quad (7.13)$$

т. е. процесс Джоуля — Томсона протекает при постоянной энтальпии. Для простоты рассуждения будем считать, что объем V_2 так велик, что газ после дросселирования можно считать идеальным. При этом условие соотношение (7.13) можно записать в виде

$$C_V T_2 + p_2 V_2 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1.$$

Преобразуем полученное выражение:

$$(C_V + R) T_2 - C_V T_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} V_1 - \frac{2a}{V_1};$$

$$(C_V + R) T_2 - (C_V + R) T_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} V_1 - RT_1 - \frac{2a}{V_1}.$$

Так как

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - RT_1 = \frac{RT_1 b}{V_1 - b},$$

то

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (7.14)$$

Таким образом, знак изменения температуры при дросселировании зависит от знака выражения в скобках (7.14). Перемена знака изменения температуры происходит при температуре, называемой *температурой инверсии* T_i . Из (7.14) видно, что

$$T_i = \frac{2a}{bR} \frac{V_1 - b}{V_1} \approx 6T_{\kappa}.$$

Так как критические температуры большинства веществ превышают 50 К, то для этих веществ температура инверсии превышает комнатную температуру (около 300 К), и их сжижение может быть получено без предварительного охлаждения.

Но для водорода и гелия критические температуры очень низки. Опыт Джоуля — Томсона, проведенный с этими газами при 300 К, показал, что они нагреваются. Однако при достаточном предва-

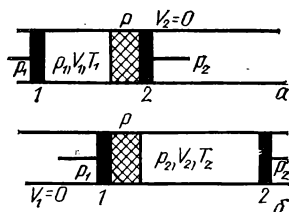


Рис. 7.6

рительном охлаждении (для водорода можно воспользоваться жидким азотом, для гелия — жидким водородом) и эти газы удается привести в жидкое состояние (см. таблицу 7.3).

7.7. СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ И ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В предыдущем параграфе мы выяснили, что если заранее достаточно охладить газ, а затем произвести процесс Джоуля — Томсона, то произойдет дальнейшее охлаждение. Если охлажденной порцией газа охлаждать следующие порции, поступающие в машину для сжижения газов, омывая холодным газом змеевик, несущий охлаждаемый газ, то можно добиться сжижения газа.

Однако для увеличения производительности машин, сжижающих газы, наряду с эффектом Джоуля — Томсона применяется и дополнительное охлаждение, происходящее за счет адиабатного расширения газа с совершением внешней работы. На рисунке 7.7 показана схема современной машины. Газ определенной массы засасывается в компрессор K , где сжимается при одновременном охлаждении током воды, и поступает в левую часть змеевика 1 . Затем газ разделяется на две порции: большая часть (до 80%) совершает адиабатическое расширение, толкая поршень P периодически работающей машины (детандера), и по правой части змеевика 1 уходит снова в компрессор, охлаждая по пути порцию газа, идущего к детандеру. Остальная часть газа по левой части змеевика 2 проходит в клапан B , где происходит процесс Джоуля — Томсона. Охладившись, газ по правой части змеевика 2 поступает в правую часть змеевика 1 и уходит в компрессор. При этом он охлаждает газ, проходящий по правой части первого змеевика. После нескольких циклов температура понижается достаточно

и на выходе из клапана B получается жидкость, заполняющая частично сосуд C . Находясь под сравнительно низким давлением, сжиженный газ кипит, что вызывает дополнительное понижение его температуры. Из-за интенсивного кипения сжиженные газы приходится держать в открытых сосудах Дьюара (в закрытом сосуде давление возросло бы недопустимо сильно).

В машине, предложенной академиком П. Л. Капицей, поршневая система заменена турбиной, вращающейся в потоке охлаждаемого газа и удерживаемой газом без опоры на какую-либо ось (турбодетандер). Благодаря этому удалось устранить трудности, связанные со смазкой машины при сверхнизких температурах.

Жидкий гелий, кипящий при атмосферном давлении, имеет температуру 4,2 К. Быстро откачивая испаряющийся гелий, удается заставить его интенсив-

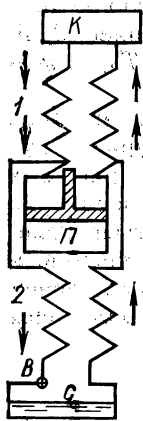


Рис. 7.7

но кипеть при пониженном давлении; при этом температуру можно понизить до 1 К.

Более низкие температуры получаются иными способами. Наиболее распространено использование изотопа гелия ^3He (в отличие от обычного ^4He он не переходит при $T \approx 2$ К в сверхтекучее состояние, затрудняющее дальнейшее понижение температуры откачкой; см. гл. 11) или смеси $^3\text{He} + ^4\text{He}$. При этом достигается температура порядка 0,01 К. Для получения еще более низких температур (0,001 К) применяется способ адиабатного размагничивания некоторых парамагнитных солей. Сущность его заключается в следующем.

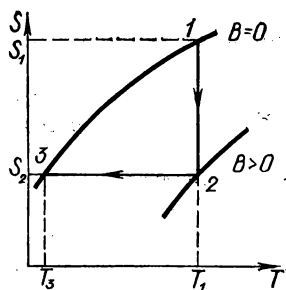


Рис. 7.8

В отсутствие магнитного поля эти соли не намагничены, т. е. собственные магнитные моменты молекул распределены в пространстве совершенно беспорядочно. Этому состоянию соответствуют некоторая относительно большая энтропия S_1 (рис. 7.8) и температура T_1 . При создании внешнего магнитного поля с индукцией B вещество намагничивается, т. е. появляется известная упорядоченность магнитных моментов молекул. При этом энтропия вещества уменьшается до S_2 . Температура же может остаться неизменной, если вещество охлаждается, например, жидким гелием.

Если теперь произвести адиабатное размагничивание вещества, выключив ток в катушке, создающей магнитное поле, и нарушив тепловой контакт с охлаждающим гелием, то энтропия вещества, зависящая от магнитных и тепловых взаимодействий, должна остаться неизменной. Но, размагничиваясь, вещество увеличит энтропию, обусловленную магнитными взаимодействиями; при этом должна соответственно уменьшиться энтропия, обусловленная тепловыми процессами. Ход процесса изображается линией 2, 3, и конечная энтропия $S_3 = S_2$ соответствует температуре T_3 , значительно меньшей, чем T_1 .

Так как интенсивность беспорядочного движения молекул уменьшается при охлаждении, то при низких температурах вещества приобретают свойства, резко отличные от свойств, присущих им при обычных температурах. При сверхнизких температурах вещества затвердевают и начинают отчетливо проявляться квантовые эффекты, в обычных условиях замаскированные интенсивным беспорядочным движением молекул. Особенно интересны явления сверхпроводимости и сверхтекучести; они будут рассмотрены в главе 11.

7.8. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Рассматривая экспериментальные изотермы реального газа, мы впервые обнаружили, что вещество при одинаковых внешних условиях может находиться в различных состояниях: жидком и

парообразном, или, как говорят, в различных фазах. *Фазой* мы будем называть часть системы, ограниченную поверхностью раздела, с одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Если две или несколько фаз вещества при некоторых физических условиях существуют одновременно и при этом масса одной из фаз не увеличивается за счет другой фазы, то говорят о фазовом равновесии. Переход вещества из одной фазы в другую называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*.

Различают фазовые переходы первого и второго рода. При фазовых переходах первого рода требуется затрата (или отнятие) теплоты; физические характеристики системы при этом изменяются непрерывно. При фазовых переходах второго рода некоторые свойства вещества изменяются скачком. Характерной особенностью таких переходов является отсутствие теплоты перехода.

К фазовым переходам I рода относятся, например, явления парообразования и плавления, к фазовым переходам II рода — переход ферромагнетика через точку Кюри (потеря ферромагнитных свойств при нагреве, вызванная перестройкой доменов), переход гелия-1 в гелий-2, а также переход проводника в состояние сверхпроводимости.

Теплоту, связанную с фазовым переходом I рода, называют *скрытой теплотой* или просто *теплотой перехода*. В случае перехода жидкости в пар говорят о теплоте парообразования, в случае перехода твердого тела в жидкость — о теплоте плавления. Так как эти процессы идут при постоянном давлении и температуре, то теплота перехода Q_{12} равна разности тепловых функций (энтальпий):

$$Q_{12} = H_2 - H_1,$$

где

$$H_2 = C_V T - \frac{a}{V_r} + pV_r \quad (\text{для газа}),$$

$$H_1 = C_V T - \frac{a}{V_{ж}} + pV_{ж} \quad (\text{для жидкости}).$$

Следовательно,

$$Q_{12} = \left(\frac{a}{V_{ж}} - \frac{a}{V_r} \right) + p(V_r - V_{ж}). \quad (7.15)$$

Каждое из явлений фазовых переходов I рода имеет ряд специфических особенностей. Так, процесс испарения со свободной поверхности жидкости или твердого тела происходит при любой температуре. Частным случаем испарения является всем известное кипение, когда внутри жидкости образуется большое число пузырьков, интенсивно и беспорядочно всплывающих на поверхность и лопающихся там. Этот процесс происходит лишь при условии, что в жидкости уже имеются пузырьки растворенного газа (чаще всего воздуха), что давление насыщенного пара равно внешнему давлению и что к жидкости подводится достаточная энергия. Сущность процесса такова: микроскопические пузырьки

растворенного воздуха, зачастую прилипающие к стенкам сосуда, содержащего жидкость, служат резервуаром, куда может испаряться жидкость. Но, пока давление насыщенного пара меньше атмосферного, эти пузырьки растут незначительно и остаются почти незаметными. Когда же давление насыщенного пара сравняется с атмосферным, то рост пузырьков усиливается, они всплывают и, лопаясь, обеспечивают дополнительный выход пара в окружающее пространство — жидкость закипает. Обычно при отрыве от стенки пузырек оставляет на своем месте маленький зародыш, который снова расширяется, и т. д. Процесс протекает бурно, практически вся подводимая теплота идет на испарение, и температура жидкости сохраняется неизменной во все время кипения (конечно, если условия теплообмена благоприятны).

Так как давление насыщенного пара зависит от температуры, а кипение наступает при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара, то при низком внешнем давлении кипение возникает при более низкой температуре, что легко проверить на опыте, поместив под колокол воздушного насоса стакан с водой и понижая давление: легко достигается кипение при комнатной температуре. По той же причине высоко в горах «кипяток» оказывается довольно холодным и в нем нельзя, например, сварить яйца.

7.9. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТИ И ПАРА

Рассматривая поведение реального газа, мы приходим к новой задаче: найти условия равновесия двух систем, которые обмениваются между собой энергиями не только в виде теплоты или работы, но и благодаря обмену частицами. Такая ситуация возникает всякий раз, когда в системе одновременно существуют, например, жидкость и пар. В этом случае молекулы непрерывно переходят из жидкости в пар и обратно. Возникает вопрос: при каких условиях возможно равновесие в системе, отдельные части которой обмениваются между собой частицами?

Если число частиц в системе не меняется, то изменение внутренней энергии системы dE равно:

$$dE = TdS - pdV.$$

Если число частиц N меняется, то его можно рассматривать как еще одну переменную, определяющую величину dE .

Тогда

$$dE = TdS - pdV + \mu dN;$$

коэффициент μ называется *химическим потенциалом системы*. Его физический смысл состоит в следующем: это свободная энергия, приходящаяся на одну частицу; она зависит от p и T .

Равновесие между двумя фазами наступит в случае, когда

$$T_1 = T_2; \quad p_1 = p_2; \quad \mu_1 = \mu_2.$$

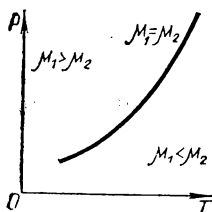


Рис. 7.9

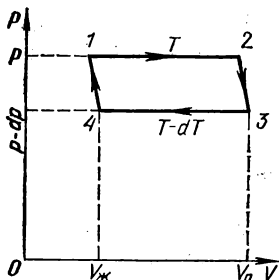


Рис. 7.10

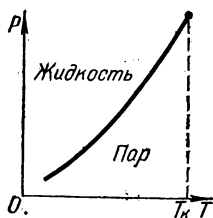


Рис. 7.11

Если температура и давление таковы, что $\mu_1 < \mu_2$, то равновесие будет достигнуто, если все молекулы перейдут в фазу 1; в случае $\mu_1 > \mu_2$ тогда, когда все молекулы перейдут в фазу 2.

Если же T и p таковы, что $\mu_1 = \mu_2$, то любое число N_1 молекул первой фазы будет находиться в равновесии с $N_2 = N - N_1$ молекулами второй фазы.

Геометрическое место точек на диаграмме (T, p) , для которых выполняется условие $\mu_1 = \mu_2$, называется *кривой фазового равновесия* (рис. 7.9).

Можно аналитически получить зависимость, описывающую кривую фазового равновесия.

Для вывода этой формулы представим себе, что с молем вещества проводится очень «узкий» цикл Карно (рис. 7.10).

На рисунке V_p соответствует объему пара, $V_{ж}$ — объему жидкости. КПД бесконечно узкого цикла Карно равен отношению работы ΔA , определяемой площадью, ограниченной изотермами и адиабатами цикла, к затраченной теплоте Q — теплоте конденсации. Для рассматриваемого случая

$$Q = \lambda,$$

где λ — молярная теплота конденсации (парообразования);

$$\Delta A \approx dp (V_p - V_{ж}).$$

Так как $\eta = \frac{dT}{T}$, то

$$\frac{(V_p - V_{ж}) dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(V_p - V_{ж}) T}, \quad (7.16)$$

где p — давление насыщенного пара.

Это выражение носит название формулы Клапейрона — Клаузиуса.

При достаточно низких температурах плотность насыщенных паров понижается настолько, что свойства пара приближаются к свойствам идеального газа. В этом случае, так как $V_p \gg V_{ж}$ и $V_p \approx \frac{RT}{p}$, из формулы Клапейрона — Клаузиуса получается:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}; \quad d(\ln p) = -d\left(\frac{\lambda}{RT}\right).$$

В этих условиях λ можно считать не зависящей от T . Тогда

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const}$$

и

$$p = \text{const} \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right). \quad (7.17)$$

Так как λ — молярная теплота парообразования — гораздо больше RT — энергии теплового движения молекул 1 моль газа, то зависимость $p(T)$ представляет резко возрастающую функцию (рис. 7.11); кривая заканчивается при $T = T_k$.

7.10. СВОЙСТВА ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Так как плотность жидкости в тысячи раз превышает плотность ее пара (вдали от критической температуры), то молекулы в жидкости расположены гораздо ближе друг к другу, чем в паре, и характер их беспорядочного движения отличен от движения молекул пара. Способность жидкости сохранять неизменный объем свидетельствует о значительной взаимной связи молекул. Но ее способность изменять свою форму говорит о том, что молекулы все же могут более или менее свободно перемещаться друг относительно друга. Таким образом, жидкое состояние является промежуточным между газообразным (где молекулы движутся практически свободно) и твердым (где молекулы лишь колеблются около неподвижных в пространстве положений равновесия). Эти соображения можно подтвердить тем, что рентгенограммы жидкостей получаются весьма размытыми в противоположность рентгенограммам твердых тел, дающим ясную дифракционную картину.

Если в газе мысленно выделить произвольное направление и построить график зависимости вероятности P найти молекулу газа на некотором расстоянии от другой молекулы, помещенной в начале координат, то этот график представится ломаной линией 1 (рис. 7.12, а): нулевая вероятность при расстоянии, меньшем диаметра молекулы; одинаковая вероятность оказаться на любом расстоянии, превышающем диаметр; на графике расстояния измерены в долях радиуса молекулы (ρ/ρ_0).

В случае твердого тела, находящегося при абсолютном нуле, соответствующий гра-

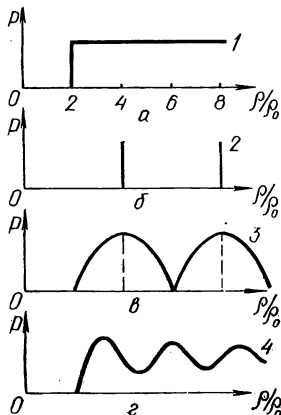


Рис. 7.12

фик представится линиями 2 (рис. 7.12,б) — молекулы находятся в узлах кристаллической решетки. При более высокой температуре получится кривая 3 (рис. 7.12,в) — молекулы колеблются вокруг неподвижных положений равновесия, вблизи которых и проводят большую часть времени. Строгая периодичность повторения максимумов вероятности в идеальном кристалле распространяется сколь угодно далеко от выбранной частицы; поэтому принято говорить, что в твердом теле существует «дальний порядок».

В случае же жидкости вероятность представляется кривой 4 (рис. 7.12,г): вблизи каждой молекулы ее соседки расположены более или менее закономерно, но вдали этот порядок нарушается (ближний порядок); кроме того, молекула может время от времени в результате случайных взаимодействий с соседними молекулами покинуть положение равновесия и «скачком» перейти в другое. В положении равновесия молекула совершает колебания вокруг него. Частота этих колебаний довольно велика (10^{12} — 10^{13} Гц). Число колебаний, совершаемых в данном положении равновесия, порядка миллиона, а число «прыжков» из одного положения равновесия в другое около 10^5 — 10^6 в 1 с. Эти данные относятся к температуре, достаточно близкой к критической. При понижении температуры число скачков уменьшается — жидкость становится более вязкой.

Избыток энергии (над ее средним значением), необходимый для того, чтобы молекула могла совершить скачок (энергия скачка E_0), зависит от сил, связывающих молекулы в данном веществе. В соответствии с законом Больцмана число молекул, совершающих скачки:

$$n \sim \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right),$$

где T — температура. Развивая эти идеи, Я. И. Френкель смог построить приближенную теорию жидкости и вычислить некоторые характеристики. Однако строгой теории жидкого состояния до сих пор не создано.

Уравнение Ван-дер-Ваальса лишь приближенно описывает свойства жидкостей. Но некоторые закономерности оно предсказывает удовлетворительно.

Пусть известно уравнение состояния:

$$p = f(V, T).$$

При изменении одного из параметров в общем случае должны измениться другие, тогда

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

Можно так подобрать dT и dV , что давление не изменится. Если добиться, чтобы $dp=0$, то получится:

$$\frac{dV}{dT} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V : \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Но это отношение равно частной производной объема по температуре (при $p=\text{const}$): $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

Так как, кроме того,

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{1}{\partial V / \partial p},$$

то получается связь между частными производными:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1. \quad (7.18)$$

Это уравнение весьма общее. Так как

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \alpha V,$$

где α — температурный коэффициент объемного расширения, а

$$\frac{\partial V}{\partial p} = -\beta V,$$

где β — коэффициент объемного сжатия, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Например, для ртути при нормальных условиях: $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\beta = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 5 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Давление возрастает весьма резко; именно поэтому перегретые ртутные термометры обычно разрушаются.

Объемное расширение жидкостей гораздо меньше, чем паров и газов, так как более значительны силы, связывающие молекулы в жидкости; то же замечание касается теплового расширения. Замечательно, что при достаточно больших давлениях значения β всех жидкостей (они обычно колеблются от 10^{-10} до 10^{-12} Па^{-1}) более или менее одинаковы.

Теплоемкости жидкостей обычно растут с температурой (хотя и незначительно). Различие между C_p и C_v иногда оказывается очень малым, что объясняется особенностью молекулярного движения в жидкости. Так, для воды при изменении температуры от 290 до 490 К теплоемкость C_p растет от 75,4 до 78,5 Дж/(моль·К); при 270 К разность $C_p - C_v = 0,04 \text{ Дж/(моль·К)}$ и отношение C_p/C_v практически равно единице. Впрочем, вблизи критической температуры эта разность может даже превышать R (жидкий аргон). Строгой теории теплоемкости жидкости не существует.

Жидкости даже вблизи критической температуры обладают гораздо большей вязкостью, чем газы, и, что особенно показательно, вязкость с ростом температуры уменьшается (а не растет, как у газов). Объясняется это иным характером процесса передачи импульса: он передается главным образом молекулами, совершающими перескок из одного равновесного состояния в другое, а эти перескоки с ростом температуры существенно учащаются. Числовые значения коэффициента вязкости при комнатной температуре весьма различны (например, у глицерина в 250 раз больше, чем у воды).

Теплопроводность жидкостей обусловлена обменом кинетической энергией между частицами, колеблющимися около своих положений равновесия с различными амплитудами; резкие перескоки молекул заметной роли не играют. Таким образом, механизм теплопроводности похож на механизм ее в газах, и теплопроводность незначительно превышает таковую для газов. Так, у спирта она всего на порядок превышает теплопроводность воздуха.

Диффузия в жидкостях может происходить только за счет перескоков молекул, а потому она происходит гораздо медленнее, чем в газах (коэффициенты диффузии отличаются в десятки тысяч раз).

Характерной особенностью жидкости является ее способность иметь свободную поверхность (не ограниченную твердыми стенками). В поле тяжести эта поверхность всегда нормальна к линии напряженности поля, в чем легко убедиться, слегка наклонив сосуд с жидкостью. А что произойдет, если освободить жидкость от действия силы тяжести? Плато осуществил знаменитый опыт, поместив каплю жидкости масла в соленую воду, плотность которой равнялась плотности масла. Капля, пришедшая в состояние безразличного равновесия, приняла при этом форму шара. Если разбить каплю на более мелкие, то и они оказываются шариками. Следовательно, жидкость в свободном состоянии стремится образовать минимальную свободную поверхность при данном объеме. Это же происходит с жидкостью, находящейся в состоянии невесомости на искусственных спутниках Земли. Самопроизвольное слияние капель чистой ртути также доказывает справедливость этого утверждения. Причина такого своеобразного поведения жидкости заключается в особом энергетическом состоянии молекул поверхностного слоя.

7.11. ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Если молекулы внутри жидкости более или менее равномерно окружены соседними молекулами, то молекула у поверхности жидкости сильно взаимодействует с молекулами внутри жидкости и гораздо слабее (хотя бы из-за меньшей плотности пара) с молекулами пара, находящимися извне. Поэтому возникает сила, стремящаяся втянуть молекулу внутрь жидкости, и происходит непре-

равное перемещение одних молекул внутрь и выход других, более энергичных молекул наружу. Молекулы поверхностного слоя (так как молекулярные силы проявляются на малых расстояниях, то речь идет о слое толщиной в одну-две молекулы) обладают таким образом избыточной (свободной) потенциальной энергией. Так как равновесное состояние системы характеризуется, как известно, минимумом потенциальной энергии (пожалуй, здесь лучше сказать — свободной энергии), то поверхность стремится сократиться — этим и объясняется опыт Плато. Таким образом, силы, действующие на каждую поверхностную молекулу, направлены внутрь жидкости, а внешнее проявление их заключается в возникновении сил, стремящихся сократить поверхность жидкости. Так, образовав мыльный водяной слой (мыло нужно только для придания слою большей устойчивости за счет увеличения вязкости) на металлическом каркасе и проткнув его иглой, мы обнаружим быстрое стягивание слоя, причем поверхность сокращается до минимума — слой жидкости обволакивает проволоку. Еще более показателен такой опыт: если на металлическом каркасе закрепить нитяную петлю, то при образовании мыльного слоя она будет лежать на нем, имея произвольную форму. Если проткнуть иглой слой внутри петли, она сейчас же растягивается и принимает форму окружности. Это ясно показывает, что внешний (по отношению к петле) слой стремится сократиться, причем возникающие силы действуют вдоль поверхности слоя равномерно во все стороны и перпендикулярно границе слоя.

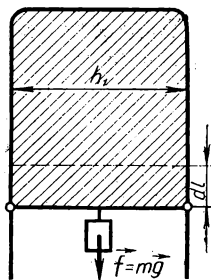


Рис. 7.13

Поэтому принято (хотя это и не вполне точно) говорить о поверхностном натяжении слоя: подвижный участок стремится перемещаться, чему можно воспрепятствовать, воздействуя на него некоторой силой (например, силой тяжести mg участка и небольшого груза). Очевидно, что сила \vec{f} (рис. 7.13) равна по модулю и противоположна по направлению силе, действующей со стороны слоя жидкости на подвижный участок каркаса. Если увеличить силу \vec{f} до $\vec{f} + d\vec{f}$, то участок каркаса будет перемещаться. Работа перемещения

$$dA = (f + df)dl \approx fdl = \sigma dS = \sigma 2h, dl \quad (7.19)$$

равна приросту свободной энергии жидкости dE (числовой множитель «2» появился потому, что слой имеет две поверхности). При этом процесс предполагается изотермическим, так как значение σ считается постоянным.

Таким образом, получается, что сила поверхностного натяжения, рассчитанная на единицу длины участка, численно равна *поверхностному натяжению* σ , имеющему наименование Н/м или

(что нагляднее) Дж/м². Отметим, что пока мы изучаем явление только на плоских слоях.

Повышение температуры, приближая жидкость к критической температуре, должно сглаживать разницу между жидкостью и ее паром, а потому поверхностное натяжение падает, обращаясь в нуль при критической температуре.

У воды, граничащей с воздухом, поверхностное натяжение σ при $T=300$ К равно $7,3 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². У ртути в тех же условиях оно больше почти в 10 раз; поэтому стремление ртути образовывать капли выражено сильнее, чем у воды.

Если жидкость граничит с другим газом, или жидкостью, или твердым телом, то поверхностное натяжение изменяется. Следует иметь в виду, что твердые тела также обладают поверхностным натяжением по тем же причинам, что и жидкость.

7.12. СМАЧИВАНИЕ

Если капнуть жидкость на горизонтальную поверхность твердого тела, то она либо растечется по нему, либо соберется в небольшую каплю, слегка сплюсненную действием силы тяжести. Так, вода растекается по чистому стеклу, а ртуть нет. Это явление, называемое соответственно *смачиванием* и *несмачиванием*, легко понять, рассматривая твердое тело и жидкость как единую систему. Свободная энергия системы стремится к минимуму. Если поверхностное натяжение на границе твердое тело — воздух меньше, чем на границе тело — жидкость, то происходит несмачивание. В противном случае наблюдается смачивание.

При несмачивании форма капли (если пренебречь влиянием силы тяжести) определяется соотношением трех сил поверхностного натяжения: \vec{f}_{12} — жидкость — твердое тело, \vec{f}_{13} — жидкость —

воздух и \vec{f}_{23} — твердое тело — воздух. В произвольный момент распределение этих сил, действующих на элемент границы, перпендикулярный чертежу, показано на рисунке 7.14,а. Сумма их, вообще говоря, не равна нулю, и происходит деформация капли до тех пор, пока алгебраическая сумма проекций сил на горизонтальное направление не обратится в нуль, т. е.

$$f_{12} - f_{23} - f_{13} \cos(\pi - \theta) = 0. \quad (7.20)$$

Угол θ называется *краевым углом*. Если сила f_{12} очень велика:

$$f_{12} > f_{23} + f_{13} \quad (7.21)$$

(полное несмачивание), то капля стремится к сферической форме и лишь действие

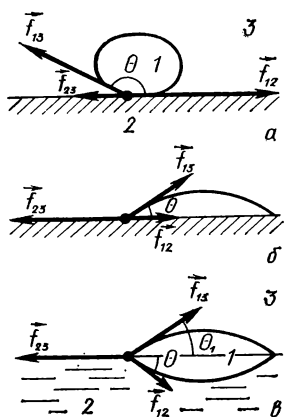


Рис. 7.14

силы тяжести приводит к некоторому уплощению ее (энергетически выгодно понизить центр тяжести капли). Если же сила f_{12} очень мала (полное смачивание), то жидкость растекается по всей поверхности, краевой угол стремится к нулю (рис. 7.14,б). Во всех наших рассуждениях важны лишь горизонтальные составляющие, так как не бывает столь больших \vec{f}_{ik} , чтобы вертикальная составляющая могла оторвать каплю и заставить ее двигаться вверх.

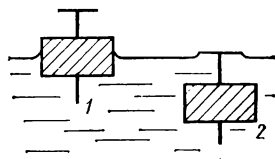


Рис. 7.15

Подобные же явления наблюдаются на границе жидких тел: капля масла, помещенная на поверхность воды, растекается, если вода чистая. Отличие от предыдущего случая здесь лишь в том, что нижняя поверхность капли не горизонтальна, что приводит к изменению краевого угла. На рисунке 7.14,в показан случай, когда растекание прекратилось, так как наступило равновесие:

$$f_{13} \cos \theta_1 + f_{12} \cos \theta = f_{23}.$$

Изменяя поверхностное натяжение воды (оно уменьшается уже при легком загрязнении поверхности маслом), мы можем добиться того, что после полного растекания первой капли (или нескольких первых капель — они растекаются до мономолекулярного слоя) последующие перестают растекаться.

Если на поверхности жидкости (воды) расположить легкие частицы (они не проваливаются, так как энергетически невыгодно увеличивать поверхность за счет ее прогиба!), например, порошка ликоподия, а затем загрязнить воду, налив на нее немного эфира (поверхностное натяжение уменьшается), то частички порошка разбегаются во все стороны от капли эфира, так как свободная поверхность чистой воды сокращается.

Можно подобрать поплавков (рис. 7.15), обычно плавающий в положении 1, таким, что при опускании его под поверхность воды (положение 2) он лишь немного искривит поверхность воды, но не выскочит наружу — энергетически невыгодно увеличивать свободную поверхность до ее разрыва. Но наливание эфира сразу же нарушает равновесие и поплавок всплывает, так как энергетически выгодно дополнительно деформировать слой жидкости, а затем последний теряет прочность.

Иногда в методической литературе поверхностный слой жидкости уподобляют резиновой пленке — она также стремится сжаться. Но это уподобление ошибочно: при увеличении размеров резиновой пленки меняются расстояния между ее молекулами (и даже форма самих молекул), но не число их в поверхностном слое. Поэтому сила упругости резиновой пленки растет при ее растяжении (закон Гука). В случае же жидкости никакого «растяжения» слоя не происходит, а увеличивается размер слоя за счет увеличения общего числа молекул в слое.

7.13. ФОРМУЛА ЛАПЛАСА. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Если поверхность жидкости искривлена, то возникает дополнительное явление. Его легче всего обнаружить, если выдуть два пузыря, сообщающиеся между собой через П-образную стеклянную трубку (рис. 7.16), снабженную резиновой манжетой 1. При выдувании пузыря участок 1 временно зажимают, чтобы пузыри могли приобрести существенно разные размеры. Если затем разжать участок 1, то произойдет самопроизвольное перетекание воздуха из меньшего пузыря в больший, что свидетельствует о существовании разности давлений внутри пузырей и может быть связано с их неодинаковой кривизной.

Рассмотрим один из пузырей (например, большой) в процессе его расширения от радиуса R до радиуса $R+dR$ (так как толщина мыльного пузыря весьма мала по сравнению с его радиусом, то радиусы наружной и внутренней поверхностей практически совпадают).

Начальный объем пузыря равен:

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Начальная поверхностная энергия равна:

$$E = 2\sigma S = 8\pi\sigma R^2.$$

Под действием избыточного давления p (создаваемого внешними силами) производится работа расширения $p dV$, увеличивающая поверхностную энергию на величину:

$$dE = 2\sigma dS.$$

При этом

$$dV = 4\pi R^2 dR$$

и

$$dS = 8\pi R dR.$$

Поэтому получается:

$$p 4\pi R^2 dR = 16\pi\sigma R dR$$

и дополнительное давление в пузыре, имеющем две поверхности, равно:

$$p = \frac{4\sigma}{R}.$$

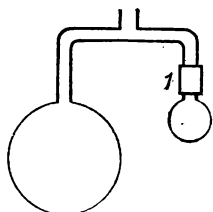


Рис. 7.16

При установлении равновесия стенки пузыря оказывают на воздух, заключенный в пузыре, равное по модулю дополнительное давление, называемое *лапласовским* давлением p_{λ} ; сила давления направлена при этом внутрь пузыря.

Если вместо пузыря рассматривать каплю, имеющую лишь одну поверхность, то

$$p_{\lambda} = \frac{2\sigma}{R}. \quad (7.22)$$

Если поверхность не сферична, то приходится вводить два радиуса кривизны, получающиеся в двух взаимно перпендикулярных сечениях поверхности. Например, для кругового цилиндра (рис. 7.17) эти радиусы равны соответственно $R_1=R$ и $R_2 \rightarrow \infty$; в общем случае они могут иметь конечные значения R_1 и R_2 , и лапласовское давление получается равным:

$$p_{\lambda} = 2\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

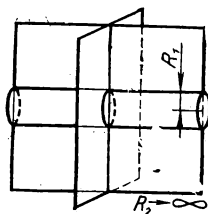


Рис. 7.17

Знак его положителен, если сила давления \vec{f} направлена внутрь, и отрицателен для вогнутых поверхностей, когда \vec{f} направлена наружу.

Такой случай встречается при опускании в жидкость узких трубок (капилляров). На рисунке 7.18 показано положение жидкости в случае смачивания (слева) и несмачивания (справа). При достаточно малых радиусах трубок становится заметным изменение высоты уровня жидкости (относительно широкого сосуда) и искривление поверхности — образование вогнутого или выпуклого мениска.

Изменение уровня жидкости можно рассматривать как результат существования лапласовского давления. В случае несмачивающей жидкости оно вызывает опускание уровня до тех пор, пока гидростатическое избыточное давление в соседнем колене трубки жидкости не сравняется с лапласовским.

С энергетической точки зрения система трубка — жидкость стремится к равновесному состоянию (минимуму свободной энергии). В момент опускания трубки в жидкость (рис. 7.19) внутренняя стенка трубки соприкасалась с воздухом, и поверхностная энергия участка высотой h равнялась:

$$2\pi R h \sigma_{\text{ТВ}},$$

где R — радиус трубки, $\sigma_{\text{ТВ}}$ — поверхностное натяжение на границе трубка — воздух.

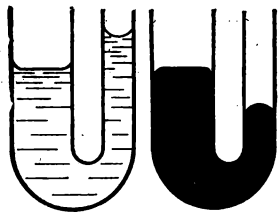


Рис. 7.18

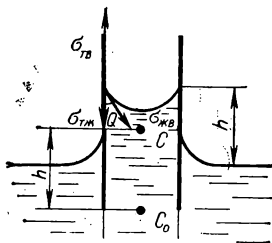


Рис. 7.19

Если $\sigma_{\text{ТВ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$, то происходит поднятие жидкости, причем поверхностная энергия изменяется на величину:

$$\Delta E = 2\pi R h (\sigma_{\text{ТЖ}} - \sigma_{\text{ТВ}}) < 0.$$

При этом увеличивается потенциальная энергия жидкости в поле тяжести. Это увеличение равно:

$$\Delta E_1 = \pi R^2 h^2 \rho g,$$

где ρ — плотность жидкости. Столбик жидкости вытягивается из нее, так что его центр тяжести C поднимается как раз на высоту h .

Полагая, что процесс поднятия шел изотермически, можем приравнять оба выражения:

$$|\Delta E| = \Delta E_1.$$

Поэтому для высоты подъема получается формула:

$$h = \frac{2(\sigma_{\text{ТВ}} - \sigma_{\text{ТЖ}})}{\rho g R}. \quad (7.23)$$

Уравнение (7.23) часто пишут в ином виде. Если учесть направления сил поверхностного натяжения при равновесии, то получается:

$$\sigma_{\text{ТВ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ЖВ}} \cos \theta,$$

где θ — краевой угол, $\sigma_{\text{ЖВ}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — воздух. Это выражение и вводят в уравнение (7.23). При хорошем смачивании угол θ близок к нулю.

Капиллярные явления играют известную роль в живой природе: капиллярные кровеносные сосуды обеспечивают все участки тела кровью, капиллярность облегчает всасывание соков растениями и т. д.

Вдумываясь в явление капиллярных поднятий (или опусканий), можно предсказать влияние кривизны поверхности на давление насыщенных паров. Действительно, если на высоте $h=0$ давление паров равно p_0 (рис. 7.20), то на высоте h оно должно измениться и по закону Больцмана стать равным:

$$p_h = p_0 \exp \left(- \frac{mgh}{kT} \right). \quad (7.24)$$

Если бы в трубке у самой поверхности давление не изменилось, то получилось бы следующее: жидкость у поверхности испаряется, затем пар конденсируется (внутри трубки), и столб жидкости опускается вниз под действием силы тяжести; возникает дальнейшее испарение, и получается тепловая машина, работающая без холодильника (за нагреватель можно было бы принять атмосферный воздух). Это противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, непосредственно над искривленной поверхностью жидкости давление ее насыщенного пара должно изме-

няться в соответствии с уравнением (7.24), причем в случае смачивания (вогнутый мениск) оно уменьшается.

Несмачивающая жидкость в капилляре опускается, и давление насыщенного пара над выпуклым мениском увеличивается.

Так как согласно уравнению (7.23) высота $h \sim 1/R$, то это дополнительное давление тем больше, чем уже трубка, так как для мениска можно считать R равным радиусу трубки.

Подобное же изменение давления насыщенных паров происходит и над каплями. При этом давление оказывается выше, чем над плоской поверхностью, и тем больше, чем меньше радиус капли. Поэтому при соседстве двух капель различного радиуса происходит испарение малой капли и увеличение размеров большей, что играет существенную роль в образовании дождя.

Заканчивая рассмотрение важнейших свойств жидкости, подчеркнем еще раз, что при низких температурах вязкость жидкости может стать очень большой и жидкость приобретет определенную форму, даже не соприкасаясь с твердыми стенками. Так, лист стекла не изменяет своей формы, хотя стекло — очень вязкая жидкость. Оно обладает твердостью и упругостью, сопротивляясь не только изменению объема (это присуще и маловязким жидкостям), но и изменению формы. Следовательно, стекло обладает упругостью относительно деформации сдвига, чем обычные жидкости не обладают. Поэтому такие сверхвязкие жидкости называют неньютоновскими.

Убедиться в том, что стекло не является кристаллическим телом, можно, во-первых, снимая рентгенограммы стекла: они не дают четкой дифракционной картины, присущей кристаллам. Кроме того, если изучать температурный ход охлаждения (или нагрева) вязкой жидкости, то получается монотонно убывающая или нарастающая характеристика (рис. 7.21, прямая 1). Если же изучать этот ход для твердого тела, то на характеристике всегда наблюдается горизонтальный участок — признак возникновения фазового перехода: происходит кристаллизация (или плавление) вещества (рис. 7.21, линия 2) при строго определенной температуре, зависящей от внешнего давления. В процессе кристаллизации (или плавления) изменяется объем вещества и распределение его между двумя фазами, хотя процесс идет изотермически (но не адиабатически).

В заключение отметим, что быстрота охлаждения жидкости в значительной степени определяет ее будущее конечное состояние. При очень медленном охлаждении, когда число молекул, способных совершать скачки, постепенно уменьшается (см. с. 114), возрастает вероятность создания упорядоченного расположения

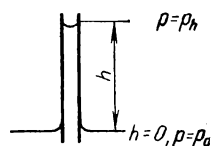


Рис. 7.20

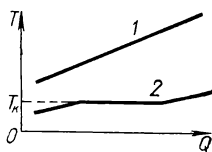


Рис. 7.21

частиц жидкости в больших ее объемах (т. е. образование «дальнего порядка»); при затвердевании жидкость переходит в кристаллическое состояние.

Если же охлаждение производится быстро, то остается ближний порядок, т. е. затвердевшее тело сохраняет свойства жидкости, но только с громадной вязкостью. Обнаружить текучесть такого тела, прилагая к нему большие силы, невозможно, так как, будучи хрупким, оно разрушится. Если же длительное время действовать малой силой, то текучесть проявляется. Так, если кусок смолы (или сапожного вара) положить на твердую плоскость, имеющую углубление, то через большой промежуток времени (порядка месяцев), продолжительность которого зависит от природы и предыстории этого куска, окажется, что углубление заполнилось смолой, а первоначальная форма куска несколько изменилась. Можно также поставить гирию на такой кусок: через несколько месяцев она выдавит в нем заметное углубление.

7.14. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. РАСТВОРЫ

Рассмотрим теперь некоторые важнейшие свойства растворов. Если при внесении какого-либо вещества в жидкость оно распадается на отдельные молекулы (или даже части молекул), то принято говорить о процессе растворения, а также о возникновении жидкого раствора. В данной массе жидкости при данной температуре может раствориться вполне определенная масса некоторого вещества. Полученный при этом раствор называется *насыщенным*; избыток вещества остается в нерастворенном виде. Концентрация насыщенного раствора увеличивается при нагревании растворителя. Так, в 1 л воды при 273 К растворяется 0,357 кг хлорида натрия, а при 373 К — 0,390 кг.

Растворимость зависит от свойств растворителя. В частности, вода служит хорошим растворителем, причем молекулы с гетерополярной связью при растворении распадаются на ионы различных знаков. В данном случае хорошая растворимость обусловлена полярностью молекул воды и связанным с ними электрическим полем.

Подобно смеси газов, раствор является однофазной системой. Физические свойства растворов отличны от свойств растворителя, так как в растворе взаимодействуют не только частицы растворителя друг с другом, но и частицы растворителя с частицами растворенного вещества и частицы последнего друг с другом. Если концентрация раствора мала, то закономерности его поведения наиболее просты. Казалось бы, что при адиабатном растворении всегда должно наблюдаться охлаждение раствора, так как на разрыв связей между молекулами растворяемого вещества приходится затрачивать энергию. Действительно, охлаждение наблюдается часто. Но есть и исключения: при растворении серной кислоты в

воде раствор сильно нагревается. Нагревание раствора имеет место в тех случаях, когда происходит объединение частиц растворенного вещества и растворителя в некоторые группы (комплексы), причем энергия связи выделяется.

Так как в единице объема раствора содержится меньше частиц растворителя, чем в чистом растворителе, а давление насыщенного пара при данной температуре зависит от этого числа, то давление насыщенного пара растворителя над раствором должно быть меньше, чем над чистым растворителем.

Как показал Рауль, для слабokonцентрированных растворов выполняется закон:

$$p = p_0 \frac{n_p}{n_p + n_b}, \quad (7.25)$$

где p и p_0 — соответственно давление над раствором и чистым растворителем, n_p и n_b — концентрация частиц растворителя и растворенного вещества.

Когда растворенное вещество способно испаряться, верно соотношение:

$$p_b = p_{b0} \frac{n_b}{n_p + n_b}, \quad (7.26)$$

где p_{b0} и p_b — давления насыщенного пара этого вещества над чистым веществом и над раствором.

Этот закон можно отнести и к случаю, когда растворяемое вещество газообразно, и прочитать так:

$$n_b \sim p_b, \quad (7.27)$$

т. е. концентрация растворенного в жидкости газа пропорциональна его давлению над раствором.

Если упругость насыщенного пара изменилась, то должна соответственно измениться и температура кипения. Поэтому для растворов нелетучих веществ температура кипения выше, чем для чистого растворителя. Можно показать, что изменение температуры ΔT пропорционально концентрации растворенного вещества и его молярной массе; это позволяет по измеренным величинам ΔT находить неизвестные молярные массы.

Если вместо равновесия между раствором и насыщенным паром растворителя рассмотреть условия равновесия между раствором и твердым растворителем, то окажется, что температура замерзания раствора понижается. Действительно, пусть при температуре T_1 равновесие между твердой и парообразной фазой существует при давлении насыщенных паров, равном p_1 .

Так как в растворе концентрация частиц растворителя, играющего роль насыщенного пара, понижена, то давление p_2 над раствором меньше, чем p_1 . При этом равновесие нарушено, и для его восстановления (при данном давлении) нужно перейти к более низкой температуре T_2 . Следовательно, температура замерзания

понижается. На этом принципе созданы «охлаждающие смеси», и этот же принцип используется при посыпании тротуаров солью для расплавления льда, так как раствор соли в воде замерзает при температуре более низкой, чем 0°C . По этой же причине водный раствор серной кислоты в аккумуляторах автомобилей не замерзает при не слишком больших морозах.

Если на поверхность некоторого раствора осторожно налить слой чистого растворителя, то возникнет диффузия и растворенное вещество будет стремиться равномерно распределиться по всему объему. В этом отношении оно ведет себя подобно газу, стремящемуся занять весь предоставленный ему объем. Поэтому можно ввести представление о давлении, создаваемом растворенным веществом в растворе. Для наблюдения этого давления в сосуд с чистым растворителем помещают колбу, дно которой сделано из полупроницаемой перегородки, пропускающей растворитель, но не пропускающей растворенное вещество. (Такие полупроницаемые перегородки можно изготовить искусственно; они имеются и в живых организмах.) Колба имеет узкое горло, частично заполненное раствором. С течением времени растворитель проникает в колбу, так как система стремится к равновесной концентрации. Поэтому уровень жидкости в колбе повышается, и перегородка испытывает дополнительное гидростатическое давление, препятствующее дальнейшему переходу молекул растворителя в малый сосуд. Следовательно, высота подъема h может служить мерой так называемого *осмотического давления* растворенного вещества, которое равно:

$$\pi = \rho gh,$$

где ρ — плотность раствора.

Это давление можно уподобить парциальному давлению газа в смеси газов. И действительно, как показал Вант-Гофф, в слабоконцентрированных растворах осмотическое давление удовлетворяет уравнению, аналогичному уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$\pi V = RT\nu, \quad (7.28)$$

где ν — число растворенных молей. Осмотическое давление может достигать больших значений. Так, даже в ненасыщенном растворе сахара оно превышает 10^5 Па.

Растворы электролитов отклоняются от закона Вант-Гоффа: давление в них оказывается больше, причем возможно двукратное увеличение. Это объясняется тем, что в электролитах растворенное вещество распадается на ионы, а потому число получившихся в растворе частиц превышает число растворенных; давление же определяется числом образовавшихся частиц.

Большую роль явление осмоса играет в живых организмах, где оно обеспечивает снабжение клеток нужными веществами и в то же время предохраняет их от проникновения вредных веществ.

8.1. СВЯЗЬ ГАЗОДИНАМИКИ С ГИДРОДИНАМИКОЙ. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ГАЗОДИНАМИКИ

Используя сведения, полученные при изучении термодинамики, можно рассмотреть основы движения идеального газа со скоростью, близкой к скорости звука или превышающей ее (газодинамику).

В отличие от гидродинамических задач, где сжимаемостью жидкости (или газа) пренебрегают, в газодинамике сжимаемость учитывается. Кроме того, в гидродинамике жидкости нас совершенно не интересовала внутренняя энергия жидкости. В сущности мы считали процесс течения идеальной жидкости изотермическим. Такое приближение допустимо при малых (по сравнению со скоростью звука в среде) скоростях течения. При повышении скорости приходится отказаться от представления об изотермичности течения. При больших скоростях течения возникает ряд совершенно новых явлений. Часть из них мы рассмотрим в этой главе. Ограничимся течением газа по горизонтальной трубе, чтобы не усложнять и без того трудную задачу влиянием гравитационных эффектов, которые ничего принципиально нового не вносят.

Итак, пусть лишенная вязкости сжимаемая жидкость течет по горизонтальной трубе. Поток будем считать стационарным и адиабатным. Тогда независимо от сечения S трубы масса жидкости, протекающей через данное сечение за время dt , должна быть постоянной. Поэтому получается уравнение непрерывности массы:

$$dm_1 = \rho_1 v_1 S_1 dt = \rho_2 v_2 S_2 dt = dm_2,$$

где ρ — плотность, v — скорость течения. Поэтому во всех сечениях

$$\rho v S = \text{const.} \quad (8.1)$$

Напомним, что в гидродинамике этому уравнению отвечает уравнение непрерывности объема:

$$vS = \text{const.},$$

так как обе части (8.1) в этом случае можно разделить на ρ .

Далее, в гидродинамике выполнялось уравнение Бернулли:

$$p + \frac{1}{2} \rho v^2 = \text{const.},$$

выражающее закон сохранения механической энергии, записанный для единицы объема жидкости. При учете сжимаемости и изменения внутренней энергии, повторяя рассуждения, сделанные в «Механике» (§ 10.3), мы получим после деления обеих частей уравнения энергии на dm :

$$\frac{p}{\rho} + \frac{1}{2} v^2 + E = \text{const}, \quad (8.2)$$

где E — внутренняя энергия единицы массы газа.

Считая газ идеальным и вводя объем единицы массы газа $V = \frac{1}{\rho}$, можем написать:

$$E = \frac{C_V T}{M}; \quad \frac{p}{\rho} = \frac{pVM}{\rho VM} = \frac{RT}{M}; \quad C_p = C_V + R,$$

где M — молярная масса, C_p и C_V — молярные теплоемкости. Поэтому уравнению (8.2) можно придать такой вид:

$$\frac{1}{2} v^2 + \frac{C_p T}{M} = \text{const}. \quad (8.3)$$

Из этого уравнения следует, что при изменении скорости газа может произойти изменение его температуры. Этот вывод подтверждается, в частности, известным фактом обледенения входного отверстия воздухозаборника реактивных аппаратов (скорость воздуха при входе в воздухозаборник резко возрастает). Кроме того, в различных участках трубы, имеющих равные сечения, скорость течения может оказаться различной (в результате изменения ее при протекании газа по промежуточным участкам иного сечения). В гидродинамике ничего подобного не было: во всех участках равного сечения скорость оставалась одинаковой.

Так как внешние силы изменяют импульс движущегося газа, то полезно составить еще одно соотношение (уравнение импульсов):

$$(p_1 S_1 - p_2 S_2) dt = v_2 dm_2 - v_1 dm_1.$$

Учитывая уравнение непрерывности массы (8.1), получаем:

$$S(p + \rho v^2) = \text{const}.$$

Очень важный газодинамический вывод получается после дифференцирования уравнения (8.1) и деления его на $\rho v S$:

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} + \frac{dp}{\rho} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} \left[1 + \frac{v}{\rho} \frac{d\rho}{dv} \right] = 0.$$

В гидродинамике плотность не менялась. Поэтому там всегда выполнялось условие:

$$\frac{dv}{dS} < 0,$$

т. е. при увеличении сечения ($dS > 0$) скорость газа должна падать ($dv < 0$).

В газодинамике возможны и другие случаи. Изменение импульса элемента газа, имеющего массу $dm = \rho v dt$ (рис. 8.1), есть

$$dm dv = \rho v dt dv = df dt = -S dp dt,$$

где p и $p + dp$ — давления по обе стороны этого элемента.

Ранее (§ 6.6) была рассчитана скорость звука в газе (при малых деформациях):

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{RT\gamma}{M}}. \quad (8.4)$$

Процесс распространения звука мы считали адиабатным, а среднюю температуру газа — постоянной.

Учитывая уравнение (8.4), получаем:

$$dp = -\rho v dv = c^2 d\rho; \quad \frac{v}{\rho} \frac{d\rho}{dv} = -\frac{v^2}{c^2}.$$

Следовательно,

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = 0. \quad (8.5)$$

8.2. ДВИЖЕНИЕ СО СВЕРХЗВУКОВОЙ СКОРОСТЬЮ. ЧИСЛО МАХА

Отношение $\mu = \frac{v}{c}$ называют числом Маха. При дозвуковых скоростях ($\mu < 1$), как и в гидродинамике,

$$\frac{dv}{dS} < 0.$$

Если же скорость течения сверхзвуковая ($\mu > 1$), то

$$\frac{dv}{dS} > 0, \quad (8.6)$$

т. е. при переходе к более широкому участку скорость возрастает (разумеется, при этом газ будет охлаждаться, и прирост кинетической энергии обеспечивается уменьшением внутренней энергии газа). Следовательно, если сначала заставить газ приобрести достаточно большую дозвуковую скорость и затем направить его в узкий участок трубы, то скорость там будет возрастать. Как только газ достигнет звуковой скорости, его следует перевести в расширяющийся участок, где скорость станет сверхзвуковой и будет расти в соответствии с уравнением (8.6). Именно так и достигаются сверхзвуковые скорости течения газа.

Труба специального профиля, позволяющая получить сверхзвуковую скорость газового потока, называется *соплом Лавала*.

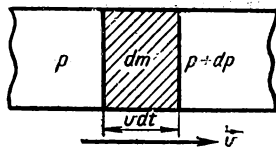


Рис. 8.1

Для нее характерно постепенное уменьшение сечения в первой части трубы и последующее ее расширение.

В этой книге возможно рассмотрение только некоторых особенностей течения газа.

Если газ течет по трубе с постепенно уменьшающимся сечением, то при дозвуковых скоростях справедливо уравнение (8.3). Если начальное сечение очень велико (вытекание из большого сосуда), то начальную скорость истечения можно принять равной нулю:

$$v_0 = 0;$$

начальное давление обозначим p_0 , температуру — T_0 . Пусть в самом узком сечении достигается звуковая скорость при давлении p_1 и температуре T_1 .

Уравнение (8.3) дает:

$$v_1 = \sqrt{\frac{2C_p}{M}(T_0 - T_1)} = c = \sqrt{\frac{RT_1\gamma}{M}}. \quad (8.7)$$

Отсюда находим температуру T_1 (она является наименьшей):

$$T_1 = T_0 \frac{2}{\gamma + 1}.$$

Так как в рассматриваемом сечении еще можно пользоваться уравнениями Пуассона (адиабатное течение идеального газа), то давление и плотность в самом узком сечении найти легко:

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}; \quad \frac{\rho_1}{\rho_0} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

При этом для воздуха ($\gamma=1,4$) получается:

$$\frac{T_1}{T_0} = 0,83; \quad \frac{p_1}{p_0} = 0,53; \quad \frac{\rho_1}{\rho_0} = 0,63.$$

Полученные результаты зависят от значения противодавления на выходе из трубы (если ее сечение не меняется): при его уменьшении p_1 сохраняет свое значение, и получается скачок давления и плотности газа. Можно показать, что каждую секунду вытекающая масса газа имеет при звуковой скорости наибольшее значение.

Если труба в дальнейшем расширяется, то согласно (8.6) возникает сверхзвуковая скорость, газ охлаждается, его плотность уменьшается; обозначая параметры газа, текущего со сверхзвуковой скоростью, p_2 , ρ_2 , T_2 и пользуясь уравнением Клапейрона—Менделеева, находим:

$$p = \frac{RT}{V} = RT\rho,$$

поэтому

$$p_2 < p_1 < p_0.$$

Итак, при вытекании из сопла Лаваля внутренняя энергия, температура, плотность газа и его давление сильно падают, а скорость течения соответственно возрастает и может значительно превзойти скорость звука.

Для рассматриваемого процесса можно ввести коэффициент полезного действия, характеризующий превращение внутренней энергии в кинетическую энергию упорядоченного течения:

$$\eta = \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

совпадающий с КПД тепловой машины Карно, работающей в тех же пределах температур.

8.3. УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

Распространение упругого импульса в газе имеет ряд особенностей. Пусть импульс создается неподвижным точечным источником. Его фронт сферический; положения фронта импульса в последовательные моменты 1, 2, 3 показаны на рисунке 8.2, а.

Если источник движется с дозвуковой скоростью (рис. 8.2, б), то форма волновых фронтов относительно источника в разные моменты будет разной (рис. 8.2, б), но фронт еще обгоняет источник в направлении движения последнего.

Если источник движется со сверхзвуковой скоростью, то возмущение не может опередить его, теперь фронты приобретают огибающую поверхность — конус с вершиной в источнике (рис. 8.3, в). Угол раствора конуса, называемого *конусом Маха*, определяется соотношением:

$$\sin \theta = \frac{AB}{OA} = \frac{c}{v},$$

где c — скорость звука, v — скорость источника. Доказательство этого соотношения было дано в «Опике и атомной физике» (§ 9.5) при рассмотрении оптической аналогии этого явления — эффекта Черенкова.

Акустический конус Маха легко наблюдать на поверхности воды — он образуется за движущимся кораблем, так как скорость последнего превышает весьма малую скорость распространения поверхностных (неупругих) волн. Конус получается даже при движении конца твердого стержня в ванне, заполненной водой.

Если поток газа набегает на твердое тело конечных размеров, то он тормозится; при сверхзвуковых скоростях происходит резкое изменение параметров газа в тонком слое

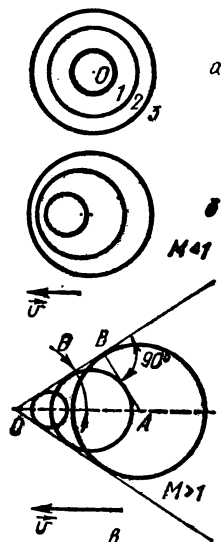


Рис. 8.2

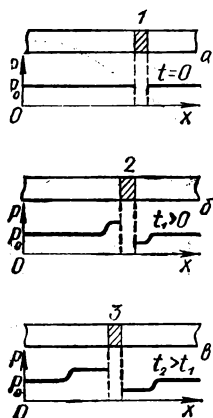


Рис. 8.3

газа, прилегающем к поверхности тела (толщина слоя — порядка длины свободного пробега молекул); газ сильно уплотняется, и это уплотнение движется со скоростью тела, создавая сильное сопротивление движению. К этому резкому скачку уже нельзя применить уравнение Пуассона, так как он не является квазистатическим. Расчет показывает, что между скачком давления и изменением плотности существует связь:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \frac{p}{p_0} - 1}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} - \frac{p}{p_0}}.$$

Это уравнение имеет смысл до обращения в нуль знаменателя, т. е. плотность не может увеличиться более чем в

$$n = \frac{\gamma+1}{\gamma-1}$$

раз. Для одноатомных газов n равно четырем, для двухатомных — шести. Давление при этом растет гораздо сильнее, чем при изотермическом или адиабатном процессе. Одновременно возрастает и температура, и при том тем значительнее, чем больше было число Маха перед торможением. Так, при числах Маха $\mu = 3$ и $\mu = 5$ температура возрастает соответственно в 1,8 и 5 раз, а давление — в сотни раз.

Распространяясь со сверхзвуковой скоростью, этот мощный ударный импульс может вызвать разрушение препятствий до прихода к ним звуковой волны, также возникающей в рассматриваемом случае.

Так как ударная волна неквазистатична, то она и необратима. Отсюда следует, что получить ударное разрежение принципиально невозможно.

Это соображение подтверждается и таким явлением: пусть газ заполняет некоторую трубу постоянного сечения S . В трубе имеется поршень, занимающий в начальный момент положение l (рис. 8.3, а); во всей трубе давление одинаково. Если поршень приходит в движение со скоростью, много меньшей скорости звука, то по обе стороны от него образуются небольшие изменения давления: спереди — сжатие, сзади — разрежение, распространяющиеся со скоростью звука. Положение поршня и распределение давления для моментов $t_1 > 0$ и $t_2 > t_1$ изображены на рисунке 8.3, б, в.

Пока изменения давления невелики, температура газа практически не меняется и возмущение распространяется, сохраняя свою форму (фронты импульсов сжатия и разрежения сохраняются во времени и пространстве). Но если изменение давлений велико и

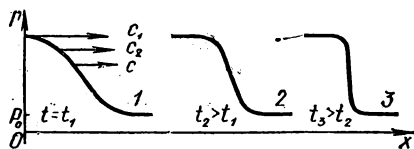


Рис. 8.4

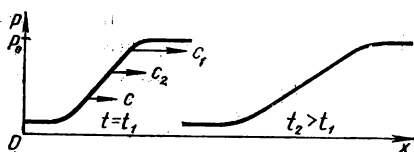


Рис. 8.5

приходится считаться с нагревом газа, то форма фронта сжатия будет изменяться: так как в области наибольшего сжатия нагрев самый сильный, то и скорость импульса будет самой большой. Поэтому область повышенного давления будет распространяться быстрее, чем область более низкого давления, и фронт импульса сжатия будет делаться все более крутым. В конце концов давление будет изменяться лишь в очень тонком слое газа, где параметры состояния газа меняются скачком. Такое состояние называют *ударным импульсом*. Образование его схематически показано на рисунке 8.4. Разумеется, наличие этого скачка резко увеличивает лобовое сопротивление движению поршня. Для ослабления этого (вредного для полетов) явления приходится выбирать специальную форму самолета. Оказывается, что наиболее подходящей является стреловидная форма, при которой лобовое сопротивление не слишком велико, а подъемная сила еще достаточно велика.

Интересно отметить, что при больших значениях числа Маха (4—7), когда кинетическая энергия набегающего потока значительно превышает его внутреннюю энергию, а давление в ударной волне значительно превосходит давление в невозмущенном потоке, лобовое сопротивление несколько уменьшается и перестает зависеть от μ . Как известно, сейчас успешно осваиваются скорости движения, соответствующие числам Маха, равным 2—3. Указанное выше обстоятельство, возможно, облегчит в будущем переход к еще более высоким скоростям. Теоретический анализ этих процессов сложен. Отметим здесь лишь еще одну особенность: при сверхзвуковых скоростях тел, движущихся в воздухе, резко повышается температура воздуха, что приводит к его ионизации и возникновению плазмы. Это происходит, например, в начальной стадии торможения космического корабля при возвращении его на Землю. Слой образующейся горячей плазмы нарушает нормальную радиосвязь космонавтов с Землей.

Совершенно противоположно протекает процесс сзади поршня. Так как при сильном разрежении газ охладится, то скорость распространения импульса в области наименьшего давления уменьшится, первоначальный фронт будет растягиваться в пространстве, а градиент разрежения будет уменьшаться (рис. 8.5). Этот процесс практически малоинтересен.

**9.1. ПЛАЗМА. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЫ.**

В реальном газе всегда существуют молекулы, кинетическая энергия которых настолько велика, что при столкновении такой молекулы с другой может произойти ионизация. При повышении температуры число ионизированных молекул увеличивается.

В процессе ионизации молекул газа образуются положительно заряженные ионы и электроны, несущие отрицательный заряд. Число зарядов противоположных знаков в таком газе одинаково. Ионизованный газ с высокой концентрацией заряженных частиц, в котором положительные и отрицательные заряды в среднем нейтрализуют друг друга, называется *плазмой*. О плазме часто говорят как о четвертом состоянии вещества, подчеркивая широкую распространенность плазмы в природе и специфичность ее поведения. Действительно, большая часть вещества во Вселенной или сильно нагрета, или достаточно разрежена, что также приводит к возникновению плазмы. Относительная концентрация заряженных частиц в природной плазме меняется от 10^{-3} , что характерно для межзвездного газа, до полной ионизации в солнечной короне или недрах звезд.

В земных условиях плазма существует в области ионосферы и магнитосферы Земли. Радиационные пояса Земли, как показали исследования при помощи космических аппаратов, представляют собой плазму, захваченную магнитным полем Земли. Процессы, происходящие в околоземной плазме, сказываются все в большей степени на практической деятельности человека, особенно в области радиосвязи.

В искусственных условиях плазму можно получить несколькими способами: термоионизацией, фотоионизацией, ударной ионизацией, осуществлением электрического или дугового разряда в газах.

Плазма в общем случае состоит из частиц трех видов: ионов, электронов и нейтральных атомов или молекул. Особенности взаимодействия этих частиц между собой и определяют макроскопические свойства плазмы. Прежде всего следует отметить, что в отличие от молекул реального газа, для которых характерно вандер-ваальсовское взаимодействие, проявляющееся на сравнительно малых расстояниях, для заряженных частиц в плазме характерно

кулоновское взаимодействие, проявляющееся на сравнительно больших расстояниях.

Другой особенностью плазмы является резкое различие в массах взаимодействующих частиц, что приводит к существованию в равновесной плазме разных температур для ионов и электронов. Пусть плазма поддерживается электрическим полем, созданным внешним источником ЭДС. На нейтральные частицы электрическое поле не действует, и их средняя кинетическая энергия определяется обычной температурой T_0 :

$$E_0 = \frac{3}{2} kT_0.$$

На ионы и электроны поле действует ускоряюще. Массивные положительные ионы при соударениях с нейтральными молекулами той же массы обмениваются с ними энергией, так что если давление не слишком мало, то средняя кинетическая энергия ионов

$$E_{\pi} = \frac{3}{2} kT_{\pi}$$

лишь незначительно превышает энергию нейтральных частиц, поэтому ионная температура

$$T_{\pi} \approx T_0.$$

Электроны же, ускоряемые полем, при соударениях с массивными ионами или молекулами отдают им лишь небольшую часть своей кинетической энергии. Считая соударения лобовыми и упругими, легко проверить, что при одиночном соударении электрон отдает иону часть своей энергии, равную отношению $\frac{4m}{M}$, где m — масса электрона, M — масса иона или молекулы (при косых соударениях доля отдаваемой энергии еще меньше). Поэтому электроны в электрическом поле приобретают энергию, характеризующую электронную температуру:

$$E_e = \frac{3}{2} kT_e.$$

T_e существенно превышает равновесную температуру T_0 .

Поведение плазмы сильно зависит от внешних условий, так как заряженные частицы плазмы взаимодействуют с внешним электрическим и магнитным полем и электромагнитным излучением. Для описания плазмы введем основные понятия, характеризующие ее свойства.

Плазма, как уже указывалось выше, представляет собой ионизованный газ, в котором выполняется условие электрической нейтральности:

$$n_+ = n_-, \quad (9.1)$$

где n_+ , n_- — концентрация положительно и отрицательно заряженных частиц.

Свойства плазмы во многом определяются степенью ионизации плазмы $\gamma = \frac{n_+}{n_0}$ (n_0 — концентрация нейтральных молекул). При

термоионизации, например, вместе с процессом образования ионов идет обратный процесс — рекомбинация ионов. В стационарных условиях устанавливается равновесие, которое характеризуется некоторой равновесной степенью ионизации плазмы. Можно показать, что в состоянии термодинамического равновесия, если температуры одинаковы для всех частиц и выполняется условие электронейтральности, γ определяется уравнением Саха:

$$\gamma = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/4} n_0^{-1/2} \exp \left(-\frac{E_i}{2kT} \right), \quad (9.2)$$

где m — масса электрона, h — постоянная Планка, E_i — потенциальная энергия взаимодействия пары электрон — ион.

Из уравнения (9.2) видно, что степень ионизации возрастает с увеличением температуры и уменьшением плотности газа.

Увеличение γ с ростом температуры качественно можно объяснить тем, что благодаря максвелловскому распределению частиц по скоростям возрастает число частиц, кинетическая энергия которых превышает энергию связи электрона в нейтральной молекуле.

Увеличение же γ при уменьшении n_0 объясняется следующим образом. Процесс ионизации протекает при взаимодействии двух частиц, например нейтральной молекулы и электрона, и, следовательно, вероятность ионизации пропорциональна $n_0 n_-$. Процесс рекомбинации обратен процессу ионизации. Для образования нейтральной молекулы необходимо взаимодействие иона с двумя электронами, один из которых вместе с ионом образует молекулу, а другой уносит избыток энергии. При отсутствии второго электрона неупругое столкновение иона с электроном приводило бы к тому, что кинетическая энергия электрона переходила полностью во внутреннюю энергию пары электрон — ион, которая по величине оказывалась достаточной для новой ионизации молекулы. Чтобы этого не происходило, часть энергии должна передаваться третьей частице. Так как вероятность встречи трех частиц меньше, чем двух, то при убывании концентрации она уменьшается скорее, чем вероятность ионизации.

Уравнение (9.2) позволяет установить, что достичь высоких значений γ методом термоионизации — нагревом камеры с газом — практически невозможно. Действительно, из (9.2) следует, что при нагреве газа до $2 \cdot 10^3$ К при концентрации $n_0 = 10^{22}$ м⁻³ степень ионизации для водорода будет очень малой, порядка 10^{-13} . Даже при 10^4 К ионизуется только 10% атомов, и лишь при $3 \cdot 10^4$ К термоионизация становится практически полной. Но все известные нам вещества не выдерживают длительного воздействия столь высоких температур. Поэтому для получения плазмы с более высоким значением γ применяют другие методы, связанные в основном с пропусканием через газ электрического тока.

Хотя плазма в целом представляет собой нейтральный газ, в небольших объемах электронейтральность может нарушаться за счет теплового хаотического движения частиц.

Так как масса иона в тысячи раз превышает массу электрона, то это местное нарушение электронейтральности можно толковать как смещение электронов (относительно практически неподвижных ионов); сместившиеся электроны под действием образовавшегося местного поля будут возвращаться обратно, совершая затухающие колебания, так как возможна потеря кинетической энергии при взаимодействии с ионами и за счет излучения электромагнитных волн ускоренно движущимися частицами.

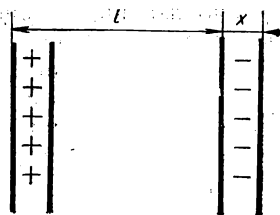


Рис. 9.1

Для оценки частоты этих плазменных колебаний рассмотрим простейшую схему: пусть в однородном слое плазмы длиной l с единичной площадью поперечного сечения все электроны сместились на отрезки x относительно ионов (рис. 9.1). Система представлена самой себе.

В системе отсчета, связанной с неподвижными ионами, на каждый электрон в слое действует кулоновская сила, определяемая напряженностью однородного поля:

$$F = eE = - \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0} x;$$

уравнение движения электрона запишется так:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - e^2 n_e \frac{x}{\epsilon_0}.$$

Следовательно, электроны будут совершать гармонические колебания с частотой

$$\omega_n = 2\pi f_n = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} = 57 \sqrt{n_e} \text{ с}^{-1}, \quad (9.3)$$

называемой *плазменной частотой*.

Для плазмы, получаемой в лабораторных условиях, значения плазменной частоты лежат между 10^9 и 10^{11} Гц, т. е. от дециметрового до миллиметрового диапазона волн.

Плазменная частота играет большую роль в поведении плазмы в переменных электрических полях.

Если на плазму действует переменное поле с частотой $\omega < \omega_n$, то электроны плазмы совершают вынужденные колебания, успевая следовать за изменениями поля, и плазма ведет себя подобно хорошему проводнику, отражая электромагнитное излучение.

При приближении ω к ω_n возникает заметная дисперсия, сопровождаемая увеличивающимся поглощением падающей на плазму волны.

Если же частота ω значительно превышает ω_n , то электроны не успевают следовать за изменениями поля и плазма становится прозрачной для электромагнитных волн.

Диэлектрическая проницаемость плазмы при этом зависит от выражения $\sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2}$, принимающего действительные значения лишь при условии: $\omega > \omega_p$. Например, ионосфера — слой плазмы в верхних слоях атмосферы — прозрачна лишь для частот, превышающих 10^7 Гц, чем и объясняется выбор частот для космической связи.

Расстояние, на которое смещается электрон за четверть периода плазменных колебаний, равно:

$$x_1 = v \frac{\pi}{2\omega_p},$$

где $v \approx \sqrt{\frac{kT}{m}}$ — скорость электрона в беспорядочном движении.

Учитывая (9.3), получаем:

$$x_1 = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{n_e e^2}} = \frac{\pi}{2} r_D,$$

где

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{n_e e^2}} \quad (9.4)$$

— так называемый *дебаевский радиус*. Он определяет расстояние, на котором взаимодействуют заряженные частицы. Сравнивая его со средним расстоянием между заряженными частицами в плазме $\rho \sim n_e^{-1/3}$, находим, что

$$\frac{r_D}{\rho} > 1,$$

т. е. кулоновским взаимодействием охвачено большое число частиц (а в молекулярном взаимодействии их число, как известно, невелико, так как молекулярные силы очень быстро убывают с ростом расстояния). В этом одно из существеннейших отличий заряженной плазмы от нейтральной.

Плазменная частота, определяющая время существования местных нарушений нейтральности, и дебаевский радиус, определяющий размеры образовавшегося нарушения, представляют важнейшие характеристики плазмы.

9.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ

Одним из первых методов для экспериментального изучения свойств плазмы был метод зондов, предложенный Ленгмюром. Сущность метода заключается в том, что небольшой металлический электрод-зонд 1 помещают в плазму 2 и измеряют ток в цепи зонда при подаче на зонд некоторого напряжения. Схема включения зонда показана на рисунке 9.2. Зависимость тока, протекающего в цепи зонда, от подаваемого напряжения называется *зондовой характеристикой*. Типичная зондовая характеристика приведена на рисунке

9.3. Форму этой характеристики можно объяснить следующим образом. Зондовый ток определяется суммой ионной и электронной компонент тока. При отрицательных потенциалах зонда ток в цепи определяется в основном ионным током (участок 1, 2). При положительном потенциале зонда ток в цепи определяется электронной компонентой (участок 3, 4). Участок 2, 3 соответствует переходной области, здесь ток зависит и от ионной I_n , и от электронной I_e компонент по закону:

$$I = I_n + I_e = I_n + I_{e0} \exp\left(-\frac{eU}{kT_e}\right), \quad (9.5)$$

где U — потенциал зонда, T_e — электронная температура.

Экспериментально измерив зондовую характеристику и построив ее в полулогарифмическом масштабе, можно определить электронную температуру плазмы. Действительно,

$$\ln I_e = \ln(I - I_n) = \ln I_{e0} - \frac{eU}{kT_e}. \quad (9.6)$$

Нетрудно видеть, что отношение e/kT_e пропорционально тангенсу угла наклона α (рис. 9.4).

Зная величину T_e и форму зонда, можно определить концентрацию электронов n_e . Если зонд плоский, то, зная число электронов, ударяющихся в его поверхность за 1 с, можно определить (пользуясь распределением Максвелла) ток зонда:

$$I_{e0} = \frac{en_e \bar{v}_e}{4} S, \quad (9.7)$$

где \bar{v}_e — средняя скорость электронов при температуре T_e , S — площадь поверхности зонда.

Используя (9.7), по зондовым измерениям определяем n_e .

Другой метод — «просвечивание» плазмы электромагнитными волнами — позволяет определить плазменную частоту, а затем с помощью выражения (9.3) найти концентрацию электронов в плазме.

Схема экспериментальной установки для «просвечивания» плазмы электромагнитными волнами приведена на рисунке 9.5. Волны от генератора Γ электромагнитных колебаний распространяются вдоль соответствующего канализирующего устройства, например

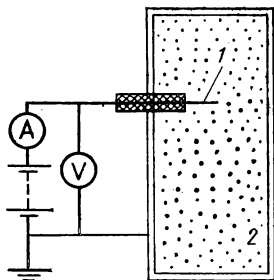


Рис. 9.2

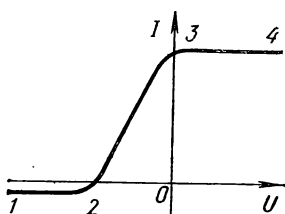


Рис. 9.3

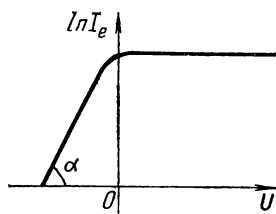


Рис. 9.4

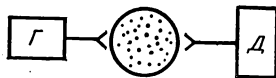


Рис. 9.5

волноводной линии, в средней части которой находится плазма. Детектор D , находящийся на другом конце линии, регистрирует прошедшее излучение. Определяя частоту колебаний, начиная с которой плазма не пропускает волны, находят ω_n и по ней концентрацию электронов. В настоящее время разработано много других экспериментальных методов, позволяющих изучать различные характеристики плазмы.

9.3. ПОВЕДЕНИЕ ПЛАЗМЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Свойства плазмы существенно изменяются, если в области пространства, где она находится, создано достаточно сильное магнитное поле. Критерий сильного поля определяется условием малости энергии взаимодействия заряженных частиц между собой по сравнению с энергией взаимодействия с магнитным полем. Чем выше температура плазмы или ниже ее плотность, тем лучше и при более слабых полях будет выполняться условие сильного поля. В этом случае плазму приближенно можно рассматривать как совокупность заряженных частиц, которые движутся независимо друг от друга во внешнем магнитном поле.

Действие магнитного поля на отдельные заряженные частицы нам хорошо известно. Частица, движущаяся с некоторой скоростью \vec{v} в магнитном поле с индукцией \vec{B} , будет перемещаться по спирали радиусом $R = \frac{mv}{eB}$ и совершать полные обороты с циклотронной частотой

$$\omega = \frac{e}{m} B.$$

Благодаря этому обстоятельству частица теперь не будет двигаться беспорядочно: ее траектория представляет спираль, «навитую» на соответствующую линию индукции магнитного поля (рис. 9.6). Движение частиц приобретает в этом случае направленный характер. Перемещение частиц поперек поля ограничивается радиусом R и при сильном поле может быть очень небольшим. Вследствие этого магнитное поле может играть роль своеобразной прослойки, удерживающей плазму от контакта со стенками.

Если магнитное поле неоднородно, то заряженная частица, двигаясь вдоль линии индукции такого поля, может «отражаться» от той области, где индукция поля достигает вполне определенного значения, и начать двигаться вспять (см. «Электричество и магнетизм», § 5.4). Такое своеобразное магнитное зеркало способно отражать заряженные частицы плазмы. Два маг-

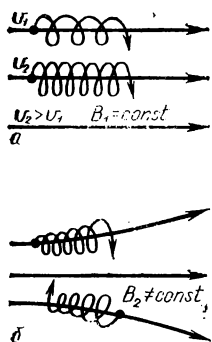


Рис. 9.6

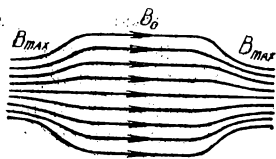


Рис. 9.7

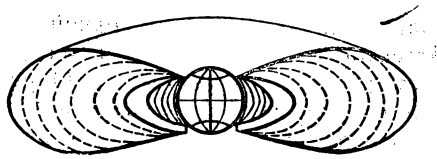


Рис. 9.8

нитных **зеркала** образуют магнитную «бутылку», в которой заряженные частицы оказываются пойманными (рис. 9.7). В природных условиях радиационные пояса Земли представляют как раз **плазму**, захваченную магнитным полем Земли, имеющим вид магнитной «бутылки» (рис. 9.8).

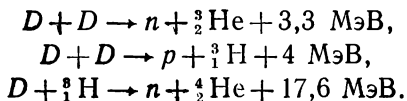
Если плазма находится в электрическом поле, то на заряженные частицы плазмы действует сила со стороны электрического поля и в плазме из-за дрейфа зарядов возникает ток. При больших силах тока в плазме наблюдается своеобразный эффект — сжатие плазмы, так называемый **пинч-эффект**. Причиной его возникновения является взаимодействие линий токов, текущих в плазме: притягиваясь друг к другу, они стягивают цилиндрический столб плазмы к его оси.

9.4. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМЫ

Из многочисленных применений плазмы в науке и технике укажем два, играющих важную роль в производстве человеком энергии. Использование плазмы в мощных энергетических установках связано с проблемой осуществления реакции управляемого термоядерного синтеза (УТС) и проблемой магнитогидродинамических генераторов (МГД).

Создание реакторов на основе УТС, как известно, дает человеку возможность использовать дешевый источник эффективного термоядерного горючего — морскую воду, — продукты «горения» которого не оказывают вредного влияния на окружающую среду.

В термоядерном реакторе могут применяться следующие реакции:



Все эти реакции сопровождаются выделением энергии, в миллионы раз превышающей энергию, выделяющуюся при химических реакциях.

Для реализации энергетически выгодной ядерной реакции синтеза необходимы специфические условия. Так называемое **условие Лоусона** утверждает, что при использовании трития и дейтерия при электронной температуре 10^8 К, плотности их — 10^{14} частиц в 1 см^3 и времени удержания плазмы в магнитном поле

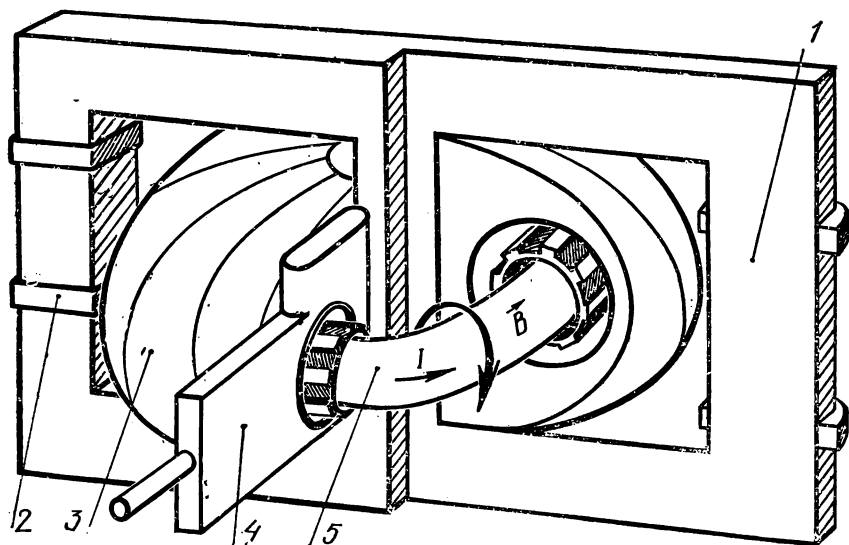


Рис. 9.9

около 1 с можно получить энергетически выгодную реакцию, при которой выделяющаяся термоядерная энергия превысит затраченную. Ясно, что вещество при таких температурах может находиться только в виде плазмы. Следовательно, проблема осуществления реакции УТС самым тесным образом связана с проблемой получения высокотемпературной плазмы с высокой концентрацией заряженных частиц и ее удержанием в ограниченном объеме реактора в течение достаточно длительного времени. Последняя задача оказалась самой трудной из-за неустойчивого поведения плазмы в процессе ее сжатия в магнитном поле.

В настоящее время наиболее перспективными установками для получения и удержания плазмы являются токамаки и стеллараторы. Токамак (сокращение от трех слов: тороид, камера, магнит) представляет собой устройство для удержания высокотемпературной плазмы, в которой могут протекать реакции синтеза легких ядер.

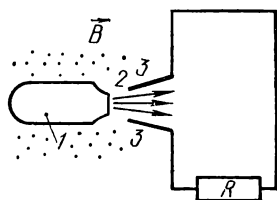


Рис. 9.10

Принцип действия токамака поясняется рисунком 9.9, где введены обозначения: 1 — магнитопровод переменного потока, возбуждающего ток I , 2 — обмотка, возбуждающая переменный магнитный поток, 3 — катушка продольного магнитного поля, 4 — патрубки вакуумной камеры, через которые происходит откачка и наблюдение за плазмой, 5 — плазма. Плазма создается в тороидальной камере; благодаря электро-

магнитной индукции возбуждается кольцевой ток. Специальные проводники, навитые по поверхности камеры, создают стабилизирующее плазменный пучок магнитное поле. На токамаках получены обнадеживающие результаты по удержанию плазмы и достижению в ней высоких концентраций и температур. Так, для токамака-10 характерны следующие параметры: $T_e = 4 \cdot 10^7$ К, $T_i = 2,9 \cdot 10^7$ К, плотность электронов в плазме $n_e = 10^{14}$ см⁻³, время удержания $\tau \approx 0,06$ с. В создании токамаков большую роль сыграли советские ученые, в частности группа физиков под руководством академика Л. А. Арцимовича.

В стеллараторе магнитное поле, удерживающее плазму в объеме тороидальной камеры, создается двумя обмотками с током. Одна обмотка создает тороидальное поле, другая обмотка (винтовая с определенным числом шагов спирали) — стабилизирующее магнитное поле.

Интересным применением плазмы в энергетических целях является ее использование в МГД-генераторах. Основное преимущество МГД-генератора заключается в возможности непосредственного превращения энергии поступательного движения газа в энергию электрического тока без промежуточного машинного агрегата.

Принципиальная схема МГД-генератора приведена на рисунке 9.10. Плазма 1, выходящая из сопла 2, попадает в поперечное магнитное поле между электродами 3, в цепь которых включена нагрузка R . При движении плазмы между электродами благодаря разделению зарядов в магнитном поле создается разность потенциалов (см. также «Электричество и магнетизм», § 5.5).

10.1. АМОРФНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕЛА. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ

Уменьшение кинетической энергии молекул вещества по сравнению с их потенциальной энергией взаимодействия приводит при некоторых условиях к образованию твердого состояния. Основные виды твердого состояния вещества — кристаллическое и аморфное.

Аморфные вещества, так же как и жидкости, имеют лишь ближний порядок в межмолекулярных взаимодействиях. Типичным примером аморфного твердого вещества служит стекло. Стекло можно рассматривать как переохлажденную жидкость, имеющую очень большую вязкость. Теоретическое описание свойств аморфных тел так же сложно, как и описание жидкостей; свойства аморфных тел во многом зависят от способа их приготовления. Поэтому до сих пор технология создания аморфных тел с заданными характеристиками часто основывается на эмпирических сведениях и является скорее искусством, чем результатом научных исследований.

Значительно лучше развита физика кристаллического состояния. Высокая степень упорядоченности частиц в кристаллах позволяет создать такую модель, которая описывает поведение кристаллических тел в различных физических условиях: в широком интервале изменения температур, при взаимодействии кристаллов с электромагнитным полем. Кристаллическое состояние — это предмет изучения современной физики твердого тела. В основе теории твердого тела лежит модель бесконечного совершенного монокристалла.

Структура такого монокристалла представляет собой непрерывное повторение в пространстве трех измерений одинаковых структурных единиц. Такая модель «идеального» кристалла сложилась в результате наблюдений за процессом роста кристаллов, изучения формы кристаллов в природе, механического разрушения монокристалла на части. Для монокристаллов характерно при их разрушении (или росте) сохранение углов между гранями кристалла, анизотропия оптических, электрических и механических (твердости, прочности и пр.) свойств. Микроскопические исследования подтверждают регулярность расположения атомов вещества во всех направлениях при образовании кристаллов. В кристаллах поражает прежде всего упорядоченность внешних форм, их постоянство для данного вещества, что естественно связать с упорядоченностью

атомов внутри кристалла. Закономерное расположение частиц в кристалле соблюдается на сотнях тысяч или миллионах межатомных расстояний, почему и принято в этих случаях говорить о существовании в твердом теле «дальнего порядка» расположения частиц в отличие от «ближнего порядка» в жидкостях.

В благоприятных природных или искусственных условиях могут быть выращены сравнительно большие кристаллы. В природных условиях иногда вырастают великолепные кристаллы кварца SiO_2 , алмаза C , рубина Al_2O_3 , поваренной соли NaCl . Гораздо чаще в природе и в практике человека встречаются поликристаллические тела, которые состоят из множества хаотически ориентированных мелких монокристаллов. Но и здесь в отдельных монокристаллических областях существует дальний порядок, что позволяет применять модель идеального монокристалла и для описания свойств поликристаллических тел.

Идеальный монокристалл можно представить себе как тело, состоящее из бесконечного множества идентичных элементов, закономерно расположенных в пространстве. Поэтому всегда можно найти три таких направления, при перемещении вдоль которых кристалла параллельно самому себе на отрезки a , b , c будет воспроизводиться конфигурация частиц, образующих кристалл.

Операция перемещения кристалла параллельно самому себе, называемая *трансляцией*, описывается вектором

$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c},$$

где n_i — целые числа. Симметрия кристалла, связанная с его трансляцией, называется *трансляционной симметрией*. Осуществляя смещение из некоторой точки в пространстве на модуль вектора трансляции при различных n_1 , n_2 , n_3 , можно построить пространственную решетку кристалла. Пространственная решетка — это геометрическое понятие. Ее можно представить себе как результат заполнения трехмерного пространства отдельными ячейками, которые в данном случае носят название *элементарных*. Элементарной ячейкой мы будем называть такую ячейку, применение к которой операции трансляционной симметрии образует пространственную решетку. Выбор элементарной ячейки не является однозначным. Элементарная ячейка, обладающая наименьшим объемом, называется *примитивной ячейкой* (рис. 10.1). Объем элементарной ячейки V можно выразить через орты вектора трансляции, именно:

$$V = [\vec{a} \vec{b} \vec{c}].$$

Кристаллическую решетку можно получить, связав с каждым узлом пространственной решетки атом, ион или группу атомов, называемую *базисом*. В простейшем случае базис — это один атом, ион или молекула; но базисом может быть и целая группа атомов, состоящая, например, из 100 000 различных атомов. Базис определяется количеством атомов в примитивной ячейке решетки.

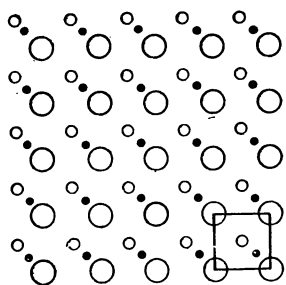


Рис. 10.1

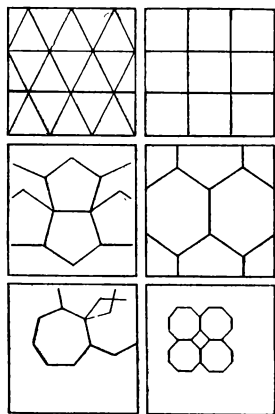


Рис. 10.2

Кристаллические решетки могут обладать свойствами симметрии не только к операции трансляции. Возможны и другие геометрические операции, например повороты, отражения, инверсия, повороты с последующим отражением, оставляющие кристаллическую структуру в трехмерном пространстве без изменений. Возникает вопрос: сколько может быть элементарных ячеек, которые могут непрерывным образом заполнять трехмерное пространство при условии выполнения определенных требований симметрии? На первый взгляд кажется, что таких решеток может быть сколько угодно, однако это не так. Оказывается, что существует всего семь классов кристаллических решеток, которые, как показал русский кристаллограф Е. С. Федоров (1853—1919), могут образовать 230 пространственных решеток с различными типами симметрии.

Для того чтобы понять, почему число пространственных решеток кристалла ограничено, обратимся для наглядности к двумерному случаю. Из рисунка 10.2 видно, что не всяким правильным многоугольником можно непрерывным образом заполнить двумерное пространство. Лишь правильный треугольник, квадрат и шестиугольник позволяют это сделать. Почему это так, нетрудно понять, если учесть, что при за-

полнении плоскости равносторонними многоугольниками необходимо выполнение очевидного соотношения (рис. 10.3):

$$\frac{2\pi}{n} + \frac{2\pi}{m} = \pi \quad \text{или} \quad \frac{2}{n} + \frac{2}{m} = 1, \quad (10.1)$$

где n — число сторон фигуры, m — число сторон, сходящихся в узле решетки.

Из (10.1) видно, что m может быть целым числом тогда, когда $n=3; 4; 6$.

Двумерная решетка, образованная трансляцией того или иного правильного многоугольника, обладает поворотной симметрией, характеризующейся осью симметрии соответствующего порядка. Всего в двумерном случае существует 17 типов решеток с различными типами симметрии.

На рисунке 10.4 приведены элементарные ячейки семи классов трехмерных пространственных решеток. Решетка 1, обладающая наинизшей симметрией, называется *триклинной*. Элементарная

ячейка этой решетки — параллелепипед, у которого все стороны, образованные ортами вектора трансляции, разные и все углы между ортами также разные. *Тригональной* решетке 2 соответствует ячейка, образованная равными по модулю векторами, углы между которыми также равны друг другу. *Моноклинная* решетка 3 состоит из ячеек, образованных тремя разными векторами, один из которых образует прямой угол с двумя остальными. В ячейке *гексагональной* решетки 4 один вектор перпендикулярен двум другим, равным по модулю (угол между ними равен 60°). В *ромбической* решетке 5 элементарная ячейка образована неравными друг другу векторами, углы между которыми прямые. В ячейке *тетрагональной* решетки 6 углы между векторами сохраняются прямыми, но два вектора равны друг другу по модулю, и, наконец, в *кубической* решетке 7 элементарная ячейка образована тремя равными по модулю векторами, ортогональными друг другу.

Следует отметить, что в кристалле частицы вещества могут располагаться не только в узлах элементарной ячейки, но и в центре граней (*границентрированная* решетка) или в середине диагональной плоскости, проходящей через вершины (*объемно-центрированная* решетка). С учетом этих обстоятельств можно указать элементарные ячейки четырнадцати трехмерных решеток, названных *решетками Браве*.

10.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПО ТИПУ СВЯЗЕЙ, АНИЗОТРОПИЯ КРИСТАЛЛОВ

Расположение атомов или молекул в базисе зависит от сил взаимодействия, существующих между ними. Частицы в кристаллической решетке располагаются таким образом, чтобы энергия взаимодействия между ними была минимальной. Положительная разность между энергией изолированных атомов и энергией атомов в кристаллической решетке называется *энергией связи*; ее значение колеблется от 0,1 до 7 эВ на частицу в зависимости от типа взаимодействия. Энергия связи определяет работу, необходимую для удаления частицы из кристалла.

Рассмотрим классификацию кристаллов по типу связей между частицами.

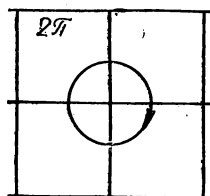


Рис. 10.3

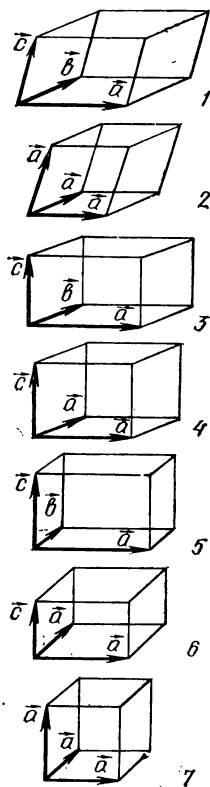


Рис. 10.4

1. Кристаллы с ван-дер-ваальсовыми связями, или молекулярные кристаллы. Силы взаимодействия между молекулами в таких кристаллах определяются наличием у молекул природных или индуцированных электрических моментов. Энергия связи молекулярных решеток обычно имеет порядок 10^2 — 10^4 Дж/моль. К кристаллам с ван-дер-ваальсовыми связями относятся, например, кристаллы затвердевших инертных газов (неона, аргона, криптона, ксенона). Тип решетки этих кристаллов — гранецентрированная кубическая решетка; в ней каждый атом имеет 12 соседних атомов.

2. Кристаллы с ковалентной связью. В них взаимодействие между частицами обусловлено тем, что два электрона принадлежат одновременно двум атомам. Такая связь, как известно, называется также валентной или гомеоплярной. Энергия связи таких кристаллов составляет 10^5 — 10^6 Дж/моль. К кристаллам с ковалентной связью относятся кремний, алмаз и др. Кристаллы с ковалентной связью очень часто встречаются в нескольких структурных модификациях с почти одинаковыми энергиями связи (аллотропные состояния).

3. Кристаллы с водородной связью, образующейся благодаря электрическому взаимодействию атома водорода с другими атомами, обладающими значительной электроотрицательностью. Энергия этой связи достигает 10^4 Дж/моль. Типичным примером кристалла с водородной связью служат кристаллы льда. Водородная связь характерна для сегнетозлектрика состава KN_2PO_4 — вещества, которое находит широкое применение в электрооптических устройствах обработки информации, и для таких веществ, как фтороводород HF , синильная кислота HCN , фторид аммония NH_4F и др.

4. Кристаллы с ионной связью, или просто ионные кристаллы, состоят из ионов противоположных знаков, располагающихся в узлах кристаллической решетки. Энергия связи ионов в таких кристаллах определяется энергией кулоновского взаимодействия и имеет значение порядка 10^5 — 10^6 Дж/моль. Типичными представителями ионных кристаллов являются хлорид натрия NaCl и фторид лития LiF .

5. Кристаллы с металлической связью представляют собой совокупность положительных ионов, располагающихся в узлах кристаллической решетки, между которыми квазисвободно движутся валентные электроны, обеспечивая взаимодействие между ионами. Энергия связи металлических решеток составляет 10^4 — 10^5 Дж/моль.

Кроме вышеуказанных типов связей между частицами, в кристаллах возможны смешанные связи. Различные комбинации взаимодействий создают многообразие в строении кристаллов. Изучение внутреннего строения кристаллов, определение относительного расположения в них атомов и расстояния между атомами составляет содержание прикладной области физики — кристаллографии, широ-

ко использующей такие методы исследований, как электронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ и др.

Совершенно очевидно, что в различных плоскостях, которые можно провести в кристалле, расстояния между частицами окажутся различными. Так как силы, действующие между частицами, зависят от расстояния, то разнообразные физические свойства кристаллов зависят от направления, т. е. кристалл является анизотропным телом.

10.3. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

Правильное, бесконечно повторяющееся в пространстве расположение частиц в узлах кристаллической решетки практически не осуществляется в реальных кристаллах. Ограниченность кристалла в пространстве уже приводит к нарушению идеальной модели бесконечного кристалла. Кроме макроскопических границ, нарушающих периодичность решетки, имеются микроскопические нарушения периодичности, носящие общее название *дефектов*. В зависимости от степени локализации дефекты делятся на точечные и линейные (или дислокации). Точечные дефекты в свою очередь можно разделить на примеси и собственные точечные дефекты. Примесные атомы, внедренные в кристаллическую структуру материала, оказывают влияние на его физические свойства. Это особенно заметно на примере полупроводниковых материалов. В дальнейшем мы подробно рассмотрим, как эти изменения используются для создания устройств полупроводниковой электроники.

Простейшими собственными дефектами являются: вакансии — отсутствие атома в узле кристаллической решетки и междузельный атом, попавший между частицами кристаллической решетки из другой области кристалла (рис. 10.5, а, б). Точечные дефекты нарушают периодичность в решетке и приводят к местному искажению электрического поля в кристаллической структуре.

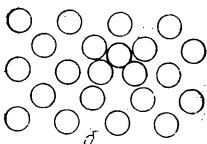
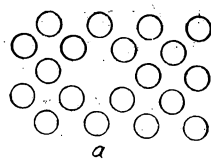


Рис. 10.5

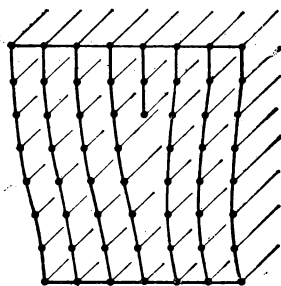


Рис. 10.6

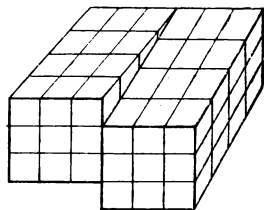


Рис. 10.7



Рис. 10.8



Рис. 10.9

В отличие от точечных дефектов дислокации вызывают линейные нарушения кристаллической структуры, захватывающие сотни тысяч и даже миллионы частиц кристалла. К основным дислокациям относятся краевые, при которых одна из атомных плоскостей «обрывается» внутри кристалла (рис. 10.6), и вин-

товые, при которых одна часть решетки смещена относительно другой параллельно линии дислокации (рис. 10.7). Краевые дислокации можно увидеть при их выходе на поверхность кристалла в виде своеобразных ямок травления, ограниченных характерными плоскостями (рис. 10.8). Винтовая дислокация своеобразно проявляется при росте монокристаллов. При наличии винтовой дислокации рост кристалла энергетически выгоден за счет нарастания слоев атомов вдоль ступеньки на поверхности кристалла, совпадающей с линией винтовой дислокации. При этом кристаллизация протекает путем непрерывного наращивания витков спирали на поверхности монокристалла (рис. 10.9, см. также форзацы).

При деформациях краевые дислокации могут перемещаться в объеме кристалла, выходить на поверхность, взаимодействовать с другими дефектами решетки, что может существенно изменить механические свойства кристаллов.

10.4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Механические свойства кристаллов мы рассмотрим на простейшем примере ионного кристалла — хлорида натрия (NaCl), так как для него основные механические характеристики рассчитываются достаточно просто. Кристаллическая структура NaCl представляет собой две гранецентрированные решетки, образованные соответственно положительными ионами натрия и отрицательными ионами хлора, вложенные друг в друга и смещенные вдоль одного из ребер решетки на половину расстояния между одноименными ионами. В результате каждый ион оказывается окруженным шестью ионами противоположного знака, отстоящими от него на расстоянии d (рис. 10.10), которое по рентгеноструктурным данным равно $2,8 \times 10^{-10}$ м.

Во всех решетках частицы колеблются около своих средних положений равновесия тем сильнее, чем выше температура тела. Существенно важно, что колебания эти не гармонические, так как зависимость сил притяжения и отталкивания от расстояния между частицами различна: первые проявляются на больших расстояниях, т. е. сравнительно слабо зависят от расстояния;

вторые же, сильно меняясь с расстоянием, заметны лишь на малых расстояниях. Положения равновесия соответствуют взаимной компенсации обеих сил и, следовательно, минимуму потенциальной энергии частицы. На рисунке 10.11 показана зависимость от расстояния тех и других сил для одномерного кристалла. (Все частицы расположены по одной прямой на равных расстояниях d . Кривая 1 характеризует силы притяжения, кривая 2 — силы отталкивания, кривая 3 — сумму этих сил. В начале координат помещается одна из частиц.)

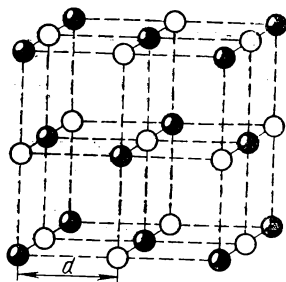


Рис. 10.10

На рисунке 10.12 изображена потенциальная энергия частицы в функции ее расстояния от соседних частиц. Минимум энергии приходится на расстояние d , за нуль принята энергия на бесконечности. Отрезок AB определяет кинетическую энергию при некоторой температуре. Прямая CD характеризует область колебаний частицы при данной температуре. При достаточно высоких температурах эта область становится неопределенно большой — частицы испаряются, решетка разрушается.

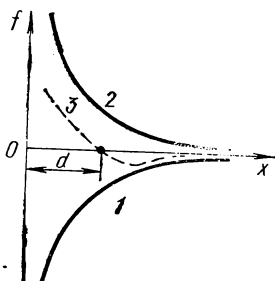


Рис. 10.11

Задание сил и вычисление энергии частиц представляет сложную задачу, решаемую методами квантовой механики — без нее сколько-нибудь содержательное описание свойств твердого состояния вообще невозможно. Поэтому в дальнейшем мы ограничимся простейшими примерами, в частности относящимися к ионной решетке, где расчеты наиболее просты.

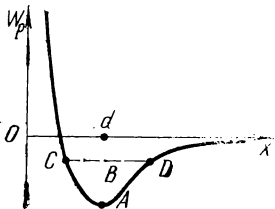


Рис. 10.12

Равновесные расстояния между частицами твердого тела, определяемые методами рентгеноструктурного анализа, оказываются близкими к размерам частиц, т. е. в твердом теле упаковка частиц довольно плотная. При тепловых колебаниях около положения равновесия смещения частиц составляют лишь небольшую долю межчастичного расстояния. Так, радиус иона натрия равен 0,095 нм, иона хлора — 0,18 нм, среднее расстояние между центрами разноименных ионов в кристалле $d=0,28$ нм.

В ионном кристалле взаимодействие ионов на относительно больших расстояниях ($R > d$) определяется кулоновскими силами, обратно пропорциональными квадрату расстояния. Силы отталкивания, проявляющиеся при сближении ионов любых знаков ($R < d$), вызваны квантовомеханическим взаимодействием перекрывающихся

ся электронных оболочек ионов, деформирующихся при таком сближении (здесь проявляется квантовый запрет Паули: в системе частиц не может быть двух электронов в одинаковом энергетическом состоянии). Расчет этих сил весьма сложен; мы обойдем его, приняв как данное, что эти силы очень сильно зависят от расстояния (обратно пропорциональны R^{n+1} , где $n > 2$). Кроме того, мы будем считать эти силы потенциальными, так что можно будет пользоваться известным из механики соотношением:

$$f(R) = -\frac{dW_p}{dR},$$

где $W_p = W_p(R)$ — потенциальная энергия взаимодействий, $f(R)$ — сила.

В кристалле хлорида натрия оба иона обладают единичным элементарным зарядом $\pm e$. Поэтому потенциальную энергию одного из ионов можно представить в виде

$$W_p(R) = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n}, \quad (10.2)$$

где A и B — положительные постоянные; первое слагаемое характеризует кулоновское притяжение, второе — отталкивание.

Данный ион окружен шестью ионами противоположного знака, находящимися на расстоянии d , двенадцатью ионами, имеющими заряд того же знака, что данный ион, находящимися на расстоянии $d\sqrt{2}$, и т. д.

Вычислим постоянную A . Считая заряды ионов точечными, можно записать:

$$\frac{A}{R} = 6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - 12 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R \sqrt{2}} + \dots = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \dots \right). \quad (10.3)$$

Этот ряд сходится довольно медленно, и нахождение его суммы — сложная математическая задача.

Точный расчет для хлорида натрия дал следующий результат:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \alpha, \quad \text{где } \alpha = 1,75.$$

Для других простых кристаллов множитель α имеет почти такое же значение. Что касается n , то мы примем его равным 10. Итак, для хлорида натрия получилось:

$$W_p(R) = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^{10}}. \quad (10.4)$$

Постоянную B можно найти из условия, что при $R=d$ потенциальная энергия минимальна. Беря производную от (10.4) и приравнявая ее нулю, находим:

$$B = A \frac{d^{n-1}}{n}.$$

Окончательно для потенциальной энергии получаем выражение:

$$W_p(R) = -\frac{A}{R} \left[1 - \frac{1}{10} \left(\frac{d}{R} \right)^9 \right]. \quad (10.5)$$

Это есть энергия связи одного иона. 1 моль вещества обладает энергией связи, равной (при $d=2,8 \cdot 10^{-10}$ м и $R=d$):

$$W_p(d) = -8,7 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль.}$$

Экспериментальное значение этой величины равно:

$$W_p(d) = -7,65 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль,}$$

что весьма близко к расчетному.

Так как наш упрощенный расчет дал хорошие результаты, то мы примем для дальнейшего:

$$W_p(x) = -4 \cdot 10^{-28} \left(\frac{1}{x} - \frac{d^9}{10x^{10}} \right)$$

и найдем силу взаимодействия, возникающую при деформации кристалла:

$$f(x) = -\frac{dW_p}{dx} = 4 \cdot 10^{-28} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{d^9}{x^{11}} \right). \quad (10.6)$$

Пусть направление силы совпадает с направлением одного из ребер кристалла. Выделим мысленно сечение кристалла, нормальное к направлению силы. На каждый ион приходится площадь d^2 . При растягивании кристалла равновесное расстояние d превратится в

$$d_1 = d + \Delta d = d \left(1 + \frac{\Delta d}{d} \right) = d(1 + \varepsilon),$$

где ε — относительная деформация. При этом сила взаимодействия иона с каждым ионом станет равной:

$$|f(d_1)| = 4 \cdot 10^{-28} \left[\frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^{11}} \right] \frac{1}{d^2}. \quad (10.7)$$

Разделив на d^2 , получим среднее напряжение в кристалле:

$$|\sigma| = \frac{|f(d_1)|}{d^2}.$$

Так как в твердых телах $\varepsilon \ll 1$, то, ограничиваясь первыми степенями ε , получим:

$$|\sigma| = \frac{4 \cdot 10^{-28} \cdot 9 \text{ Н}}{2,8^4 \cdot 10^{-40} \text{ м}^2} \varepsilon = 6 \cdot 10^{11} \varepsilon \text{ Па,}$$

т. е. закон Гука. Но в теории упругости в «Механике» было показано, что напряжение и относительная деформация связаны соотношением:

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где E — модуль Юнга. Следовательно, в нашем случае получается:

$$E = 6 \cdot 10^{11} \text{ Па.}$$

Опытное определение модуля Юнга дает:

$$E = 7 \cdot 10^{11} \text{ Па.}$$

Совпадение с опытом следует признать вполне удовлетворительным. В механике мы видели, что при увеличении силы сначала нарушается закон Гука, что предсказывается и уравнением (10.7); затем деформация становится пластической и приводит к разрыву тела в некотором сечении. Попробуем рассчитать прочность такого кристалла.

Так как при деформации возникают напряжения во всем объеме кристалла, то можно написать выражение для плотности энергии деформации:

$$w = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E}.$$

Непосредственно перед разрывом единица объема тела обладает энергией:

$$w = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{пч}^2}{E},$$

а элемент объема с площадью граней d^2 и высотой d содержит энергию

$$W = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{пч}^2}{E} d^3.$$

При разрыве образуются две свободные поверхности площадью $2d^2$ и энергия деформации переходит в поверхностную энергию:

$$2d^2 \sigma_{пов} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_{пч}^2}{E} d^3,$$

где $\sigma_{пов}$ — поверхностное натяжение. Поэтому

$$\sigma_{пч} = \left(4E \sigma_{пов} \frac{1}{d} \right)^{1/2}.$$

Здесь мы пренебрегли остаточной деформацией и энергией этой деформации. Поэтому следует ожидать, что истинное значение $\sigma_{пч}$ будет несколько меньше.

Так как все величины правой части могут быть и вычислены, и измерены, то можно сравнить опытные данные с теоретическими. Получается громадное расхождение, причем всегда оказывается, что $(\sigma_{пч})_{теор} \gg (\sigma_{пч})_{опыт}$ (см. табл. 10.1).

Т а б л и ц а 10.1

$\varepsilon, \%$	$\sigma_{пч}, \text{ Па}$	
1—5	$6 \cdot 10^{11}$	Расчетные данные для идеального кристалла
0,01	$6 \cdot 10^8$	Измерено на обычном кристалле
1	10^{10}	Измерено на нитевидном кристалле

Таким образом, объемные кристаллы не укладываются в нашу схему, а нитевидные к ней приближаются. Кроме того, теоретически при достижении предела прочности кристалл должен был бы весь разрушиться, превратившись в пыль, а в действительности он разрушается по какому-либо одному наиболее слабому сечению. Нитевидные же кристаллы, диаметр которых составляет несколько микрометров, действительно разрушаются, рассыпаясь на мельчайшие кусочки.

Наблюдения показывают, что при растяжении на объемном кристалле всегда образуется некоторое сужение, постепенно уменьшающееся и, наконец, разрывающееся. Можно предположить (и это оправдывается), что за разрыв ответственны дефекты кристалла, а также микроскопические трещины на его поверхности: наличие трещины уменьшает рабочее сечение и увеличивает напряжение на нем, так как уменьшается число взаимодействующих ионов.

Действительно, еще в двадцатых годах нашего века А. Ф. Иоффе показал, что при погружении в насыщенный раствор NaCl кристалла хлорида натрия его прочность возрастает во много раз, после того как произойдет растворение поверхностного слоя, где могли быть случайные трещины.

Оценку влияния трещин можно сделать, воспользовавшись данными теории сопротивления материалов. В ней доказывается, что если макроскопическая трещина представляет собой часть сильно вытянутого эллипсоида длиной h , имеющего на конце трещины радиус кривизны, равный R , то напряжение у конца трещины возрастает в $\left(1 + \sqrt{\frac{2h}{R}}\right)$ раз. Встречающиеся на практике микротрещины имеют длину $h \approx 10^3$ нм и радиус кривизны $R \approx 0,2$ нм. Поэтому увеличение напряжения на краю трещины может достигать громадного значения:

$$\frac{\sigma_R}{\sigma} \approx 100.$$

Неудивительно, что трещина быстро растет.

При растяжении кристалла может возникать скольжение кристаллических слоев, особенно на границах между блоками, т. е. там, где имеются дислокации. При этом, конечно, прочность должна понизиться. Одновременно с уменьшением прочности будет расти пластичность вещества.

Можно выращивать нитевидные кристаллы, где вероятность образования внутренних трещин и развитых дислокаций, конечно, меньше, чем в объемном кристалле. Опыт подтвердил ожидавшееся повышение прочности при уменьшении диаметра нити до нескольких микрометров.

При температуре, отличной от абсолютного нуля, ионы колеблются вокруг своих положений равновесия, поэтому не исключена возможность разрыва связей между отдельными ионами, увеличившими свою энергию по сравнению со средним значением. Это также

должно уменьшать прочность кристалла. Если работа удаления иона из узла в междуузлие есть A , то при температуре T , согласно Больцману, число ионов, способных покинуть узлы, равно:

$$n = n_0 \exp \left(-\frac{A}{kT} \right),$$

где n_0 — число ионов, находящихся в узлах. Так как A меньше энергии связи, определенной выше (уравнение 10.5), то, приняв при комнатной температуре ($T=300$ К) $A=10^{-19}$ Дж, получим:

$$\frac{n}{n_0} = 10^{-12},$$

т. е. весьма малое число.

Но при $T=1000$ К, что довольно близко к температуре плавления хлорида натрия (1073 К), уже получается:

$$\frac{n}{n_0} = 8 \cdot 10^{-4}.$$

При этом решетка становится рыхлой настолько, что постепенно разрушается. Очевидно, и при несколько более низких температурах образование ионов в междуузлиях (и соответственно дырок в решетке) приведет к заметному уменьшению прочности кристалла.

10.5. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Тепловое расширение кристалла тесно связано с его механическими свойствами. Как известно, относительная продольная деформация при нагревании на 1 К (т. е. температурный коэффициент линейного расширения) равна ϵ , а объемная — втрое больше. Поэтому увеличение потенциальной энергии единицы объема кристалла при увеличении температуры на 1 К окажется равным

$$\frac{9}{2} E \epsilon^2,$$

а для моля вещества получится прирост потенциальной энергии, равный работе расширения при постоянном давлении:

$$\Delta W_p = \frac{9}{2} E \epsilon^2 \frac{M}{\rho}, \quad (10.8)$$

где M — молярная масса, ρ — плотность вещества, E — модуль Юнга. С другой стороны, при достаточно высоких температурах (для очень многих веществ — при комнатных температурах) одноатомные твердые вещества имеют молярную теплоемкость: $C_V = 3R = 25$ Дж/(моль · К) (за кон Д ю л о н г а — П т и, установленный на опыте, см. ниже).

Поэтому отношение работы расширения к теплоемкости равно:

$$\frac{\Delta W_p}{C_V} = \frac{3E\epsilon^2 M}{2\rho R}. \quad (10.9)$$

Опыт показывает, что разность $C_p - C_v = \Delta W_p$ мала по сравнению с ее величиной для идеальных газов. Для ионного кристалла, где молекулы распались на два одноатомных иона, теплоемкость C_v должна вырасти вдвое, а разность теплоемкостей при этом должна сохраниться. В действительности для хлорида натрия опытные данные таковы:

$$C_v = 50 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 6R,$$

а разность теплоемкостей составляет:

$$C_p - C_v = 3,6 \cdot 10^{-2} R.$$

Принимая $E = 7 \cdot 10^{11} \text{ Па}$; $\rho = 2170 \text{ кг/м}^3$; $M = 5,84 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль}$ (опытные данные), находим для хлорида натрия:

$$\frac{\Delta W_p}{C_v} = 6 \cdot 10^{-3}.$$

Из (10.9) находим температурный коэффициент линейного расширения:

$$\varepsilon = 6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1},$$

что довольно близко к опытным данным ($4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$).

Хотя оценка температурного коэффициента расширения оказалась удачной, но все же в наших рассуждениях есть слабое место, требующее уточнения.

При определении модуля Юнга мы ограничились первым приближением: деформация считалась не зависящей от ее знака. При таком подходе мы должны принять, что колебания иона вокруг положения равновесия происходят гармонически; но тогда нельзя понять, почему же при увеличении интенсивности колебаний (повышении температуры) тело расширяется. Ведь при гармонических колебаниях средние положения равновесия не смещаются; следовательно, никакого расширения быть не должно.

Очевидно, в расчетах следует прибегнуть к более высоким степеням приближения.

Колебания частиц вокруг положений равновесия мы считали малыми. Это утверждение следует понимать так: во-первых, амплитуда колебаний мала по сравнению с межатомными расстояниями; во-вторых, их энергия мала по сравнению с энергией связи.

Действительно, энергия связи у хлорида натрия равняется $7,7 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$. Энергия же беспорядочного движения при комнатной температуре составляет $1,5 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$, т. е. не достигает и двух процентов энергии связи.

Хотя при оценке энергии пренебрежение негармоничностью колебаний большой ошибки не внесло, тепловое расширение можно объяснить, только учитывая эту негармоничность.

Используем второе приближение уравнения (10.7) и, несколько изменив обозначения:

$$x = d + y; \quad \frac{y}{d} = \eta \ll 1,$$

получим:

$$\begin{aligned} f(y) &= -\frac{0,4 \cdot 10^{-27}}{d^3} \left[\frac{1}{(1+\eta)^2} - \frac{1}{(1+\eta)^{11}} \right] = \\ &= -\frac{0,4 \cdot 10^{-27}}{d^2} (1 - 2\eta + 3\eta^2 - 1 + 11\eta - 66\eta^2) = \\ &= -\frac{3,6 \cdot 10^{-27}}{d^2} (y d - 7y^2) = -B(yd - 7d^2). \end{aligned} \quad (10.10)$$

Для оценки среднего значения смещения учтем, что среднее значение силы (10.10) обращается в нуль (в противном случае частица с течением времени удалялась бы от положения равновесия), следовательно, должно быть

$$\bar{y}d - 7\bar{y}^2 = 0. \quad (10.11)$$

Но прирост потенциальной энергии под действием силы $f(y)$ можно принять равным $\frac{1}{2} B d \bar{y}^2$ и приравнять энергии беспорядочного движения, приходящейся в среднем на одну степень свободы:

$$\frac{1}{2} B d \bar{y}^2 = \frac{1}{2} kT.$$

Тогда из (10.11) найдем:

$$\bar{y}d = \frac{7kT}{Bd}$$

и для среднего значения смещения (в единицах СИ) получим:

$$\bar{y} = \frac{7kTd^2}{3,6 \cdot 10^{-27}}. \quad (10.12)$$

Уравнение (10.12) показывает, что средние расстояния между атомами растут пропорционально температуре, т. е. тела расширяются. Из (10.12) получается выражение для температурного коэффициента линейного расширения:

$$\epsilon = \frac{\bar{y}}{Td} = \frac{7kd}{3,6 \cdot 10^{-27}}.$$

Подставляя численные значения, находим:

$$\epsilon_T = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1},$$

что неплохо совпадает с истинным значением:

$$\epsilon = 4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1},$$

Наконец, наши данные позволяют оценить собственную частоту колебаний ионов решетки. Ограничиваясь первым приближением

уравнения (10.10), можно написать:

$$|f(y)| = \frac{3,6 \cdot 10^{-27}}{d^3} |y| = 138 |y| = s |y|.$$

Пренебрегая негармоничностью колебаний и принимая среднюю массу иона равной

$$m = \frac{5,84 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2} = 4,85 \cdot 10^{-25} \text{ кг},$$

получаем для частоты собственных гармонических колебаний иона:

$$\omega = \sqrt{\frac{s}{m}} = 6, \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}; F = \frac{\omega}{2\pi} = 9,6 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.$$

Эксперимент дает:

$$F = 4,9 \cdot 10^{12} \text{ Гц},$$

что достаточно близко к расчетному значению. Собственная частота отвечает длинным инфракрасным лучам. И действительно, кристалл хлорида натрия обладает сильным поглощением в этой области.

10.6. ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. ДИАГРАММА РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОЙ, ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗ

При нагревании до некоторой температуры твердое тело переходит из твердой фазы в жидкую — наблюдается плавление. Для плавления нужно сообщать теплоту, а для кристаллизации — отнимать ее в том же количестве. Молярная теплота кристаллизации у разных веществ различна, но порядок ее меняется не очень сильно, примерно от 10^2 до 10^4 Дж/моль, что приблизительно на порядок меньше теплоты испарения. Отчасти это объясняется особенностями молекулярных сил. Но известную роль играет и то обстоятельство, что теплота испарения состоит из двух частей: теплоты, необходимой для преодоления молекулярных связей, и теплоты, необходимой для совершения работы расширения пара, объем которого может превышать объем жидкости в сотни раз.

Так же как и парообразование, плавление представляет фазовый переход первого рода, при котором сообщение или отнятие теплоты при некоторых давлениях и температурах приводит к скачкообразному изменению состояния вещества. С термодинамической точки зрения это явление можно объяснить, рассмотрев соотношение между свободными энергиями E_1 и E_2 , приходящимися на одну молекулу каждой из фаз вещества. Как уже отмечалось выше,

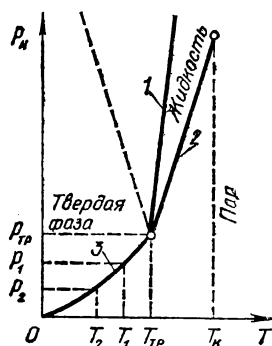


Рис. 10.13

равновесие фаз возможно лишь тогда, когда $E_1 = E_2$ (см. 9.13). В противном случае равновесное состояние достигается при условии перехода всех молекул в ту фазу, для которой свободная энергия, приходящаяся на одну молекулу, минимальна. Условие (9.13) определяет на диаграмме (p , T) некоторую линию; только вдоль нее возможно равновесие двух фаз.

Температура кристаллизации от давления зависит незначительно, и кривая 1 равновесия жидкости и кристалла (твердого тела), изображенная на рисунке 10.13 вместе с кривой 2 равновесия жидкости и ее пара, идет почти вертикально. Она встречается с кривой 2 в некоторой точке, называемой *тройной точкой*. Смысл ее в том, что при указанных на графике давлении и температуре в тройной точке могут сосуществовать и быть в равновесии одновременно все три фазы: пар, жидкость и кристалл. Так, для воды значения p и T в тройной точке таковы:

$$p_{\text{тр}} = 610 \text{ Па}; T_{\text{тр}} = 273,16 \text{ К}.$$

При отклонении от этих значений равновесное состояние трех фаз невозможно. При более низких температурах возможно равновесие между паром и твердым телом, описываемое кривой 3. Если равновесие нарушается при температурах ниже $T_{\text{тр}}$, то происходит непосредственный переход пара в твердую фазу или обратно. Поэтому обледенелое белье на морозе сохнет — лед переходит прямо в пар, минуя жидкую фазу. Другой широко известный пример — йод. Температура его тройной точки довольно высока (387 К), поэтому при обычных температурах он сразу переходит в пар; испарение идет довольно интенсивно, так как равновесное давление пара превышает атмосферное. Другой пример — твердая углекислота (сухой лед), непосредственно испаряющаяся при обычных условиях, так как для нее давление паров в тройной точке высоко (более $5 \cdot 10^5$ Па).

Если объем тела при плавлении уменьшается (лед, чугун), то кривая равновесия жидкость — твердая фаза идет так, как показано на рисунке 10.13 пунктиром.

10.7. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

При плавлении некоторых кристаллических тел было замечено, что, прежде чем превратиться в жидкость, они проходят через несколько промежуточных фаз. Вещество в этих мезофазах (от греческого «мезос» — промежуточный) имеет одновременно свойства твердого тела и жидкости. Как и у кристаллов, физические свойства мезофаз обладают пространственной анизотропией; как жидкости, мезофазы обладают высокой пластичностью, способностью к образованию капель и т. д. Из-за этих свойств вещества в таких состояниях называют *жидкими кристаллами*. В зависимости от условий, в которых они образуются, жидкие кристаллы делят на термотропные, лиотропные и фототропные. Термотропные жидкие кристаллы образуются при изменении температуры веще-

ства, лиотропные — при растворении твердых кристаллов в некоторых растворителях, фото-тропные — при взаимодействии с излучением. В основном жидкокристаллические состояния наблюдаются у таких органических веществ, молекулы которых сильно вытянуты вдоль некоторого направления. При соответствующих условиях энергетически выгодными оказываются такие состояния, когда направление осей молекул вещества является упорядоченным в пространстве, а положение центров масс молекул — беспорядочным. В зависимости от того, как ориентируются эти молекулы в пространстве, различают нематические, холестерические и смектические жидкие кристаллы.

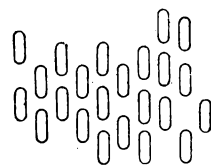


Рис. 10.14

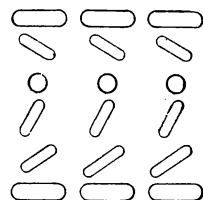


Рис. 10.15

В нематических жидких кристаллах молекулы ориентируются так, что их оси параллельны друг другу (рис. 10.14). Для молекул при этом характерен дальний ориентационный порядок и ближний порядок в распределении их центров масс. В холестерических кристаллах молекулы ориентируются так, что их оси при переходе от слоя к слою располагаются по винтовой линии (рис. 10.15). Для смектических кристаллов характерна слоистость расположения молекул. Причем в каждом слое вещество ведет себя как двумерная жидкость. Отмеченные особенности внутреннего строения жидких кристаллов обуславливают их макроскопические свойства. Возможность хаотического поступательного движения определяет текучесть этих веществ, ориентационная упорядоченность молекул определяет анизотропию физических характеристик. Можно сказать, что вещество в жидкокристаллическом состоянии по поступательным степеням свободы ведет себя как жидкость, по вращательным степеням свободы — как кристалл. В кристаллическом состоянии дальний порядок энергетически выгоден по всем степеням свободы. При нагревании вещества может получиться так, что энергетически выгодным является также состояние, когда по поступательным степеням свободы дальний порядок нарушается, а по вращательным сохраняется. Это и реализуется в жидкокристаллическом состоянии. При дальнейшем нагревании нарушается дальний порядок и по вращательным степеням свободы, и вещество переходит в жидкую фазу. Жидкие кристаллы изменяют свои свойства под действием различных внешних факторов: температуры, электрических и магнитных полей, механических деформаций, излучения. Это обстоятельство определяет широкие применения жидких кристаллов в различного рода индикаторных устройствах, в системах хранения и обработки информации. В частности, их удобно применять в учебных демонстрациях: при изменении температуры изменяется цвет кристалла, что позволяет следить за процессом нагревания или охлаждения тела, распределением в нем температуры и пр.

10.8. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ (КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ)

В XIX в. Дюлонг и Пти при измерении теплоемкости твердых тел эмпирически установили закон: теплоемкость одноатомных кристаллов при комнатной температуре очень близка к значению

$$C_V = 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

и мало изменяется с повышением температуры, стремясь к указанному значению. Позже экспериментальное исследование поведения теплоемкости при понижении температуры показало, что при низких температурах теплоемкость резко уменьшается и вблизи температуры абсолютного нуля изменяется пропорционально T^3 для диэлектрических кристаллов и пропорционально T для металлов. На рисунке 10.16 приведена экспериментальная температурная зависимость теплоемкости серебра.

Для объяснения результатов экспериментов по исследованию температурных свойств теплоемкости твердых тел было предложено несколько моделей, которые мы и рассмотрим, начиная с классической, объясняющей справедливость закона Дюлонга и Пти.

Согласно классической модели внутреннего строения твердых тел одноатомный кристалл можно представить себе как совокупность атомов, колеблющихся в узлах кристаллической решетки под действием квазиупругих сил. Колебания каждого атома можно описать тремя колебательными степенями свободы. Таким образом, твердое тело в этом случае можно представить как совокупность

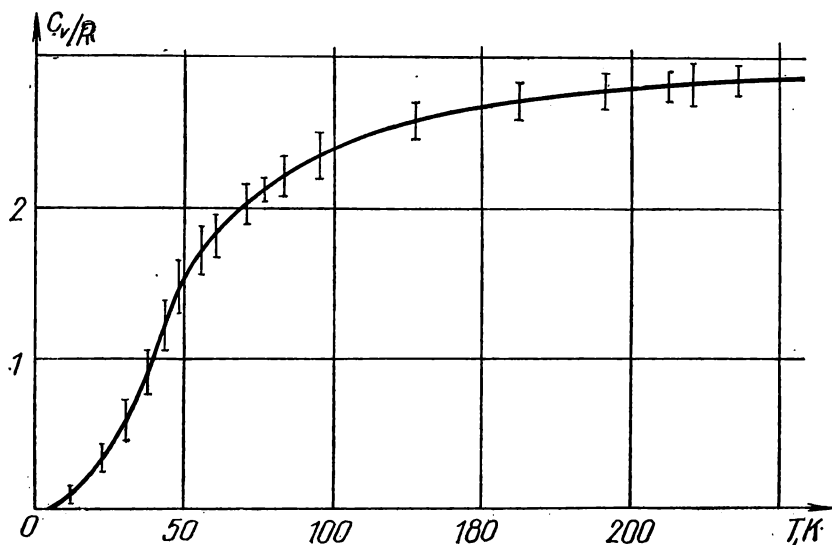


Рис. 10.16

классических осцилляторов, число которых в одном моле равно числу Авогадро. Применяя для описания поведения такой совокупности осцилляторов классическую теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, нетрудно найти, что внутренняя энергия моля кристалла будет равна:

$$E = 3NkT,$$

а молярная теплоемкость

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 3Nk = 3R, \quad (10.13)$$

что прекрасно согласуется с опытными данными. Но с классической точки зрения теплоемкость металлов должна быть значительно больше. В металлах имеются электроны проводимости, с классической точки зрения они обладают тремя степенями свободы. Если считать, что число их равно числу атомов, то электроны (как свободные частицы) должны внести в теплоемкость вклад $C_e = 1,5 R$, т. е. увеличить ее на 50%. В действительности этого нет, и закон Дюлонга и Пти справедлив и для металлов.

Кроме того, рассмотренная модель не объясняет температурной зависимости теплоемкости, разницы в поведении диэлектриков и металлов при очень низких температурах, а также исключений из закона Дюлонга и Пти: алмаз, бериллий, бор, кремний и алюминий имеют при комнатной температуре теплоемкость, значительно меньшую $3R$. При повышении температуры этих веществ их теплоемкость растет, приближаясь к $3R$ при существенно более высокой температуре. Строгую теорию теплоемкости можно построить лишь на базе квантовой механики.

10.9. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПО ЭЙНШТЕЙНУ

Эйнштейн предложил простую модель для объяснения температурного хода теплоемкости кристаллов. Согласно этой модели каждый атом представляет собой осциллятор, колеблющийся с некоторой частотой, одинаковой для всех атомов кристалла. В отличие от классической модели здесь рассматривается квантовый осциллятор, энергия которого может принимать только дискретные значения, кратные $h\nu_0$, где ν_0 — частота колебаний осциллятора. Средняя энергия одномерного квантового осциллятора при температуре T определяется выражением (5.11):

$$\bar{\omega} = \frac{h\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1}.$$

В кристалле осциллятор следует считать трехмерным. Внутреннюю энергию 1 моля вещества в кристалле найдем, умножив $\bar{\omega}$ на $3N$:

$$E = \frac{3Nh\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) - 1}. \quad (10.14)$$

Теплоемкость твердых тел по Эйнштейну определяем, продифференцировав (10.14) по T :

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 3R \left(\frac{h\nu_0}{kT} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{h\nu_0}{kT} \right)}{\left[\exp \left(\frac{h\nu_0}{kT} \right) - 1 \right]^2}. \quad (10.15)$$

Так как ν_0 определяется свойствами осцилляторов вещества, можно ввести характерный параметр $\theta = \frac{h\nu_0}{k}$, который называют *температурой Эйнштейна*. Вводя θ в выражение для C_V , получим:

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (10.16)$$

При $\frac{\theta}{T} \ll 1$ теплоемкость стремится к $3R$. Для большинства твердых тел θ лежит в интервале 100—300 К. Если принять значение θ равным 300 К, нетрудно найти, что частота колебаний осциллятора ν_0 равна примерно 10^{12} Гц, что согласуется с предыдущими оценками (см. § 10.5).

При весьма низких температурах C_V стремится к нулю.

Сравнение результатов теории Эйнштейна с экспериментальными данными показало, что предложенная им модель дает качественно верную температурную зависимость теплоемкости диэлектриков, не давая при этом хорошего количественного совпадения с экспериментом, особенно при низких температурах. Это и понятно, так как предположение Эйнштейна о равенстве собственных частот всех осцилляторов твердого тела является слишком упрощенным. Следующим шагом в развитии представлений о взаимодействии атомов в кристаллической решетке явилась модель Дебая.

10.10*. ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПО ДЕБАЮ

Дебай предложил рассматривать совокупность атомов кристалла как упругую среду, ограниченную размером кристалла, в которой коллективные колебания атомов представляются суперпозицией собственных типов колебаний такой среды. Подобно тому как произвольное состояние электромагнитного поля при температуре стенок полости T можно представить суперпозицией отдельных типов поля (см. гл. 5), произвольные смещения атомов от положения равновесия при некоторой температуре T можно представить как результат наложения колебаний решетки как целого, возбужденных в кристалле при температуре T . Очевидно, что коллективные колебания выражены тем сильнее, чем ниже температура, а при достаточно больших T атомы можно считать колеблющимися независимо, так что для высоких температур выводы теории Дебая должны совпадать с эйнштейновскими. Задача о нахождении внутренней энергии упру-

гих колебаний решается в рамках модели Дебая подобно задаче о нахождении объемной плотности излучения абсолютно черного тела. Необходимо определить число типов колебаний в кристалле, приходящихся на единичный спектральный диапазон упругих колебаний. Затем, умножив это число на среднюю энергию осциллятора при температуре T , определить спектральную плотность энергии упругих колебаний. Проинтегрировав эту величину по всем частотам, которые могут существовать в кристалле данных размеров, можно определить внутреннюю энергию кристалла; продифференцировав последнюю по T , получают температурную зависимость для C_V .

Проведем необходимые вычисления для одноатомного кристалла, считая, что атомы располагаются в узлах кубической решетки на расстоянии a друг от друга. Будем считать, что кристалл имеет форму куба с размером ребра L . Подсчет числа собственных типов упругих колебаний в кристалле можно проводить так же, как при нахождении числа собственных типов колебаний электромагнитного поля в полости (§ 5.2). Разница между этими задачами заключается в том, что упругие волны в кристалле могут быть как поперечными (с двумя ортогональными поляризациями), так и продольными (с одним единственным направлением колебаний). Таким образом, на каждое собственное колебание полости в упругой среде приходится три типа упругих волн вместо двух в случае электромагнитного поля. Считая, что скорости распространения этих волн не сильно отличаются друг от друга (примем их равными v), и учитывая, что у упругих волн существуют три вида волн — продольные волны и поперечные с двумя поляризациями, получим для числа типов dn упругих колебаний в единице объема кристалла в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ (согласно методике расчета, изложенной в § 5.2) выражение:

$$dn = \frac{12\pi\nu^2}{v^3} d\nu. \quad (10.17)$$

Дебай предположил, что общее число независимых типов упругих колебаний в кристалле равно $3N$ — числу степеней свободы атомов кристалла. Математически это условие можно записать как

$$3N = L^3 \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2}{v^3} d\nu. \quad (10.18)$$

Это выражение позволяет определить максимальную частоту упругих колебаний в кристалле:

$$\nu_{\max} = \frac{v}{L} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi}}. \quad (10.19)$$

Соответственно минимальная длина волны λ_{\min} равна $L \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3N}}$ и по порядку величины определяется расстоянием между соседними атомами в кристалле, что оправдывает предположение Дебая о конечном числе собственных типов колебания кристалла.

Так же как и в случае электромагнитного поля, средняя энергия каждого типа упругих колебаний в кристалле определяется формулой Планка. Умножив выражение (10.17) на среднюю энергию типа и интегрируя полученное произведение по всем частотам от 0 до ν_{\max} , получим соотношение, определяющее внутреннюю энергию кристалла при температуре T :

$$E = L^3 \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2}{v^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (10.20)$$

Обозначив $\frac{h\nu}{kT}$ через α , будем иметь:

$$E = 12\pi h \frac{L^3}{v^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{\alpha_{\max}} \frac{\alpha^3 d\alpha}{\exp \alpha - 1} = C_V T. \quad (10.21)$$

При низких температурах верхний предел можно считать бесконечно большим, тогда

$$E = 12\pi h \frac{L^3}{v^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^3 d\alpha}{\exp \alpha - 1},$$

или

$$E = \frac{4}{5} \pi^5 \left(\frac{L}{v}\right)^3 \frac{k^4}{h^3} T^4 \quad (10.22)$$

(так как табличный интеграл равен $\frac{\pi^4}{15}$).

Полученное выражение можно упростить, введя параметр, называемый *температурой Дебая*:

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}. \quad (10.23)$$

Тогда

$$E = \frac{3\pi^4}{5} N k T^4 \theta_D^{-3}.$$

Дифференцируя E по T , получим:

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, \quad (10.24)$$

т. е. теплоемкость при низких температурах в одноатомном кристалле изменяется пропорционально T^3 .

При высоких температурах множитель $\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$ стремится к kT , и (10.20) дает:

$$E = L^3 \int_0^{\nu_{\max}} \frac{12\pi\nu^2}{v^3} kT d\nu = \frac{L^3}{v^3} 4\pi k \nu_{\max}^3 T.$$

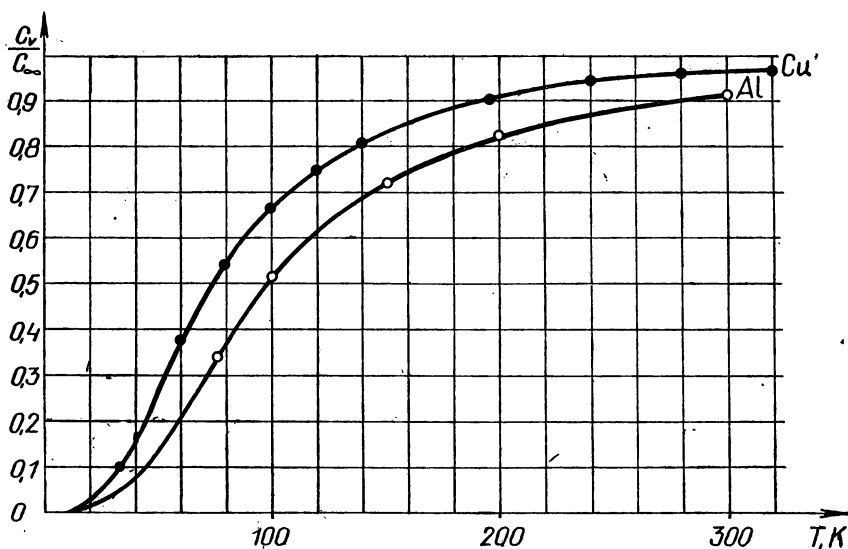


Рис. 10.17

Учитывая (10.19), получаем:

$$E = 3kNT = 3RT,$$

и теплоемкость при высоких температурах ($T \gg \theta_D$) равняется:

$$C_V = 3R. \quad (10.25)$$

На рисунке 10.17 приведены графики температурной зависимости теплоемкости для двух металлов. Сплошная линия построена в соответствии с дебаевской формулой для теплоемкости, кружками и точками отмечены экспериментально измеренные значения для теплоемкости. Из рисунка видно хорошее соответствие эксперимента с теорией.

В таблице 10.2 приведены значения дебаевской температуры для некоторых кристаллов.

Т а б л и ц а 10.2

Вещество	Hg	Pb	Au	Ag	Zn	Ge	Al	Si	Be	C
θ_D , K	60	94,5	165	225	308	366	418	658	1160	2000

Из таблицы 10.2 становится ясным, что отклонения от закона Дюлонга и Пти вызваны тем, что для соответствующих веществ дебаевская температура относительно высока.

Как и предыдущие теории, теория Дебая не объясняет, почему у металлов не проявляется вклад в теплоемкость электронов проводимости; объяснение этой особенности будет дано в § 11.1.

10.11'. ПОНЯТИЕ О ФОНОНАХ.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Представление об упругих колебаниях в кристалле как о колебаниях определенного числа типов поля упругих колебаний позволяет ввести понятие о квантах энергии поля упругих колебаний — фононах. Типы поля упругих колебаний атомов решетки могут пребывать только в определенных энергетических состояниях, энергия которых кратна величине $h\nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота колебаний осциллятора. Рассматривая возбужденное состояние типа с энергией $n h \nu$, можно говорить, что в этом состоянии находится n квазичастиц — фононов с энергией $h\nu$ и импульсом $\hbar \vec{k}$, где \vec{k} — волновой вектор волны, соответствующей осциллятору. При таком рассмотрении энергию колебаний атомов кристалла можно представить как сумму энергий отдельных фононов, а кристалл можно считать резервуаром, наполненным своеобразным газом взаимодействующих частиц — фононным газом.

Основное отличие фононов от «настоящих» частиц в том, что они могут существовать только внутри кристалла. Фононы не могут существовать в вакууме, как, например, фотоны, электроны или другие частицы. Но там, где они существуют, они ведут себя как «настоящие» частицы, подчиняясь основным законам сохранения, проявляя специфические свойства квантовых частиц с целым спином (бозонов), перенося в пространстве кристалла импульс и энергию.

Последнее обстоятельство можно использовать для объяснения явления теплопроводности в диэлектрических кристаллах.

Считая, что кристалл содержит фононный газ, можно рассматривать явление теплопроводности как явление переноса энергии отдельными фононами. Ранее мы показали, что теплопроводность для идеального газа определяется соотношением:

$$K = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} c_V \rho, \quad (10.26)$$

где c_V — удельная теплоемкость, ρ — плотность, \bar{v} — средняя скорость беспорядочного движения, $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега.

Подставив в (10.26) значения, характерные для фононного газа, получим:

$$K = \frac{1}{3} \bar{\lambda}_\phi \bar{v}_\phi c_V \rho, \quad (10.27)$$

где $c_V = \frac{C_V}{M}$ (C_V определяется выражением 10.21), M — молярная

масса, $\bar{\lambda}_\phi$ — средняя длина свободного пробега фононов, вычисление которой представляет сложную задачу, \bar{v}_ϕ — средняя скорость фононов.

Скорость фононов \bar{v}_ϕ — это скорость звука, т. е. скорость упругих волн в кристалле. Если иметь экспериментальные значения K , C_V и \bar{v}_ϕ для кристаллов, то можно найти длину свободного пробега фононов. Так, для кварца и поваренной соли при 273 К $\bar{\lambda}_\phi$ составляет соответственно $4 \cdot 10^{-9}$ и $2,3 \cdot 10^{-9}$ м, а при 83 К — $5,46 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-9} м.

Расчетные данные более или менее удовлетворительно отвечают опыту; теплопроводность кристаллов на два-три порядка превышает теплопроводность газов.

Заслуживает внимания замечательный опытный факт: теплопроводность металлических кристаллов на два-три порядка превышает теплопроводность диэлектрических (при температурах порядка 300 К). Очевидно, это связано с существованием в металле электронов проводимости.

11.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Представления, рассмотренные в главе 10, успешно объясняют поведение теплоемкости и теплопроводности диэлектрических кристаллов в широком интервале температур и металлических кристаллов при сравнительно высоких температурах. Но описание этих характеристик у металлов при низких температурах невозможно в рамках принятых моделей.

Освободившиеся от атомов кристалла валентные электроны могут перемещаться в поле решетки из образовавшихся ионов. Если к свободным электронам применить классические представления, то они должны давать вклад в теплоемкость металлического кристалла $\frac{3}{2} kN$, где N — число свободных электронов (электронов проводимости) на 1 моль кристалла (для одновалентных металлов — число Авогадро). Поэтому в области температур, где решетка дает вклад в теплоемкость $3R$, молярная теплоемкость металла должна быть равна:

$$C_V = 3R + \frac{3}{2} R = \frac{9}{2} R. \quad (11.1)$$

В действительности теплоемкость металлов при температурах выше дебаевской очень мало отличается от теплоемкости диэлектриков. При температурах ниже дебаевской теплоемкость металлов изменяется по закону:

$$C_V = \alpha T^3 + \gamma T \quad (11.2)$$

(α и γ — константы), который можно рассматривать как отражение того, что теплоемкость является суммой теплоемкости решетки и теплоемкости электронного газа.

Экспериментальные исследования C_V при низких температурах позволяют из опыта определить значения α и γ . На рисунке 11.1 приведена экспериментальная зависимость $\frac{C_V}{T}$ от T^3 . Точка пересечения продолжения графика с осью ординат позволяет определить γ для исследуемого металла, а наклон прямой — параметр α . При сверхнизких температурах теплоемкость металла определяется второй (электронной) компонентой и C_V линейно зависит от температуры. Для объяснения такого поведения теплоемкости металлов при

сверхнизких температурах необходимо определить, как изменяется с температурой энергия электронного газа.

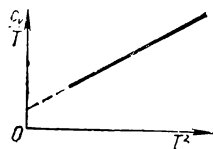


Рис. 11.1

Электроны в металле движутся подобно частицам внутри потенциального ящика, размеры которого определяются размерами кристалла. Как было показано в § 3.4, импульс и энергия таких частиц могут принимать дискретные значения, определяемые выражениями (3.7) и (3.8).

Число энергетических состояний ν в диапазоне энергий от нуля до E можно найти из (3.12). Оценочное выражение (3.12) можно уточнить, если использовать для нахождения ν метод подсчета числа состояний, который мы применили при рассмотрении электромагнитного поля и поля упругих волн. Проводя рассуждения, подобные тем, которые были сделаны в § 3.4, получим с учетом спина электрона, что число состояний, для которых импульс электрона не превышает некоторого значения $p = \frac{h}{\lambda}$, определяется выражением:

$$\nu = \frac{2}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2L}{\lambda} \right)^3 = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2L}{h} p \right)^3, \quad (11.3)$$

где λ — длина волны де Бройля, L — ребро куба, занятого 1 моль металла, h — постоянная Планка.

Имея в виду (3.7), можно выразить ν через главное квантовое число n :

$$\nu = \frac{\pi}{3} n^3. \quad (11.4)$$

Теперь мы подходим к важнейшему моменту рассуждений: согласно принципу Паули, электроны проводимости (их число $N = n_0 L^3$, где n_0 — концентрация), образующие систему, должны обладать различными энергиями. Поэтому они займут

$$\nu = N = n_0 L^3 \quad (11.5)$$

энергетических состояний, начиная от состояния с наименьшей энергией. Отсюда можно найти квантовое число n_F , соответствующее максимальному импульсу и максимальной энергии (при абсолютном нуле). Из (11.4) получим:

$$n_F = L \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3}.$$

Воспользовавшись выражением (3.8), найдем энергию, соответствующую n_F :

$$E_F = \frac{h^2 n_F^2}{8L^2 m}. \quad (11.6)$$

Из (11.6) можно оценить значение E_F для металлов. Оценка дает примерно 5 эВ, т. е. даже при абсолютном нуле электроны внутри металла занимают состояния, соответствующие значительной энер-

гии. Уровень энергии (и значение энергии) с максимально возможными n_F при температуре абсолютного нуля называется *уровнем Ферми* (и *энергией Ферми*), по имени известного итальянского физика Энрико Ферми. Эквивалентная температура и скорость, определяемые равенствами $T_F = \frac{1}{k} E_F$ и $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$, называются *температурой Ферми* и *фермиевой скоростью*. Температура Ферми для металлов составляет величину порядка десятков тысяч градусов, а фермиевая скорость — порядка миллионов метров в секунду. В таблице 11.1 приведены значения уровней Ферми, температур Ферми и фермиевых скоростей для ряда распространенных металлов.

Т а б л и ц а 11.1

Металл	E_F , эВ	T_F , К	$v_F \cdot 10^{-6}$, м/с	Металл	E_F , эВ	T_F , К	$v_F \cdot 10^{-6}$, м/с
Li	4,42	55 000	1,31	Cs	1,58	17 000	0,75
Na	3,12	37 000	1,07	Cu	7,04	82 000	1,58
K	2,14	24 000	0,85	Ag	5,51	64 000	1,40
Pb	1,82	21 000	0,80	Au	5,51	64 000	1,40

Неожиданно высокие значения энергии, которые имеют электроны при абсолютном нуле, и объясняют те особенности в поведении теплоемкости электронного газа, которые наблюдаются в эксперименте. При нагревании металла тепловому возбуждению могут подвергнуться лишь те электроны, энергия которых отличается от энергии Ферми приблизительно на kT . Пока температура металла мала по сравнению с температурой Ферми T_F (т. е. практически до плавления металла), число таких электронов приблизительно равно:

$$N_1 = N_0 \frac{kT}{E_F} = N_0 \frac{T}{T_F}. \quad (11.7)$$

Каждый из возбужденных электронов приобретает дополнительную энергию порядка kT . Следовательно, полная дополнительная энергия электронов при нагревании металла до температуры T равна:

$$E = N_0 k \frac{T^2}{T_F} = R \frac{T^2}{T_F}. \quad (11.8)$$

Отсюда для электронной части молярной теплоемкости имеем:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{2R}{T_F} T, \quad (11.9)$$

т. е. C_V пропорциональна T . При комнатной температуре C_V меньше $\frac{3}{8} R$ на два-три порядка, что и объясняет отсутствие вклада электронного газа в теплоемкость металлов в этом случае. Электронная теплоемкость не проявляется заметно и при повышении температуры, так как у большинства металлов температура, отвечающая

энергии Ферми, гораздо выше температуры плавления металла. Но при низких температурах ($T < 1 \text{ К}$), когда часть теплоемкости, обусловленная колебаниями решетки, резко уменьшается, изменяясь пропорционально T^3 , вклад электронов в теплоемкость становится определяющим, и вблизи абсолютного нуля теплоемкость металла пропорциональна температуре.

11.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ. ЗАКОН ВИДЕМАНА—ФРАНЦА

В предыдущем параграфе было показано, что классические представления о свободных электронах не смогли объяснить поведение теплоемкости металлов при изменении температуры; в то же время электронная теория, основанная на этих представлениях, в основном объяснила явления электропроводности металлов. Напомним важнейшие положения этой теории, разработанной Друдом и Лоренцем (см. «Электричество и магнетизм», § 3.1).

Пусть в единице объема имеется n свободных электронов (заряд e , масса m), беспорядочно движущихся в металле (в отсутствие электрического поля) со средней «тепловой скоростью» \vec{u} . При создании поля напряженностью \vec{E} электроны начинают дрейфовать, приобретая направленную (против \vec{E}) скорость \vec{v} . Взаимодействием между электронами пренебрегают, т. е. уподобляют их идеальному газу. Взаимодействуя с ионами решетки металла, электроны при каждом взаимодействии теряют эту направленную скорость (иначе сила тока непрерывно увеличивалась бы со временем!). Если средняя длина свободного пробега электронов есть λ , то среднее время между последовательными соударениями равно:

$$\tau = \frac{\lambda}{u}. \quad (11.10)$$

Здесь не учитывается прирост скорости \vec{v} , так как из-за незначительности напряженности поля в металле и малости времени τ всегда получается $v \ll u$.

За время τ электрон приобретает импульс $m\vec{v}$. В соответствии со вторым законом механики

$$eE\tau = mv.$$

Поэтому плотность тока равна:

$$j = nev = n \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{u} E = \gamma E. \quad (11.11)$$

Но это и есть закон Ома, так как множитель перед E не зависит от напряженности поля; очевидно, он определяет проводимость металла:

$$\gamma = n \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{u}. \quad (11.12)$$

Для некоторых вопросов полезно ввести понятие подвижности μ (скорости носителя заряда в единичном поле). Как видно из (11.12), электропроводность связана с подвижностью соотношением:

$$\gamma = ne\mu.$$

Откуда

$$\mu = \frac{e}{m} \frac{\lambda}{u}.$$

Подвижность характеризует свойства носителя заряда, но не зависит от концентрации носителей. При движении электрона с упорядоченной скоростью \vec{v} в течение времени τ электрическое поле совершает работу:

$$A = Fv\tau = eEv\tau.$$

Так как за 1 с электрон испытывает $\frac{1}{\tau}$ соударений с решеткой, то (при концентрации электронов n) мощность, затрачиваемая полем на их ускорение и отдаваемая решетке при взаимодействии электронов с решеткой, равняется:

$$P = enEv = \gamma E^2. \quad (11.13)$$

Но это есть закон Джоуля — Ленца. Таким образом, оба важнейших закона тока Друде получил. Но при количественной оценке результатов возникли неясности. Друде принимал значение n равным концентрации атомов, а среднюю скорость теплового движения электронов вычислял, уподобляя их молекулам идеального газа. Первое предположение вполне разумно (ведь решетка металлического кристалла образована положительными ионами), второе же произвольно. Сравнение теории с опытом приводит к необъяснимо большим длинам свободного пробега (тысячи межатомных расстояний) и к температурной зависимости электропроводности, не соответствующей опыту (получалось: $\gamma \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$, а опыт для чистых металлов при не слишком малых температурах давал иной результат: $\gamma \sim \frac{1}{T}$).

Прилагая теорию электронного газа к явлению теплопроводности, можно получить для K такое же выражение, какое было получено при изучении явлений переноса в идеальном газе:

$$K = \frac{1}{3} n\lambda \frac{C_V}{V}, \quad (11.14)$$

где V — молярный объем, C_V — молярная теплоемкость (см. гл. 4).

Сравнивая (11.12) и (11.14), получаем закон, экспериментально установленный Видеманом и Францем:

$$\frac{K}{\gamma} \sim \left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \quad (11.15)$$

Этот закон хорошо оправдывается при не слишком низких температурах.

11.3. ПОНЯТИЕ О ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Модель свободных электронов, описывающая с классических позиций явления электропроводности и теплопроводности, оказывается беспомощной при объяснении многих явлений, связанных с электрическими, оптическими и магнитными свойствами кристаллов. Прежде всего остается непонятным, почему одни кристаллы — хорошие проводники электрического тока, другие — изоляторы, третьи занимают промежуточное положение, являются полупроводниками. Многие выводы электронной теории о значениях тех или иных характеристик кристаллов, об их функциональной зависимости от температуры не совпадают с опытными данными. Учет квантовых свойств электронов в кристаллах позволил разработать так называемую зонную теорию твердых тел; в ее рамках были найдены ответы на многие вопросы, поставленные экспериментом.

Дальний порядок в кристаллах приводит к существованию периодического в пространстве электрического поля, в котором движутся свободные электроны металлов. Движение электрона в поле с периодически изменяющимся потенциалом с точки зрения квантовой механики приводит к двум важным следствиям. Во-первых, изменяется энергетический спектр состояний электрона по сравнению со случаем его движения в ограниченной полости с постоянным потенциалом внутри полости; во-вторых, появляются зоны запрещенных энергий для электрона. Таким образом, множество энергетических состояний электронов представляется зонами разрешенных энергий, разделенными энергетическими щелями — запрещенными для электрона интервалами энергий.

Происхождение энергетических зон и щелей можно представить себе как результат расщепления дискретных атомных уровней вследствие взаимодействия атомов в кристаллической решетке: подчинение электронов принципу Паули приводит к невозможности одинаковых энергетических состояний у взаимодействующих между собой атомов. На рисунке 11.2 представлена схема, поясняющая уширение уровней атомов в результате их расщепления при сближении атомов на расстояние d . При уменьшении расстояния между атомами в кристалле до равновесного взаимодействие между атомами приводит к расщеплению уровней энергии атома в целую зону энергетических подуровней. При числе атомов $N = 10^{23}$ моль $^{-1}$ каждый уровень расщепляется на N подуровней. Так как ширина отдельной зоны не превышает нескольких электронвольт, то расстояние между соседними подуровнями в 1 моль кристалла порядка 10^{-23} эВ. Поэтому внутри зоны можно говорить о квазинепрерывном спектре энергетических состояний электрона, так как при любых температурах энергия теплового движения (kT) на много порядков превышает разность энергий между соседними подуровнями.

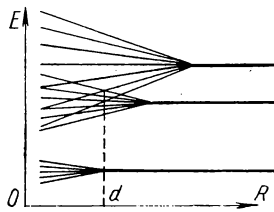


Рис. 11.2

Слабо расщепляющиеся нижние уровни, соответствующие внутренним электронным оболочкам атомов, не перекрывают друг друга, а все дозволенные значения энергии в них заняты имеющимися электронами. Но в зонах, соответствующих внешним электронам, число дозволенных уровней энергии может превышать число занятых, если соответствующий энергетический слой в атоме не заполнен электронами. Кроме того, как видно из рисунка 11.2, сильно расщепляющиеся зоны могут перекрываться, и тогда в объединенной зоне могут быть свободные энергетические состояния. Наличие свободных состояний — условие, необходимое для осуществления электропроводности. Действительно, в целиком заполненной зоне электроны не могут изменять своего энергетического состояния под действием приложенного электрического поля (принцип Паули!); в зоне с имеющимися свободными состояниями электрон под действием поля может изменить свою энергию.

В зависимости от природы частиц, образующих кристалл, реализуются следующие возможности:

1. Верхняя энергетическая зона (валентная) занята полностью, следующая (зона проводимости) совершенно пуста: расстояние на энергетической диаграмме между зонами (область запрещенных энергий) велико — до $eU = 10$ эВ, или 10^5 К (напомним, что $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = T \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, так что 1 эВ соответствует приблизительно 10^4 К).

Пусть энергия Ферми совпадает с «потолком» валентной зоны (т. е. с ее максимальным значением энергии). При этом для перехода в зону проводимости при нагревании кристалла электрон должен получить дополнительную энергию порядка eU . Вероятность этого определяется величиной

$$\exp\left(-\frac{eU}{kT}\right); \quad (11.16)$$

так, при $eU = 5$ эВ и $T = 800$ К получается:

$$\exp\left(-\frac{5 \cdot 10^4}{800}\right) = \exp(-63) = 10^{-27},$$

и даже при громадной концентрации электронов в твердых телах ($n \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$) в зоне проводимости получится концентрация, не превышающая

$$n_1 = 10^2 \text{ м}^{-3},$$

что, конечно, не приведет к измеряемому значению электропроводности.

Такое вещество является диэлектриком с низкой теплопроводностью и электропроводностью. Действительно, электроны заполненной валентной зоны не могут увеличить свою энергию, если ее простор меньше ширины запрещенной зоны. Следовательно, они не могут участвовать и в создании тока, так как, для того чтобы изменить их энергетическое состояние, им нужно сообщить энергию порядка нескольких электронвольт, т. е. создать в веществе очень сильное электрическое поле. Но при росте внешнего поля за счет

дефектов решетки произойдет ее местное разрушение — электрический пробой, сопровождающийся необратимыми изменениями. Так, повышая напряженность поля в слое бумаги или картона, мы получим пробой, в результате которого образуется более или менее заметное отверстие, края его несут следы обгорания.

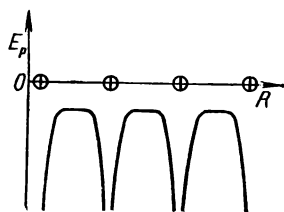


Рис. 11.3

2. Если зона проводимости заполнена частично (например, наполовину), то энергия Ферми попадает в среднюю часть этой зоны. Когда расстояние между зоной проводимости и нижележащей валентной зоной не слишком мало (≈ 1 эВ), вещество обладает свойствами проводника. Именно при создании произвольно малого электрического поля электроны зоны проводимости могут изменять свои энергетические состояния, т. е. участвовать в создании тока; это имеет место в металлах. Число электронов при нагревании металла практически не меняется, так как для перехода из валентной зоны требуется большая энергия, соответствующая высокой температуре. Квантовомеханические расчеты показывают, что число таких свободных электронов (их также называют электронами проводимости) близко к числу атомов кристалла, т. е. велико. Поэтому проводимость металла велика.

Но каков же механизм взаимодействия электронов проводимости с решеткой кристалла? Если бы кристалл был идеальным, то электроны дрейфовали бы в периодически повторяющемся в пространстве электрическом поле без потери энергии. В самом деле, зависимость потенциальной энергии от положения электрона характеризовалась бы в этом случае кривой, приведенной на рисунке 11.3, где кружки обозначают ионы решетки. Следовательно, электрон должен был бы периодически накапливать энергию, а затем ее терять, и в среднем решетка ничего не получала. Но тогда сила тока должна непрерывно расти со временем, так как работа сил внешнего поля увеличивает энергию электрона. В действительности рассеяние энергии электрона происходит на случайных колебаниях и дефектах решетки. Эти соображения подкрепляются и тем фактом, что загрязнения (примеси) всегда ухудшают электропроводность металла. Если эти дефекты не слишком многочисленны, то эффективная длина свободного пробега электрона окажется много больше межатомных расстояний. Основную роль играют неоднородности, обусловленные несинхронными тепловыми колебаниями ионов решетки. Так как колебания решетки усиливаются при ее нагреве, то электропроводность должна падать при повышении температуры металла, что и наблюдается в действительности. При наличии примесей эти «тепловые» неоднородности могут играть меньшую роль, чем загрязнения. Поэтому в принципе возможно создание сплавов (загрязненных металлов) с очень малой температурной зависимостью электропроводности. Такие сплавы были созданы еще в XIX в.

Так, если у чистой меди температурный коэффициент сопротивления при комнатной температуре равен $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, то у сплава, применяющегося для изготовления эталонов сопротивления, называемого константаном (60% Cu+40% Ni), этот коэффициент равен всего $4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Так как в выражении для электропроводности (11.12) n и v почти не зависят от температуры (мы совсем не учитывали этой малой зависимости), то влияние температуры сказывается только на длине свободного пробега. Если металл достаточно чист, тепловые колебания решетки служат основным фактором, определяющим поглощение энергии тока. Но средняя амплитуда колебаний частиц решетки не превышает сотых долей межатомных расстояний. Поэтому средний квадрат амплитуды составит не более 10^{-3} сечения рассеяния самой частицы, т. е. примерно 10^{-24} м^2 . Так как в рассеянии участвуют все атомы решетки (примерно 10^{18} частиц/ м^2), то свободный пробег, обратно пропорциональный сечению рассеяния, составит примерно 10^{-6} м , что отвечает опытным данным. Кроме того, так как средний квадрат амплитуды пропорционален температуре кристалла, то электропроводность чистого металла должна быть обратно пропорциональна температуре, что хорошо выполняется при высоких температурах. При низких же температурах основную роль начинает играть рассеяние на загрязнениях, и электропроводность мало меняется с температурой.

Таким образом, особенности электропроводности металлов получают удовлетворительное объяснение. Закон Видемана—Франца вполне объясним с квантовомеханической точки зрения, причем выясняется, что при низких температурах он должен нарушаться, что и наблюдается в действительности.

3. Наконец, возможен случай, когда (при $T=0$) валентная зона полностью заселена, а в зоне проводимости электроны отсутствуют, но энергетическое расстояние между зонами мало, например меньше 1 эВ. Такое вещество, называемое полупроводником, при абсолютном нуле является диэлектриком, но при нагревании возможен переход электронов в зону проводимости за счет повышения их энергии. Тогда следует ожидать возрастания проводимости при нагревании, что подтверждается опытом. Кроме того, так как при переходе электрона в зону проводимости в валентной зоне образуется вакансия — дырка, то при создании в полупроводнике внешнего электрического поля один из валентных электронов с меньшей энергией может заполнить ее, оставив новую вакансию, которая в свою очередь будет заполняться менее энергичным электроном, и т. д. Этот процесс можно описать как движение дырки в направлении, обратном движению электронов. Это описание содержательно, так как при расчете электрических свойств кристалла (это относится и к проводникам, и к полупроводникам) в уравнения входит не реальная масса электрона m , а некоторая «эффективная масса» m_0 , причем ее значение зависит от энергетического состояния частицы; поэтому для массы электрона и дырки получаются различ-

ные значения. Для большинства распространенных в технике проводников (в частности, для меди) отношение m/m_0 очень близко к единице, поэтому мы и не учитывали до сих пор эффективной массы.

В полупроводниках масса дырки обычно превышает массу электрона, а потому разумно использовать представление о дырочной проводимости.

У идеально чистого полупроводника энергия Ферми лежит посредине запрещенной зоны (при $T=0$) и смещается к нижнему краю зоны проводимости при повышении температуры. При ширине запрещенной зоны 0,75 эВ (германий) и комнатной температуре доля электронов, перешедших в зону проводимости, пропорциональна величине

$$\exp\left(-\frac{0,75 \cdot 10^4}{2 \cdot 300}\right) = \exp(-12,5) \approx 10^{-5}, \quad (11.17)$$

что при громадном общем числе электронов дает уже ощутимую, хотя и малую электропроводность. Одновременно возникает такое же число дырок, еще увеличивающих электропроводность. Однако подвижность дырок меньше, чем электронов, поэтому присутствие дырок увеличивает электропроводность, но не удваивает ее; так, при комнатной температуре подвижность дырок в германии почти вдвое меньше подвижности электронов.

11.4. СОБСТВЕННАЯ И ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Рассмотренная суммарная проводимость полупроводников за счет электронов и дырок называется *собственной*. Она относительно невелика при малых T и очень быстро увеличивается при росте температуры, что следует из выражения (11.16). Конечно, процесс теплового переброса электронов в зону проводимости и сопровождающий его процесс возникновения дырок — динамические процессы; параллельно с ними идут обратные процессы — возвращение электронов в валентную зону и исчезновение дырок. Возбуждение электронно-дырочных пар и их рекомбинация характеризуются временами жизни τ_p (дырки) и τ_n (электроны), причем эти времена не равны друг другу и составляют обычно 10^{-4} — 10^{-2} с, а в p — n -переходах — до 10^{-7} — 10^{-8} с. При неизменной температуре довольно быстро устанавливается некоторая равновесная концентрация носителей — о ней-то и шла речь выше.

В действительности идеально чистых кристаллов не бывает, но собственная проводимость должна учитываться и у кристаллов, имеющих те или иные примеси. Чистота получаемых в настоящее время кристаллических полупроводников исключительно велика. Промышленные материалы (германий) имеют концентрацию примесей не более одного атома примеси на 10^{11} атомов германия; в лабораторных условиях достигнута еще более высокая степень чистоты — 1 атом примеси на 10^{13} атомов вещества.

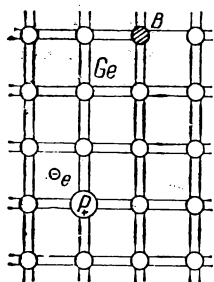


Рис. 11.4

Примеси, как и всякие дефекты, могут очень сильно изменять свойства полупроводников. Поясним это на примере германия, представляющем практический интерес.

Германий ($Z=32$, $A_r=72,6$) принадлежит к четвертой группе системы Менделеева. При образовании решетки каждый атом германия связан с четырьмя соседними атомами, что схематически показано на рисунке 11.4. При абсолютном нуле германий — диэлектрик; при его нагревании возможен разрыв некоторых связей, что вызывает собственную проводимость.

Она заметна уже при комнатной температуре, что отмечалось в предыдущем параграфе.

Теперь допустим, что один из атомов германия заменен примесным атомом, например бором В ($Z=5$, $A_r=10,8$). Бор принадлежит к третьей группе, и в наружном слое его электронной оболочки находится три электрона. Поэтому связь атома бора с атомами германия будет несколько ослаблена. Нехватка электрона может трактоваться как присутствие дырки. При тепловых колебаниях вполне возможен переход одного из соседних электронов на место дырки, что приведет к изменению положения последней. В электрическом поле внешнего происхождения дырка будет двигаться упорядоченно, создавая дополнительную к собственной «примесную» проводимость. Энергетический уровень такой примеси лежит в зоне запрещенных состояний для основных атомов и находится несколько выше верхнего края валентной зоны; из-за этого ширина запрещенной полосы энергий снизится до величины ΔeU_A . Примеси подобного рода называются **акцепторными**. Благодаря малому значению ΔeU_A атомы примеси дадут заметный вклад в проводимость уже при комнатной (или даже более низкой) температуре.

Добавочные носители заряда, созданные примесью, определяют тип проводимости, присущий данному примесному полупроводнику. В рассмотренном случае проводник приобретает дырочную проводимость и называется проводником *p*-типа (положительно заряженные носители).

Если же примесный атом принадлежит, например, к пятой группе (фосфор Р, $Z=15$, $A_r=31$), то один из пяти валентных электронов окажется лишним и создаст дополнительную электронную проводимость. При этом энергетический уровень примеси расположится немного ниже нижнего края зоны проводимости, так что ширина запрещенной полосы энергий ΔeU_D будет много меньше ΔeU . Тогда и эти примесные атомы дадут заметный вклад в проводимость уже при низких температурах. Такая примесь называется **донорной**. В этом случае проводимость является электронной, и полупроводник называется полупроводником *n*-типа (отрицательно заряженные носители).

Практически оказывается, что примесная проводимость при

комнатных температурах значительно превышает собственную; кроме того, ею легко управлять, изменяя концентрацию примеси.

Конечно, замечание о динамическом характере процесса образования носителей относится и к примесным полупроводникам.

В общем случае проводимость складывается из собственной и примесной:

$$\gamma = \gamma_{\text{соб}} + \gamma_{\text{пр}}.$$

Температурная зависимость у них различна: при низких температурах решающую роль играют примеси. При высоких же, когда атомы примеси практически все уже участвуют в создании проводимости, увеличение проводимости может идти главным образом за счет роста собственной проводимости.

Из сказанного выше очевидно, что проводимость полупроводников может варьироваться в очень широких пределах, что открывает богатые возможности использования полупроводников на практике. Приборы, использующие температурную зависимость сопротивления полупроводников, называются *терморезисторами*.

Температурная зависимость сопротивления может быть представлена в виде

$$R = B \exp \left(-\frac{\Delta e U}{kT} \right).$$

Особенностью терморезистора является его вольт-амперная характеристика при неизменной внешней температуре. При слабых токах нагрев полупроводников незаметен, и сила тока пропорциональна напряжению, т. е. характеристика линейна. Но при увеличении силы тока полупроводник нагревается, поэтому его сопротивление уменьшается и характеристика становится нелинейной. Это дает возможность конструирования различных реле и других управляющих устройств. Температурная же зависимость сопротивления при слабых токах, когда температура прибора не отличается заметно от внешней, позволяет создать чувствительные электротермометры. Действительно, температурный коэффициент сопротивления

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \sim \frac{1}{T^2}$$

оказывается обратно пропорциональным второй степени температуры, т. е. меняется сильнее, чем у чистых металлов, которые также применяются в качестве термометров сопротивления (для измерения высоких температур).

11.5. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Большой интерес представляют явления, происходящие на границе металла или полупроводника с иным телом. Такие явления (контактные) получают полное объяснение на языке зонной теории. Ниже рассматриваются наиболее важные из этих эффектов.

1) Электроны проводимости, имея возможность двигаться внутри кристалла, не способны выйти за его пределы, так как они связаны

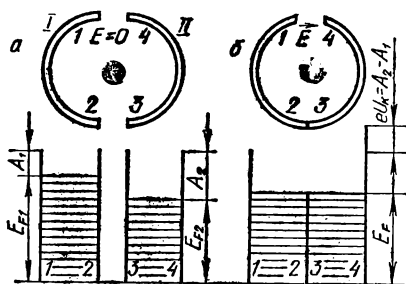


Рис. 11.5

с решеткой. Для их выхода наружу им необходимо сообщить некоторую дополнительную энергию, называемую *работой выхода*. Конечно, она различна для электронов, обладающих разными энергиями. Принято считать, что работа выхода характеризует электроны, обладающие энергией, равной энергии Ферми E_F ; для них работа выхода является наименьшей. Следует указать, что она сильно зависит от со-

стояния поверхности металла, особенно легко подверженной воздействиям (загрязнениям, окислению и пр.).

При абсолютном нуле электроны не способны покинуть металл. Но при его нагревании часть электронов приобретает добавочную энергию и покидает металл — такова природа термоэлектронной эмиссии (см. «Электричество и магнетизм», § 3.5).

Обычно работа выхода составляет несколько электронвольт. Так, у вольфрама работа выхода равна: $A = 4,5$ эВ. При нагревании вольфрамового катода до $T = 2500$ К вероятность выхода электрона, определяемая множителем $\exp\left(-\frac{A}{kT}\right)$, оказывается приблизительно равной 10^{-8} , что при концентрации электронов порядка 10^{29} м $^{-3}$ дает выход порядка 10^{21} электронов/(м $^{-2}$ ·с $^{-1}$), т. е. вполне ощутимый эмиссионный ток.

2) Различные металлы характеризуются различными значениями работы выхода A и энергии Ферми E_F . На рисунке 11.5, а изображены энергетические диаграммы двух металлов (I и II), граничащих с вакуумом, потенциал которого принят равным нулю. Если металлы не соприкасаются, то обмена электронами между ними нет, так как при комнатной температуре вероятность выхода электрона в вакуум практически равна нулю; отсутствует и электростатическое поле между ними. При соприкосновении металлов (например, при их спае) возникает обмен электронами, причем избыток их переходит из металла I (с большей энергией Ферми) в металл II. Он продолжается до тех пор, пока энергии Ферми обоих металлов не сравняются (время установления равновесия составляет 10^{-15} — 10^{-16} с).

Энергетическая диаграмма после достижения равновесия показана на рисунке 11.5, б. На границе соприкосновения металлов образуется скачок потенциала (контактная разность потенциалов), равный:

$$U_k = \frac{A_2 - A_1}{e}.$$

Из рисунка 11.5, б видно, что потенциал металла I стал выше потенциала металла II. Очевидно, во внешнем пространстве между

металлами образовалось электростатическое поле, направленное от первого металла ко второму.

Так как избыточный заряд скапливается непосредственно на границе двух металлов, т. е. в слое толщиной h около $5 \cdot 10^{-10}$ м, то эту границу можно описать как плоский конденсатор с емкостью на единицу поверхности:

$$C = \epsilon_0 \frac{1}{h} = \frac{\sigma}{U_k},$$

где σ — поверхностная плотность заряда. Например, при $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $h = 5 \cdot 10^{-10}$ м, $U_k = 0,3$ В плотность заряда получается равной $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Кл/м² $= 3 \cdot 10^{16}$ электронов/м², что составляет доли процента от общего числа электронов в пограничном слое, а потому не влияет на сопротивление слоя.

Однако в замкнутой металлической цепи, содержащей два (или больше) разнородных металла, общая разность потенциалов равна нулю, и никакого тока в ней не создается — его появление противоречило бы закону сохранения энергии. Это обстоятельство было подмечено еще Вольтой (закон Вольта).

Проведенное рассуждение относится к случаю, когда температура всей металлической цепи одинакова.

3) Если составить электрическую цепь, содержащую спай разнородных металлов, то при нагревании одного из спаев контактная разность потенциалов в нагретом спае изменится (вследствие зависимости энергии Ферми от температуры) и возникнет термоэлектрическая ЭДС. При небольшой разности температур двух одинаковых контактов она примерно пропорциональна этой разности и составляет обычно от 10^{-6} до 10^{-5} В/К.

На использовании этой ЭДС основано применение термоэлементов, также описывавшихся в «Электричестве и магнетизме» (§ 3.1).

4) Если пропускать ток I от внешнего источника (рис. 11.6) через спай двух металлов, свободные концы которых замкнуты на гальванометр, то термо-ЭДС, измеряемая гальванометром, будет зависеть от направления тока. Этот эффект, открытый Пельтье, выражен тем сильнее, чем слабее ток. Суть явления такова: при сопротивлении контакта R в нем должна выделяться энергия

$$W = I^2 R t,$$

и спай нагревается. При этом возникает термо-ЭДС. Если она препятствует току, то на ее преодоление приходится затрачивать работу и контакт дополнительно нагревается, что приводит к дополнительному росту ЭДС (при данном токе).

Если же термо-ЭДС способствует прохождению тока, то совершаемая ею над электронами

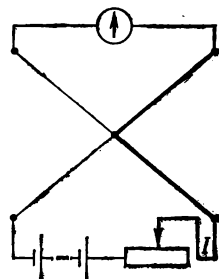


Рис. 11.6

работа осуществляется за счет выделяющейся теплоты, контакт охлаждается и термо-ЭДС падает.

Так как энергия, связанная с эффектом Пельтье, пропорциональна числу переносимых электронов, т. е. силе тока, а теплота — квадрату силы тока, то эффект заметен лишь при достаточно слабых токах.

С точки зрения зонной теории термо-ЭДС обусловлена разностью уровней Ферми в месте спая. Если внешнее поле переносит электроны из металла с большей энергией Ферми в металл с меньшей энергией, то эти электроны взаимодействуют с электронами второго металла, отдавая им избыток своей энергии, т. е. дополнительно нагревают решетку. Если же внешнее поле переносит электроны из металла с меньшей энергией Ферми в металл с большей энергией, то эти электроны заимствуют энергию у электронов металла, в который они перенесены, т. е. вызывают некоторое охлаждение.

Все эти эффекты в металлах выражены очень слабо.

11.6. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Процессы, подобные рассмотренным выше, разыгрываются и на границе полупроводников с металлами и с другими полупроводниками, причем во многих случаях они выражены гораздо сильнее.

Особый интерес представляют явления в полупроводниках, обладающих резко выраженной p - или n -проводимостью. Рассмотрением этих явлений мы и ограничимся. Современная технология позволяет получать в кристалле полупроводника соседние области, обладающие примесной проводимостью разных знаков. Так, если в кристалл германия, содержащий примеси элемента пятой группы, сообщаемого ему проводимость n -типа, вплавить индий (элемент третьей группы, имеющий гораздо меньшую температуру плавления, чем германий), то образуется раствор индия в германии, обладающий p -проводимостью. На границе раздела получается так называемый p — n -переход, обладающий рядом замечательных свойств.

На рисунке 11.7 показано примерное расположение зон и примесных уровней в обеих частях кристалла до их соприкосновения. При соприкосновении обеих частей уровни Ферми должны выравниваться, что достигается переходом электронов из полупроводника n -типа в полупроводник p -типа; одновременно в противоположном направлении движутся дырки. Электроны, попадая в кристалл p -типа, рекомбинируют с дырками в пределах некоторого объема, прилегающего к границе раздела. Точно так же дырки, приходящие в кристалл n -типа, рекомбинируют с его электронами. В тонком слое на границе двух полупроводниковых материалов заряд оказывается нескомпенсированным, в области контакта получается двойной электрический слой и связанное с ним электрическое поле, направленное от кристалла n -типа к кристаллу p -типа, препятствующее дальнейшему переносу основных носителей из одного кристалла

в другой (рис. 11.8). Так как в этой области число свободных носителей зарядов значительно уменьшилось, то она приобретает большое сопротивление (при контакте металлов этого не происходило!).

При равновесии движение основных носителей из обеих половин кристалла почти прекращается, так как для перехода они должны преодолеть возникшую контактную разность потенциалов U_k , что при комнатной температуре доступно лишь ничтожно малому числу носителей. Но в каждой половине есть и неосновные носители (в кристалле n -типа это дырки, обусловленные собственной проводимостью кристалла, в кристалле p -типа — электроны, также образующиеся за счет собственной проводимости). Эти носители свободно движутся через p — n -переход, так как имеющееся в нем электрическое поле не тормозит, а ускоряет их. Таким образом, получается небольшой ток неосновных носителей I_s , а также слабый ток основных носителей I_0 . Эти токи имеют противоположные направления и при равновесии компенсируют друг друга.

Если теперь включить кристалл с p — n -переходом во внешнюю электрическую цепь, причем положительный полюс источника, питающего цепь, присоединить к области p -типа, то внешнее электрическое поле будет противоположно имеющемуся на p — n -переходе. Поэтому тормозящее влияние собственного поля будет скомпенсировано, и многочисленные основные носители смогут двигаться через p — n -переход, т. е. по прибору потечет значительный «прямой» ток. Он будет быстро нарастать при росте внешнего напряжения.

Если же переменить полярность источника, то внешнее поле окажется сонаправленным с внутренним. Оно вызовет увеличение разности потенциалов на переходе, при этом ток I_0 уменьшится, а ток I_s останется почти без изменения. Суммарный ток получается незначительным (обратный ток). Таким образом, p — n -переход обладает односторонней проводимостью и может быть использован для выпрямления переменного напряжения, а также для детектирования и других нелинейных операций в радиотехнике.

Примерная вольт-амперная характеристика современного полупроводникового выпрямителя показана на рисунке 11.9.

Полупроводниковые выпрямители, не требующие питания для накала нити (что необходимо для ламповых выпрямителей), более

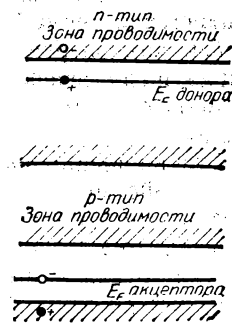


Рис. 11.7

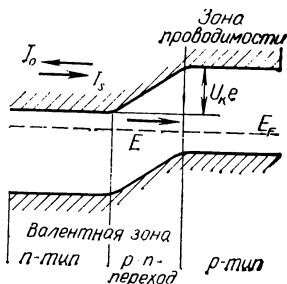


Рис. 11.8

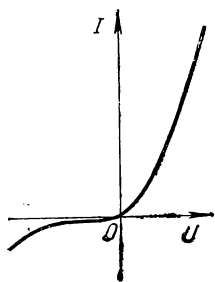


Рис. 11.9

компактные и имеющие бóльший, чем ламповые выпрямители, КПД, широко распространены в технике. Однако они обладают еще не устраненным недостатком — хорошо работают лишь при не слишком высоких температурах.

Подобные же явления происходят и на границе полупроводника с металлом, и эта граница также обладает односторонней проводимостью и может использоваться для целей выпрямления и детектирования. В частности, таковы применяемые в радиотехнике кристаллические детекторы, представляющие точечный контакт металличе-

ческой проволоки с полупроводниковым кристаллом, обладающий весьма малой емкостью (что важно для применений в быстропеременных электромагнитных полях).

Конечно, в полупроводниковых устройствах, режим которых очень сильно зависит от температуры, можно получить термоэлектрические эффекты. Так как влияние температуры сказывается здесь гораздо сильнее, чем в металлах, то и все эти эффекты выражены сильнее. Поэтому термоэлектрические полупроводниковые преобразователи обеспечивают значительные мощности при сравнительно высоком КПД преобразования. Использование эффекта Пельтье позволяет создать полупроводниковые холодильники — ток пропускается через два спая: первый, охлаждающий благодаря эффекту Пельтье, помещен в камеру, где требуется понизить температуру; второй же спай, испытывающий дополнительное нагревание, охлаждается в окружающей атмосфере.

Дальнейшее совершенствование технологии изготовления полупроводящих границ раздела привело к созданию полупроводниковых триодов (транзисторов). Транзистор — это кристалл, в котором создано два p — n -перехода по две стороны участка, обладающего p - или n -проводимостью. Включая в две разные электрические цепи эти два перехода, объединенные электрически общей «базой», можно управлять током в одной из цепей, регулируя ток в другой цепи. Полученное устройство во многих отношениях подобно электронной лампе с сеткой, где изменение потенциала сетки позволяет управлять анодным током.

Подобные транзисторы широко применяются в радиотехнике наряду с трех- и многоэлектродными лампами.

11.7. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Зонная теория успешно объясняет многочисленные явления взаимодействия электромагнитного излучения с твердыми телами. В качестве примера рассмотрим явление собственного поглощения света полупроводниковыми материалами. Собственное поглощение в полупроводниках имеет место при облучении их светом при энергии

фотонов большей или равной ширине запрещенной зоны:
 $h\nu \gg \Delta E.$ (11.18)

При этом наблюдается возрастание электропроводности материала благодаря переходу электронов из связанного состояния (в валентной зоне) в свободное (в зоне проводимости). Это явление по аналогии с внешним фотоэффектом называют *внутренним фотоэффектом*. Если электрон, поглотив фотон, переходит в зону проводимости, то в валентной зоне полупроводника появляется дырка. В этом случае говорят о генерации светом электронно-дырочных пар в полупроводнике.

Характерная особенность внутреннего фотоэффекта — наличие «красной границы» — естественно объясняется энергетическим соотношением (11.18). Для полупроводников «красная граница» лежит обычно в видимой или ближней инфракрасной области спектра в зависимости от ширины запрещенной зоны.

Коэффициент поглощения света полупроводником резко меняется в области «красной границы» фотоэффекта. Его значение близко к нулю, пока энергия фотонов меньше ширины запрещенной зоны; затем он резко возрастает до некоторого максимального значения. Эту резкую зависимость коэффициента поглощения материала от частоты света или энергии фотонов называют *краем собственного поглощения* (рис. 11.10). Экспериментальное исследование края собственного поглощения в зависимости от частоты света и от внешних условий позволяет установить особенности внутреннего строения полупроводниковых кристаллов, в частности определить ΔE .

Так как при внутреннем фотоэффекте генерируются фотоносители, число которых пропорционально интенсивности света, падающего на полупроводниковый образец, это явление может быть использовано для создания детекторов света. В последние годы благодаря успехам твердотельной электроники на основе внутреннего фотоэффекта создано много типов эффективных детекторов света; к их числу относятся фоторезисторы, фотодиоды, фототранзисторы, диоды с лавинным размножением фотоносителей и др.

Схема включения фоторезистора показана на рисунке 11.11. При облучении его светом подходящей длины волны генерация фотоносителей вызывает изменение сопротивления фоторезистора и, следовательно, силы тока в цепи, куда включен этот детектор света.

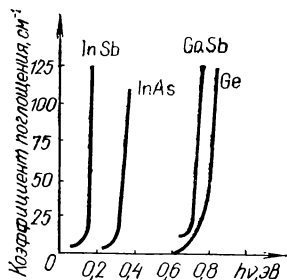


Рис. 11.10

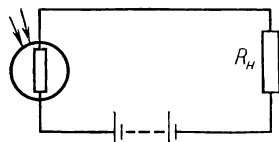


Рис. 11.11

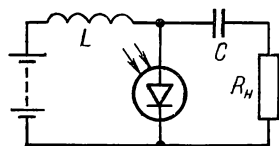


Рис. 11.12

В диодных структурах рожденные светом электроны и дырки, диффундируя от места генерации в область p — n -перехода, разделяются его электрическим полем, что приводит к возникновению во внешней электрической цепи фототока. Схема включения фотодиода изображена на рисунке 11.12. Современные твердотельные детекторы света способны детектировать световые потоки, модулированные с частотой до 1 ГГц.

В полупроводниках, кроме генерации электронно-дырочных пар под действием света, возможен при некоторых условиях и обратный эффект — излучение фотонов при рекомбинации электронно-дырочной пары. При этом частоту излучения ν можно оценить из простого соотношения:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}.$$

Механизм такого излучения, так же как и у атомов, может быть спонтанным или вынужденным. Практически условия для получения излучения за счет рекомбинации электронно-дырочных пар достигаются в диодных структурах из GaP или GaAs, на которые подается добавочное напряжение. Особенностью таких инжекционных диодов является очень сильное легирование полупроводникового материала диода примесями. При этом уровень Ферми для полупроводника с n -типом проводимости находится в зоне проводимости, а уровень Ферми для полупроводника с p -типом проводимости — в валентной зоне.

При подаче на такой диод добавочного напряжения потенциальный барьер между p - и n -областями уменьшается до нуля, и через переход начинает течь сравнительно большой ток. Непосредственно в области p — n -перехода идет процесс рекомбинации электронов и дырок. При выполнении некоторых условий на основе таких диодов может быть создан полупроводниковый лазер.

Твердотельные источники света и детекторы в последние годы находят широкое применение в оптической связи, процессах обработки информации и других областях науки и техники.

11.8. КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ. СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ

Представления об электроне как частице, обладающей волновыми свойствами, движущейся внутри пространственно-периодического поля кристалла, позволили объяснить широкий круг явлений в области физики твердого тела. При таком подходе взаимодействие электронов между собой учитывается значением эффективного потенциала поля кристалла, в котором рассматривается движение каждого электрона. Расчет особенностей движения электрона проводится в рамках так называемой одноэлектронной модели. И, как мы убедились выше, эта модель иногда дает неплохие результаты.

Но в 1911 г. нидерландский физик Х. Камерлинг-Оннес (1853—1926) открыл при сверхнизких (несколько кельвинов) «гелиевых» температурах новое явление — *сверхпроводимость*; объяснить его с помощью такой модели не удалось. Суть явления сверхпроводимости заключается в том, что при определенной температуре, называемой *температурой перехода*, электрическое сопротивление некоторых металлов, сплавов и соединений падает до нуля. Об этом уже шла речь в «Электричестве и магнетизме» (§ 2.3).

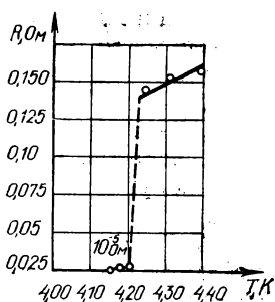


Рис. 11.13

Впервые явление сверхпроводимости наблюдали у ртути при температуре немного ниже 4,2 К. График изменения сопротивления ртути с температурой, полученный Камерлинг-Оннесом, приведен на рисунке 11.13. В дальнейшем оказалось, что температуры перехода различных веществ составляют от 10^{-3} до 20 К (см. таблицу 11.2). При температурах, меньших T_n , сверхпроводящее состояние может быть разрушено внешним магнитным полем с напряженностью, равной или большей некоторого критического значения H_k , зависящего от температуры и меняющегося от некоторого значения H_0 при $T \approx 0$ до нуля при $T = T_n$. Для многих сверхпроводников эта зависимость имеет вид:

$$H_k = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_n} \right)^2 \right].$$

В ферромагнитных материалах из-за высокого значения собственной магнитной индукции вещества явление сверхпроводимости не имеет места.

Во внешнем магнитном поле с напряженностью, меньшей H_k , сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик. Это легко объясняется тем, что при нулевом сопротивлении материала в нем под действием внешнего магнитного поля возбуждаются такие индукционные токи, что их магнитные поля полностью компенсируют внешнее поле внутри сверхпроводника. Этим, в частности, объясняется интересный эксперимент с «парящим» магнитом, который располагается над сверхпроводящей пластинкой (рис. 11.14).

Если пластинка находится при комнатной температуре, тодвигающийся над ней магнит должен висеть на какой-либо нити (рис. 11.14, а).

Но если пластинка охлаждена до температуры, меньшей температуры перехода, то падающий на нее магнит вызовет в ней столь сильные индукционные токи (по правилу Ленца они создадут торможение маг-

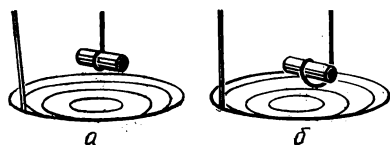


Рис. 11.14

нита), что магнит повиснет над пластинкой (рис. 11.14, б); так как токи, однажды возникшие, будут течь и после остановки магнита, то показанная на рисунке петля служит для того, чтобы не давать магниту удаляться от пластинки под действием тех же отталкивающих сил.

Т а б л и ц а 11.2

Вещество	Температура перехода T_n , К	Вещество	Температура перехода T_n , К
Al	1,19	W	0,012
Be	0,026	Nb ₃ Sn	18,1
Hg	4,15	Nb ₃ Ge	23,2
Nb	9,2		
Pb	7,2		

Явление сверхпроводимости было объяснено лишь в 1957 г. тремя американскими физиками: Дж. Бардиным, Л. Купером, Дж. Шриффером; они допустили существование совершенно нового механизма взаимодействия электронов в сверхпроводящем кристалле.

Согласно теории Бардина — Купера — Шриффера электроны сверхпроводника при низких температурах благодаря обмену фононами группируются в пары. Пара образуется электронами с противоположными спинами и противоположно направленными импульсами, так что суммарный импульс такой пары электронов (куперовской пары) и ее спин равны нулю. Движение такой группировки электронов при обмене фононами оказывается энергетически более выгодным, чем движение отдельных «неспаренных» электронов. Взаимодействие электронов с решеткой приводит к возникновению между двумя электронами силы притяжения, компенсирующей силу электростатического отталкивания. Благодаря связи между электронами пары их рассеяние на неоднородностях кристаллической решетки отсутствует, т. е. сопротивление сверхпроводника исчезает. При повышении температуры энергия тепловых колебаний решетки растет, уменьшается доля связанных в пары электронов; когда kT становится сопоставимым с энергией связи пары, сверхпроводимость разрушается.

Ранее мы уже встречались с такими явлениями, когда обмен частицами приводил к возникновению сил притяжения между взаимодействующими частицами. Такому обменному происхождению обязаны силы, связывающие нуклоны внутри ядер; частицей, осуществляющей взаимодействие в этом случае, является π -мезон.

Среднее расстояние, на которое распространяется взаимодействие между электронами в куперовской паре, составляет 10^{-9} — 10^{-6} м. Поэтому можно считать, что размер куперовской пары составляет 10^{-9} — 10^{-7} м, что значительно превышает среднее расстояние между электронами в сверхпроводнике. Между электронами пары располагаются 10^6 — 10^7 электронов, которые могут

принадлежать другим парам, что говорит о сильном перекрытии отдельных куперовских пар.

Куперовские пары ведут себя как частицы с зарядом, равным $-2e$, и с нулевым спином. Сильное перекрытие волновых функций этих пар приводит к тому, что они не являются независимыми друг от друга. Как частицы с нулевым спином, куперовские пары не подчиняются запрету Паули и ведут себя подобно фотонам — частицам с целым спином. В одном квантовом состоянии может находиться произвольное число таких частиц, и, чем больше их находится в каком-то состоянии, тем больше вероятность попасть в это состояние другим частицам. Как говорят, между частицами с целым спином существует корреляция. Это приводит к тому, что практически все куперовские пары в сверхпроводнике находятся в одном квантовом состоянии, которому можно приписать вполне определенную волновую функцию.

Представление теории Бардина — Купера — Шриффера о существовании пар, находящихся внутри сверхпроводника в одном квантовом состоянии, подтверждается многими экспериментальными фактами, среди которых наиболее значительные — квантование магнитного потока сверхпроводящего тока и эффект Джозефсона.

Если в сверхпроводящем кольце возбудить индукционный ток, то сила тока не будет изменяться со временем, пока кольцо остается сверхпроводящим. Оказывается, квантовые свойства куперовских пар допускают возбуждение в кольце только таких токов, для которых магнитный поток, пронизывающий кольцо, кратен $\frac{h}{2e}$, где h — постоянная Планка, e — заряд электрона.

Изменение магнитного потока на $\frac{h}{2e}$ происходит при переходе куперовских пар из одного квантового состояния в другое. При этом фаза волновой функции, описывающей состояние куперовской пары, изменяется в точности на 2π . Можно показать, что устойчивое состояние электронов в сверхпроводящем кольце возможно лишь тогда, когда фазовый набег волновой функции по длине кольца кратен 2π . Эти выводы теории полностью подтвердились на опыте. То обстоятельство, что состояние электронов, объединенных в куперовские пары, характеризуется волновой функцией с определенным значением фазы, дает возможность наблюдать эффекты, зависящие от интерференции волновых функций. Часть таких эффектов была предсказана в 1962 г. Джозефсоном. Он показал, что если два сверхпроводника, разделенных

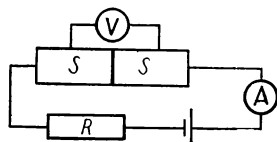


Рис. 11.15

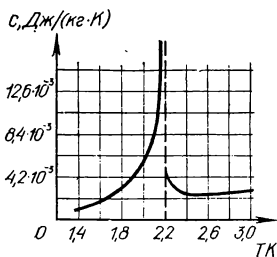


Рис. 11.16

тонкой пленкой диэлектрика толщиной не более 10^{-9} — $2 \cdot 10^{-9}$ м, включить в электрическую цепь, то по ней сможет течь постоянный ток даже в отсутствие источника постоянной ЭДС. Ток возникает за счет перехода куперовских пар через диэлектрик (туннельный эффект). Этот постоянный ток пропорционален разности фаз волновых функций куперовских пар в сверхпроводящих материалах, использованных в схеме. Эту разность фаз можно менять, воздействуя на куперовские пары внешним магнитным полем; при этом изменяется и сила тока через контакт. Это явление называют стационарным эффектом Джозефсона.

В нестационарном эффекте Джозефсона создание постоянного напряжения между двумя сверхпроводниками (S), разделенными тонкой изолирующей прокладкой (рис. 11.15), вызывает появление в цепи высокочастотного переменного тока, частота которого ν определяется значением U , именно:

$$\nu = \frac{2e}{h} U.$$

Появление переменного тока объясняется перекрытием волновых функций куперовских пар разных сверхпроводников, образующих джозефсоновский контакт, разность фаз которых линейно меняется со временем. Действительно, если куперовская пара прошла через контакт в результате туннельного эффекта, а на контакт была подана разность потенциалов U , то ее энергия изменилась на $2eU$. Изменение энергии приводит к изменению частоты волновой функции куперовской пары в соответствии с формулой де Бройля. Интерференция двух волновых функций, разность фаз которых линейно меняется во времени, приводит к появлению переменного тока, частота которого определяется приведенной выше функцией де Бройля.

Возможность весьма точного измерения частоты переменного тока и напряжения на контакте при нестационарном эффекте Джозефсона позволила повысить точность определения отношения фундаментальных констант e/h примерно на порядок.

Несмотря на то что эта глава посвящена твердым телам, уделим немного внимания родственному сверхпроводимости замечательному явлению в жидкости — сверхтекучести.

Сверхтекучесть жидкого гелия еще одно явление, в котором проявляются квантовые свойства частиц с целым спином. Оно было открыто и изучено в 1940 г. П. Л. Капицей; за открытие этого эффекта и создание его теории советские физики П. Л. Капица (1978) и Л. Д. Ландау (1962) были удостоены Нобелевской премии по физике.

Было замечено, что жидкий гелий ^4He при температуре 2,186 К, при давлении его паров, равном 10^6 Па, совершает фазовый переход второго рода. Температуру перехода обычно называют λ -точкой (по виду кривой зависимости теплоемкости жидкого гелия от тем-

пературы в окрестности точки перехода; рис. 11.16). При температурах выше λ -точки говорят о гелии-1, ниже — о гелии-2. Гелий-2 обладает удивительным свойством — сверхтекучестью. В этом состоянии вязкость гелия-2 равна нулю, что проявляется в независимости скорости этой жидкости в тонких капиллярах от разности давлений и от толщины капилляра, в образовании тонкой пленки на поверхности твердых тел, соприкасающихся с гелием-2, и в других явлениях.

Сверхтекучесть, так же как и сверхпроводимость, объясняется тем, что атомы гелия (частицы с целым спином) при сверхнизких температурах переходят в одно и то же квантовое состояние. Находясь в этом состоянии, атомы гелия не могут обмениваться энергией с атомами, находящимися в других квантовых состояниях. При повышении температуры в пределах между абсолютным нулем и λ -точкой возможно возбуждение некоторой части атомов гелия, и гелий-2 представляет собой как бы две компоненты жидкости — сверхтекучую и вязкую. Соотношение между ними изменяется с температурой; при абсолютном нуле вся жидкость сверхтекучая, при λ -точке вязкая.

В настоящее время явления, в которых проявляются квантовые свойства частиц в макроскопических масштабах, широко используются в науке и технике. В частности, сверхпроводимость находит применение при создании сверхсильных магнитов, уникальных электротехнических и радиотехнических устройств, генераторов и детекторов электромагнитных колебаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий том завершает «Курс общей физики». Выбор структуры курса, где молекулярная физика является заключительным разделом, имеет под собой глубокую идейную основу — последовательное развитие основных физических моделей, созданных наукой для описания сложных материальных объектов. Таких моделей в классической физике было две — частица (материальная точка) и волна; ими описывались системы с сосредоточенными и распределенными в пространстве параметрами. При этом на первом этапе вещество рассматривалось как собрание материальных частиц, которые движутся в пространстве и времени, имеющими абсолютный характер. Волна же являлась характеристикой переменного поля, также существующего в абсолютном пространстве и абсолютном времени. Эти модели плодотворно использовались в механике, электричестве и магнетизме, оптике и атомной физике. Однако в ряде случаев для правильного отражения свойств природы принятые модели пришлось существенно усложнить. В квантовой физике мы столкнулись как с ограниченностью, так и со взаимной дополнительностью этих моделей, с тем обстоятельством, что, например, такое сложное явление, как свет, — это «ни волна, ни частица». Выяснилось также, что частицы вещества обладают волновыми свойствами, так что вещество — это «ни частица, ни волна». В атомной и ядерной физике было установлено, что волновые свойства частиц носят статистический характер, описывая вероятность нахождения частицы в данной точке пространства или вероятность того, что данная характеристика частицы (энергия, импульс) имеет определенное значение. Во всех случаях здесь основное внимание уделялось индивидуальным свойствам отдельных объектов — частиц или волн — или их взаимодействиям. Исследование некоторых особенностей распространения света в движущихся средах, излучения света движущимися источниками и движения частиц со скоростями, близкими к скорости света, привело к созданию специальной и общей теории относительности, причем оказалось, что сами свойства пространства и времени зависят от распределения материи и от движения наблюдателя, т. е. пространство и время не являются абсолютными — абсолютно лишь определенное их объединение («интервал» спе-

циальной теории относительности; см. «Механику», § 6.4), а масса оказалась неразрывно связанной с энергией.

Многие закономерности поведения макроскопических тел при теплообмене были установлены в XIX в. формальной термодинамикой. Но объяснение этих свойств оказалось под силу только молекулярной физике, где мы встретились с третьей моделью — системой из большого числа объектов — моделью идеального газа и ее применением для описания как газообразных, так и конденсированных сред, а также поля излучения. Их свойства были объяснены благодаря введению понятий о газе молекул, электронов, фотонов, наконец, квазичастиц — дырок, фононов. В описании систем из большого числа физических объектов совершенно разной природы оказалось так много общего, что статистический подход позволил построить единую картину для весьма различных явлений: излучения черного тела и электрических флуктуаций, явлений переноса — теплопроводности и электропроводности, диффузии и внутреннего трения и т. п.

В ряде случаев принципиально важным в этом рассмотрении оказался учет квантовых свойств системы из большого числа объектов, например электронного газа в твердых телах; сочетание статистического и квантового подхода позволило объяснить ряд сложных и непонятных с позиций классической физики явлений — отличие в теплоемкости и теплопроводности диэлектриков и металлов, электропроводность металлов, диэлектриков и полупроводников. Квантовые свойства излучения (фотонного газа) оказались необходимыми для объяснения излучения черного тела, которое невозможно в рамках классической физики.

Одним из важнейших достижений статистической физики явилось построение теории флуктуаций, которые существуют во всех физических системах из большого числа объектов и имеют большое значение в физических измерениях.

Однако, несмотря на успехи молекулярной и статистической физики, ряд проблем, в частности создание строгой теории для сред с сильным взаимодействием большого числа объектов, например теории жидкого состояния, трения тел и др., не решен до настоящего времени, несмотря на полную ясность в понимании электронного взаимодействия атомов и молекул, определяющего их природу.

В курсе общей физики в основном рассматриваются лишь полностью устоявшиеся в науке вопросы, важнейшие экспериментальные данные и физические теории определенного уровня. Дальнейшее развитие физической теории и более глубокое обобщение опытных фактов — предмет теоретической физики, где изложение носит значительно более ярко выраженный дедуктивный характер, в то время как курс экспериментальной физики нацелен прежде всего на первичный анализ данных эксперимента и поиск соответствующих моделей.

Физика — быстро развивающаяся наука. Поэтому ни одно учеб-

ное пособие, никакой учебный курс не могут (и не должны) претендовать на полноту излагаемых сведений. Читатель, получив основы физического образования, должен быть готов в своей практической деятельности продолжать учиться всю жизнь. В ряде случаев новые открытия науки не просто развивают старое, а заставляют переучиваться. В этом смысле ряд затронутых в курсе вопросов истории физики крайне поучителен, однако не надо забывать, что «история» физики творится и сейчас.

Приведем несколько примеров.

Важнейшим достижением физических теорий, изучаемых в нашем курсе, явилось установление (на основе обобщения экспериментальных данных) немногих фундаментальных взаимодействий (гравитационного, электромагнитного, слабого и сильного ядерных), законов связи пространства, времени и вещества в частной и общей теории относительности и законов сохранения. Сейчас физика стоит на пороге следующего обобщения — построения единой теории, объединяющей все взаимодействия, чему Эйнштейн посвятил последние десятилетия жизни.

Характерное для конца XIX в. противопоставление вещества и поля (частиц и волн) оказалось ограниченным: при подходящих условиях исчезновение фотонов приводит к рождению электронов и других частиц. В свою очередь взаимодействие частиц и античастиц приводит к их исчезновению, сопровождающемуся рождением фотонов (этот процесс принципиально отличается от излучения фотонов при переходе частиц из возбужденного состояния в нормальное).

В настоящее время ведется поиск модели, объединяющей модель частицы и волны. Некоторые успехи достигнуты в волновой механике, но полностью эта задача еще не решена.

Далек от разрешения и вопрос о структуре элементарных частиц — один из основных вопросов современной физики. Здесь накоплен громадный экспериментальный материал и имеются существенные теоретические достижения. Но достаточного понимания накопленного материала пока еще нет.

Независимость ряда законов сохранения, рассматривавшихся как отдельные «постулаты», сейчас дискутируется. В частности, начала термодинамики, статистические закономерности, по-видимому, являются предельными следствиями детерминированного движения каждой частицы из конечного, но очень большого числа частиц. Мало того, в последнее время возникло предположение, что хаотическое, случайное поведение возможно даже в очень простых динамических системах. Это исключительно важно, например, для выяснения природы турбулентности, метеорологии и др.

Этот перечень новых результатов можно было бы продолжить, но мы ограничимся еще только одним, замечательно иллюстрирующим важность новых открытий в физике.

В «Оптике и атомной физике» одной из элементарных частиц —

нейтрино — была приписана нулевая масса покоя. Однако недавно появилось сообщение советских физиков, которое сейчас проверяется во многих лабораториях мира, что новые эксперименты свидетельствуют о наличии у нейтрино массы покоя, примерно в 20 000 раз меньшей, чем у электрона (≈ 30 эВ). Если это так, то из-за существования огромного количества нейтрино масса вещества во Вселенной должна оказаться примерно в 30 раз больше, чем предполагали. Поэтому должны кардинально измениться представления об эволюции Вселенной, и в частности столь важного для нас Солнца.

Обогащенная опытом последних десятилетий, физика готова к таким сюрпризам — необходимости пересмотра даже основных представлений, если этого требуют новые экспериментальные данные. Высшим судьей и критерием истины в физике был и остается опыт.

Сказанное свидетельствует о бесконечности процесса познания мира и революционности физики как научной основы естествознания.

Важнейшие физические постоянные

Наименование величины	Символ	Числовое значение	Наименование единицы	Число известных значащих цифр
Скорость света в вакууме	c	$2,99 \cdot 10^8$	м·с ⁻¹	9
Постоянная Планка	h	$6,63 \cdot 10^{-34}$	Дж·с	7
Элементарный электрический заряд	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$	Кл	8
Гравитационная постоянная	G	$6,67 \cdot 10^{-11}$	Н·м ² ·кг ⁻²	4
Масса покоя электрона	m_e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	кг	7
Электрическая постоянная вакуума	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Ф·м ⁻¹	8
Магнитная постоянная вакуума	μ_0	$1,26 \cdot 10^{-6}$	Гн·м ⁻¹	8
Постоянная Авогадро	N_A	$6,02 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹	7
Постоянная Больцмана	k	$1,38 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹	7
Молярная газовая постоянная	R	8,31	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	6
Объем моля идеального газа при нормальных условиях	V_m	$2,24 \cdot 10^{-2}$	м ³ ·моль ⁻¹	7
Удельный заряд электрона	e/m_e	$1,76 \cdot 10^{11}$	Кл·кг ⁻¹	7
Магнетон Бора	μ_B	$9,27 \cdot 10^{-24}$	Дж·Тл ⁻¹	5
Постоянная Стеффана — Больцмана	σ	$5,67 \cdot 10^{-8}$	Вт·м ⁻² ·К ⁻⁴	6
Постоянная Фарадея	F	$9,65 \cdot 10^4$	Кл·моль ⁻¹	7
Нормальное атмосферное давление	p_0	$1,01 \cdot 10^5$	Па	6

Единицы тепловых величин и величин молекулярной физики

Величина		Единица	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Термодинамическая температура (абсолютная температура)	T	кельвин	К
Температура Цельсия	t	градус Цельсия	°С
Температурный коэффициент линейного расширения	α, λ	кельвин в минус первой степени	К ⁻¹
Температурный коэффициент объемного расширения	α, β, γ		
Температурный коэффициент давления	β		
Количество теплоты	Q	джоуль	Дж
Внутренняя энергия	U, E		
Энтальпия	H		
Свободная энергия	F, A	джоуль на кельвин	Дж/К
Теплоемкость системы	C		
Удельная теплоемкость	c	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)
Молярная теплоемкость при постоянном объеме	C_V	джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)
Молярная теплоемкость при постоянном давлении	C_P		
Энтропия системы	S	джоуль на кельвин	Дж/К
Теплопроводность	λ, k	ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)
Коэффициент теплопередачи	K	ватт на квадратный метр-кельвин	Вт/(м ² ·К)
Теплота фазового превращения	L	джоуль	Дж
Удельная теплота фазового превращения	l, r	джоуль на килограмм	Дж/кг
Коэффициент диффузии	D	квадратный метр на секунду	м ² /с
Поверхностное натяжение	σ	ньютон на метр	Н/м
Модуль продольной упругости (Модуль Юнга)	E	паскаль	Па
Количество вещества	n, ν	моль	моль
Молярная масса	M	килограмм на моль	кг/моль
Постоянная Авогадро	N_A	моль в минус первой степени	моль ⁻¹

Величина		Единица	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Молярный объем	V_m	кубический метр на моль	$\text{м}^3/\text{моль}$
Молярная газовая постоянная (универсальная газовая постоянная)	R	джоуль на моль- кельвин	$\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Постоянная Больцмана	k	джоуль на кельвин	$\text{Дж}/\text{К}$
Постоянная Фарадея	F	кулон на моль	$\text{Кл}/\text{моль}$

ПРЕДМЕТНО-ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Базис 145

Больцман Л. 16

Вакуум высокий 61

— технический 52

Ван-дер-Ваальс Я. Д. 8

Вероятность 31, 85

—, плотность 33

— термодинамическая 85

Вечный двигатель 79, 87

Взаимодействие адиабатическое 29

— тепловое 28

Время релаксации 37

— свободного пробега среднее 50

Вязкость 58

Давление лапласовское 120

— осмотическое 126

Дебаевский радиус 138

Дисперсия величины 34

Диффузия 53

Длина свободного пробега средняя 49

Закон Бойля—Мариотта 9

— Бугера 72

— Видемана и Франца 174

— Гей-Люссака 9

— Дальтона 16

— Джоуля—Ленца 174

— диффузии Фика 54

— Дюлонга—Пти 156

— Ома 173

— Шарля 9

Зондовая характеристика 138

Идеальный газ 10, 14

Камерлинг-Оннес Х. 189

Карно С. 89

Кельвин (единица температуры) 10, 24

Количество теплоты 29

Конус Маха 131

Коэффициент диффузии 54

— поглощения 72

— полезного действия 89

Краевой угол 118

Кривая фазового равновесия 112

Макросостояние беспорядочное (случайное) 36

— упорядоченное 36

Менделеев Д. И. 10

Микросостояние 35

Множитель Больцмана 46

Молярная газовая постоянная 10

Несмачивание 118

Нернст В. 96

Опорные точки 9

Пар насыщенный 104

— ненасыщенный 104

— пересыщенный 103

Пинч-эффект 141

Плазма 134

Плазменная частота 137

Поверхностное натяжение

Постоянная Авогадро 16

— Больцмана 16

Приведенная теплота 86

Примесь акцепторная 180

— донорная 180

Проводимость примесная 180

— собственная 179

Процесс адиабатный 81

— изобарический 81

— изотермический 80

— изохорический 80

— политропный 82

Работа 29

— выхода 182

Распределение Больцмана 17

— Максвелла 21

Раствор насыщенный 124

Растянутая жидкость 103

Решетка Браве 147

— гексагональная 147

— гранецентрированная 147

— кубическая 147

— моноклинная 147

— объемно-центрированная 147

— ромбическая 147

— тетрагональная 147

— тригональная 147

— триклинная 146

Сверхпроводимость 189

Сверхтекучесть 192

Сечение рассеяния молекул 49

Скорость наименее вероятная 21

— средняя 21

— — квадратическая 15, 21

Смачивание 118

Соотношение Эйнштейна 55

Сопло Лаваля 129

Состояние метастабильное 103

— неравновесное 6

— равновесное 6, 37

Температура 8, 31

— Дебая 166

— перехода 189

— Ферми 172

— Эйнштейна 164

— инверсии 107

Тепловое взаимодействие 28

— равновесие 8

Теплоемкость 29

— молярная 11, 12, 27, 29

— удельная 29

Тепловая машина 87

Теплообмен 56

Теплопроводность 57

Теплота перехода 110

Термодинамика 4, 76

—, второе начало 87

—, нулевой принцип 8

—, первое начало 78

—, третье начало 97

Термодинамическая система 76

Термометр 9

Термометрическое тело 9

Терморезистор 181

Ток диффузионный 55

— дрейфовый 55

Трансляция 145

Тройная точка 160

Ударный импульс 132

Уравнение Бернулли 127

— Ван-дер-Ваальса 100

— внутренней теплопроводности 57

— кинетической теории идеального
газа 15

— Клапейрона—Менделеева 10

— непрерывности массы 127

— — объема 127

— Ньютона 58

— политропы 83

— Пуассона 82

— Саха 136

— состояния (Клапейрона) 10

Уровень Ферми 172

Условие Лоусона 141

Фаза 110

Фазовый переход 110

Федоров Е. С. 146

Фермиева скорость 172

Флуктуации 38

Формула барометрическая 48

— Клапейрона—Клаузиуса 112

— Найквиста 41

— Планка 70

— Рэлея—Джинса 68

— Шоттки 41

Фотоэффект внутренний 187

Функция распределения 18

— состояния системы 76

Химический потенциал системы 111

Цикл Дизеля 92

— Карно 89

— Отто 92

Число Маха 129

Энергия внутренняя 11

— свободная 98

— связи 147

— Ферми 172

Энтальпия 81

Энтропия 44, 85

Эффект Джозефсона 191

— Джоуля—Томсона 106

— Пельтье 183

Ячейка примитивная 145

— элементарная 145

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Основные представления молекулярно-кинетической теории вещества	7
1.1. Экспериментальное обоснование молекулярно-кинетической теории вещества	—
1.2. Законы поведения разреженных газов	9
1.3. Теплота и работа. Теплоемкость	11
Глава 2. Идеальный газ	13
2.1. Молекулярно-кинетическая модель вещества. Идеальный газ	—
2.2. Уравнение состояния идеального газа и его внутренняя энергия	14
2.3. Закон Больцмана	16
2.4. Экспериментальная проверка распределения Больцмана. Определение постоянной Авогадро	17
2.5. Распределение Максвелла	18
2.6. Экспериментальная проверка распределения Максвелла	22
2.7. Измерение температуры	23
2.8. Распределение энергии хаотического движения молекул газа по степеням свободы в равновесном состоянии. Теплоемкость газов	26
2.9. Тепловое и адиабатическое взаимодействие	28
2.10. Основные сведения по теории вероятностей	31
Глава 3. Статистическое описание свойств идеального газа	35
3.1. Случайное и упорядоченное состояние макросистем	—
3.2. Равновесное и неравновесное состояние макросистем	37
3.3. Средние величины и флуктуации	38
3.4*. Квантовомеханическое описание поведения отдельных молекул	41
3.5*. Понятие об энтропии. Энтропия как мера беспорядка в статистической системе	44
3.6*. Функции распределения. Множитель Больцмана. Распределение Максвелла	45

3.7*. Идеальный газ во внешнем поле. Распределение Больцмана в тепловом равновесии при температуре T	47
Глава 4. Явления переноса в газах	49
4.1. Столкновения молекул. Сечение рассеяния	—
4.2. Характеристики соударений	—
4.3. Диффузия	52
4.4. Диффузионный ток. Соотношение Эйнштейна	54
4.5. Теплопроводность	56
4.6. Вязкое трение	57
4.7. Газы в состоянии технического вакуума	59
4.8. Получение технического вакуума	61
Глава 5*. Статистическая теория излучения	65
5.1. Проблема излучения абсолютно черного тела. Постановка задачи	—
5.2. Определение числа степеней свободы для поля излучения абсолютно черного тела	66
5.3. Формула Рэлея — Джинса. Формула Планка	68
5.4. Вывод формулы Планка по Эйнштейну. Спонтанное и вынужденное излучение	70
5.5. Принцип действия оптических квантовых генераторов	72
Глава 6. Основы термодинамики	76
6.1. Внутренняя энергия — функция состояния системы	—
6.2. Работа как функция процесса	77
6.3. Теплота как функция процесса	78
6.4. Первое начало термодинамики	—
6.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам	79
6.6. Скорость звука в газе	83
6.7. Энтропия	84
6.8. Энтропия и приведенная теплота. Второе начало термодинамики	86
6.9. Тепловые машины	87
6.10. Цикл Карно	89
6.11. Теоремы Карно	90
6.12. Циклы Отто и Дизеля	91
6.13. Обращенный цикл Карно. Холодильные машины	94
6.14. Термодинамическая шкала температур. Недостижимость абсолютного нуля	95
6.15. Свободная энергия	97
Глава 7. Реальные газы и жидкости	99
7.1. Отступление реальных газов от законов для идеальных газов	—
7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	100

7.3. Сопоставление изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными изотермами	102
7.4. Критическое состояние	104
7.5. Внутренняя энергия реального газа	106
7.6. Эффект Джоуля — Томсона	—
7.7. Сжижение газов и получение низких температур	108
7.8. Фазовые переходы	109
7.9. Равновесие жидкости и пара	111
7.10. Свойства жидкого состояния	113
7.11. Поверхностный слой. Поверхностное натяжение	116
7.12. Смачивание	118
7.13. Формула Лапласа. Капиллярные явления	120
7.14. Осмотическое давление. Растворы	124
 Глава 8. Газодинамика	 127
8.1. Связь газодинамики с гидродинамикой. Основные уравнения газодинамики	—
8.2. Движение со сверхзвуковой скоростью. Число Маха	129
8.3. Ударные волны	131
 Глава 9. Понятие о плазме	 134
9.1. Плазма. Методы получения и основные характеристики плазмы	—
9.2. Экспериментальные методы определения параметров плазмы	138
9.3. Поведение плазмы в электрических и магнитных полях	140
9.4. Некоторые применения плазмы	141
 Глава 10. Твердые тела	 144
10.1. Аморфные и кристаллические тела. Кристаллические решетки	—
10.2. Классификация кристаллов по типу связей, анизотропия кристаллов	147
10.3. Дефекты в кристаллах	149
10.4. Механические свойства кристаллов	150
10.5. Тепловые свойства кристаллов. Тепловое расширение	156
10.6. Плавление и кристаллизация. Диаграмма равновесия твердой, жидкой и газовой фаз	159
10.7. Жидкие кристаллы	160
10.8. Теплоемкость кристаллов (классическая теория)	162
10.9*. Теплоемкость кристаллов по Эйнштейну	163
10.10*. Теплоемкость кристаллов по Дебаю	164
10.11*. Понятие о фононах. Теплопроводность диэлектрических кристаллов	168
 Глава 11*. Электроны в твердом теле	 170
11.1. Теплоемкость металлических кристаллов	—
11.2. Электропроводность и теплопроводность металлов. Закон Видемана—Франца	173

11.3. Понятие о зонной теории твердого тела	175
11.4. Собственная и примесная проводимость полупроводников	179
11.5. Контактные явления в металлах	181
11.6. Контактные явления в полупроводниках	184
11.7. Зонная теория и оптические свойства твердых тел	186
11.8. Квантовые явления при низких температурах. Сверхпроводимость. Сверхтекучесть	188
Заключение	194
Приложение'	198
Предметно-именной указатель	201

Евгений Михайлович Гершензон
Николай Николаевич Малов
Андрей Николаевич Мансуров
Валентин Семенович Эткин

КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Редактор *В. А. Обмнина*
Художественный редактор *В. М. Прокофьев*
Технический редактор *С. Н. Терехова*
Корректор *О. В. Ивашкина*

ИБ № 6376

Сдано в набор 01.03.81. Подписано к печати 06.07.82.
60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура
литературная. Печать высокая. Усл. печ. л.
13+0,25 форз. Усл. кр. от. 13,5. Уч.-изд. л. 12,62+
+0,45 форз. Тираж 50 000 экз. Заказ № 6374.
Цена 70 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Просвещение»
Государственного комитета РСФСР
по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с матриц ордена Октябрьской
Революции и ордена Трудового Красного Знамени
Первой Образцовой типографии
имени А. А. Жданова в областной типографии
управления издательств, полиграфии и книжной
торговли Ивановского облисполкома,
153628, г. Иваново, ул. Типографская, 6.

